

**Abschlussbericht**  
**METLEN,**  
**Teilprojekt 2: Anaerober und chemisch**  
**induzierter MTBE-Abbau**

**Förderschwerpunkt KORA**

**Zuwendungsempfänger:**

**P1.1b Technische Universität Dresden**

**Helmholtzstraße 10**

**01069 Dresden**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02 WN 0349 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

---

Zuwendungsempfänger:

Technische Universität Dresden

Förderkennzeichen:

02 WN 0349

---

Vorhabenbezeichnung:

Verbundprojekt „Methyltertiärbutylether (MTBE) – Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des „Enhanced-Natural-Attenuation“-Ansatzes

TP 2: Anaerober und chemisch induzierter MTBE-Abbau

---

Bearbeitung:

Technische Universität Dresden:

Prof. Dr. P. Werner, Dr. A. Fischer, Dipl.-Ing. M. Selle, Dipl.-Ing. C. Oehm

---

Laufzeit des Vorhabens:

01.09.2002 - 31.05.2007

Kostenneutrale Verlängerung TU Dresden 01.03.2007 bis 31.05.2007

---

Berichtszeitraum:

01.09.2002 - 31.05.2007

---

## Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung .....	9
2	Vorraussetzungen .....	9
3	Planung und Ablauf des Vorhabens .....	9
3.1	Arbeitspakete .....	9
4	Wissenschaftlicher / technischer Stand zu Beginn des Vorhabens .....	10
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	11
6	Verwendung der Zuwendung, vorgegebene Ziele, Projektergebnisse .....	11
6.1	Maßnahmen und Ergebnisse des Feldversuches zum anaeroben Abbau .....	11
6.1.1	Übersicht der durchgeführten Maßnahmen .....	11
6.1.2	Ergebnisse .....	12
6.2	Laboruntersuchungen zum anaeroben MTBE/ETBE-Abbau .....	16
6.2.1	Einleitung .....	16
6.2.2	Materialien und Labormethoden .....	16
6.2.3	Batchversuche .....	21
6.2.4	Säulenversuche .....	36
6.2.5	Zusammenfassung der Laboruntersuchungen .....	37
6.3	Laborversuche zum chemisch induzierten MTBE-Abbau .....	39
6.3.1	Einleitung .....	39
6.3.2	Materialien und Labormethoden .....	41
6.3.3	Batchversuche .....	43
6.3.4	Säulenversuche .....	59
6.3.5	Zusammenfassung der Laboruntersuchungen .....	60
6.4	Ermittlung der Wasserlöslichkeit und der Henry-Koeffizienten von MTBE .....	61
6.4.1	Einleitung .....	61
6.4.2	Materialien und Labormethoden .....	61
6.4.3	Ergebnisse .....	63
7	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	63
8	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	64
9	Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen .....	64
10	Erfolgte und im Druck befindliche Veröffentlichungen .....	65
11	Literatur .....	66

## Anlagenverzeichnis

Anlage 1	Berichtsblatt
Anlage 2	Document Control Sheet

**Abbildungsverzeichnis**

Abbildung 6-1:	Konzentrationsverlauf von MTBE und TBA im Anstrom des Konditionierungsbauwerkes in Leuna.....	13
Abbildung 6-2:	Konzentrationsverlauf von MTBE, TBA und Nitrat im Abstrom des Konditionierungsbauwerkes in Leuna.....	14
Abbildung 6-3:	Angewandte Probenahme-Techniken unter anaeroben Bedingungen (links: Arbeitsplatz Anaerob-Box; rechts: Zugabe von Formiergas über einen Gasbeutel).....	19
Abbildung 6-4:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 6 unter anaeroben Verhältnissen; Proben enthielten keine Zusatzstoffe .....	23
Abbildung 6-5:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 4824 unter sulfatreduzierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat.....	24
Abbildung 6-6:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 31 unter sulfatreduzierenden bzw. denitrifizierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat und Nitrat.....	25
Abbildung 6-7:	Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter denitrifizierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L).....	26
Abbildung 6-8:	Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter sulfatreduzierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L).....	27
Abbildung 6-9:	Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L).....	28
Abbildung 6-10:	Zeitlicher Verlauf der MTBE- und Benzen-Konzentration unter Anwesenheit von Aktivkohle und denitrifizierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L; m AK = 20 g) .....	29
Abbildung 6-11:	Zeitlicher Verlauf der MTBE-, Nitrat-, Nitrit- und Sulfat-Konzentrationen unter Verwendung von Nitrat und Sulfat als Elektronenakzeptoren (T = 20°C; V = 1 L).....	30
Abbildung 6-12:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 6 unter sulfatreduzierenden bzw. denitrifizierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat und Nitrat.....	31
Abbildung 6-13:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen unter denitrifizierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L).....	32
Abbildung 6-14:	Mikrobieller Abbau der einzelnen BTEX-Aromaten unter denitrifizierenden Bedingungen (6 Ansätze; T = 20°C; V = 250 mL) .....	33
Abbildung 6-15:	Mikrobieller Abbau von BTEX-Aromaten unter denitrifizierenden Bedingungen (1 Ansatz; T = 20°C; V = 250 mL) .....	33
Abbildung 6-16:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE, Benzen, Toluol und Ethylbenzen unter aeroben Bedingungen (T = 20°C; V = 500 mL).....	34
Abbildung 6-17:	Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von TBA, Benzen, Toluol und Ethylbenzen unter aeroben Bedingungen (T = 20°C; V = 500 mL).....	35
Abbildung 6-18:	Aerober, mikrobieller ETBE-Abbau unter Anwesenheit von Toluol als Co-Kontamination (T = 20°C; V = 500 mL) .....	36

Abbildung 6-19: Mechanismus der säure-katalysierten Hydrolyse von MTBE .....	40
Abbildung 6-20: MTBE-Abbau in saurer Lösung (pH 1,0 Raumtemperatur) .....	44
Abbildung 6-21: TBA-Bildung in saurer Lösung (pH 1,1, 10 °C).....	45
Abbildung 6-22: Eliminierung von MTBE aus Reinstwasser mit pulver- und granulatförmigem Zeolith H-ZSM-5(30) bei 25 °C .....	50
Abbildung 6-23: Konzentrationsverlauf von MTBE und TBA bei einem Versuch mit Montmorillonit KSF bei 50 °C .....	51
Abbildung 6-24: MTBE-Eliminierung aus Grundwasser mit H-ZSM-5(30) in Granulatform, bei 10 °C und 25 °C .....	51
Abbildung 6-25: TBA-Bildung mit H-ZSM-5(30), Grundwasser, 10 °C und 25 °C .....	52
Abbildung 6-26: Entwicklung der TBA-Konzentration über die Versuchsdauer in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der umgebenden Lösung .....	54
Abbildung 6-27: Simultaner aerober Abbau von MTBE und TBA (pH-Wert 6,5; Raumtemperatur) .....	57
Abbildung 6-28: Konzentrationsverlauf von MTBE unter Anwesenheit von Zeolith H-ZSM-5(30) (Granulatform) und Bakterien in einem fed-batch-Ansatz (pH = 6,5; Raumtemperatur) .....	58
Abbildung 6-29: Schema Labor-Versuchsapparatur.....	60
Abbildung 6-30: "Henry-Kolben" (schematisch).....	62

**Tabellenverzeichnis**

Tabelle 6-1:	Übersicht der durchgeführten Voruntersuchungen und des Feldversuches .....	11
Tabelle 6-2:	Übersicht über die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen (nach Langmuir) von MTBE und Nitrat an Aktivkohle (T = 10°C; Grundwasser).....	12
Tabelle 6-3:	Bilanzierung relevanter Verbindungen innerhalb der Konditionierungsrinne (Versuchszeitraum von Juni 2004 – Oktober 2006).....	15
Tabelle 6-4:	Übersicht der Batch - Versuche.....	22
Tabelle 6-5:	Schadstoffkonzentrationen der verschiedenen Grundwasserprobenahmestellen am Feldstandort Leuna (gemessen im Mai 2003) .....	22
Tabelle 6-6:	Zusammenfassung der Ansätze innerhalb der ersten Versuchsreihe.....	23
Tabelle 6-7:	Zusammenfassung der Ergebnisse innerhalb der ersten Versuchsreihe.....	25
Tabelle 6-8:	Übersicht abiotischer Verfahren zur Entfernung von MTBE aus kontaminiertem Wasser (Oehm et al., 2007).....	39
Tabelle 6-9:	Übersicht der Batchversuche .....	43
Tabelle 6-10:	Übersicht eingesetzter Katalysatormaterialien .....	46
Tabelle 6-11:	pH-Werte der umgebenden wässrigen Lösung durch Zugabe synthetischer Zeolithe .....	47
Tabelle 6-12:	MTBE-Elimination, Hydrolyse und Adsorption mit eingesetzten Katalysatormaterialien (Versuchsdauer: 14 Tage).....	48
Tabelle 6-13:	Charakterisierung ausgewählter Zeolithe anhand ihrer Struktur.....	49
Tabelle 6-14:	Säurestärke (Hammettfunktion) ausgewählter Katalysatormaterialien .....	49
Tabelle 6-15:	Elektrische Leitfähigkeit der in Batchversuchen eingesetzten Wässer (Mittelwerte über die Versuchsdauer) .....	53
Tabelle 6-16:	Detektierte Abbauprodukte bei der Hydrolyse von MTBE mit verschiedenen Katalysatormaterialien .....	55
Tabelle 6-17:	Übersicht der aktiven Ansätze mit/ohne Zeolith H-ZSM-5(30) in Batchversuchen zum abiotisch-biotischen Abbau .....	56
Tabelle 6-18:	MTBE-Elimination, Hydrolyse und Adsorption mit eingesetzten Katalysatormaterialien unter Berücksichtigung der Adsorption von TBA (Versuchsdauer: 14 Tage).....	59
Tabelle 6-19:	Ermittelte dimensionslose Henry-Konstanten bei unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen .....	63

## Abkürzungsverzeichnis

AK	Aktivkohle
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTEX	Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Xylen
C-Quellen	Kohlenstoff-Quellen
ECD	Elektroneneinfangdetektor
ENA	Enhanced natural attenuation
ETBE	Ethyltertiärbutylether
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GZZ	Gesamtzellzahl
HPIC	Ionenaustauschchromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IC	Ionenchromatograph
KBE	Kolonie bildende Einheiten
KORA	BMBF-Förderschwerpunkt: Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer
NA	Natural attenuation
MTBE	Methyltertiärbutylether
PFBHA	2, 3, 4, 5, 6-Pentafluorobenzyl-hydroxylamin
TAME	Tertiäramylmethylether
TBA	Tertiärbutylalkohol
TS	Trockensubstanz
TU	Technische Universität
UFZ	Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig-Halle
US EPA	US-amerikanische Umweltbehörde
UV	Ultraviolettstrahlung

## Symbole

A	Aktivität des Stoffes in Wasser bzw. Luft
c	Konzentration eines Stoffes [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
H	Henry-Koeffizient [ $\text{L atm mol}^{-1}$ ]
$k_f$	hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert [ $\text{m s}^{-1}$ ]
m	Masse [g]
$m_{\text{Kat}}$	Masse Katalysator [g]
$m_{\text{MTBE(ads)}}$	Masse an adsorbiertem MTBE [g]
$m_{\text{MTBE(eli)}}$	Masse an eliminiertem MTBE [g]
$m_{\text{MTBE(hydr)}}$	Masse des hydrolysierten MTBE [g]
$M_{\text{MTBE}}$	molare Masse von MTBE [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$M_{\text{TBA}}$	molare Masse von TBA [ $\text{g mol}^{-1}$ ]
$[\text{MTBE}]_{\text{Kat}}$	MTBE-Konzentration in der Probe mit Katalysatormaterial [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$[\text{MTBE}]_{\text{ref}}$	MTBE-Konzentration in der Referenz ohne Katalysator [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$p_a$	Dampfdruck eines Stoffes [atm]
Q	Durchfluss [ $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ ]
$q_m$	Maximale Beladung [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
R	Gaskonstante [ $\text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]
$R^2$	Korrelationskoeffizient [-]
t	Zeit [s, min, h, d]
T	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ , K]
$[\text{TBA}]_{\text{L}}$	TBA-Konzentration in der Lösung [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
$[\text{TBA}]_{\text{s}}$	Beladung an TBA auf dem Katalysator [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
V	Volumen [ $\text{m}^3$ , L]
$V_{\text{L}}$	Volumen der Lösung [L]



## 1 Aufgabenstellung

Vorrangiges Ziel des Teilprojektes war es, ein auf Enhanced Natural Attenuation basierendes kostengünstiges und praktikables in-situ Verfahren zur Sanierung von MTBE-belasteten Aquiferen mit Hilfe von Adsorption an Aktivkohle und simultanem anaerobem mikrobiellem Abbau zu entwickeln.

Am Standort wurden fehlende Elektronenakzeptoren und Wachstumsfaktoren wie Phosphat gezielt eingeleitet, um vorhandene Abbauvorgänge zu stimulieren (ENA). Der Einsatz von Aktivkohle bietet den Vorteil der Anreicherung der Schadstoffe und gleichzeitig wird den schadstoffabbauenden Mikroorganismen eine besiedelbare Oberfläche geboten. Somit werden Adsorption und Abbau von Schadstoffen an einer Stelle konzentriert. Der zu erwartende Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den klassischen besteht hauptsächlich darin, dass die Schadstoffelimination in situ erfolgt und natürliche Abbauvorgänge genutzt werden.

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der Stimulation des abiotisch katalytischen MTBE-Abbaus. Mit Hilfe unterschiedlicher, katalytisch aktiver Materialien sollten grundlegende Untersuchungen von Adsorption und abiotischem Abbau in Laborversuchen durchgeführt werden.

## 2 Voraussetzungen

Zur Durchführung des Feldversuches wurde ein Rinnenbauwerk genutzt, welches in Leuna in den Aquifer eingebracht wurde. Kontaminiertes Grundwasser wurde die fünf Rinnen des Bauwerkes geleitet. Die Dosierungen, u.a. des Elektronenakzeptors Nitrat, erfolgten in den Anfangsbereich der Rinne. Eine periodische Beprobung sowohl des Rinnenbereiches als auch des 100 m langen Abstrombereiches wurde durchgeführt.

## 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

### 3.1 Arbeitspakete

Vor dem Hintergrund der Projektziele (siehe Aufgabenstellung) wurden folgende Arbeitspakete beantragt:

#### *Anaerober Abbau*

Arbeitspaket 1: In einem ersten Arbeitsschritt wird das Abbaupotenzial von Mikroorganismen unter Laborbedingungen in batch-Reaktoren bestimmt. In erster Linie wird geprüft, ob sich Nitrat als möglicher Elektronenakzeptor prinzipiell eignet. Darüber hinaus soll aber noch untersucht werden, ob auch Sulfat, Eisen (III) oder Mn (IV) zur mikrobiellen Oxidation von MTBE/ETBE Verwendung finden können. Parallel dazu werden MTBE/ETBE verwertende Mikroorganismen aus entsprechend kontaminierten Standorten isoliert und deren Abbauleistung charakterisiert.

Arbeitspaket 2: Eine besondere Stellung im Untersuchungsprogramm nimmt die gegenseitige Beeinflussung des Abbaus von MTBE/ETBE und der Monoaromaten ein, da diese Stoffe i. d. R. in kontaminierten Standorten gemeinsam vorkommen. Soweit bekannt liegen verwertbare Kenntnisse zu dieser Problematik nicht vor. Im Labormaßstab wird geklärt, ob und welche Monoaromaten sich fördernd oder hemmend auf den MTBE/ETBE-Abbau auswirken und in welchen Konzentrationsbereichen sie von Bedeutung sind.

Arbeitspaket 3: In diesem Arbeitspunkt wird überprüft, ob und inwieweit die im vorhergehenden Punkt beschriebenen Abbauprozesse auch in Anwesenheit

von Aktivkohle erfolgen (Batch und Säulenversuche). Es wird im Labor eine Säulenapparatur installiert, die Betriebsprozesse unter praxisnahen Milieubedingungen simuliert und eine Bilanzierung der darin ablaufenden Abbau- und Adsorptionsprozesse erlaubt. Daraus lassen sich erste Rückschlüsse auf die mikrobielle Regenerierbarkeit von Aktivkohle ziehen.

- Arbeitspaket 4: Unter Kenntnis der Daten aus den Arbeitspunkten 1 bis 3 soll in weiteren Säulenversuchen zum Abbau von MTBE mittels biologisch wirksamer Aktivkohle geklärt werden, inwieweit durch Adsorption und simultanen Abbau der Schadstoffe die Betriebszeit der Aktivkohle verlängert werden kann.
- Arbeitspaket 5: Am Feldstandort wird in einer Konditionierungsrinnenanlage Aktivkohle eingebracht und die aus dem Laborbefunden als günstig ermittelten Betriebsbedingungen etabliert und überprüft, inwieweit die in Labormeißsäulen entwickelte Technologie (siehe Punkt 3) großtechnisch umsetzbar ist.

#### *Chemisch induzierter MTBE-Abbau*

- Arbeitspaket 1: Etablierung der Analytik, um die 2 Haupt-Eliminationsvorgänge (Adsorption und katalytischer Abbau) von MTBE an die eingesetzten Materialien kalkulieren und voneinander trennen zu können.
- Arbeitspaket 2: Auswahl und Untersuchung verschiedener ökologisch verträglicher Materialien im Hinblick auf ihre Eignung als Katalysatoren, Durchführung von entsprechenden Laborversuchen und Identifizierung der Abbauprodukte mittels HPLC.
- Arbeitspaket 3: Durchführung von Testschemata unter Variation verschiedenster Testbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Katalysatormenge etc.).
- Arbeitspaket 4: Konzeption und Bau einer Labor-Versuchsapparatur, um die Adsorption und den Abbau unter verschiedenen Bedingungen (Flußraten etc.) testen zu können.
- Arbeitspaket 5: Durchführung verschiedener Tests mit der Labor-Apparatur unter Simulation unterschiedlicher Umweltbedingungen.
- Arbeitspaket 6: Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf real kontaminierte Wässer. Untersuchung und Optimierung des MTBE-Abbaus im Labor mit kontaminiertem Original-Aquifermaterial und -wasser.

#### **4 Wissenschaftlicher / technischer Stand zu Beginn des Vorhabens**

Ein natürliches Abbaupotenzial von MTBE/ETBE in kontaminierten Grundwasserleitern konnte eindeutig nachgewiesen werden (Squillace et al., 1997). Die meisten Arbeiten berichteten über einen aeroben Abbauweg und in vielen Fällen ist eine co-metabolische Unterstützung erforderlich (Hardison, 1997, Mo et al., 1997, Steffan et al., 1997, Hyman et al., 1998). Dagegen war über den Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen nur sehr wenig bekannt. Aus eigener Kenntnis ist in Grundwasserschadensfällen das Redoxpotenzial immer sehr niedrig. Eisen und Mangan liegen in der zweiwertigen Form vor und Sauerstoff und Nitrat sind in der Regel nicht nachweisbar. Auch Sulfat ist gemessen an den Zustromkonzentrationen immer erniedrigt.

Es war daher zu vermuten, daß neben Sauerstoff auch andere Elektronenakzeptoren bei der Mineralisierung von MTBE/ETBE beteiligt sind. Aus Befunden umfangreicher Untersuchungsprogramme am Institut Français du Pétrole in Paris ging hervor, dass zumindest Nitrat ein möglicher Elektronenakzeptor sein kann (Solanoserena, pers. Mitteilung, 1999). Eine erste veröffentlichte Arbeit berichtete über MTBE-Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen (Bradley et al., 2001).

Es ist hinreichend bekannt, dass die großtechnische Synthese von MTBE aus Methanol und Isobuten mit Hilfe von sauren Katalysatoren erfolgt. Diese Materialien können beispielsweise saure Ionenaustauscher, saure Zeolithe oder Heteropolysäuren sein (Beilstein, 1958). Die Umkehrreaktion ist bei der Produktion von reinem Isobuten (> 99,5 %) von großer Bedeutung. Daher ist es auch denkbar, diese Reaktion zum abiotischen Abbau von MTBE mit Hilfe von sauren Katalysatoren in wässrigen Medien zu nutzen. Die bei allen Ethern mehr oder weniger stark vorhandene Empfindlichkeit gegenüber Säuren (z. B. Streitwieser et al., 1998) könnte zur Zerstörung von MTBE genutzt werden, da MTBE direkt als säureinstabil gekennzeichnet ist (Merck-Index, 1996).

## 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen der Projektbearbeitung erfolgte eine enge Zusammenarbeit zwischen den Kooperationspartnern des Projektes METLEN, insbesondere der TU Dresden und des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung, UFZ, Leipzig-Halle.

## 6 Verwendung der Zuwendung, vorgegebene Ziele, Projektergebnisse

Im Rahmen der durchgeführten Arbeitspakete wurden die im Folgenden beschriebenen Maßnahmen durchgeführt und die daran anschließend aufgeführten Ergebnisse erlangt. Dabei werden unter 6.1 der Feldversuch und unter 6.2 Laborversuche zum anaeroben Abbau vorgestellt. Kapitel 6.3. beinhaltet die durchgeführten Laborversuche zum chemisch induzierten MTBE-Abbau.

### 6.1 Maßnahmen und Ergebnisse des Feldversuches zum anaeroben Abbau

#### 6.1.1 Übersicht der durchgeführten Maßnahmen

Für die Untersuchungen zum mikrobiellen Abbaupotential der Standortbakterien gegenüber MTBE erfolgten seitens des UFZ die Auswahl eines Testfeldes und die Konzipierung sowie die anschließende bauliche Umsetzung des Rinnenbauwerkes. Innerhalb dieser Versuchsanlage wurden mikrobielle MTBE-Abbauprozesse parallel unter aeroben, methanogenen und anaeroben Bedingungen untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage und zum Auswahlverfahren des Testfeldes erfolgt im METLEN-Abschlussbericht an gegebener Stelle.

Die nachfolgende Tabelle (Tabelle 6-1) beinhaltet eine Übersicht über die durchgeführten Versuche zum anaeroben MTBE-Abbau.

**Tabelle 6-1: Übersicht der durchgeführten Voruntersuchungen und des Feldversuches**

Nr.	Versuchsbeschreibung	Ziel	Ergebnisse
1	Auswahl des Füllmaterials der Rinne	Ermittlung des optimalen Füllmaterials	Einsatz von Aktivkohle
2	Durchführung von Sorptionsversuchen relevanter Substanzen an Aktivkohle	Ermittlung von Sorptionsparametern	Befüllung der Rinne mit 50% AK und 50% Kies; Korngröße zw. 0,5 – 1,5 mm
3	Durchführung der Feldversuche; Zugabe von Nitrat (25 – 100 mg L <sup>-1</sup> ) und Phosphat (25 mg L <sup>-1</sup> )	Ermittlung des MTBE-Abbaus unter anaeroben Bedingungen	Elimination von MTBE bei gleichzeitigem Verbrauch von Nitrat

## 6.1.2 Ergebnisse

### *Vorversuch 1*

Aufgrund der erzielten Ergebnisse unter Laborbedingungen und nach Angaben verschiedener Fachliteratur bestehen erhebliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen aerobem und anaerobem MTBE-Abbau. Deshalb wurde mit Aktivkohle ein Material gewählt, welches zum Einen die Schadstoffe adsorbiert und an der Oberfläche bindet und zum Anderen als Aufwuchsfläche für die Bakterien dienen kann. Dadurch verlängert sich die Kontaktzeit zwischen Biomasse und Schadstoff und den Bakterien stehen neben den C-Quellen auch Nährstoffe zur Verfügung, die ebenfalls von der Aktivkohle adsorbiert werden. Durch die Eigenschaft von Aktivkohle mittels Autooxidation den enthaltenen Sauerstoff zu verbrauchen (Lorbeer et al., 2002), konnten anaerobe Verhältnisse innerhalb der Konditionierungseinheit gewährleistet werden werden.

### *Vorversuch 2*

Nachdem Aktivkohle als Füllmaterial gewählt wurde, erfolgte in Batchversuchen die Ermittlung von Adsorptionsisothermen für die relevanten Substanzen MTBE und Nitrat. Die Methodik ist unter Punkt 6.2.3 aufgeführt. Ziel dieser Experimente war eine Aussage über die maximale Beladung der verwendeten Aktivkohle unter Umweltbedingungen. Deshalb wurden die Experimente mit sterilem Grundwasser vom Standort, bei einer Temperatur von 10°C und sowohl mit Einzelsubstanzen als auch mit Schadstoffgemischen durchgeführt. Die Startkonzentrationen für MTBE und Nitrat betragen jeweils 100 mg L<sup>-1</sup>. Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt (Tabelle 6-2).

**Tabelle 6-2: Übersicht über die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen (nach Langmuir) von MTBE und Nitrat an Aktivkohle (T = 10°C; Grundwasser)**

Versuchsbedingungen	max. Beladung $q_m$ [mg g <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>
MTBE	13,16	0,955
MTBE (im Gemisch mit Nitrat)	7,15	0,96
Nitrat	6,06	0,98
Nitrat (im Gemisch mit MTBE)	3,77	0,988

Innerhalb der Konditionierungsrinne waren die Prozesse Sorption und biologischer Abbau maßgebend für die Einschätzung der Effektivität dieser Sanierungsmethode. Die monatlichen Probenahmen beinhalteten unter anderem Messungen im Zu- und Abfluss der Rinne. Um Aussagen bezüglich der Leistungsfähigkeit des biologischen Abbaus treffen zu können, wurde die Befüllung der Rinne so gewählt, dass die maximale Beladungskapazität innerhalb der ersten eineinhalb Jahre erwartet wurde und danach die Wirkung von der Sorption bzw. biologischer Abbau getrennt betrachtet werden konnte.

Die Befüllung der Rinne erfolgte mit einer Mischung aus 50 % Aktivkohle und 50 % Kies. Die Korngröße beider Materialien entsprach 0,5 – 1,5 mm. Durch das Umweltbüro Vogtland wurde der Durchlässigkeitsbeiwert für dieses Gemisch mit  $1,9 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$  ermittelt.

### *Feldversuch*

Das Konditionierungsbauwerk am Standort in Leuna besteht aus fünf separaten Konditionierungsrinnen (jeweils  $V = 20 \text{ m}^3$ ) mit anschließendem Abflussstreifen. Das anströmende Grundwasser wird mittels Spundwänden gefasst und gleichmäßig auf die Rinnen verteilt. Um eine konstante Durchflussgeschwindigkeit zu gewährleisten, wurde für jede Rinne

eine separate Pumpe installiert. Alle Angaben zur Planung und technischen Umsetzung der Anlage können dem Gesamtabschlussbericht des Projektes entnommen werden.

Die monatlichen Messungen begannen nach einer Anlaufphase im Juni 2004. In der nachfolgenden Abbildung (Abbildung 6-1) sind die Konzentrationsverläufe von MTBE, TBA und Nitrat im Anstrom des Konditionierungsbauwerkes abgebildet.

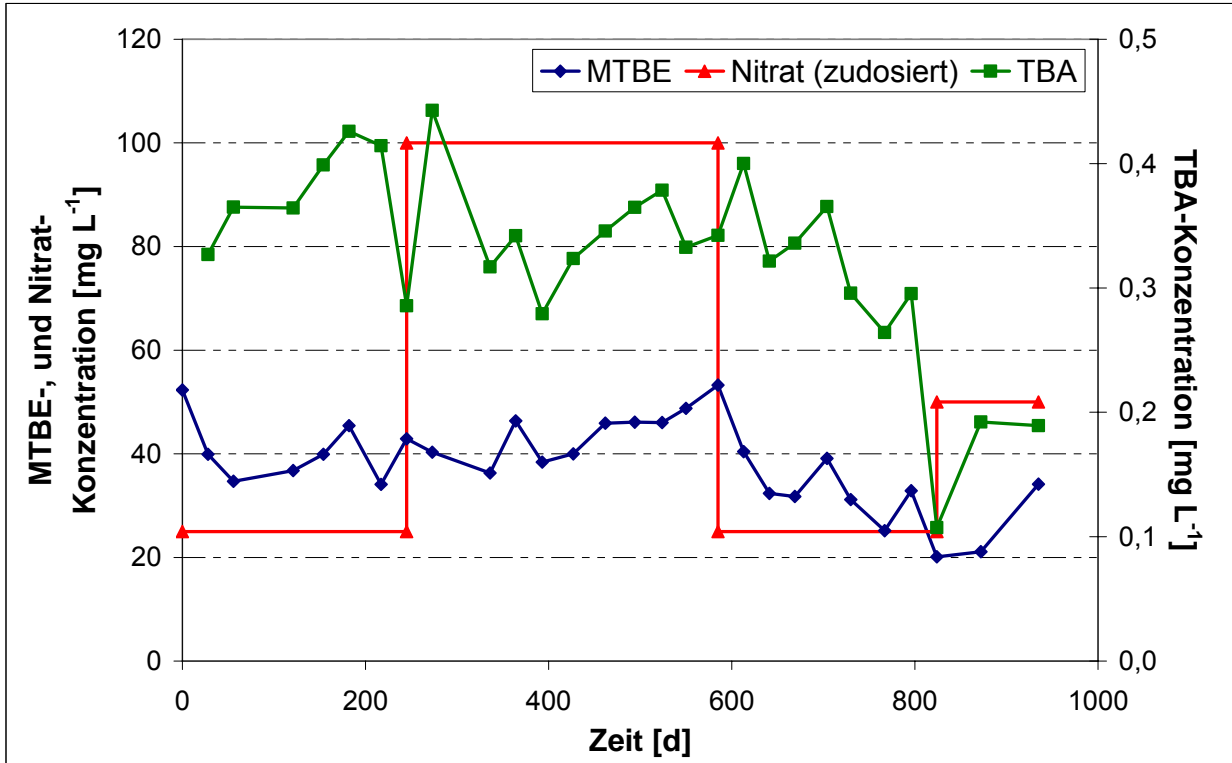


Abbildung 6-1: Konzentrationsverlauf von MTBE und TBA im Anstrom des Konditionierungsbauwerkes in Leuna

Die Zuflusskonzentration für MTBE unterlag relativ großen Schwankungen und betrug zwischen 20 und 53 mg L<sup>-1</sup>. Im Vergleich dazu wurden nur sehr geringe TBA-Konzentrationen von kleiner 0,5 mg L<sup>-1</sup> gemessen. Zur Stimulierung des anaeroben MTBE-Abbaus erfolgte die Zudosierung von Nitrat als alternativem Elektronenakzeptor neben Sulfat, welches mit Konzentrationen von bis zu 600 mg L<sup>-1</sup> schon im Grundwasser vorhanden war. Um das Wachstum von Mikroorganismen zu unterstützen, erfolgte in alle Rinnen die Zudosierung von 25 mg L<sup>-1</sup> Phosphat.

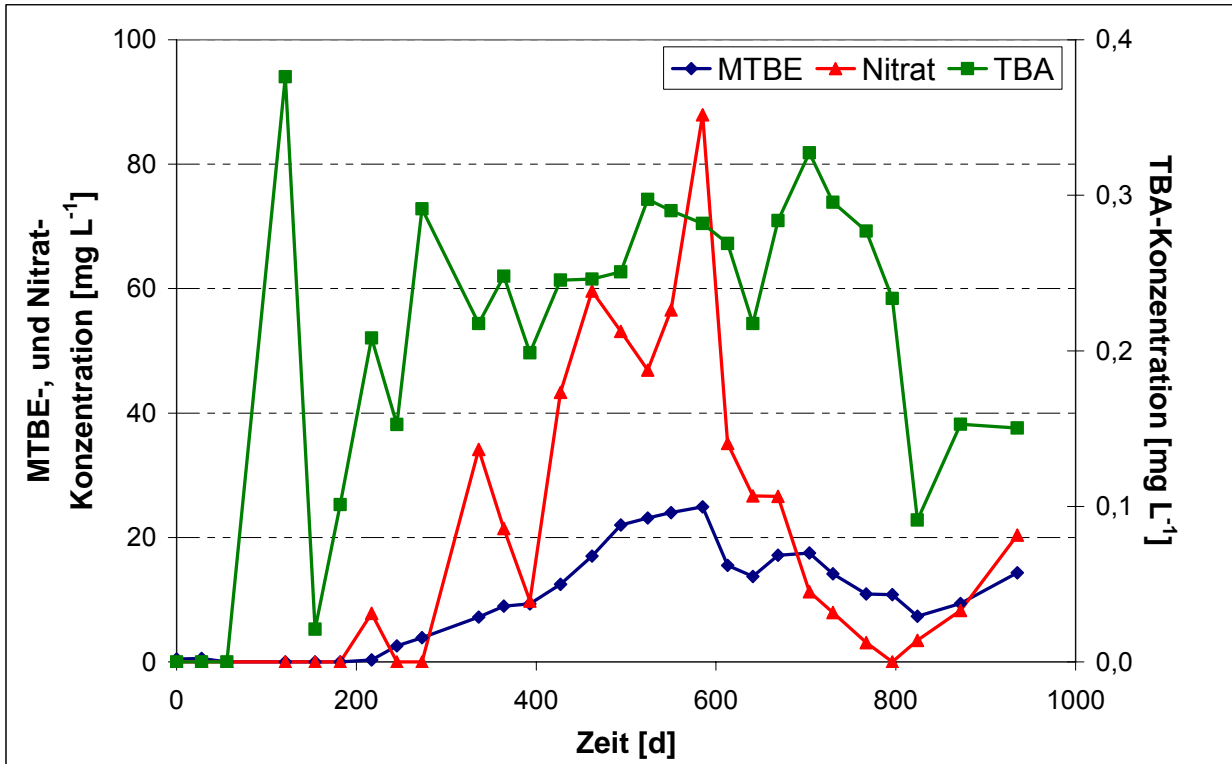


Abbildung 6-2: Konzentrationsverlauf von MTBE, TBA und Nitrat im Abstrom des Konditionierungsbauwerkes in Leuna

Zu Beginn des Feldversuches erfolgte die vollständige Adsorption aller Substanzen an der Aktivkohle. TBA konnte als erste Substanz nach ca. 121 Tagen in Konzentrationen von kleiner  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  im Ablauf der Rinne nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den Zuflusswerten konnten keine Konzentrationsveränderungen für TBA in Folge mikrobiellen Abbaus festgestellt werden. MTBE wurde im Abstrom der Rinne nach 217 Tagen erstmals detektiert. Innerhalb der folgenden 368 Tage kam es zu einem kontinuierlichen Anstieg der MTBE-Konzentration bis auf einen Maximalwert von  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Im restlichen Versuchszeitraum kam es zu einer deutlichen Reduzierung der MTBE-Konzentration auf Werte zwischen  $7$  und  $14 \text{ mg L}^{-1}$ .

Zu Versuchsbeginn wurde Nitrat mit einer Konzentration von  $25 \text{ mg L}^{-1}$  in das Grundwasser dosiert. Im Abstrom konnte innerhalb der ersten 270 Tage, aufgrund der Sorption an Aktivkohle und eventueller biologischer Abbauprozesse, kein Nitrat nachgewiesen werden. Deshalb erfolgte nach ca. 240 Tagen die Erhöhung der Dosiermenge auf eine Nitratkonzentration von  $100 \text{ mg L}^{-1}$  im Zufluss. Infolgedessen wurde nach ca. 336 Tagen der Nitratdurchbruch gemessen. Im weiteren Verlauf des Versuches kam es zu einem Anstieg der Nitratkonzentration im Abfluss bis auf  $88 \text{ mg L}^{-1}$ . Um eine zusätzliche Belastung des Aquifers mit Nitrat zu vermeiden, erfolgte deshalb die Reduzierung der Nitratdosierung auf das Ausgangsniveau von  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Dies führte zu einer deutlichen Absenkung der Nitratkonzentration im Abstrom. Nach 796 Tagen konnte kein Nitrat mehr detektiert werden. Um eine Limitierung möglicher Abbauprozesse zu vermeiden, erfolgte nach ca. 820 Tagen die erneute Anhebung der Dosiermenge auf  $50 \text{ mg L}^{-1}$  Nitrat. Infolgedessen kam es innerhalb der nächsten ca. 120 Tage wieder zu einem Anstieg der Nitratkonzentration bis auf  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .



### Zusammenfassung

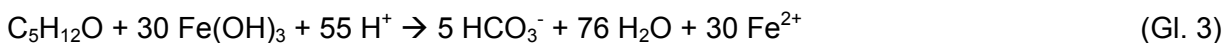
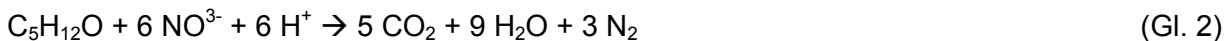
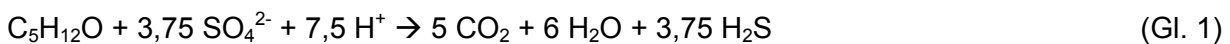
In der nachfolgenden Tabelle ist ein Vergleich der Zu- und Ablaufkonzentrationen für MTBE, Nitrat, Eisen, Ammonium und Sulfat aufgeführt (Tabelle 6-3).

**Tabelle 6-3: Bilanzierung relevanter Verbindungen innerhalb der Konditionierungsrinne (Versuchszeitraum von Juni 2004 – Oktober 2006)**

Substanz	Zulauf [kg]	Ablauf [kg]	Differenz [kg]	max. adsorbiert [kg]
MTBE	124,30	27,94	96,36	32,25
Nitrat	151,73	55,67	96,06	17,00
Eisen (II) gel.	39,65	0,94	38,71	
Eisen gesamt	41,42	0,22	41,19	
Sulfat	Zulaufwerte entsprechen Ablaufkonzentration; keine Reduzierung messbar			
Ammonium	Zulaufwerte entsprechen Ablaufkonzentration; keine Reduzierung messbar			

Innerhalb des Versuchszeitraumes konnte eine Reduzierung von MTBE, Nitrat und Eisen anhand der Frachtbilanzierung festgestellt werden. Nach 824 Tagen konnte eine MTBE-Reduzierung von ca. 77 % nachgewiesen werden. Diese Abnahme der MTBE-Fracht kann auf verschiedene Prozesse innerhalb der Konditionierungsrinne zurückgeführt werden. Basierend auf den im Labor ermittelten Adsorptionsparametern können maximal 32 kg MTBE adsorptiv gebunden werden. Dies entspricht 1/3 der reduzierten MTBE-Fracht. Neben der Sorption an Aktivkohle müssen demnach auch andere Prozesse berücksichtigt werden.

Für den biologischen Abbau standen unter den gegebenen anaeroben Bedingungen Sulfat, Nitrat und Eisen (III) als Elektronenakzeptoren zur Verfügung. Der vollständige mikrobielle Umsatz von MTBE verläuft unter Verwendung der genannten Elektronenakzeptoren nach folgenden Reaktionsgleichungen (Gl. 1, Gl. 2, Gl. 3).



Über den gesamten Versuchszeitraum konnten für Sulfat keine signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen Zu- und Ablauf der Konditionierungsrinne festgestellt werden. Die im Grundwasser vorhandenen Mikroorganismen können demnach Sulfat als Elektronenakzeptor nicht nutzen.

Im Gegensatz dazu erfolgte eine Reduzierung der Nitratfracht um ca. 63 % der zugegebenen Stoffmenge. Davon können maximal 17 kg adsorptiv gebunden werden. Während des Feldversuches konnte keine Erhöhung der Nitritkonzentration beobachtet werden, was im Falle eines biologischen Abbaus von MTBE als Zeichen einer vollständig ablaufenden Denitrifikation gewertet werden kann. Für den vollständigen mikrobiellen Umsatz von 1 g MTBE werden 4,2 g Nitrat benötigt (siehe Gleichung 2). Auf Grundlage dessen können maximal 18,8 kg MTBE über eine vollständige Denitrifikation mineralisiert worden sein. Ammonium, als ein weiterer möglicher Reaktionspartner, wurde nicht mikrobiell umgesetzt, da über den gesamten Versuchszeitraum keine signifikanten Unterschiede zwischen Zu- und Ablaufkonzentrationen gemessen wurden.

Eisen liegt zu ca. 94 % als gelöste Eisen(II)-Verbindung vor. Während des Feldversuches betragen die Zulaufkonzentrationen für Eisen (gesamt) 11 bis 17 mg L<sup>-1</sup>. Im Abstrom der Konditionierungseinheit konnten zu keinem Zeitpunkt signifikante Mengen an Eisen gemessen werden. Die wahrscheinlichste Ursache ist die Oxidation durch Nitrat mit anschließender Ausfällung von Eisen(III)-Verbindungen. Innerhalb der Konditionierungsrinne erfolgte somit von

Juni 2004 bis Oktober 2006 der vollständige Umsatz von ca. 41 kg Eisen (gesamt). Diese Reaktion hätte einen Nitratverbrauch von ca. 9,1 kg zur Folge. Bei einer Entnahme von Feststoffproben aus der Rinne konnten Eisenausfällungen festgestellt werden.

Die Reduzierung der MTBE-Fracht während der Passage durch die Konditionierungseinheit ist auf zwei maßgebende Prozesse zurückzuführen. Die Sorption an Aktivkohle und der biologische Abbau unter anaeroben Bedingungen bewirkte die Eliminierung von ca. 77 % der im Grundwasser enthaltenen MTBE-Stoffmenge. Die Bilanzierung der maßgebenden Prozesse ist aufgrund der vorliegenden Daten bzw. nach heutigem Prozessverständnis anaerober Abbauvorgänge nicht vollständig möglich. Innerhalb der durchgeführten Feld- und Laboruntersuchungen konnte die Denitrifikation als entscheidender mikrobiologischer Prozess identifiziert werden. Die im Grundwasser vorhandenen Bakterien konnten unter den gegebenen Umweltbedingungen Sulfat und Eisen(III) nur in geringem Maß als Elektronenakzeptoren nutzen.

Zum Abschluss des Feldversuches wurden im März 2007 aus der Konditionierungsrinne Feststoffproben gewonnen. Ziel dieser Probenahme waren weitergehende Untersuchungen zur mikrobiellen Aktivität innerhalb der Rinne. Dafür erfolgte mit Hilfe eines Liners die Entnahme von Rinnenmaterial im unmittelbaren Anfangs- und Endbereich der Rinne. Mit Hilfe dieses Materials wurde die Gesamtzellzahl ermittelt. In beiden Abschnitten der Konditionierungseinheit betrug die Gesamtzellzahl  $2,9 \cdot 10^9$  Zellen  $g_{TS}^{-1}$ . Somit können toxische Effekte infolge von Nährstofflimitierungen innerhalb der Rinne ausgeschlossen werden. Unter Verwendung dieses Materials wurden zudem Batchversuche angesetzt, in denen jedoch innerhalb des Projektzeitraumes keine signifikanten Abbauprozesse nachgewiesen werden konnten.

## **6.2 Laboruntersuchungen zum anaeroben MTBE/ETBE-Abbau**

### **6.2.1 Einleitung**

Der Schwerpunkt der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten der TU Dresden im Rahmen dieses Projektes lag in der Nachweisführung des MTBE-Abbaus unter anaeroben Bedingungen. Besondere Bedeutung lag in der Untersuchung verschiedener Elektronenakzeptoren bezüglich ihrer Eignung für den Abbau von MTBE. In Leuna stellen neben MTBE die Monoaromaten Benzen, Toluol, Ethylbenzen sowie die Xylene die Hauptbelastung im Aquifer dar. Daher konzentrierten sich die Untersuchungen ebenso auf diese Substanzen.

Die wissenschaftlichen Erkenntnisse aus den durchgeführten Laborstudien zum Abbau der Schadstoffe unter anaeroben Milieubedingungen werden im Folgenden zusammenfassend dargestellt.

### **6.2.2 Materialien und Labormethoden**

#### **Chemikalien**

TBA, Benzen, Ethylbenzen, m-Xylen, o-Xylen, sowie Isobuten und L-Hydroxyisobuttersäure (HIBA) wurden bei Fluka, Deutschland bezogen. Der Reinheitsgrad betrug, mit Ausnahme von TBA ( $\geq 99,7$  %) und Benzen ( $\geq 99,5$  %), 99 %. Methanol, MTBE, Toluol wurden ebenso wie Ameisensäure und Essigsäure bei Merck erworben. Die drei erstgenannten Substanzen besaßen eine Reinheit von  $\geq 99,9$  %, Ameisensäure und Essigsäure wiesen Reinheitsgrade von 98 % und  $\geq 99$  % auf. p-Xylen und ETBE (jeweils  $\geq 99$  %) stammen von der Firma Riedel-Haen sowie von Aldrich. Die weitere Nutzung erfolgte ohne zusätzliche Aufreinigung. Verdünnte Salzsäure wurde aus einer höher konzentrierten Lösung hergestellt (36,5 %, Fluka). In Experimenten verwendetes Reinstwasser wurde mit einer Wasseraufbereitungsanlage von Millipore produziert.



## Bestimmung der anorganischen Parameter

### Anionen

Zur Bestimmung der Anionen Chlorid, Nitrat, Nitrit, Sulfat und Phosphat wurde der Ionenchromatograph IC Separation Center 733 der Firma Metrohm mit dem Suppressormodul MSM und Leitfähigkeitsdetektor 732 eingesetzt. Die chromatographische Trennung erfolgt mit Hilfe der Säule Metrosep Anion Dual 2.

Für die Analyse wurden circa 5 mL entnommen und in 10 mL Plaströhrchen überführt. Zur Entfernung von Partikeln bzw. Bakterien erfolgte im Anschluss eine Filtration über einen Sterilfilter mit einer Porenweite von 0,22  $\mu\text{m}$ . Danach wurden die Proben für die Messung 1:10 verdünnt (4,5 mL Reinstwasser plus 0,5 mL Probenvolumen) und sofort gemessen (DIN 38405).

### Redoxpotenzial, pH-Wert, Leitfähigkeit

Die Bestimmung der Parameter erfolgt mit Handgeräten der Firma WTW (pH 340 und LF 325). Dazu werden jeweils Einstabelektroden (pH: Typ HA 405-60 - S7/120, LF: Tetra Con 96- 1,5 Multi Lab P5) der Firma WTW eingesetzt. Zur Kalibrierung werden entsprechende Standardlösungen genutzt.

## Bestimmung der organischen Parameter

Die durchgeführte Analytik wurde im Laufe des Projekts auf die Gegebenheiten, d.h. auf die Substanzen und die zu erwartenden Metabolite angepasst. Die zuerst vorgesehene HPLC-Analytik wurde daher zugunsten verschiedener gaschromatographischer Bestimmungsmethoden ersetzt.

### MTBE, ETBE, TBA und BTEX

MTBE, ETBE, TBA, BTEX sowie Isobuten wurden mittels Gaschromatographie mit angeschlossenem Flammenionisationsdetektor analysiert (GC/FID). Das analytische System basiert auf einem Hewlett Packard GC System (HP 6890 Series) mit Split/Splitlos-Injektor, welches mit einem Perkin-Elmer HS 40 XL Autosampler verknüpft ist. Es wurde eine geeignete Kapillarsäule (Agilent DB-624; 30,0 m, 0,53  $\mu\text{m}$  Innendurchmesser, 3,0  $\mu\text{m}$  Filmdicke) eingesetzt. Als Trägergas für den GC/FID wurde Helium ( $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), als Make-up-Gas wurde Stickstoff ( $25,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) und als Detektorgase wurden Sauerstoff ( $65,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) und Wasserstoff ( $35,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) verwendet. 22 mL Headspace-Gläser wurden mit 10 mL einer wässrigen Lösung gefüllt, mit Headspace-Verschlüssen (Silikon/PTFE) versehen und in einem Ofen bei  $70^\circ\text{C}$  für 180 Minuten thermostatisiert. Anschließend wird eine Probe aus dem Gasraum automatisch in den GC/FID injiziert (Injektionszeit 0,1 min, Splitverhältnis 2,5, Splitfluss  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , konstanter Fluss) und analysiert. Das Temperaturprogramm folgte nachstehenden Angaben: Injektortemperatur  $250^\circ\text{C}$ , Ofentemperaturprogramm:  $80^\circ\text{C}$  (10,5 min)  $\rightarrow 5 \text{ K min}^{-1} \rightarrow 140^\circ\text{C}$  (0 min), Postrun  $250^\circ\text{C}$  (2,5 min), Detektortemperatur  $300^\circ\text{C}$ . Als Nachweisgrenze für MTBE, ETBE und BTEX wurden  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  ermittelt, für TBA lag dieser Wert bei  $75 \mu\text{g L}^{-1}$ . Für die Analytik von Isobuten wurde das Temperaturprogramm wie folgt verändert: Injektortemperatur  $250^\circ\text{C}$ , Ofentemperaturprogramm:  $60^\circ\text{C}$  (9 min), Postrun  $250^\circ\text{C}$  (1 min), Detektortemperatur  $300^\circ\text{C}$ . Die Nachweisgrenze von Isobuten lag bei  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### Organische Säuren und Aldehyde

Die organischen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) wurden durch Hochleistungsionenchromatographie (HPIC) mit einem Metrohm Ionenchromatograph mit einer

Metrosep IC Ausschluss säule für organische Säuren erfasst. Die Nachweisgrenze lag in allen Fällen bei  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Aldehyde wurden als PFBHA-Derivate analysiert. Die Derivatisierung der Aldehyde und Ketone mittels PFBHA Reagenz ist eine spezifische, sehr sensitive Methode zur Analyse mit GC/ECD. Die Nachweisgrenze lag bei  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass alle während des biologischen Abbaus potentiell auftretenden Aldehyde durch ihr spezifisches ECD-Signal erfassbar sind. Die Derivatisierung wurde in Anlehnung an verschiedene beschriebene Verfahren durchgeführt (APHA-AWWA-WEF, 1995, Yamada und Somiya, 1989). 10 mL einer wässrigen Lösung wurden auf pH 6,0 gepuffert. Für den Derivatisierungsschritt wurde eine o-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung zugegeben. Die Proben wurden im Wasserbad bei  $45^\circ\text{C}$  für 4 h bewegt. Anschließend wurde Schwefelsäure zugegeben, um den Überschuss an PFBHA abzufangen. Für den Extraktionsschritt wurde 1 mL n-Hexan zugegeben und die Probe anschließend 3 Minuten auf dem Vortex-Schüttler bewegt. Die organische Phase wurde im Anschluss in ein Minivial extrahiert.  $1 \mu\text{L}$  des Extraktes wurde in einen Hewlett-Packard HP 6890 GC mit Split/Splitlos Injektor (Splitverhältnis: 1:10) injiziert, der mit einem ECD Detektor und einer Kapillarsäule (DB-624, 30 m, 0,53 mm i.D.,  $3,0 \mu\text{m}$  Filmdicke) ausgestattet ist. Als Trägergas für den GC/ECD wurde Helium ( $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ), als Make-up-Gas wurde Stickstoff ( $25,0 \text{ mL min}^{-1}$ ) verwendet. Das Temperaturprogramm folgte nachstehenden Angaben: Injektortemperatur  $250^\circ\text{C}$ , Ofentemperaturprogramm:  $80^\circ\text{C}$  (1 min)  $\rightarrow$   $10 \text{ K min}^{-1} \rightarrow 220^\circ\text{C}$  (0 min)  $\rightarrow$   $20 \text{ K min}^{-1} \rightarrow 250^\circ\text{C}$  (0 min), Detektortemperatur  $300^\circ\text{C}$ .

### Adsorptionsisothermen

Für die Ermittlung der Adsorptionsisothermen wurden 22 mL Headspace-Gläser mit unterschiedlichen Mengen an Adsorbens (Aktivkohle Filtrasorb TL 830 von Chemviron Carbon mit einer Korngröße von 1,4 mm, Zeolith etc.) gefüllt. Danach erfolgte die Zugabe von 20 mL der entsprechenden Schadstofflösung. Die Gläser wurden über 4 Tage kontinuierlich geschüttelt. Bei der Beprobung der einzelnen Gläser wurde mit Hilfe einer Pipette 2 mL Schadstofflösung entnommen und in ein Eppendorf-Zentrifugen-Röhrchen gefüllt. Die Röhrchen wurden dann mit 16100 G für 0,5 Minuten zentrifugiert, um Adsorbens-Partikel abzutrennen und so eine Beeinflussung der Messung auszuschließen. Von jedem Ansatz erfolgte eine Dreifachmessung der Schadstoffkonzentration.

### Probenahmetechniken

#### *Probenahme unter anaeroben Bedingungen*

Während der durchgeführten Versuche kamen zwei unterschiedliche Probenahme-Techniken zum Einsatz.

#### Erste Versuchsphase:

Innerhalb der ersten experimentellen Phase erfolgte die Entnahme von Flüssigproben mit Hilfe einer Spritze und Kanüle. Das entnommene Probevolumen wurde unter Verwendung eines mit Formiergas gefüllten Gasbeutels (siehe Abbildung 6-3) durch Formiergas ersetzt. Vor jeder Probenahme wurden die Schläuche, die Verbindungselemente, die Spritze und die Kanüle mit Formiergas gespült, um einen Eintrag von Sauerstoff auszuschließen. Gleichzeitig erfolgte wöchentlich ein Austausch des im Gasbeutel enthaltenen Formiergasvolumens. Alle Ansätze waren mit Lochkappen und einem Septum versehen, welches diese Art der Probenahme ermöglichte.



**Abbildung 6-3: Angewandte Probenahme-Techniken unter anaeroben Bedingungen (links: Arbeitsplatz Anaerob-Box; rechts: Zugabe von Formiergas über einen Gasbeutel)**

Zweite Versuchsphase:

Vor Beginn der zweiten Versuchsphase erfolgte die Anschaffung einer Anaerob-Box. Dies erleichterte den Ansatz und die regelmäßigen Probenahmen der durchgeführten Experimente unter strikt anaeroben Bedingungen. Mit Hilfe eines Dispensers bzw. einer Pipette wurde das benötigte Volumen an Flüssigkeit direkt aus der Flasche entnommen und anschließend weiterverarbeitet.

#### *Probenahme unter aeroben Bedingungen*

Die Probenahmen der durchgeführten Versuche erfolgten innerhalb einer Laminar-Box. Die Entnahme von Flüssigproben erfolgte unter Verwendung eines Dispensers, eines Tipps und einer Kanüle. Alle Flaschen waren mit einer Lochkappe und einem Septum verschlossen. Das entnommene Flüssigvolumen wurde durch sterile Luft ersetzt.

#### *Probenaufbereitung*

Eine notwendige Verdünnung der Proben zur Einstellung der Schadstoffkonzentrationen auf den kalibrierten Bereich wurde ebenso wie eine Zugabe von Natriumazid zur Unterbindung der biologischen Aktivität der Proben vor der Analyse durchgeführt.

Auf die Zugabe von Salzen zur Verbesserung der Nachweisgrenzen wurde nach Vorversuchen verzichtet, da der Aufwand höher als der damit erzielte Erfolg war.

Ein Zentrifugationsschritt wurde während der Probenaufbereitung durchgeführt, wenn Materialien aus der Lösung entfernt werden sollten. Dies war notwendig, um eine Desorption von Schadstoffen (z.B. MTBE) von noch in der Probe befindlichen Partikeln während des Thermostatisierungsschrittes der GC/FID-Analyse zu verhindern. Andernfalls hätte dies zu erhöhten MTBE-Konzentrationen führen können.

Entsprechend der in Abschnitt 6.3.1 dargelegten Einflusses des pH-Wertes auf die Analysergebnisse von MTBE bei der Messung der Konzentration mittels GC/FID wurde, wenn notwendig, eine pH-Wert-Einstellung mit Pufferlösung in den neutralen Bereich durchgeführt.

## Bestimmung der Gesamtzellzahl (GZZ)

Eine empfindliche Methode für die Quantifizierung von Mikroorganismen ist eine Kombination aus Membranfiltertechnik und Epifluoreszenzmikroskopie. Ein definiertes Volumen einer zu untersuchenden Probe wurde dazu durch ein schwarzgefärbtes Membranfilter aus Polycarbonat filtriert. Die darin enthaltenen Bakterien wurden auf dem Filter zurückgehalten und durch den Fluoreszenzfarbstoff Acridinorange, der an die Phosphatgruppen der Nucleinsäuren bindet, angefärbt, wodurch sie im Epifluoreszenzmikroskop nach Blauanregung sichtbar werden. Auf diese Weise konnte die Zahl der in der Probe enthaltenen Bakterien pro mL ermittelt werden.

## Mikroorganismenkonsortium

Innerhalb der durchgeführten Versuche wurde Biomasse aus dem MTBE-belasteten Aquifer in Leuna verwendet. Um ein möglichst breites Spektrum an Bakterien zu gewinnen, wurde aus verschiedenen Bereichen der Schadstofffahne (Anstrom, Zentrum, Abstrom) Grundwasser entnommen. Insgesamt wurden fünf Brunnen und ein Abflusskanal mit verschiedener Schadstoffbelastung und –zusammensetzung beprobt.

### *Anaerobe Mikroorganismen*

Die Grundwasserproben wurden vor Ort in 5-Liter-Kanister gefüllt. Der während der Abfüllung eingetragene Sauerstoff wurde durch die Zugabe von Natriumdithionit entfernt. Im Labor erfolgte mit Hilfe von Stickstoff die Überführung des Grundwassers in einen Drucktopf und anschließend in eine Filtrationseinheit. Die enthaltene Biomasse wurde durch Verwendung eines Celluloseacetat-Filters (Porengröße 0,2 µm) vom Grundwasser getrennt und innerhalb der Anaerob-Box wieder in Lösung gebracht.

### *Aerobe Mikroorganismen*

Die Gewinnung aerober Bakterienstämme erfolgte ebenfalls unter Verwendung eines Drucktopfes und einer Filtrationseinheit. Das Grundwasser wurde mit Hilfe von Sauerstoff über einen Celluloseacetat-Filter geleitet (Porengröße 0,2 µm). Die gewonnene Biomasse wurde innerhalb der Laminar-Box wieder in Lösung gebracht.

## Mineralsalzmedien für die Batchversuche

Im Folgenden ist die Zusammensetzung der Mineralsalzmedien unter Berücksichtigung der verschiedenen Elektronenakzeptoren aufgeführt.

Mikrokosmen unter nitratreduzierenden Bedingungen: (beinhaltet in g L<sup>-1</sup>) NH<sub>4</sub>Cl 0,25, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,6, MgSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O 0,2, KCl 0,1, CaCl<sub>2</sub> x 2H<sub>2</sub>O 0,05, NaHCO<sub>3</sub> 2,5; KNO<sub>3</sub> 0,25 (Nitrat 5 mM); Wolfe's Spurenelementlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Wolfe's Vitaminlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Na-acetat 5 µM; 100 µg L<sup>-1</sup> Hefeextrakt.

Mikrokosmen unter eisenreduzierenden Bedingungen: (beinhaltet in g L<sup>-1</sup>) NH<sub>4</sub>Cl 0,25, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,6, NaHCO<sub>3</sub> 2,5; KCl 0,1; Fe(III)-OOH-Suspension 4 mL L<sup>-1</sup>; FeNTA-Lösung 10 mL L<sup>-1</sup> (NaHCO<sub>3</sub> 16,4, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>6</sub>-Na<sub>3</sub> 25,6, FeCl<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O 27,0); Wolfe's Spurenelementlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Wolfe's Vitaminlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Na-acetat 5 µM; 100 µg L<sup>-1</sup> Hefeextrakt; Reduktionsmittel-Lösung A 10 mL L<sup>-1</sup> (Ascorbinsäure 10 g L<sup>-1</sup>, sauerstofffreies H<sub>2</sub>O).

Mikrokosmen unter sulfatreduzierenden Bedingungen: (beinhaltet in g L<sup>-1</sup>) NH<sub>4</sub>Cl 0,25, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,5, MgSO<sub>4</sub> x 7H<sub>2</sub>O 1, CaSO<sub>4</sub> 0,5; FeSO<sub>4</sub>-Lösung 10 mL L<sup>-1</sup> (0,5 g FeSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O auf 10 mL H<sub>2</sub>O, Ansäuerung mit 1 mL 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); Resazurin-Lösung 1 mL L<sup>-1</sup> (0,2%); Wolfe's Spurenelementlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Wolfe's Vitaminlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Na-acetat 5 µM; 100 µg L<sup>-1</sup> Hefeextrakt; Reduktionsmittel-Lösung B (Na-thioglycolat 100 mg, Ascorbinsäure 100 mg, Na-dithionit 10 mg, sauerstofffreies H<sub>2</sub>O 10 mL).

Mikrokosmen unter aeroben Bedingungen: (beinhaltet in g L<sup>-1</sup>) NH<sub>4</sub>Cl 0,25, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 2,8, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1,2, MgSO<sub>4</sub> × 7H<sub>2</sub>O 0,2, CaCl<sub>2</sub> × 2H<sub>2</sub>O 0,05; Wolfe's Spurenelementlösung 10 mL L<sup>-1</sup>; Wolfe's Vitaminlösung 10 mL L<sup>-1</sup>.

Die folgende Übersicht zeigt die Zusammensetzung der Spurenelemente- und Vitaminlösung, die für die Batchversuche verwendet wurde.

Zusammensetzung	Konzentration [mg L <sup>-1</sup> ]
<b>Wolfe's Spurenelemente-Lösung</b>	
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub>	1500
MgSO <sub>4</sub> × 7 H <sub>2</sub> O	3000
MnSO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O	500
NaCl	1000
FeSO <sub>4</sub> × 7H <sub>2</sub> O	100
CoSO <sub>4</sub>	100
CaCl <sub>2</sub> × 2H <sub>2</sub> O	100
ZnSO <sub>4</sub>	100
CuSO <sub>4</sub> × 5H <sub>2</sub> O	10
AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O	10
<b>Wolfe's Vitamin-Lösung</b>	
Biotin	2
Folsäure	2
Pyridoxin-hydrochlorid	10
Thiamin-hydrochlorid	5
Riboflavin	5
Nikotinsäure	5
DL-Calciumpantothenat	5
Vitamin B12	0,1
p-Aminobenzoesäure	5
Liponsäure	5

### 6.2.3 Batchversuche

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden Batchversuche zur Untersuchung des mikrobiellen Abbaupotenzials durchgeführt. Aufgrund unterschiedlicher Zielsetzungen wurden verschiedene Versuchsvarianten gewählt. Die folgende Tabelle 6-4 gibt einen Überblick über die durchgeführten Arbeiten.



**Tabelle 6-4: Übersicht der Batch - Versuche**

Nr.	Versuchsbeschreibung*	Ziel	Ergebnisse
1	Grundwasser vom Standort, mit/ohne Zugabe von Nitrat und/oder Phosphat, Temperatur 15 °C	Ermittlung des natürlichen Abbaupotenzials unter verschiedenen Belastungssituationen	Nachweis des mikrobiellen MTBE-Abbaus durch Zugabe von Phosphat und Nitrat
2	Mineralsalzmedium, Verwendung einzelner Elektronenakzeptoren (Nitrat, Sulfat und Eisen(III)), mit/ohne Aktivkohle, Temperatur 15°C	Abbaupotenzial unter Verwendung einzelner Elektronenakzeptoren	Bestätigung des mikrobiellen MTBE-Abbaus unter Verwendung von Nitrat und Eisen(III)
3	Mineralsalzmedium, gemeinsame Verwendung verschiedener Elektronenakzeptoren, Temperatur 25°C	Abbaupotenzial unter gleichzeitiger Verwendung von Nitrat, Sulfat und Eisen(III)	Nachweis des mikrobiellen MTBE-Abbaus unter simultaner Verwertung von Nitrat und Sulfat
4	Mineralsalzmedium, mikrobieller MTBE-, und TBA-Abbau unter Anwesenheit von verschiedener BTEX-Aromaten, Temperatur 25°C, verschiedene Konzentrationen	Quantifizierung des Einflusses der Monoaromaten auf die MTBE-Abbauleistungen unter Laborbedingungen	Nachweis einer inhibierenden Wirkung von BTEX-Aromaten auf den MTBE- bzw. TBA-Abbau
5	Mineralsalzmedium, mikrobieller ETBE-Abbau mit/ohne Anwesenheit von Benzen und Toluol, Temperatur 25°C	ETBE-Abbaupotenzial und Beeinflussung durch BTEX	Ähnliches Abbauverhalten wie MTBE, Inhibierende Wirkung von Benzen und Toluol

\*: Angegeben sind jeweils die Startbedingungen

### ***Batchversuch 1: Ermittlung des natürlichen Abbaupotenzials unter verschiedenen Belastungssituationen***

Das Ziel der ersten Versuchsansätze war die Ermittlung der standortspezifischen, mikrobiellen Abbaukapazität bezüglich des Hauptschadstoffes MTBE bzw. des Abbauproduktes TBA. Dabei sollten verschiedene Abbauewege erforscht und miteinander verglichen werden. Als Elektronenakzeptoren wurden sowohl Nitrat als auch Sulfat in diesen Versuchen als Einzelverbindung und in Kombination eingesetzt.

Im Vorfeld dieser Experimentserie erfolgte eine umfangreiche Grundwasserprobenahme am Standort. Um ein möglichst breites Spektrum an Bakterien zu erhalten, erfolgte die Entnahme der Proben aus verschiedenen Bereichen der Schadstofffahne. Insgesamt wurden 5 Brunnen ausgewählt und beprobt. In Tabelle 6-5 sind die Hauptschadstoffbelastungen (MTBE, Benzen) der entsprechenden Brunnen aufgeführt.

**Tabelle 6-5: Schadstoffkonzentrationen der verschiedenen Grundwasserprobenahmestellen am Feldstandort Leuna (gemessen im Mai 2003)**

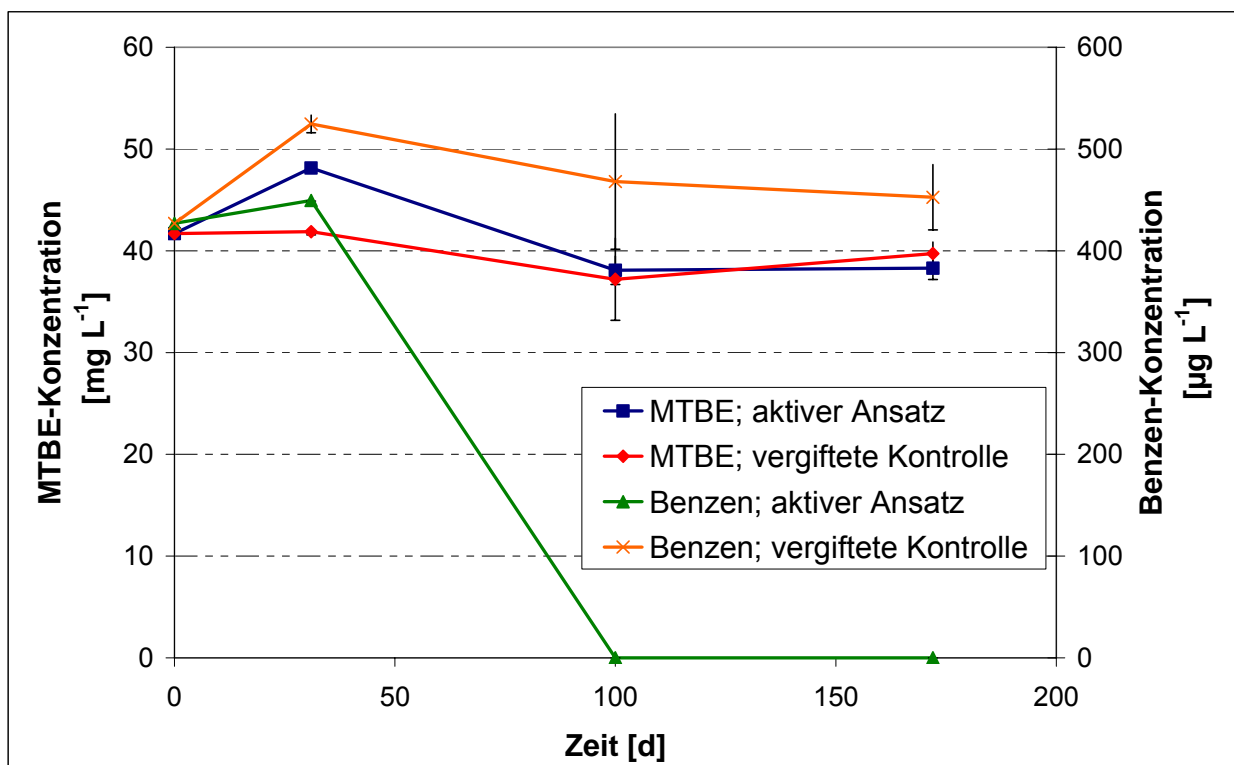
Brunnen	MTBE [mg L <sup>-1</sup> ]	Benzen [mg L <sup>-1</sup> ]
Nr. 4824	50,4	0,260
SafLeu 2	48,2	0,407
SafLeu 6	41,7	0,427
SafLeu 31	10,6	< Nachweisgrenze
SafLeu 38	26,5	0,061

Im Anstrombereich (Brunnen Nr. 4824 und SafLeu2) des Testfeldes wurden mit ca. 50 mg L<sup>-1</sup> die höchsten MTBE-Konzentrationen gemessen. Brunnen SafLeu 6 und SafLeu 38, gelegen im weiteren Verlauf der Schadstofffahne, enthielten mit 26 bzw. 41 mg L<sup>-1</sup> MTBE niedrigere Schadstoffkonzentrationen. Nicht mehr im Testfeld aber im Randbereich der Schadstofffahne positioniert, wurde Brunnen SafLeu 31 aufgrund der vergleichsweise niedrigen MTBE-Konzentration (10 mg L<sup>-1</sup>) im Grundwasser ausgewählt.

Das Grundwasser wurde vor Ort in 1 Liter Braunglasflaschen gefüllt und mit Zusatzstoffen zur Stimulierung des mikrobiellen MTBE-Abbaus versetzt. Dazu erfolgte die Zugabe von Phosphat (c = 5 mg L<sup>-1</sup>; in allen Ansätzen) und Nitrat (c = 30 mg L<sup>-1</sup>; Ansätze zur Denitrifikation). Auf eine Zugabe von Sulfat konnte aufgrund der Hintergrundbelastung im Grundwasser verzichtet werden (bis maximal 600 mg L<sup>-1</sup>). Im Vergleich dazu sollte in Proben das vorhandene Potenzial ohne zusätzlichen Nährstoffeintrag erforscht werden. Durch die Zugabe des Reduktionsmittels Natriumdithionit wurden anaerobe Verhältnisse in den Flaschen eingestellt. Alle Versuche wurden jeweils mit aktiven Ansätzen und vergifteten Kontrollen durchgeführt. Um einen Vergleich über die Effektivität des spezifischen mikrobiellen Abbaus von MTBE unter Nutzung verschiedener Elektronenakzeptoren durchführen zu können, erfolgten parallel Untersuchungen unter aeroben Verhältnissen. Dafür wurden ebenfalls Ansätze mit Grundwasser aus jedem Brunnen vorbereitet. In Tabelle 6-6 sind alle Ansätze zusammengefasst. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt werden.

**Tabelle 6-6: Zusammenfassung der Ansätze innerhalb der ersten Versuchsreihe**

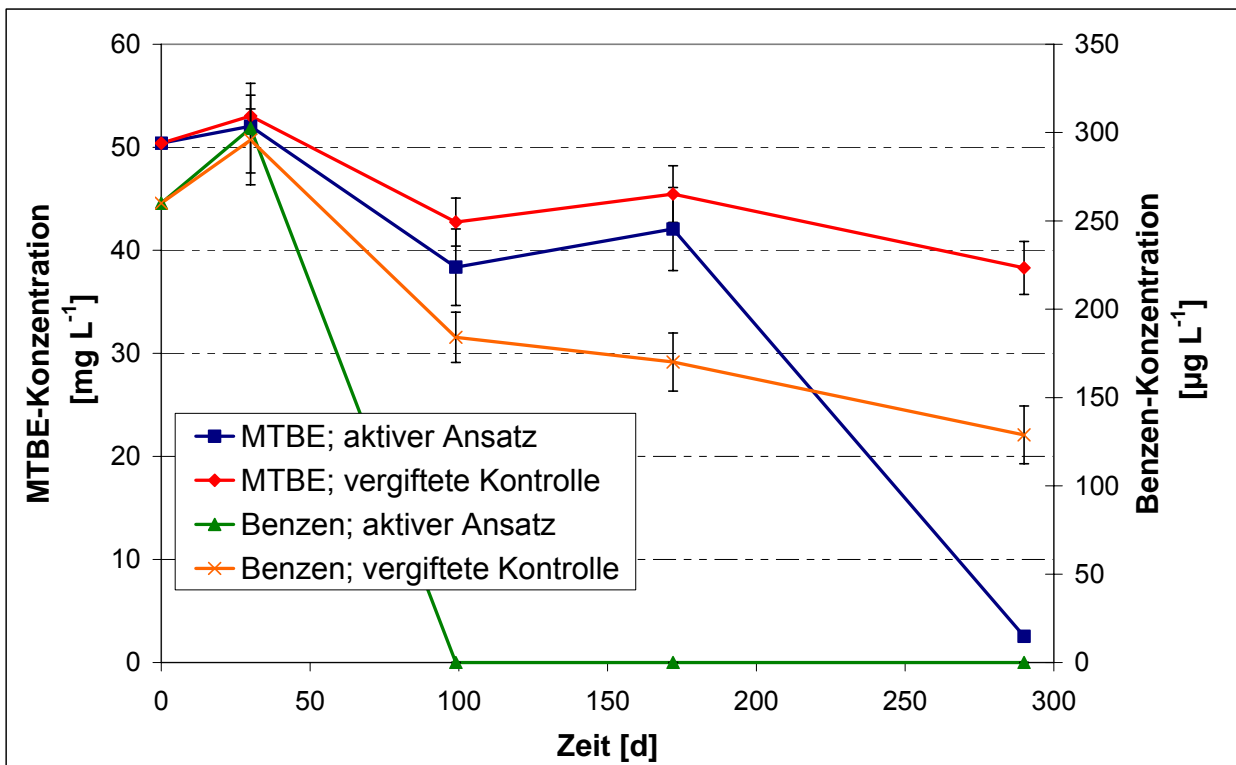
	Anaerobe Verhältnisse			Aerobe Verhältnisse
	Ohne Zusätze	Zugabe von Phosphat	Zugabe von Phosphat und Nitrat	Ohne Zusätze
Ansätze	20	10	10	20



**Abbildung 6-4: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 6 unter anaeroben Verhältnissen; Proben enthielten keine Zusatzstoffe**

In Abbildung 6-4 wird ersichtlich, dass unter den gegebenen Bedingungen während des Versuchszeitraumes kein signifikanter Rückgang der MTBE-Konzentration gemessen werden konnte. Im Gegensatz dazu wurde das enthaltene Benzen nach ca. 100 Tagen vollständig abgebaut. Der abgebildete Konzentrationsverlauf konnte in allen anaeroben Ansätzen, welche keine Zusatzstoffe enthielten, beobachtet werden.

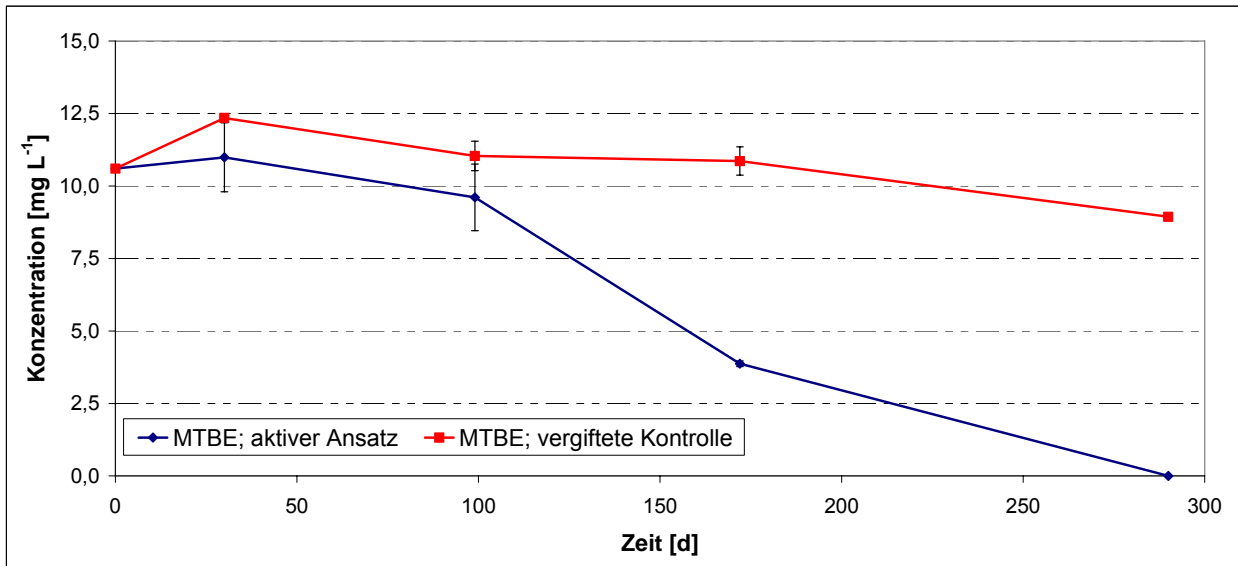
In den Experimenten unter Zugabe von Phosphat konnte ebenfalls ein Abbau von Benzen in allen Proben nachgewiesen werden. Ein signifikanter Abbau von MTBE wurde nur im Ansatz mit Grundwasser aus Brunnen 4824 beobachtet werden (siehe Abbildung 6-5). In allen weiteren Experimenten konnte ein MTBE-Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 6-5: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 4824 unter sulfatreduzierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat**

Unter Zugabe von Nitrat und Phosphat konnte in 3 von 5 Ansätzen ein mikrobieller MTBE-Abbau nachgewiesen werden (Grundwasser aus Brunnen 4824, SafLeu 6 und SafLeu 31). In Abbildung 6-6 sind die Ergebnisse des Ansatzes mit Grundwasser aus Brunnen SafLeu 31 abgebildet.





**Abbildung 6-6:** Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 31 unter sulfatreduzierenden bzw. denitrifizierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat und Nitrat

Nach einer Lag-Phase von ca. 100 Tagen wurde die enthaltene Stoffmenge an MTBE innerhalb von 300 Tagen vollständig mineralisiert. Während des Versuches konnte eine Zunahme der Biomasse, als Hinweis für einen produktiven Umsatz von MTBE, optisch festgestellt werden. MTBE-Abbau konnte in drei Ansätzen mit Grundwasser, welches aus unterschiedlichen Bereichen des Testfeldes stammte, beobachtet werden. Ein Rückgang der MTBE-Konzentration konnte somit auch unter verschiedenen Belastungssituationen nachgewiesen werden (siehe Tabelle 6-7). Neben dem im Grundwasser schon enthaltenen Sulfat, konnte mit der Zugabe von Nitrat als weiterem Elektronenakzeptor ein Abbau von MTBE erzielt werden.

In der nachfolgenden Tabelle 6-7 sind die Ergebnisse der ersten Versuchsansätze unter anaeroben Verhältnissen zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 6-7:** Zusammenfassung der Ergebnisse innerhalb der ersten Versuchsreihe

Ansatz	MTBE-Abbau innerhalb von 290 Tagen	Benzen-Abbau innerhalb von 100 Tagen
Grundwasser ohne Zusätze	0 von 5	in allen Ansätzen
Zugabe von Phosphat	1 von 5	
Zugabe von Nitrat	3 von 5	

Unter aeroben Umweltbedingungen verlief der Abbau von MTBE bzw. Benzen wesentlich effektiver und schneller. In allen Ansätzen konnte die enthaltene Stoffmenge an Benzen innerhalb von maximal 16 und an MTBE in maximal 65 Tagen abgebaut werden.

**Batchversuch 2: Ermittlung des MTBE-Abbaupotenzials unter Verwendung verschiedener Elektronenakzeptoren**

Innerhalb der zweiten Batchversuche wurden Experimente zur Optimierung des MTBE-Abbaus durchgeführt. Nachdem in den vorherigen Versuchen ausschließlich Grundwasser vom

Standort als Medium verwendet wurde, erfolgte in dieser Phase der Einsatz von speziellen Nährmedien, um Best-Case-Bedingungen zu simulieren. Die Zusammensetzung der verschiedenen Nährmedien ist im Punkt 6.2.2 aufgeführt. Um einen Einfluss von Sauerstoff auszuschließen, enthielten die Mineralsalzmedien eine Mischung aus 3 verschiedenen Reduktionsmitteln (Natrium-Thioglycolat; Ascorbinsäure und Natriumdithionit). Gleichzeitig erfolgte die Zugabe des Redoxindikators Resazurin, um eine optische Kontrolle des aktuellen Redox-Milieus zu ermöglichen.

In den Experimenten der ersten Versuchsreihe konnte optisch ein Wachstum der Biomasse festgestellt werden. Die folgenden Untersuchungen des MTBE Abbaus erfolgten nicht mehr getrennt nach den verschiedenen Grundwasserbelastungssituationen, sondern hatten einen möglichst effektiven MTBE-Abbau als Ziel. Deshalb erfolgte die Filterung bzw. Aufkonzentrierung der enthaltenen Biomasse und die Verteilung auf neue Ansätze. In dieser Versuchreihe sollte der Abbau unter Anwesenheit von Nitrat, Sulfat und Eisen (III) als Elektronenakzeptoren untersucht werden. Dies erfolgte sowohl in Einzelansätzen als auch in Kombination von Nitrat, Sulfat und Eisen(III). Nachfolgend werden die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt.

Die Versuche wurden in 1 Liter Braunglasflaschen bei Raumtemperatur durchgeführt. Jeder Ansatz enthielt 800 mL Mineralsalzmedium und 200 mL aufkonzentrierte Biomasse. Es wurden jeweils 2 aktive Ansätze und eine vergiftete Kontrolle hergestellt. Um biologischen Abbau im Kontrollansatz auszuschließen erfolgte die Zugabe von Natriumazid ( $c = 3 \text{ g L}^{-1}$ ). Die Ansätze wurden im Abstand von 4-5 Wochen beprobt. Jeder Datenpunkt repräsentiert eine Dreifachmessung.

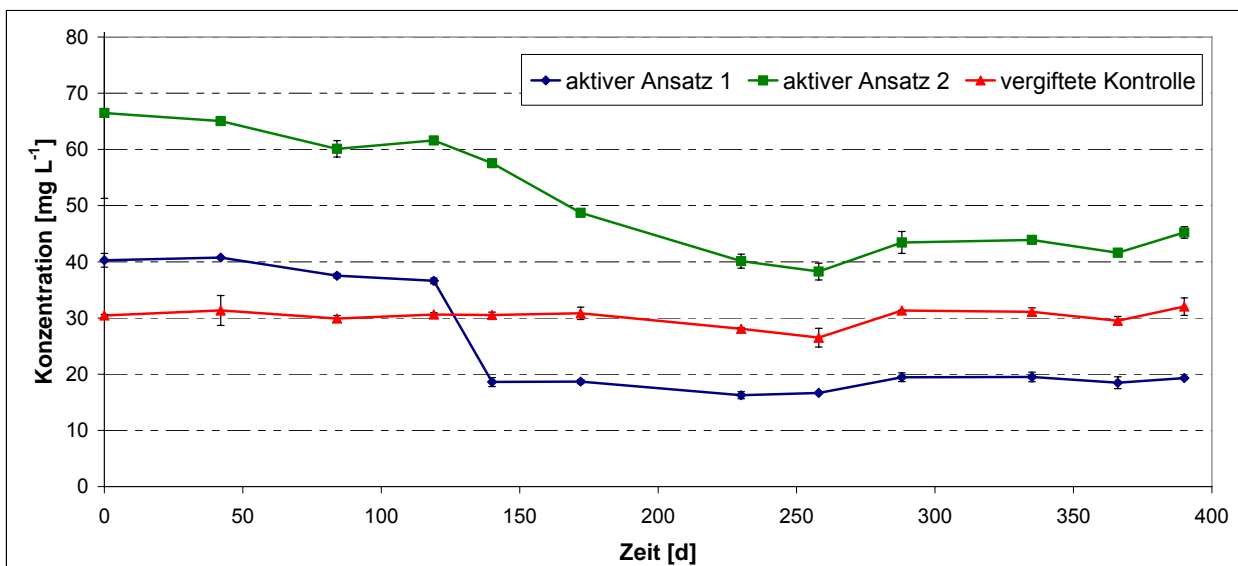
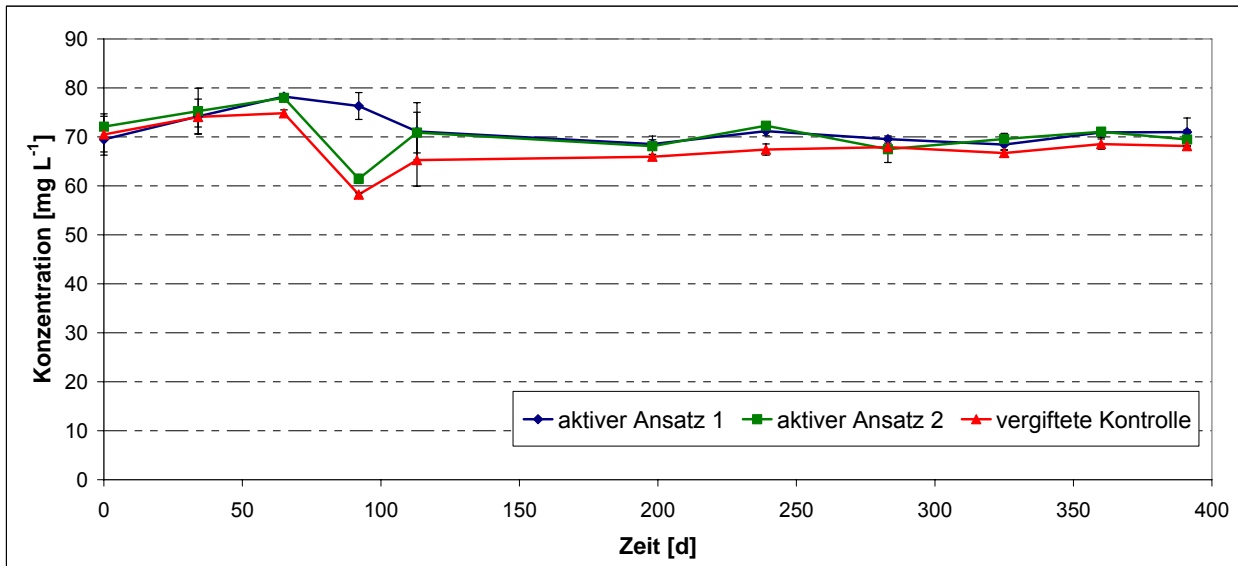


Abbildung 6-7: Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter denitrifizierenden Bedingungen ( $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $V = 1 \text{ L}$ )



**Abbildung 6-8: Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter sulfatreduzierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L)**

Unter denitrifizierenden Bedingungen (siehe Abbildung 6-7) wurde innerhalb der ersten 120 Tage nur eine sehr geringe Konzentrationsabnahme gemessen. Die Abnahme der MTBE-Konzentration betrug in Ansatz 1 und 2 nur jeweils 5 bzw. 6 mg L<sup>-1</sup>. In den nachfolgenden 150 Versuchstagen konnte in beiden aktiven Ansätzen ein signifikanter MTBE-Abbau festgestellt werden. Innerhalb des Ansatzes 1 sank die Konzentration von 36 auf 16 mg L<sup>-1</sup> was einem Rückgang von ca. 55% der enthaltenen Stoffmenge nach 119 Tagen entspricht. Im Ansatz 2 betrug die Abnahme der MTBE-Konzentration ca. 23 mg L<sup>-1</sup>, was einem Abbau von ca. 40 % (berechnet anhand der Konzentration nach 119 Tagen) entspricht. Trotz der unterschiedlichen Startkonzentrationen ergaben sich in beiden Ansätzen vergleichbare Konzentrationsabnahmen. Innerhalb des restlichen Versuchszeitraumes konnte keine weitere Verringerung der MTBE-Konzentrationen festgestellt werden. Eine Ursache für diese Entwicklung konnte nicht gefunden werden. In der Literatur ist jedoch beschrieben, dass ein MTBE-Abbau aus ungeklärten Gründen zum Stillstand kommen kann [Daniel, 1995].

In Abbildung 6-8 ist der Verlauf der MTBE-Konzentrationen unter sulfatreduzierenden Bedingungen dargestellt. Innerhalb des gesamten Versuchszeitraumes konnten keine mikrobiellen Abbauprozesse bzw. eine daraus resultierende Abnahme der MTBE-Konzentrationen festgestellt werden.

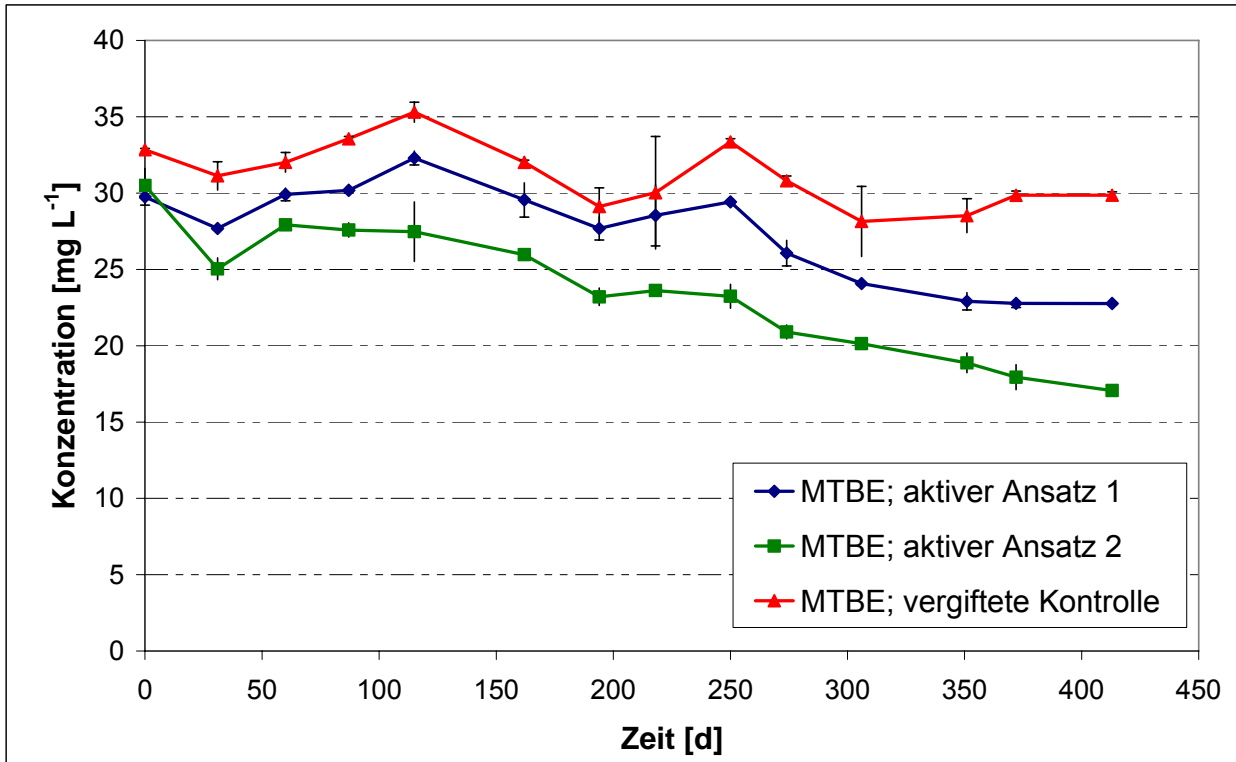


Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf der MTBE-Konzentration unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $V = 1\text{ L}$ )

Neben Sulfat und Nitrat wurde auch Eisen(III) als Elektronenakzeptor getestet. Abbildung 6-9 beinhaltet die Ergebnisse aus diesen Versuchsansätzen. Analog zu dem oben dargestellten Verlauf unter denitrifizierenden Bedingungen (siehe Abbildung 6-7) konnte innerhalb der ersten 115 Tage kein signifikanter Konzentrationsrückgang gemessen werden. Im nachfolgenden Versuchszeitraum wurde ein kontinuierlicher Rückgang der MTBE-Konzentration innerhalb der aktiven Ansätze beobachtet. Insgesamt wurden ca. 30 % (Ansatz 1) bzw. 45 % (Ansatz 2) der enthaltenen MTBE-Stoffmenge mikrobiell abgebaut.

Parallel zu den abgebildeten Versuchen erfolgten identische Experimente unter Anwesenheit von Aktivkohle. Dazu wurde die verwendete granulierten Aktivkohle im Vorfeld mit MTBE beladen. Die Beladung erfolgte in 500 mL Flaschen, welche mit sterilem Reinstwasser, 20 g steriler Aktivkohle und der anhand von Adsorptionsisothermen ermittelten Menge an MTBE gefüllt waren. Die Beladungsansätze wurden drei Tage kontinuierlich geschüttelt. Danach erfolgte die Verteilung der beladenen Aktivkohle in die jeweiligen Ansätze, die außerdem noch mit Mineralsalzmedium und einer Bakterienlösung befüllt wurden. Die Beprobung erfolgte unter Verwendung der im Kapitel 6.2.2 beschriebenen Methoden.

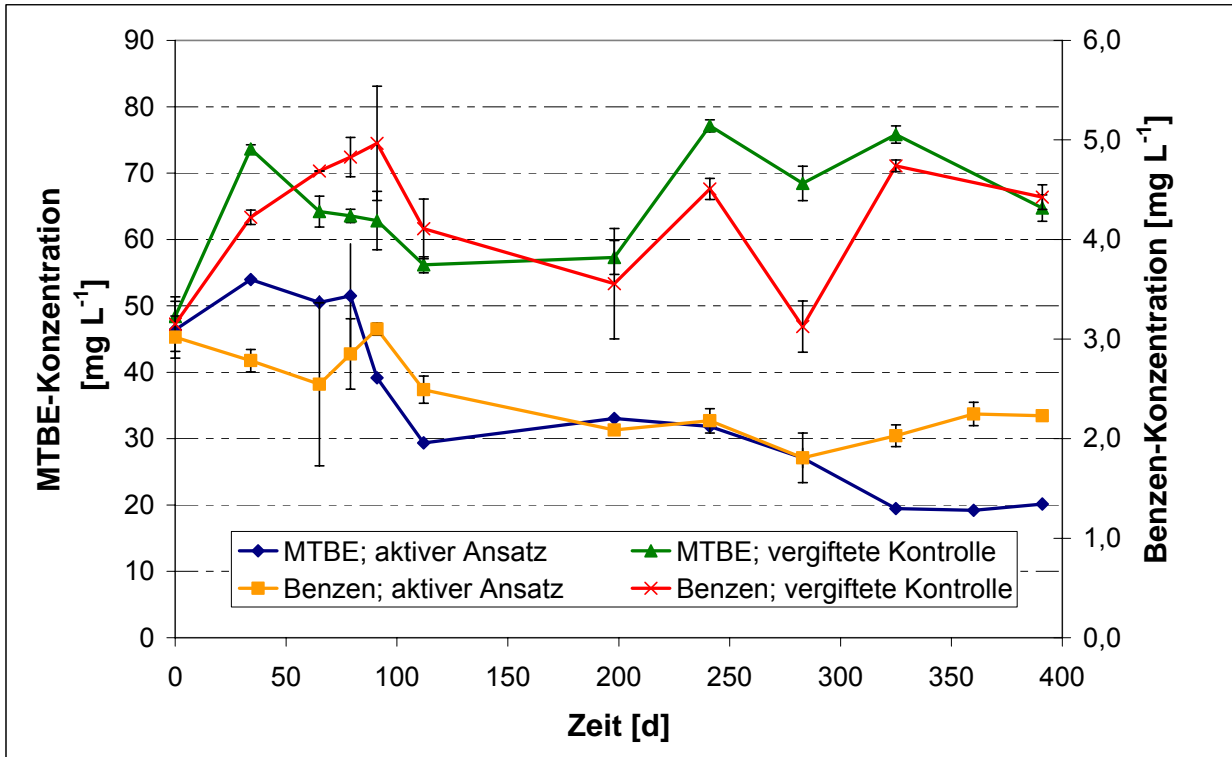


Abbildung 6-10: Zeitlicher Verlauf der MTBE- und Benzen-Konzentration unter Anwesenheit von Aktivkohle und denitrifizierenden Bedingungen ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $V = 1 \text{ L}$ ;  $m \text{ AK} = 20 \text{ g}$ )

Der in Abbildung 6-10 dargestellte Konzentrationsverlauf weist Ähnlichkeiten zu dem Abbaueversuch ohne Anwesenheit von Aktivkohle auf (siehe Abbildung 6-7). Nach einer anfänglichen Lag-Phase von ca. 70 Tagen konnte ein signifikanter MTBE-Abbau festgestellt werden. Nach 112 Tagen wurden ca. 46 % der enthaltenen Stoffmenge mineralisiert. Im weiteren Versuchsverlauf verringerte sich die MTBE-Konzentration bis auf  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , was einem Abbau von 63 % entspricht. Im Gegensatz dazu erfolgte nur ein geringer Abbau von Benzen. Die Konzentration sank von anfänglich  $3 \text{ mg L}^{-1}$  bis auf ca.  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Diese geringen Benzen-Konzentrationen führten in diesem Falle nicht zu einer wesentlichen Inhibierung des MTBE-Abbaus.

Da in einem solchen Ansatz Sorptions- und Abbauprozesse parallel ablaufen, ist eine Abgrenzung der Vorgänge nicht möglich. Die Ursachen für die Stagnation der Abbauprozesse konnten nicht eindeutig ermittelt werden.

### **Batchversuch 3: Ermittlung des MTBE-Abbaupotenzials unter gleichzeitiger Verwendung verschiedener Elektronenakzeptoren**

In Anlehnung an die erste Versuchsreihe wurde auch eine Kombination von Elektronenakzeptoren innerhalb der mikrobiellen Abbaueexperimente untersucht. Dazu wurden verschiedene Nährmedien zu gleichen Teilen in die entsprechenden Ansätze gegeben. Neben der Kombination von Nitrat und Sulfat erfolgten auch Experimente mit allen drei untersuchten Elektronenakzeptoren.

Die Versuche wurden in 500 bzw. 1000 mL Flaschen durchgeführt, die mit 250 bzw. 600 mL Medium und 50 bzw. 200 mL Bakterienlösung befüllt und mit einer Lochkappe und einem Septum verschlossen waren. Die Beprobung und Lagerung der Ansätze erfolgte innerhalb der

Anaerobbox, so dass der Kontakt mit Sauerstoff über den gesamten Versuchszeitraum ausgeschlossen war.

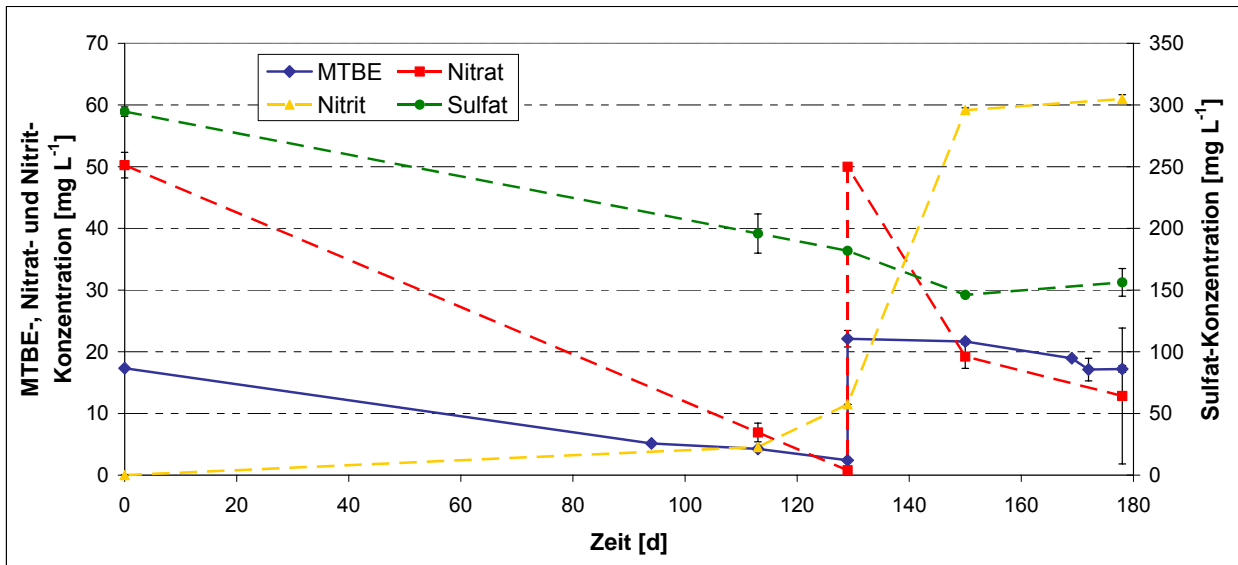


Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf der MTBE-, Nitrat-, Nitrit- und Sulfat-Konzentrationen unter Verwendung von Nitrat und Sulfat als Elektronenakzeptoren (T = 20°C; V = 1 L)

In dem in Abbildung 6-11 dargestellten Versuchsverlauf konnte ein mikrobieller MTBE-Abbau nachgewiesen werden. Die Startkonzentrationen betragen für MTBE 17 mg L<sup>-1</sup>, für Nitrat 50 mg L<sup>-1</sup> und für Sulfat 295 mg L<sup>-1</sup>. Die vergleichsweise hohe Sulfatkonzentration resultiert aus der Verwendung von Biomasse, die in Grundwasser vom Standort enthalten war. In diesem Grundwasser waren bereits hohe Sulfatkonzentrationen vorhanden, die zu einer Erhöhung der Ausgangskonzentration führten. Innerhalb von 129 Tagen konnte ein Rückgang der MTBE-Konzentration auf 2 mg L<sup>-1</sup> gemessen werden. Dies entspricht einem mikrobiellen Abbau von ca. 90 % der enthaltenen Stoffmenge. Gleichzeitig konnte ein Verbrauch von Nitrat und Sulfat festgestellt werden. Während Nitrat zu 99 % verbraucht wurde, sank die Konzentration von Sulfat auf ca. 180 mg L<sup>-1</sup>, was einem Rückgang von ca. 40 % entspricht. Während des Abbauprozesses kam es zur Bildung von Nitrit und Sulfid. Die Nitritkonzentration nach 129 Tagen betrug 12 mg L<sup>-1</sup>. Nach 129 Tagen wurde sowohl MTBE als auch Nitrat in Höhe der Startkonzentration nachdotiert. Innerhalb der nachfolgenden 50 Tage konnte MTBE weiter mikrobiell verwertet werden. Im weiteren Versuchsverlauf wurden 22 % der enthaltenen MTBE-Stoffmenge abgebaut. Nitrat und Sulfat wurden simultan verwertet. Parallel dazu kam es zu einem starken Anstieg der Nitritkonzentration (61 mg L<sup>-1</sup>), was auf eine unvollständige Denitrifikation hindeutet. Im Laufe des Versuches kam es zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, was auf eine starke Sulfidbildung schließen lässt.

Während des gesamten Versuches wurden sowohl Nitrat als auch Sulfat simultan als Elektronenakzeptor verbraucht. MTBE konnte dementsprechend sowohl unter denitrifizierenden als auch unter sulfatreduzierenden Bedingungen mikrobiell abgebaut werden. Im ersten Zeitabschnitt erfolgte der Umsatz von MTBE zu gleichen Teilen über Sulfat und Nitrat. Innerhalb des zweiten Zeitabschnittes veränderte sich die Verwertung von Nitrat deutlich. Es erfolgte die Akkumulation von Nitrit, was als Hinweis für eine unvollständige Denitrifizierung zu bewerten ist. Während des gesamten Versuches konnte TBA als mögliches Hauptabbauprodukt zu keinem Zeitpunkt detektiert werden. Im Anschluss an dieses Experiment erfolgten Untersuchungen der Bakterienkolonien und die Überführung der Biomasse in weitere Ansätze. Die Isolierung von einzelnen Bakterienstämmen und die KBE-Bestimmung (Koloniebildende Einheiten) blieben erfolglos.

Weitere MTBE-Abbauversuche mit der Kombination von Nitrat und Sulfat bzw. Nitrat, Sulfat und Eisen(III) zeigten keinen MTBE-Rückgang.

#### Batchversuch 4: Quantifizierung des Einflusses der Monoaromaten auf die MTBE-Abbauleistungen unter Laborbedingungen

Am Feldstandort in Leuna konnten neben MTBE als Hauptschadstoff, BTEX-Aromaten als Co-Kontaminaten ermittelt werden. Gleichzeitig konnten auch erhebliche Konzentrationen des Hauptabbauproduktes TBA messtechnisch erfasst werden. Aufgrund der vorhandenen Mischkontamination sollte der Einfluss von TBA bzw. von BTEX-Aromaten auf den mikrobiellen MTBE-Abbau erforscht werden. Innerhalb des Testfeldes konnten BTEX-Konzentrationen von bis zu  $1 \text{ mg L}^{-1}$  nachgewiesen werden. Im Vergleich der einzelnen Aromaten treten sowohl Benzen als auch Toluol in relevanten Konzentrationen auf. Deshalb erfolgten Experimente zum MTBE-Abbau unter Anwesenheit aller bzw. einzelner BTEX-Aromaten. Zusätzlich erfolgten Untersuchungen unter aeroben Bedingungen. Dies ermöglichte einen Vergleich des mikrobiellen MTBE-Abbaus sowie des Einflusses von BTEX-Aromaten unter verschiedenen Redoxbedingungen.

Erste Anhaltspunkte wurden innerhalb der ersten Versuche mit Standortwasser sichtbar. In 4 von 5 beprobten Brunnen war Benzen in messbaren Konzentrationen enthalten und wurde in allen Ansätzen mikrobiell verwertet. In Abbildung 6-12 ist der Abbau von MTBE und Benzen exemplarisch an einem Versuch dargestellt.

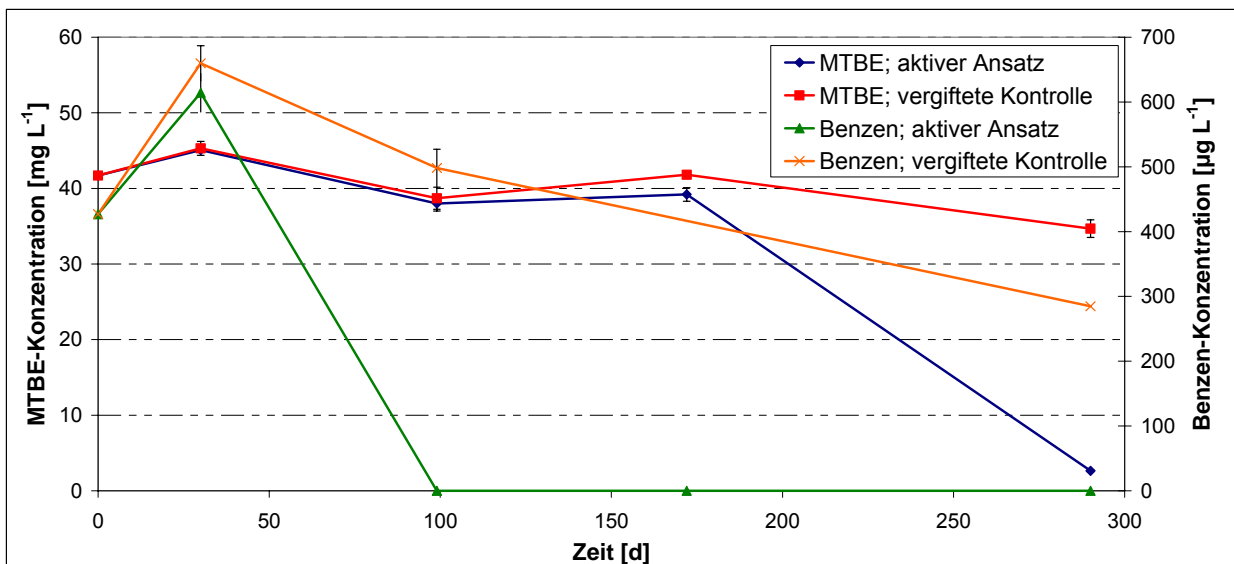


Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen, gemessen in den Grundwasserproben aus Brunnen SafLeu 6 unter sulfatreduzierenden bzw. denitrifizierenden Verhältnissen; Zugabe von Phosphat und Nitrat

Nach einer kurzen Adaptionsphase, wurde das enthaltene Benzen innerhalb von 100 Tagen abgebaut. Die mikrobielle Verwertung von MTBE beginnt deutlich verzögert, nachdem Benzen nicht mehr als Co-Kontamination im Grundwasser messbar war. Erst nach 290 Tagen waren 94% der MTBE-Stoffmenge abgebaut.

Unter Verwendung von Grundwasser können natürlich auch andere Faktoren (pH, Salzgehalt, Nährstoffsituation usw.) zu einer Verzögerung des biologischen Abbaus führen. Deshalb erfolgte im Anschluss an diese Experimente, analog zu den unter Batchversuch 2 beschriebenen Versuchen, die Ermittlung des Einflusses unter Best-Case-Konditionen. Mit der Verwendung von Mineralsalzmedien wurden neue Versuche mit verschiedenen Elektronenakzeptoren durchgeführt.



In Abbildung 6-13 sind die Ergebnisse eines Versuches unter denitrifizierenden Bedingungen dargestellt. Die Startkonzentration von Benzen wurde mit ca. 8 mg L<sup>-1</sup> deutlich geringer als für MTBE (55 mg L<sup>-1</sup>) eingestellt, um annähernd natürliche Verhältnisse nachzubilden. Nach einer Adaptionszeit von ca. 30 Tagen, wurde Benzen innerhalb von 86 Tagen bis auf 3 mg L<sup>-1</sup> abgebaut. Der Abbau von MTBE startete erst nachdem Benzen fast komplett mineralisiert war. Insgesamt wurde 50% der enthaltenen MTBE-Stoffmenge abgebaut. Während der Versuche konnte TBA als Hauptabbauprodukt von MTBE niemals nachgewiesen werden, was auf einen vollständigen Abbau hinweist. Die Ursachen, wieso MTBE innerhalb des Versuchszeitraumes nur teilweise abgebaut wurde, konnte nicht geklärt werden.

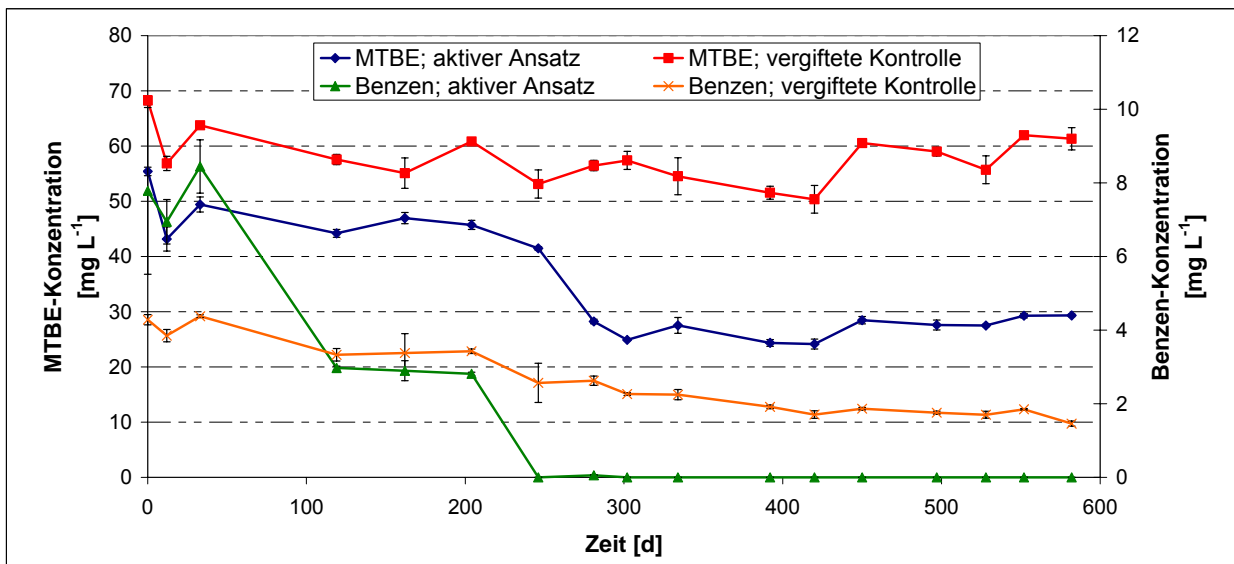


Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE und Benzen unter denitrifizierenden Bedingungen (T = 20°C; V = 1 L)

Die beschriebenen Versuche erfolgten mit Nitrat, Sulfat und Eisen(III). Unter sulfatreduzierenden Verhältnissen bzw. bei der Verwendung von Eisen(III) als Elektronenakzeptor konnte kein signifikanter Abbau von MTBE festgestellt werden.

Zusätzlich zu den Versuchen mit MTBE erfolgten Experimente zur Ermittlung des Abbaupotenziales der Standortmikroorganismen für BTEX-Aromaten unter denitrifizierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen. Die Abbaubarkeit wurde sowohl für alle Einzelsubstanzen als auch für die gesamte Schadstoffgruppe getestet. Die Experimente erfolgten in 250 mL Vierkantflaschen, die randvoll befüllt wurden, um eine Verflüchtigung der Substanzen zu minimieren. Das Gesamtvolumen belief sich deshalb auf 317 mL, was sich auf 217 mL Mineralsalzmedium und 100 mL Bakterienlösung aufteilte. Die Startkonzentration jedes BTEX-Aromaten betrug 20 mg L<sup>-1</sup>. Aufgrund identischer Retentionszeiten von m- und p-Xylen konnten diese innerhalb des Gemisches nur als Summenparameter gemessen werden. In Abbildung 6-14 und 6-15 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Nach vollständiger Mineralisierung innerhalb der Einzelansätze erfolgte jeweils eine Nachdotierung des jeweiligen Aromaten. Die Versuche wurden mit jeweils mit einem aktiven und einem vergifteten Ansatz durchgeführt. Der Verlauf des mikrobiellen Abbaus innerhalb eines Gemisches oder als Einzelsubstanz unterscheidet sich teilweise deutlich. Benzen wurde als Einzelsubstanz in 160 Tagen vollständig mineralisiert, im Gemisch konnte über den gesamten Versuchsverlauf nur 45 % der enthaltenen Stoffmenge abgebaut werden. Toluol und Ethylbenzen konnten in beiden Experimenten am effektivsten verwertet werden. Während Toluol als Einzelsubstanz wesentlich schneller mineralisiert wurde, konnte Ethylbenzen im Gemisch besser abgebaut werden. Ein Fehler bei der Nachdotierung von Ethylbenzen verursachte die deutlich erhöhte Konzentration im Einzelansatz nach 68 Tagen. Weitestgehend persistent erwies sich die



Gruppe der Xylene in den Einzelansätzen. In Kombination aller BTEX-Aromaten konnte ein signifikanter Abbau nachgewiesen werden.

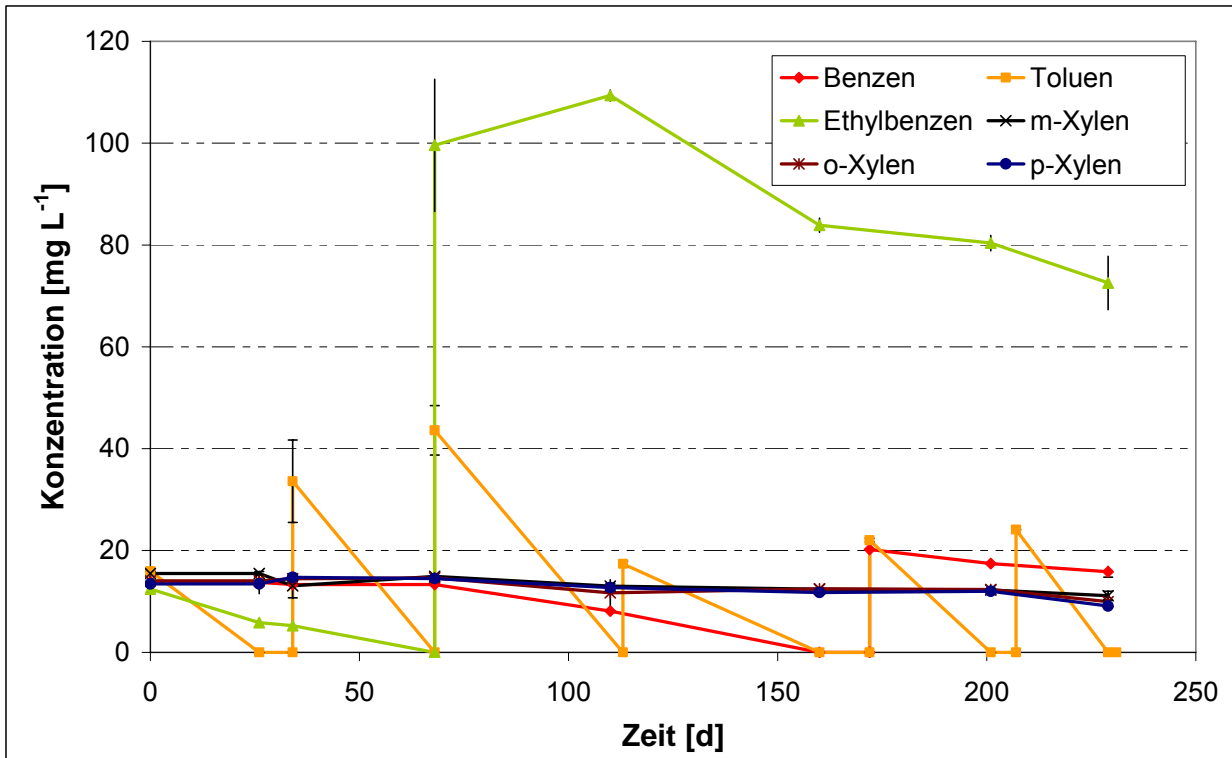


Abbildung 6-14: Mikrobieller Abbau der einzelnen BTEX-Aromaten unter denitrifizierenden Bedingungen (6 Ansätze; T = 20°C; V = 250 mL)

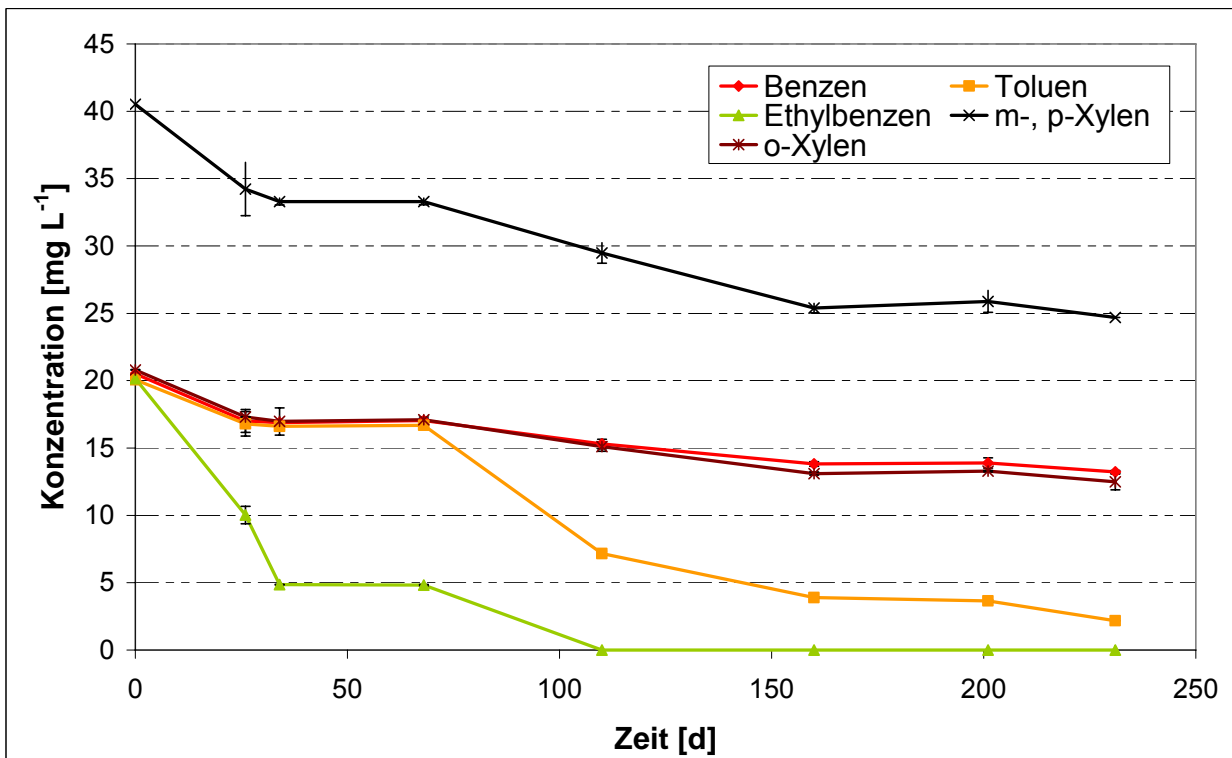
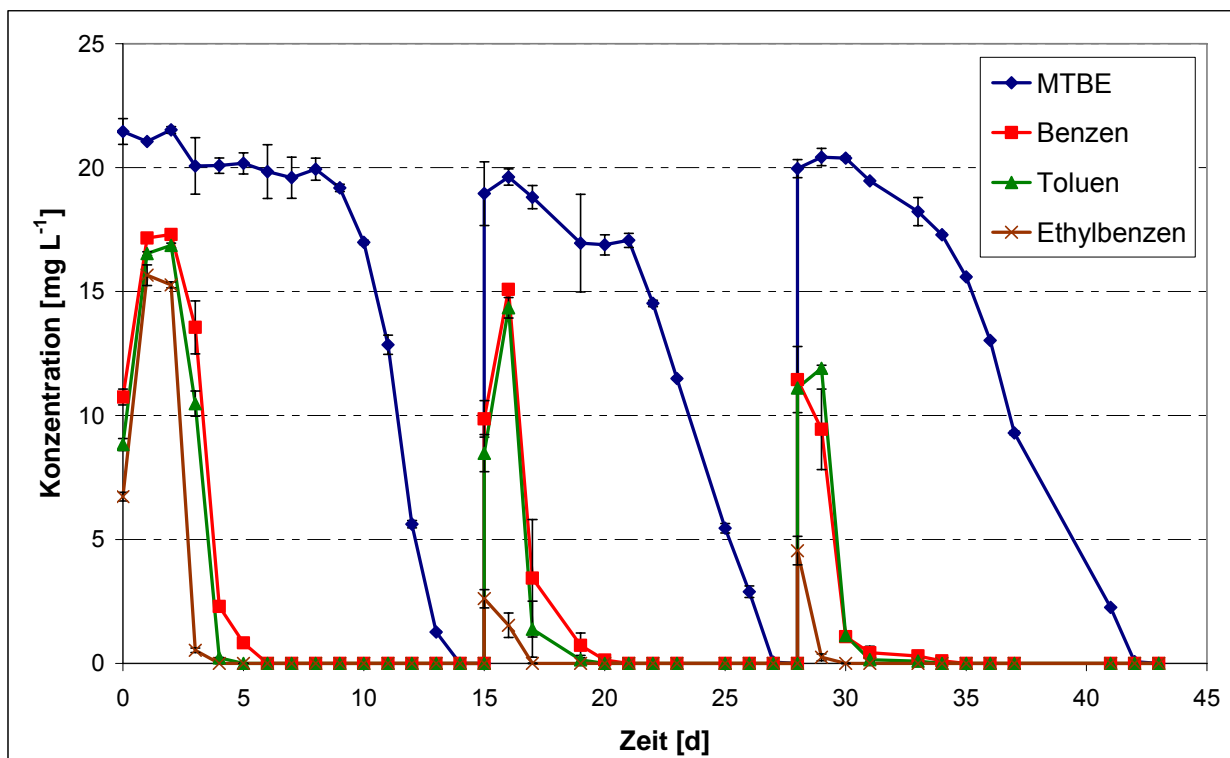


Abbildung 6-15: Mikrobieller Abbau von BTEX-Aromaten unter denitrifizierenden Bedingungen (1 Ansatz; T = 20°C; V = 250 mL)

Vergleichend wurden im aeroben Milieu Untersuchungen bezüglich des Einflusses von BTEX-Aromaten auf den MTBE- und TBA-Abbau durchgeführt. Ähnlich wie unter anaeroben Verhältnissen erwiesen sich die Xylene als schwer abbaubar. Deshalb wurde in den folgenden Ansätzen auf eine Zudosierung von Xylenen verzichtet.

Die Experimente erfolgten in 500 mL Flaschen, die mit 200 mL Mineralsalzmedium und 100 mL Bakterienlösung befüllt wurden. Das restliche Flaschenvolumen war mit steriler Luft gefüllt, um eine Sauerstofflimitation auszuschließen. Die Anfangskonzentration betrug für alle Schadstoffe  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Nach 15 und 28 Tagen erfolgten jeweils Nachdotierungen aller Substanzen in Höhe der Ausgangskonzentration. Die erniedrigten Konzentrationen der BTE-Aromaten sind die Folge des Lösungsverhaltens dieser Stoffe in Wasser und dem sofort einsetzenden biologischen Abbau.



**Abbildung 6-16: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von MTBE, Benzen, Toluene und Ethylbenzen unter aeroben Bedingungen ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$ )**

In diesem Versuch (siehe Abbildung 6-16) wird die inhibierende Wirkung von BTE-Aromaten auf den mikrobiellen MTBE-Abbau deutlich. Im Gegensatz zum sofortigen Abbau der leichter verwertbaren Aromaten, erfolgt die Mineralisierung von MTBE erst, nachdem die anderen Schadstoffe fast vollständig abgebaut wurden. Während die BTE-Aromaten schon nach 5 – 6 Tagen nicht mehr nachgewiesen werden konnten, erfolgte der Abbau von MTBE innerhalb von 12 – 14 Tagen.

Analog zu MTBE erfolgten auch Experimente zum Einfluss von BTE-Aromaten auf den Bioabbau von TBA, welches als Hauptabbauprodukt von MTBE am Feldstandort im Grundwasser nachgewiesen werden konnte. Dieser Versuch erfolgte unter identischen Bedingungen. Die Resultate sind in Abbildung 6-17 dargestellt.

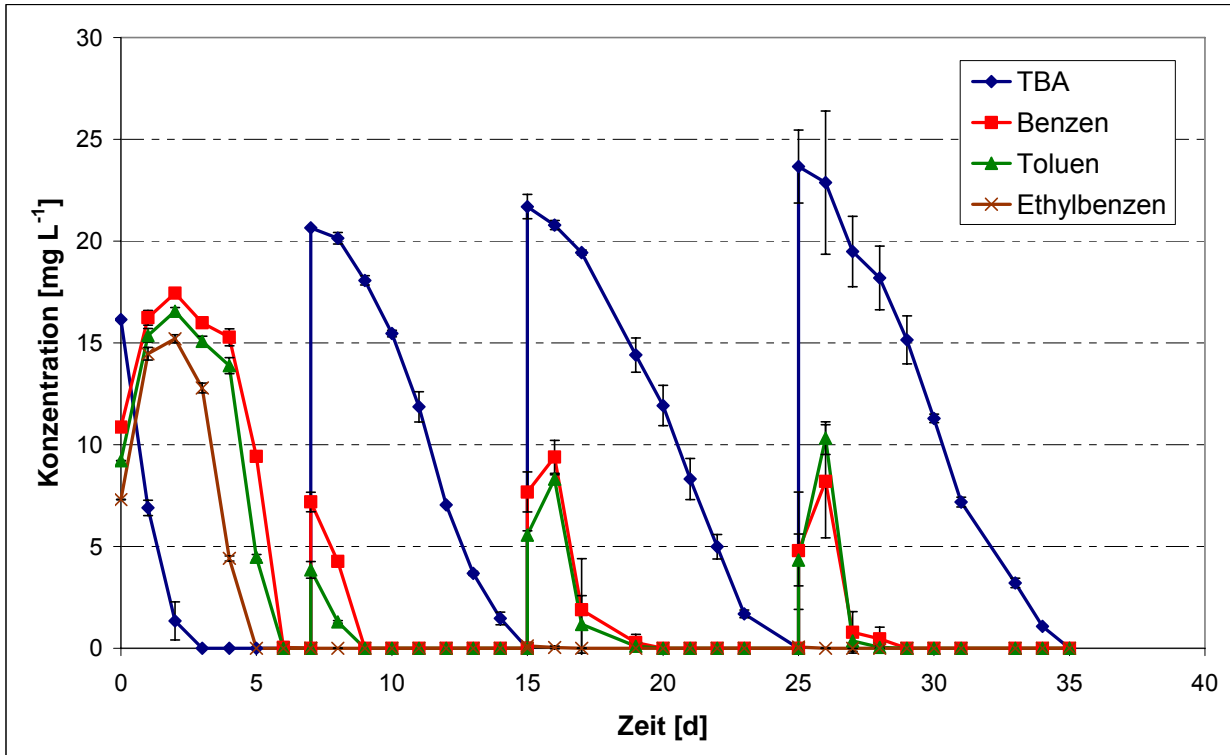


Abbildung 6-17: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffkonzentrationen von TBA, Benzen, Toluene und Ethylbenzen unter aeroben Bedingungen ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$ )

In diesem Versuch erfolgte der Einsatz einer Mischkultur, die über 12 Monate an TBA adaptiert wurde. Deshalb konnte keine Adaptionsphase für TBA festgestellt werden. Innerhalb von drei Tagen wurde TBA vollständig mineralisiert. Nach einer Verzögerung von zwei Tagen konnten auch die enthaltenen Aromaten innerhalb von sechs Tagen vollständig verwertet werden. Infolge der ersten Nachdotierung nach sieben Tagen erfolgte die Mineralisierung der enthaltenen Aromaten deutlich schneller als der Abbau von TBA. Während Benzen, Toluene und Ethylbenzen schon nach vier Tagen abgebaut wurden, erfolgte der mikrobielle Abbau von TBA innerhalb von acht Tagen. Die jeweiligen Abbaugeschwindigkeiten blieben auch nach mehrmaligem Nachdotieren konstant, so dass der Versuch nach insgesamt 35 Tagen beendet wurde.

#### **Batchversuch 5: ETBE-Abbaupotential und Beeinflussung durch BTEX-Aromaten unter Laborbedingungen**

Während am Feldstandort Natural Attenuation Prozesse in Verbindung mit MTBE im Vordergrund stehen, sollte innerhalb dieses Teilprojektes auch die Frage der biologischen Abbaubarkeit von ETBE betrachtet werden. Aufgrund ähnlicher Stoffeigenschaften und steuerlicher Vergünstigungen bei der Herstellung wird ETBE in einigen europäischen Ländern als Alternative zu MTBE verwendet. Die Eignung von NA-Maßnahmen im Falle einer Grundwasserkontamination mit ETBE ist bisher noch nicht ausreichend erforscht. Deshalb sollte vergleichend zu MTBE der biologische Abbau von ETBE unter anaeroben und aeroben Bedingungen untersucht werden.

Analog zu MTBE wurde unter anaeroben Bedingungen der Abbau unter Einsatz von Nitrat, Sulfat und Eisen(III) als Elektronenakzeptor getestet. Als Biomasse erfolgte sowohl der Einsatz einer vom Feldstandort Leuna gewonnenen Mischkultur, die unter aeroben Bedingungen ETBE sehr effizient abbauen konnte, sowie einer anaeroben Mischkultur aus den MTBE-Versuchen. Die Prozessparameter waren identisch zu den Versuchen zum MTBE-Abbau. Innerhalb von 8 Monaten konnte kein signifikanter ETBE-Abbau unter anaeroben Bedingungen festgestellt

werden. Offensichtlich sind die Mikroorganismen vom Feldstandort nicht in der Lage, innerhalb dieses Zeitraumes und unter den beschriebenen Bedingungen, ETBE zu verwerten.

Unter aeroben Bedingungen wurde einer Mischkultur, die über mehrere Jahre nur MTBE als Substrat verwertet hat, ETBE zudosiert. Nach einer Adaptionszeit von ca. 4 Monaten konnte ein signifikanter ETBE-Abbau nachgewiesen werden. Nach mehrmaligem Nachdotieren konnte eine vergleichbare Abbaugeschwindigkeit wie für MTBE erzielt werden ( $20 \text{ mg L}^{-1}$  innerhalb von 5 Tagen). Eine Isolierung und Bestimmung einzelner Bakterien wurde nicht durchgeführt.

Der Einfluss von BTEX-Aromaten auf den mikrobiellen ETBE-Abbau wurde unter aeroben Versuchsbedingungen analog zu den Experimenten zum MTBE-Abbau erforscht. Ein Ergebnis dieser Versuche ist in Abbildung 6-18 dargestellt.

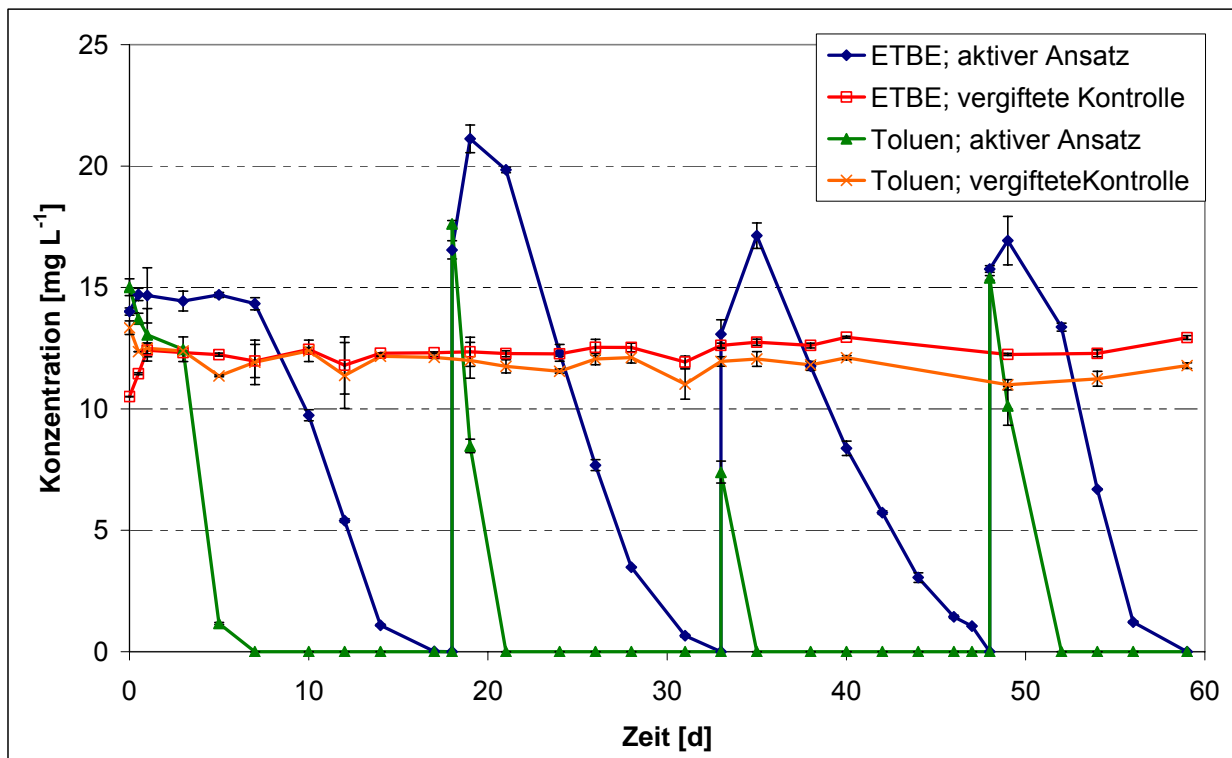


Abbildung 6-18: Aerober, mikrobieller ETBE-Abbau unter Anwesenheit von Toluene als Co-Kontamination ( $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $V = 500 \text{ mL}$ )

In mehreren Einzelexperimenten wurde der Einfluss von Benzen bzw. Toluene, als Vertreter der BTEX-Aromaten, auf den ETBE-Abbau untersucht. Ohne erkennbare Adaptionszeit wurde Toluene innerhalb von 7 Tagen vollständig mineralisiert. Die ETBE-Konzentration blieb während dieser Zeit konstant. Erst nach 7 Tagen startete der mikrobielle Umsatz von ETBE, welches nach 17 Tagen ebenfalls abgebaut wurde. Innerhalb des weiteren Versuches erfolgten nach 18, 33 und 48 Tagen Nachdotierungen in Höhe der Startkonzentration. Im Anschluss an alle Nachdotierungen erfolgte eine sehr schnelle Verwertung von Toluene. Der ETBE-Abbau erfolgte immer erst nachdem Toluene fast vollständig mineralisiert war. Durch die produktive Verwertung der Schadstoffe konnte ein deutliches Biomassewachstum beobachtet werden.

#### 6.2.4 Säulenversuche

Innerhalb des Projektzeitraumes sollten parallel zu den Batchexperimenten auch Säulenversuche durchgeführt werden. Aus den in den Batch-Versuchen verwendeten Mischkulturen wurde mehrfach die Isolierung von einzelnen Stämmen versucht. Dies erfolgte sowohl unter Verwendung von verschiedenen Mineral-Agar-Typen als auch mit

Flüssigansätzen. Innerhalb des Berichtszeitraumes konnte aber weder ein Einzelstamm isoliert noch eine Mischkultur kultiviert werden, die MTBE kontinuierlich unter anaeroben Bedingungen mineralisiert. Da dies aber die Grundlage für einen Säulenversuch darstellt, konnte dieser Punkt nicht bearbeitet werden. Die für die geplante Säulenversuchsanlage erworbenen Pumpen wurden daher für die gasdichte Durchströmungsapparatur verwendet.

Die Ergebnisse aus den Feld- bzw. Batchversuchen erlauben nur Aussagen über den bevorzugt verwendeten Elektronenakzeptor und die prinzipielle Abbaubarkeit von MTBE, aber die detaillierte Charakterisierung der anaeroben Abbauprozesse sowie eine Isolierung von einzelnen Bakterienstämmen blieb ohne Erfolg.

### 6.2.5 Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

Innerhalb des vorgestellten Projektes erfolgten Untersuchungen hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit von MTBE unter anaeroben Bedingungen. Dazu wurde die Verwertbarkeit von Nitrat, Sulfat und Eisen(III) als alternative Elektronenakzeptoren getestet. Einen weiteren Schwerpunkt stellten Experimente zum Einfluss von Co-Kontaminationen wie z. B. BTEX-Aromaten auf den Bioabbau von MTBE und TBA dar. In der Feldversuchsanlage in Leuna konnten mit Hilfe von 5 Konditionierungsrinnen verschiedene ENA-Szenarien untersucht werden. Die Versuche zum anaeroben MTBE-Abbau erfolgten unter Verwendung eines Aktivkohle-Kiesgemisches als Füllmaterial. Deshalb wurden ebenfalls Experimente zur Bestimmung von Sorptionsparametern für relevante Verbindungen an Aktivkohle durchgeführt.

Aufgrund umweltrechtlicher Bedenken und steuerlichen Vergünstigungen innerhalb der letzten Jahre erfolgte in vielen Ländern Europas die Umstellung von MTBE zu ETBE als Oxygenat in Kraftstoffen. Um das potenzielle Gefährdungspotential besser abschätzen zu können, erfolgten Experimente zum aeroben und anaeroben Abbau von ETBE und zum Einfluss von BTEX-Aromaten auf die mikrobielle Verwertung.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass ein anaerober Abbau von MTBE prinzipiell möglich ist. Ein signifikanter Abbau von MTBE konnte hauptsächlich unter denitrifizierenden Bedingungen nachgewiesen werden. Die Verwendung von Sulfat sowie Eisen(III) als alleiniger Elektronenakzeptor blieb weitestgehend erfolglos. Die Versuche unter gleichzeitig denitrifizierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen waren erfolgreich. Innerhalb der durchgeführten Laborexperimente konnten organische Säuren und Aldehyde als potentielle Abbauprodukte nicht nachgewiesen werden. Bezüglich der detaillierten Aufklärung der Abbaupfade (insbesondere die Bestimmung von Abbauprodukten) besteht weiterhin Forschungsbedarf. Zwar ist inzwischen die Möglichkeit eines anaeroben Abbaus von MTBE allgemein anerkannt (z. B. Somsamak et al., 2005), es bestehen jedoch noch Unklarheiten, warum der Abbau nicht immer erfolgreich ist. Der festgestellte Abbau von MTBE unter denitrifizierenden Bedingungen ist in der Literatur bisher nur von Bradley et al. (2001) beschrieben worden. Ein Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen wurde zwar auch von Somsamak et al. (2001) festgestellt, jedoch nach einer ungewöhnlich langen Lag-Phase von mehreren Jahren. Der Versuch innerhalb dieses Projektes einzelne Bakterienstämme aus der verwendeten Mischkultur zu isolieren blieb erfolglos.

In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass ein Abbau von MTBE als Einzelschadstoff unter unterschiedlichen Bedingungen stattfinden kann. BTEX-Aromaten, als weitere Benzininhaltsstoffe, treten häufig als Co-Kontaminationen von MTBE-Schadensfällen auf. Unter anaeroben und aeroben Bedingungen konnte ein signifikanter Einfluss dieser Verbindungen auf den mikrobiellen MTBE-Abbau nachgewiesen werden. Aufgrund der Anwesenheit dieser leichter verwertbaren Kohlenstoffquellen erfolgt eine Inhibierung des MTBE-Abbaus. Erst nach nahezu vollständiger Mineralisierung der BTEX-Aromaten, startete der biologische Abbau von MTBE. Identische Ergebnisse konnten auch bei Experimenten mit TBA erzielt werden. Aufgrund dieser Resultate ist davon auszugehen, dass es bei Benzin-Schadensfällen, infolge der

Anwesenheit leichter verwertbarer Kohlenstoffquellen, zu einer erheblichen Verzögerung des mikrobiellen MTBE-Abbaus kommen kann.

Für die Experimente zum Abbau von ETBE erfolgte der Einsatz einer MTBE-verwertenden Mischkultur. Als Resultat dieser Versuche konnten unter aeroben Bedingungen vergleichbare Abbauleistungen für MTBE und ETBE erzielt werden. Unter Anwesenheit von BTEX-Aromaten wurde ebenfalls eine inhibierende Wirkung dieser leichter verwertbaren Kohlenstoffquellen auf den ETBE-Abbau nachgewiesen. Aus der verwendeten Mischkultur konnten einzelne Bakterienstämme isoliert werden. Weitergehende Untersuchungen dieser Kulturen wurden innerhalb dieses Projektes nicht durchgeführt. Unter anaeroben Bedingungen konnte kein signifikanter Abbau von ETBE festgestellt werden.

## 6.3 Laborversuche zum chemisch induzierten MTBE-Abbau

### 6.3.1 Einleitung

Alternativ zu untersuchten biologischen Abbauprozessen wurde der chemisch induzierte MTBE-Abbau im Hinblick auf seine Anwendbarkeit in der Sanierung MTBE-kontaminierter Wässer grundlegend in Laborversuchen überprüft.

In der Literatur sind in großem Umfang abiotische Verfahren sowie deren Eignung bezüglich des Abbaus von MTBE beschrieben. Tabelle 6-8 fasst wesentliche Verfahren zusammen und charakterisiert diese Anwendungen.

**Tabelle 6-8: Übersicht abiotischer Verfahren zur Entfernung von MTBE aus kontaminiertem Wasser (Oehm et al., 2007)**

Technologie/Methode	Charakterisierung
Fenton's Reagenz	<ul style="list-style-type: none"> <li>- empfindlich gegenüber pH-Wert-Änderungen [Moyer and Kostecki, 2003]</li> <li>- signifikante Verbesserung des MTBE-Abbaus in Kombination mit Ultraschall [Neppolian et al., 2002]</li> <li>- zyklische Regeneration von <math>Fe^{2+}</math> aus <math>Fe^{3+}</math> und <math>H_2O_2</math> [Moyer und Kostecki, 2003]</li> </ul>
$O_3/H_2O_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- unbedeutender Abbau durch alleinigen Einsatz von <math>O_3</math>, vielversprechende Ergebnisse durch die Kombination von <math>O_3/H_2O_2</math> [Acero et al., 2001, Baus et al., 2005]</li> </ul>
UV/ $H_2O_2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>- geringer Abbau durch UV-Bestrahlung (ohne <math>H_2O_2</math>), Bildung von gefährlichen Abbauprodukten (z. B. Formaldehyd) [Miyake und Shibamoto, 1999, Chang und Young, 1998]</li> <li>- Abbau stark durch <math>H_2O_2</math>- und MTBE-Anfangskonzentrationen beeinflusst [Cater et al., 2000, Sutherland et al., 2004]</li> </ul>
Permanganat	<ul style="list-style-type: none"> <li>- langsamere Oxidation im Vergleich zu Ozon oder <math>H_2O_2</math>, weist aber in der Umwelt eine längere Halbwertszeit auf [US EPA, 2004]</li> <li>- Bildung eines Niederschlages von Mangandioxid möglich [US EPA, 2004]</li> </ul>
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vernachlässigbar an Bodenpartikeln</li> <li>- Konkurrenz mit anderen Schadstoffen beeinflusst die Adsorption</li> <li>- bevorzugte Verwendung bestimmter Materialien (Aktivkohle, Zeolith)</li> </ul>
Air Sparging	<ul style="list-style-type: none"> <li>- geringe Effizienz entsprechend der geringen Henry-Konstante, erhöhter Luftstrom notwendig [US EPA, 2004]</li> <li>- Behandlung des Abgases notwendig</li> </ul>
Strippen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- geringe Effizienz entsprechend der geringen Henry-Konstante [Keller et al., 1998]</li> <li>- effektive Entfernung ist nur durch ein hohes Luft/Wasser-Verhältnis erreichbar [Buttillo et al., 1994]</li> <li>- Behandlung des Abgases notwendig</li> </ul>
Saure Hydrolyse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- die Nutzung von sauren Feststoffkatalysatoren wurde im Labormaßstab mit positivem Ergebnis untersucht</li> </ul>
Bodenluftabsaugung	<ul style="list-style-type: none"> <li>- anwendbar für Ether, die im Benzin als Oxygenate genutzt werden</li> <li>- Behandlung des Abgases notwendig</li> </ul>
Membranverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zufriedenstellende Ergebnisse bei 30°C [Kujawski, 2000] und gute Resultate bei 80°C [Vane et al., 2001], aber geringere Entfernung im Vergleich zu BTEX (z. B. Toluol)</li> <li>- Effektivität ist in starkem Maße von der Charakteristik der Membran abhängig, im Gegensatz dazu aber unabhängig von den Parametern der Gasphase [Bierwagen und Keler, 2001]</li> <li>- hohe Effektivität (aber sehr kostenintensiv!) [Keller et al., 1998]</li> </ul>

Die in dieser Arbeit näher betrachtete saure Hydrolyse spielt in mehreren Aspekten im Zusammenhang mit MTBE eine entscheidende Rolle:



- A) Verwendung saurer Katalysatoren bei der Synthese von MTBE
- B) Analytik von MTBE und der Einfluss von Probenkonservierung (niedriger pH-Wert)
- C) Potentielle Nutzung saurer Katalysatoren bei der Sanierung MTBE-kontaminierter Wässer

#### A) Synthese

Die Herstellung von MTBE erfolgt durch die Flüssigphasenreaktion von Isobuten mit Methanol unter Nutzung saurer Katalysatoren. Diese können saure Ionenaustauscher, Heteropoly-säuren, saure sowie chemisch modifizierte Zeolithe sein [Ballon, 1999]. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist auch die Umkehrreaktion von großer Bedeutung (Produktion von hochreinem Isobuten (>99,5%) aus MTBE). Eine Nebenreaktion von Isobuten mit Wasser führt zur Bildung von TBA.

#### B) Analytik (Einfluss der Probenkonservierung)

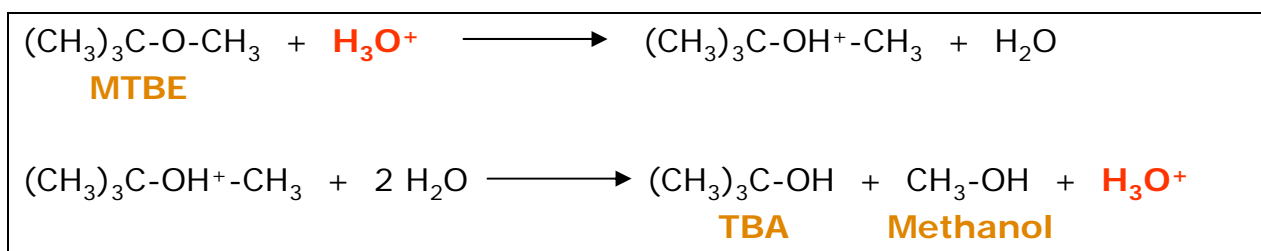
Die Bedeutung des säurekatalysierten MTBE-Abbaus im Zuge der Headspace-Analytik wurde von Lin et al. [2003] untersucht. Mit Säure konservierte Proben mit einem pH-Wert von 2,0 (Einstellung über die Zugabe von HCl) zeigten nach einer Thermostatisierungszeit von 150 Minuten bei 80°C eine deutlich verringerte MTBE-Konzentration. Eine pH-Wert-Anhebung auf 7,0 vor der Analyse ergab keine Veränderung der ursprünglich eingestellten MTBE-Konzentration. Ein Auftreten der Hydrolyse von MTBE bei der Anwendung anderer Analysenmethoden, welche keinen Thermostatisierungsschritt enthalten, wurde nicht festgestellt [Schumacher et al., 2003].

Abschließend ist demnach darauf hinzuweisen, dass die Art der Probenkonservierung sowie die Probenbehandlung insbesondere vor der Analyse mittels Headspace-Technik wesentlichen Einfluss auf die gemessene MTBE-Konzentration haben. Die Nichtbeachtung kann zu einer Minderbestimmung von MTBE und einer Überschätzung des Abbauproduktes TBA führen, welches auch einen wesentlichen Metabolit des biologischen Abbaus von MTBE darstellt.

#### C) Potentielle Nutzung bei der Sanierung

Die Säureinstabilität von MTBE ist eine Möglichkeit, eine innovative Strategie bei der Sanierung kontaminierter Wässer zu entwickeln. Um zu einer technischen Anwendung zu gelangen, müssen saure Feststoffkatalysatoren auf Ihre Eignung untersucht werden. Vorteile des Einsatzes von Feststoffsäuren gegenüber flüssigen Säuren liegen in dem verminderten Toxizitäts- und Korrosionsrisiko, der verbesserten Trennung von Katalysator und zu reinigendem Wasser sowie in der vereinfachten Regenerierbarkeit des Katalysators. Somit wird auch eine Anwendung der Materialien in Pump-and-Treat-Systemen und Reinigungswänden denkbar.

Die Hydrolyse von MTBE verläuft in saurer, wässriger Lösung über die protonierte Form von MTBE zu Methanol und TBA [O'Reilly et al., 2001]. Die Säure fungiert als Katalysator und wird nicht verbraucht. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 6-19 dargestellt.



**Abbildung 6-19: Mechanismus der säure-katalysierten Hydrolyse von MTBE**



Weiterführende Ausführungen zu möglichen Abbaureaktionen von MTBE mit sauren Katalysatoren sind dem Abschnitt „Mögliche Abbauprodukte und Abbauwege“ in Kapitel 6.3.3 zu entnehmen.

### 6.3.2 Materialien und Labormethoden

#### Katalytisch aktive Materialien

Die Ionenaustauscher Marathon C Dowex<sup>®</sup> wurden von der Firma Dow Chemical Company, Amberlite<sup>®</sup> IR 120+ von Merck KGaA, sowie C 100 H, C 150 H und CT 275 von Purolite erworben. Das Tonmineral Montmorillonit KSF stammt von Fluka, und Naturzeolith (Klinophthilolith-Basis) von ZEOCEM kam zum Einsatz. Die pulverförmigen Zeolithe H-Beta (75), H-Beta (150), H-Beta (300) und H-ZSM-5 (30) wurden bei Zeolyst<sup>™</sup> International erworben, ZSM-5 (30), ZSM-5 (600) und H-Mordenit (25) stammen von Tricat Zeolites. Zusätzlich wurde von ausgewählten Zeolithen durch die Firma HITK e. V. (Deutschland) Granulat (1-2 mm) mithilfe eines Wasserglasbinders (Anteil 12%, auf die Trockenmasse bezogen) hergestellt. In den Versuchen wurde das Granulat in einer Größe von 1-2 mm eingesetzt. Vor Versuchsbeginn wurde das Material bei 550 °C 4,5 Stunden calciniert und nach Abkühlung mit 1 M HCl (pro g Material 20 mL 1 M HCl) 2 Stunden behandelt und nachfolgend mit bidestilliertem Wasser gespült. Abschließend wurde das Material bei 95 °C getrocknet.

#### pH-Wert, Leitfähigkeit

Die Bestimmung der Parameter erfolgt mit Handgeräten der Firma WTW (pH 340 und LF 325). Dazu werden jeweils Einstabelektroden (pH: Typ HA 405-60 - S7/120, LF: Tetra Con 96- 1,5 Multi Lab P5) der Firma WTW eingesetzt. Zur Kalibrierung werden entsprechende Standardlösungen genutzt.

#### Batchversuche mit katalytisch aktiven Materialien

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Versuche wie nachfolgend beschrieben durchgeführt. In 22 mL Headspace-Gläser, die mit gasdichten Deckeln verschlossen wurden, erfolgt die Zugabe von unterschiedlichen Massen an katalytisch aktiven Materialien und i. d. R. 18 mL MTBE-Lösung (100 mg L<sup>-1</sup>). Kontrollen ohne Katalysatormaterialien wurden mitgeführt. Alle Proben wurden bei 25°C und 100 U/min bis zur Probenahme zu verschiedenen Zeitpunkten aufbewahrt. Es wurden jeweils zwei Parallelen untersucht.

#### Adsorptionsisothermen

Für die Ermittlung der Adsorptionsisothermen wurden 22 mL Headspace-Gläser mit unterschiedlichen Mengen an Adsorbens (Zeolith etc.) gefüllt. Danach erfolgte die Zugabe von 20 mL der entsprechenden Schadstofflösung. Die Gläser wurden über einen definierten Zeitraum kontinuierlich geschüttelt. Dieser Zeitraum stellte zum einen sicher, dass die Gleichgewichtskonzentration von TBA erreicht wurde, bei Ansätzen mit MTBE wurde der Probenahmezeitpunkt so gewählt, dass eine signifikante Umwandlung zu TBA noch nicht auftrat. Bei der Beprobung der einzelnen Gläser wurde mit Hilfe einer Pipette 2 mL Schadstofflösung entnommen und in ein Eppendorf-Zentrifugen-Röhrchen gefüllt. Die Röhrchen wurden dann mit 16100 G für 0,5 Minuten zentrifugiert, um Adsorbens-Partikel abzutrennen und so eine Beeinflussung der Messung durch selbige auszuschließen. Es wurde jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

### Ermittlung von Elimination, Adsorption (Isothermen) und Hydrolyse

Zur quantitativen Unterscheidung der Prozesse Adsorption und Hydrolyse wurden Berechnungen anhand der nachfolgenden Gleichungen durchgeführt (Gl. 4, 5 und 6).

$m_{\text{MTBE}(\text{hydr})}$ , die Masse des hydrolysierten MTBE [g], wurde stöchiometrisch über die TBA-Konzentration in der Lösung  $[\text{TBA}]_{\text{L}}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ] (mithilfe der molaren Massen von MTBE  $M_{\text{MTBE}}$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ] und TBA  $M_{\text{TBA}}$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ]) und dem Volumen der Lösung  $V_{\text{L}}$  [L] (Gl. 4) berechnet.

$$m_{\text{MTBE}(\text{hydr})} = [\text{TBA}]_{\text{L}} * M_{\text{MTBE}}/M_{\text{TBA}} * V_{\text{L}} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die gemessenen MTBE-Konzentrationen in der Probe mit Katalysatormaterial ( $[\text{MTBE}]_{\text{Kat}}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) sowie in der Referenz ohne Katalysator ( $[\text{MTBE}]_{\text{ref}}$  [ $\text{mg L}^{-1}$ ]) wurden zur Ermittlung der Masse an eliminiertem MTBE  $m_{\text{MTBE}(\text{eli})}$  genutzt (Gl. 5).

$$m_{\text{MTBE}(\text{eli})} = ([\text{MTBE}]_{\text{ref}} - [\text{MTBE}]_{\text{Kat}}) * V_{\text{L}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Differenz zwischen der eliminierten Masse an MTBE und der hydrolysierten Masse an MTBE wird der Adsorption zugeschrieben ( $m_{\text{MTBE}(\text{ads})}$  [g]) (Gl. 6).

$$m_{\text{MTBE}(\text{ads})} = m_{\text{MTBE}(\text{eli})} - m_{\text{MTBE}(\text{hydr})} \quad (\text{Gl. 6})$$

Die hydrolysierte Masse an MTBE ist dieser Berechnung folgend ein Minimalwert, wenn man davon ausgeht, dass ein bestimmter Teil des gebildeten TBA der Adsorption unterliegt.

Um diesem Punkt Rechnung zu tragen, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen und zur Korrektur der Berechnung verwendet. Das heisst, dass anhand der in der Lösung gemessenen TBA-Konzentration die Gesamtmasse an umgewandeltem MTBE über Beladung an TBA auf dem Katalysator  $[\text{TBA}]_{\text{s}}$  [ $\text{mg g}^{-1}$ ] (über eine Adsorptionsisotherme) und anschließend über Gleichung 7 ermittelt wurde.

$$m_{\text{MTBE}(\text{hydr})} = ([\text{TBA}]_{\text{L}} * M_{\text{MTBE}}/M_{\text{TBA}} * V_{\text{L}}) + ([\text{TBA}]_{\text{s}} * m_{\text{Kat}}/ V_{\text{L}}) \quad (\text{Gl. 7})$$

Ergebnisse, die über diesen Ansatz ermittelt wurden, werden nachfolgend im Abschnitt 6.3.3 im Batchversuch 5 diskutiert.

### 6.3.3 Batchversuche

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden Batchversuche zur Untersuchung des chemisch induzierten MTBE-Abbaus durchgeführt. Aufgrund unterschiedlicher Zielsetzungen wurden verschiedene Versuchsvarianten gewählt. Die folgende Tabelle 6-4 gibt einen Überblick über die durchgeführten Arbeiten.

**Tabelle 6-9: Übersicht der Batchversuche**

Nr.	Versuchsbeschreibung	Ziel	Ergebnisse
1	Reinstwasser, verschiedene pH-Werte (Einstellung mit HCl), verschiedene Temperaturen	Ermittlung des Abbaupotenzials von MTBE in saurer, wässriger Lösung	Bestätigung der Säureinstabilität von MTBE, Nachweis auch in wässriger Lösung
2	Reinstwasser, verschiedene Katalysatormaterialien, pH-Wert abhängig vom Katalysatormaterial, Temperatur 25 °C	Auswahl geeigneter Katalysatormaterialien	Auswahl von Zeolithen als Katalysatormaterial für weitere Untersuchungen
3	Reinstwasser, verschiedene Zeolithmaterialien, pH-Wert abhängig vom Katalysatormaterial, Temperatur 25 °C	Einfluss der Katalysatoreigenschaften auf die Eliminationsleistung	Einfluss von Materialstruktur und Art der austauschbaren Ionen wurde nachgewiesen
4	Reinstwasser und Grundwasser, Zeolith H-ZSM-5 (30), verschiedene Temperaturen	Einfluss der Eigenschaften des zu reinigenden Wassers auf die Eliminationsleistung	Hydrolyse von MTBE wird durch die Anwesenheit von Salzen erheblich beeinflusst
5	Reinstwasser, verschiedene Katalysatormaterialien, pH-Wert abhängig vom Katalysatormaterial, Temperatur 25 °C	Ermittlung der Anteile von Hydrolyse und Adsorption an der MTBE-Elimination	Anteile von Hydrolyse und Adsorption an der Elimination abhängig von Katalysatormaterial und Randbedingungen

### Batchversuch 1: Hydrolyse in saurer Lösung

In ersten Versuchen wurde das Verhalten von MTBE in wässriger Lösung unter Zugabe von verdünnter Salzsäure (HCl) untersucht. Bei Raumtemperatur stellte sich in der Lösung ein pH-Wert von 1,0 ein. Aus Abbildung 6-20 wird deutlich, dass MTBE langsam abgebaut wird. Die leichte Abnahme der MTBE-Konzentration im Blindwert (MTBE und Wasser) ist auf Verdunstungsverluste während der Probenahme zurückzuführen. Ein Nachweis des Abbauproduktes TBA erfolgte während dieses Versuches nicht. Die Instabilität von MTBE in saurem Milieu wurde dennoch in diesen Batchversuchen bestätigt.

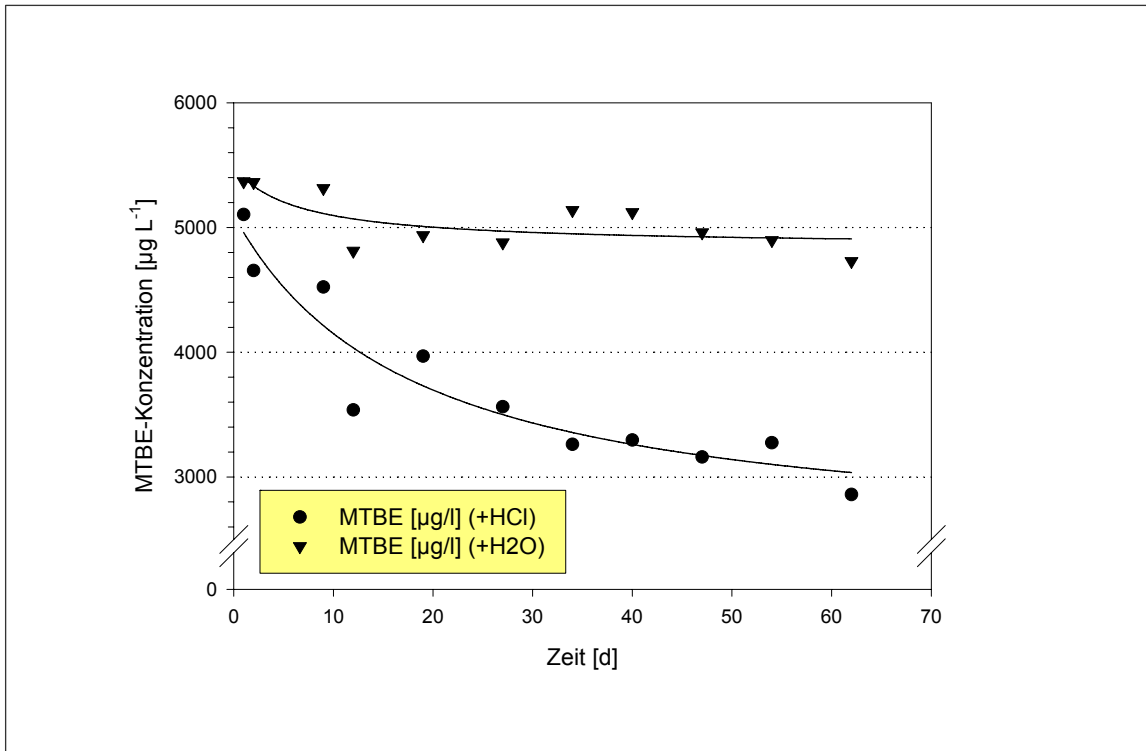


Abbildung 6-20: MTBE-Abbau in saurer Lösung (pH 1,0; Raumtemperatur)

Weitere Experimente wurden bei einer Temperatur von 10 °C durchgeführt. In drei Gefäßen wurde Leitungswasser mittels HCl auf pH-Werte von 1,1, 2,9 und 3,7 eingestellt, in einem vierten Gefäß wurde die MTBE-Lösung nicht angesäuert. Die Ausgangskonzentration von MTBE betrug in jedem Ansatz 100 mg L<sup>-1</sup>.

Im Verlauf der Untersuchung wurde bei der Lösung mit pH 1,1 eine nach einem Monat einsetzende Bildung von Tertiärbutylalkohol (TBA) festgestellt. In den Gefäßen mit Lösungen höheren pH-Wertes zeigte sich innerhalb von 4,5 Monaten keine TBA-Bildung. Unter pH 1,1 wurden innerhalb dieses Zeitraumes  $6,8 \text{ mg L}^{-1}$  TBA gebildet, was einem Abbau von 8 % des ursprünglich enthaltenem MTBE entspricht (Abbildung 6-21). Das Auftreten des Abbauproduktes TBA untermauert, wie in der Literatur beschrieben, die Instabilität von MTBE in saurem Milieu (O'Reilly et al., 2001).

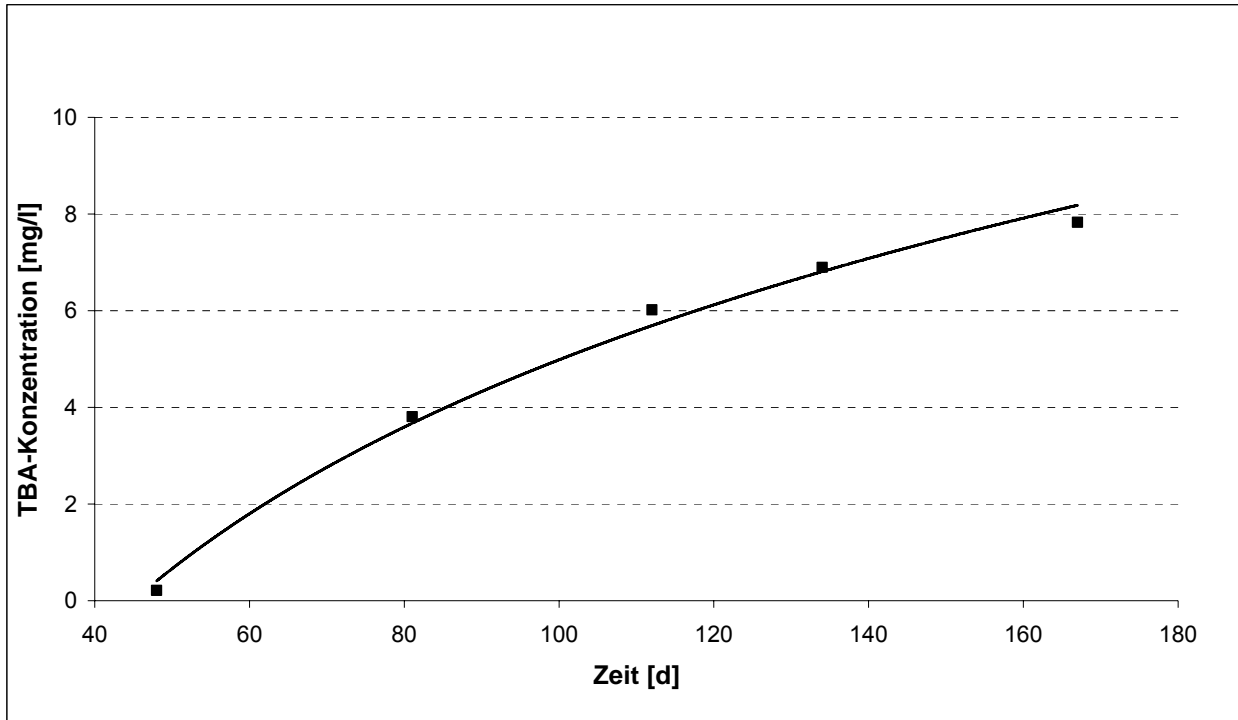


Abbildung 6-21: TBA-Bildung in saurer Lösung (pH 1,1, 10 °C)

### Batchversuch 2: Auswahl geeigneter Materialien

Die Verwendung von Säuren bei der Sanierung von MTBE-Schäden ist praktisch nicht möglich. Daher galt es im Weiteren, Materialien mit sauren Zentren auszuwählen und im Hinblick auf ihre Fähigkeit, MTBE zu hydrolysieren, zu untersuchen. Die Spannweite verwendeter Materialien umfasste Tonminerale, Ionenaustauscher sowie natürliche und synthetische Zeolithe (Tabelle 6-10). Die Nutzung von Katalysatormaterialien anstelle von Säure hat mehrere Vorteile: Vermindertes Toxizitäts- und Korrosionsrisiko sowie bessere Abtrennung und Regenerierbarkeit des Katalysators. Ein Einsatz in Reaktoren bei Pump-and-Treat-Verfahren oder aber auch in reaktiven Wänden ist möglich.

**Tabelle 6-10: Übersicht eingesetzter Katalysatormaterialien**

Klasse	Katalysatorbezeichnung
Saurer Ionenaustauscher	Amberlite® IR 120 +
	Amberlite® CG-50
	Marathon C Dowex®
	Purolite C 100 H
	Purolite C 150 H
	Purolite CT 275
Tonmineral	Montmorillonit KSF
Natürlicher Zeolith	Zeolith (Klinophthilolith-Basis)
Synthetischer Zeolith	H-ZSM-5 (30)
	Na-ZSM-5 (30)
	Na-ZSM-5 (600)
	H-Beta (25)
	H-Beta (75)
	H-Beta (150)
	H-Beta (300)
	H-Mordenit (20)

Grundlegend wurden Materialien ausgewählt, die an ihrer Oberfläche saure Gruppen aufweisen. Vergleichend wurden in der Gruppe der Zeolithe auch Materialien untersucht, die als austauschbare Ionen  $\text{Na}^+$  statt  $\text{H}^+$  aufweisen und damit die Hydrolyse von MTBE nicht unterstützen.

Bei der Herstellung von MTBE werden sulfonsaure Ionenaustauscherharze als Katalysatoren eingesetzt. Aufgrund der Eigenschaft von Katalysatoren, Reaktionen zu beschleunigen, lag die Überlegung nahe, diese auch zur Unterstützung der Rückreaktion zu nutzen. In durchgeführten Batch-Versuchen wurden die Ionenaustauscher Amberlite® IR 120+, Amberlite® CG-50, Marathon C Dowex®, C 100 H, C 150 H und CT 275 untersucht. Es handelt sich um sulfonsaure Ionenaustauscher mit Ausnahme von Amberlite® CG-50. Die funktionellen Gruppen

dieses schwach sauren Ionenaustauschers sind Carboxylsäuren. Die Ionenform war bei allen Materialien  $H^+$ , der Ionenaustauscher Marathon C Dowex<sup>®</sup> wurde vor Versuchsbeginn in die Ionenform  $H^+$  überführt. Erwähnenswert scheint im Zuge dieser kurzen Charakterisierung, dass Purolite CT 275 vom Hersteller für die Produktion von TAME und MTBE empfohlen wird.

Der zu den Tonmineralen gehörende Montmorillonit wurde für die Versuche in einer chemisch veränderten Form eingesetzt. Montmorillonit KSF ist ein Katalysator mit Lewissäuren, welcher sich zu Veretherungen und Veresterungen eignet.

Der ausgewählte Naturzeolith (Korngröße 2-4 mm sowie <0,2 mm) auf Klinophthilolith-Basis erwies sich als ungeeignet für die Entfernung von MTBE. Eine wesentliche Ursache dafür ist in dem geringen effektiven Porendurchschnitt von 0,4 nm (4 Å) zu sehen. Die Molekülgröße von MTBE liegt im Vergleich dazu bei etwa 0,56 nm (5,6 Å). Zudem ist zu erwähnen, dass in keinem der durchgeführten Versuche wurde das mögliche Abbauprodukt TBA festgestellt wurde. Dies bestätigte die Erwartungshaltung aufgrund der festgestellten pH-Werte (je nach Material zwischen 6,0 und 9,0).

Die Charakterisierung der eingesetzten synthetischen Zeolithmaterialien erfolgt im Abschnitt „Batchversuch 3“.

Versuche mit verschiedenen synthetischen Zeolithmaterialien in Pulverform wurden bei 25 °C durchgeführt. Zeolithe in  $H^+$ -Form wiesen in der wässrigen Lösung einen pH-Wert von 3,4 bis 4,7 auf, alle anderen Materialien verursachten einen neutralen pH-Wert. Detaillierte Angaben sind Tabelle 6-11 zu entnehmen. Für die Materialien H-Beta(75), H-Beta(150), H-Beta(300) und Na-ZSM-5(600) wurden bereits nach einer Stunde  $\geq 95\%$  Eliminierung von MTBE gemessen. Diese Eliminierung ist auf Adsorption zurückzuführen. Zu Versuchsende (14 Tage) lag die Umwandlung von MTBE zu TBA bei diesen Materialien unter 5 %. Na-ZSM-5 (30) zeigte ebenso wie Na-ZSM-5(600) über den gesamten Versuchszeitraum keine Umwandlung von MTBE zu TBA. Dies wurde auch so erwartet, da diese Materialien nicht in  $H^+$ -Form vorlagen und somit keine katalytische Wirkung im Bezug auf eine MTBE-Umwandlung aufweisen. Sie funktionieren als reine Adsorptionsmaterialien. Während Na-ZSM-5(600) bereits nach einer Stunde eine vollständige Adsorption von MTBE aufwies, lag diese für Na-ZSM-5(30) nach 14 Tagen bei 73 %. Ein höheres Si/Al-Verhältnis wirkt sich daher positiv auf die adsorptiven Eigenschaften des Zeolithes aus. Die Materialien H-Mordenit(20) und H-ZSM-5(30) sind hingegen stärker katalytisch aktiv und bewirken eine Umwandlung von MTBE zu TBA von 19 % bzw. 30 %. Allerdings ist für H-Mordenit(20) zu verzeichnen, dass nach 14 Tagen Versuchsdauer lediglich 39 % des ursprünglich enthaltenen MTBE eliminiert wurden. Durch H-ZSM-5(30) erfolgte bereits nach einem Tag eine Entfernung von 97,5 % MTBE aus der Lösung.

**Tabelle 6-11: pH-Werte der umgebenden wässrigen Lösung durch Zugabe synthetischer Zeolithe**

Material	pH-Wert
H-Beta(75)	3,7
H-Beta(150)	3,4
H-Beta(300)	4,7
H-Mordenit (20)	4,6
H-ZSM-5(30)	4,6
Na-ZSM-5(30)	6,7
Na-ZSM-5(600)	6,9

In Tabelle 6-12 sind die Ergebnisse der Batchversuche mit den eingesetzten Katalysatormaterialien zusammengefasst. Alle Angaben beziehen sich auf Messwerte zu Versuchsende (nach 14 Tagen). Dabei erfolgte die Unterscheidung der MTBE-Elimination in Hydrolyse und Adsorption. Eine mögliche Sorption von Abbauprodukten wurde vernachlässigt.



Versuche mit Montmorillonit wurden abweichend von allen anderen Versuchen mit einer Startkonzentration von  $260 \text{ mg L}^{-1}$  MTBE durchgeführt.

**Tabelle 6-12: MTBE-Elimination, Hydrolyse und Adsorption mit eingesetzten Katalysatormaterialien (Versuchsdauer: 14 Tage)**

Katalysatorbezeichnung	MTBE-Elimination [%]	Hydrolyse [%]	Adsorption [%]
Amberlite® IR 120+*	88	51	37
Amberlite® CG-50****	Keine	-	-
Marathon C Dowex®*	81	46	35
Purolite C 100 H*	96	69	27
Purolite C 150 H*	98	75	23
Purolite CT 275*	97	73	24
Montmorillonit KSF***	18	2	16
Zeolith (Klinophthilolith-Basis) **	Keine	-	-
H-ZSM-5 (30) **	100	30	70
Na-ZSM-5 (30) **	73	Keine	73
Na-ZSM-5 (600) **	100	Keine	100
H-Beta (25) **	Keine	-	-
H-Beta (75) **	97	4	93
H-Beta (150) **	97	2	95
H-Beta (300) **	96	2	94
H-Mordenit (20)**	39	19	20

Verhältnis Katalysator/MTBE-Lösung: \*6g/14mL \*\*0,25g/18 mL \*\*\*1g/18mL \*\*\*\*0,1g/18mL

Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde die Klasse der synthetischen Zeolithe für weitergehende Versuche ausgewählt (siehe Batchversuch 3 und 4).

### Batchversuch 3: Einfluss der Katalysatoreigenschaften

Die Zugänglichkeit der sauren Zentren eines Katalysatormaterials ist eine wesentliche Eigenschaft für die Nutzung dieser Materialien für den abiotischen Abbau von MTBE. Anhand der Klasse der Zeolithmaterialien wurde dieser Zusammenhang eingehend betrachtet. Die Charakterisierung der Zeolithe Mordenit, ZSM-5 und Beta erfolgte durch die Parameter Porengröße, (Ring-)Struktur (Tabelle 6-13), Si/Al-Verhältnis sowie durch die Art der austauschbaren Ionen. Desweiteren wurden Betrachtungen zur Korngröße der Zeolithe (Pulver und Granulat) durchführt.

**Tabelle 6-13: Charakterisierung ausgewählter Zeolithe anhand ihrer Struktur**

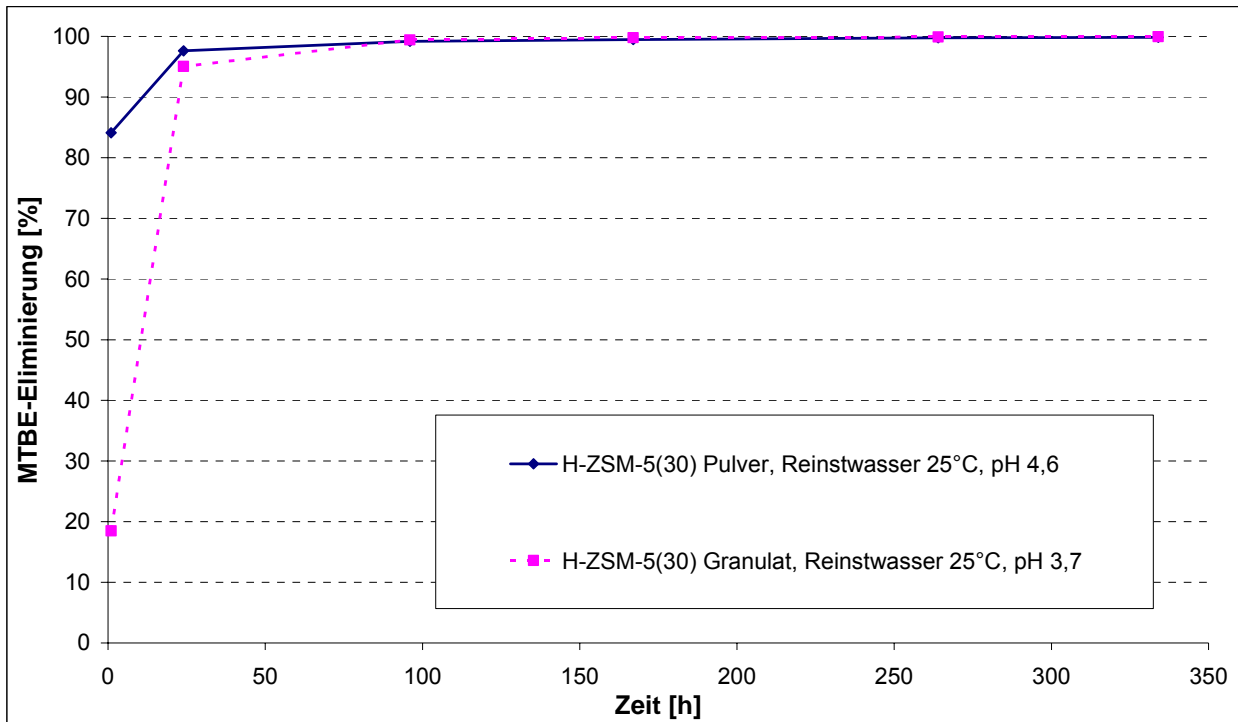
Zeolith	Ringstruktur	Porengröße
ZSM-5	10-Ring-Struktur	0,51 x 0,55 nm; 0,53 x 0,56 nm
Beta	12-Ring-Struktur	0,66 bis 0,77 nm; 0,56 nm
Mordenit	8- und 12-Ring-Struktur	0,65 x 0,70 nm; 0,26 x 0,57 nm

Für die Charakterisierung der Materialien im Hinblick auf ihre Eignung als Katalysator ist die Säurestärke ein wichtiger Parameter. Tabelle 6-14 beschreibt ausgewählte Materialien mithilfe der Aciditätsfunktion nach Hammett. Bei Zeolithen beeinflusst das Si/Al-Verhältnis die Säurestärke. Je geringer der Aluminiumgehalt ist, desto stärker sind die sauren Zentren des Zeolithes. Jedoch nimmt die Zahl der sauren Zentren gleichermaßen ab und damit kommt es zur Ausbildung eines Aziditätsmaximums (Gates, 1992).

**Tabelle 6-14: Säurestärke (Hammettfunktion) ausgewählter Katalysatormaterialien**

Katalysator	Hammettfunktion	Referenz
<b>Zeolithe</b>		
Zeolith H-ZSM-5	-5,6 .. -3,0	[Okuhara, 2002]
Zeolith H-MOR	-5,6 .. 0,8	[Okuhara, 2002]
Zeolith H-Y	-5,6 .. 1,5	[Okuhara, 2002]
<b>Andere</b>		
Nafion <sup>®</sup> SAC-13	ca. -12	[Lien & Zhang, 2007]

Von wesentlicher Bedeutung im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit ist die Korngröße der Katalysatormaterialien. Insbesondere für die Anwendung in Reaktoren sind (Zeolith-)Materialien in Pulverform nicht geeignet. Zur Herstellung von Granulaten können verschiedene Bindermaterialien (z. B. Ton, Wasserglas) eingesetzt werden. Dadurch verringert sich allerdings sowohl der spezifische Anteil des Katalysatormaterials (und damit die Anzahl der Säuregruppen) am einzusetzenden Produkt als auch die Zugängigkeit zu den sauren Zentren. Wie in Abbildung 6-22 dargestellt, ist die Eliminierung von MTBE aus kontaminiertem Wasser am schnellsten mit Zeolith in Pulverform zu erreichen. Allerdings zeigt sich, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen eine ebenso effektive Reinigung des Wassers (hier Reinstwasser + MTBE) mit einer granulierten Form des Materials (Wasserglasbinder) erzielt werden kann. Sowohl mit H-ZSM-5(30) in Pulver- (pH-Wert 4,6) als auch in Granulatform (pH-Wert 3,7) ließ sich MTBE bei 25 °C nahezu vollständig entfernen.



**Abbildung 6-22: Eliminierung von MTBE aus Reinstwasser mit pulver- und granulatförmigem Zeolith H-ZSM-5(30) bei 25 °C**

**Batchversuch 4: Einflussgrößen des zu behandelnden Wassers auf die Elimination von MTBE**

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zu Einflussgrößen des zu behandelnden Wassers auf die Elimination von MTBE mithilfe von Katalysatormaterialien beziehen sich auf die Parameter Temperatur, pH-Wert und Salzgehalt.

**Temperatur**

Mit dem Tonmineral Montmorillonit KSF wurden Batch-Versuche bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, 35 °C sowie 50 °C) und unterschiedlichen Anfangskonzentrationen von MTBE (Bereich von 10 – 260 mg L<sup>-1</sup>) durchgeführt. Die Reaktionsgefäße waren 20 mL Headspace-Vials, die mit einem Gramm Montmorillonit KSF und 18 mL MTBE-Lösung befüllt wurden. In der wässrigen Lösung stellte sich ein pH-Wert von 2,2 – 2,4 ein.

Im Ergebnis dieser Versuche wurde eine Temperaturabhängigkeit der Abbaureaktion festgestellt. Die Halbwertszeit von MTBE beträgt unter den genannten Versuchsbedingungen bei Raumtemperatur ca. 1 Jahr, bei 35°C mehrere Monate, jedoch bei 50 °C lediglich 8 – 13 Tage.

In der Abbildung 6-23 ist der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von MTBE und dessen Abbauproduktes TBA eines Versuches bei 50 °C zu sehen. Diese hohe Temperatur stellt natürlich keine Umweltbedingungen nach. Sie wurde gewählt, um den Grad der Abhängigkeit dieser Reaktion von der Umgebungstemperatur zu überprüfen.

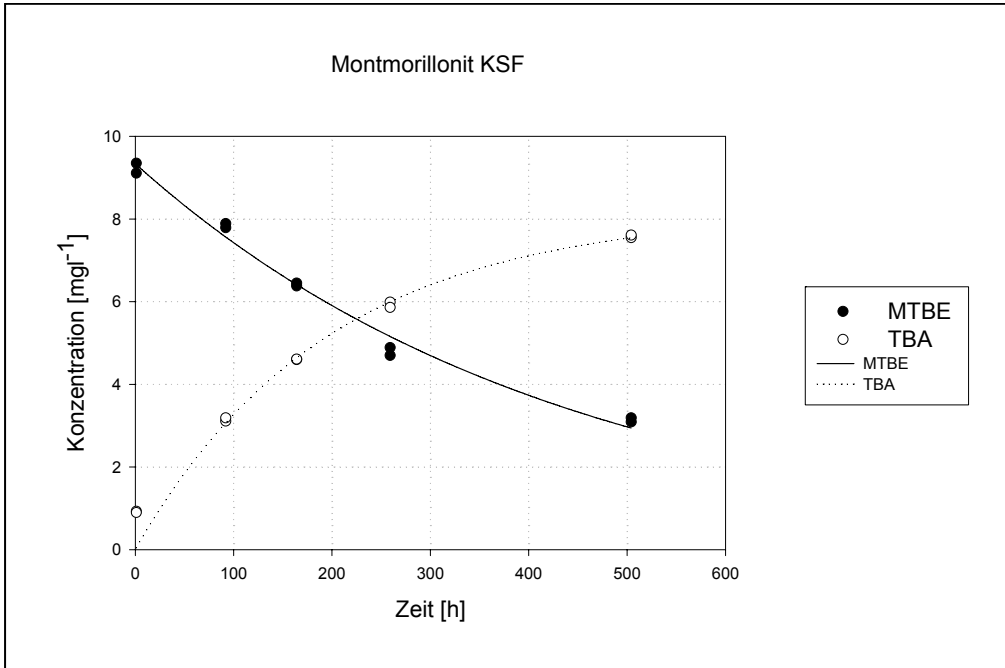


Abbildung 6-23: Konzentrationsverlauf von MTBE und TBA bei einem Versuch mit Montmorillonit KSF bei 50 °C

Weiterführend erfolgten Versuche mit Zeolith H-ZSM-5(30) in Granulatform mit natürlichem Grundwasser (aus Leuna) bei 10 °C und 25 °C. Der pH-Wert lag bei diesen Versuchen bei 6,6.

Wie in Abbildung 6-24 dargestellt, beträgt die Eliminierung von MTBE aus kontaminiertem Grundwasser bei Abschluss des Versuches bei 25 °C über 90 %. Führt man den gleichen Versuch bei 10 °C durch, so erniedrigt sich die Elimination auf 88 %.

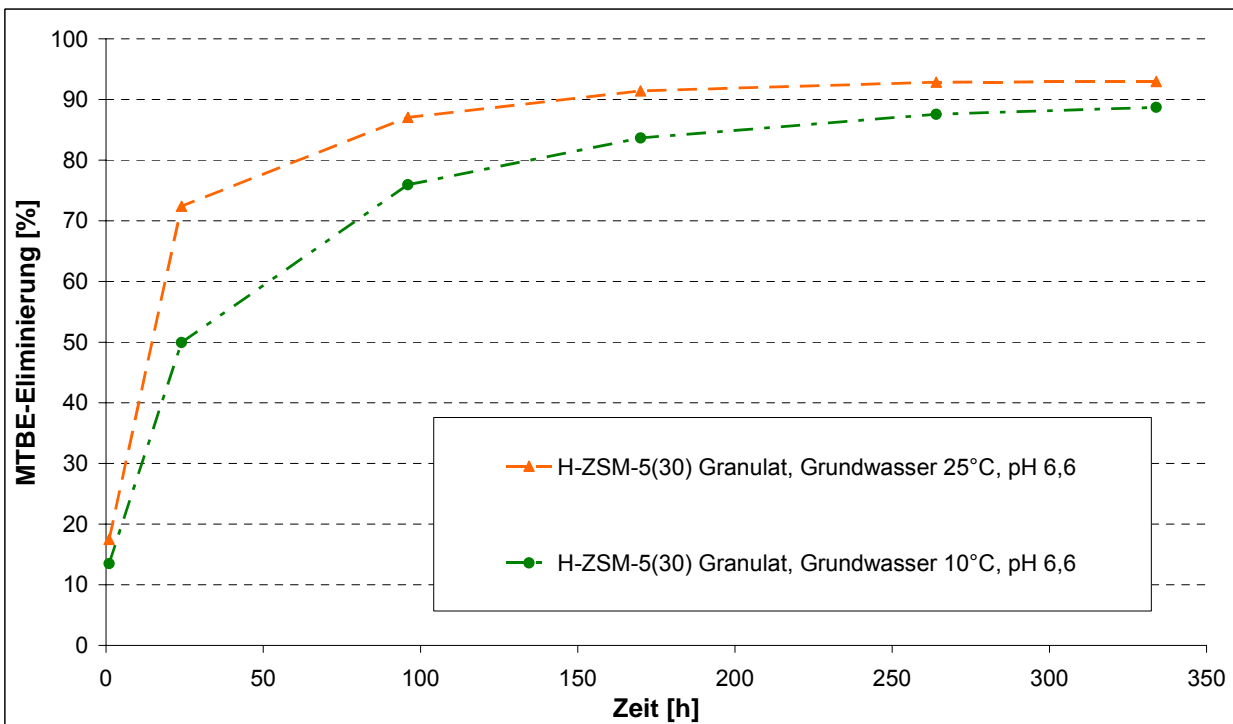


Abbildung 6-24: MTBE-Eliminierung aus Grundwasser mit H-ZSM-5(30) in Granulatform, bei 10 °C und 25 °C

Insbesondere bezüglich der Hydrolyse von MTBE zu TBA ist ein Einfluss der Temperatur zu erkennen. Während bei 10 °C die Konzentration von TBA nur knapp über der Nachweisgrenze lag, ist bei 25 °C eine deutliche, mit der Zeit stetig steigende TBA-Konzentration ermittelt worden (Abbildung 6-25).

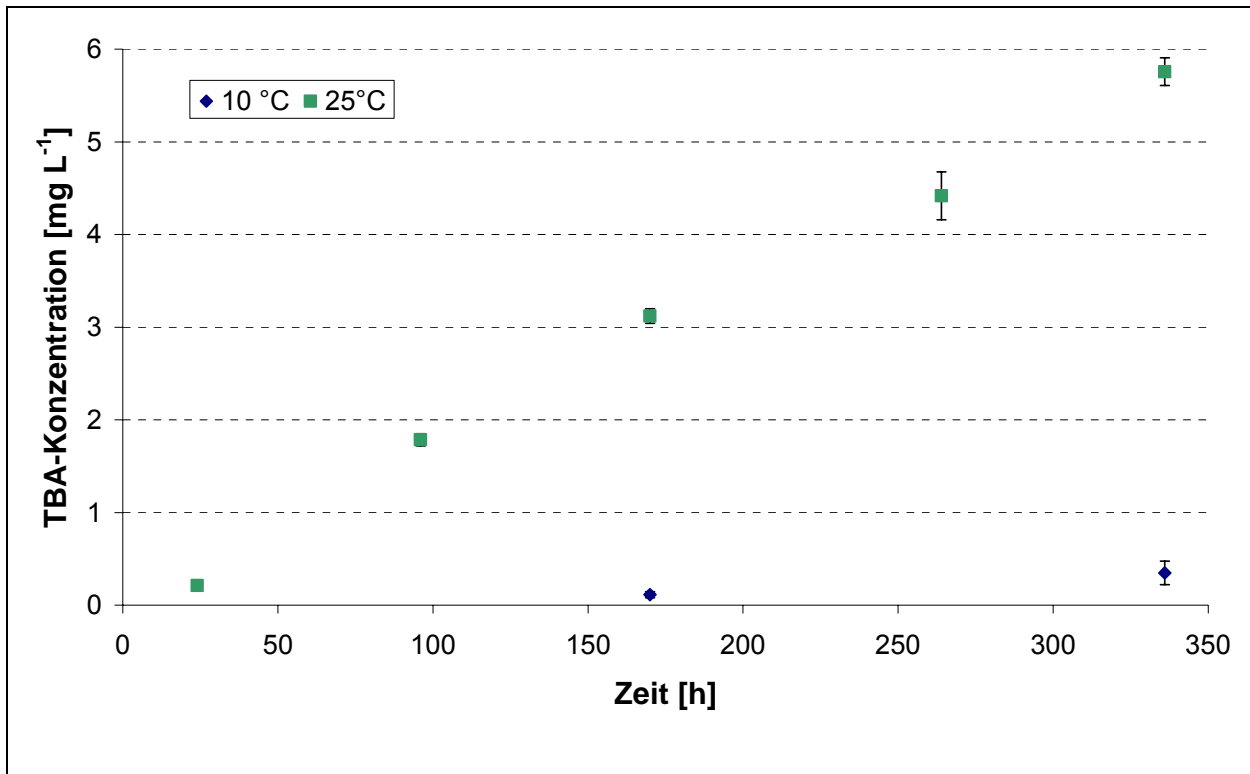


Abbildung 6-25: TBA-Bildung mit H-ZSM-5(30), Grundwasser, 10 °C und 25 °C

### pH-Wert

Wie bereits eingangs in diesem Kapitel behandelt (siehe Batchversuch 1), wurden Batchversuche bezüglich der Hydrolyse von MTBE in saurer Lösung durchgeführt. In diesen Untersuchungen zeigte sich eine deutlich pH-Wert-Abhängigkeit der Hydrolyse von MTBE. Je niedriger der pH-Wert, desto größer war die ermittelte Bildung von TBA aufgrund von hydrolytischer MTBE-Umsetzung.

Des Weiteren können zur Bewertung des Einflusses des pH-Wertes auf die Hydrolyse von MTBE Versuche mit Zeolith H-ZSM-5(30) betrachtet werden. An dieser Stelle sollen Versuche mit Grund- und Reinstwasser verglichen werden (bei einer Temperatur von 25 °C).

Der Einsatz von H-ZSM-5(30)-Granulat in Reinstwasser (0,25 g/ 18 mL) verursachte in der umgebenden Lösung einen pH-Wert von 4,6. Im Gegensatz dazu ergab sich mit der Verwendung von Grundwasser aufgrund dessen puffernder Wirkung ein pH-Wert von 6,6. Dem entsprechend konnte im Versuchsansatz mit Reinstwasser im Vergleich zu der Untersuchung mit Grundwasser eine wesentlich stärkere TBA-Bildung festgestellt werden (41,8 mg L<sup>-1</sup> im Gegensatz zu 5,8 mg L<sup>-1</sup> nach 14 Tagen). Bemerkenswert ist an dieser Stelle jedoch, dass selbst bei nahezu neutralen pH-Verhältnissen eine Hydrolyse von MTBE durch den Zeolith H-ZSM-5(30) abläuft.

### Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers (Salzgehalt)

Weiterhin wurden Batch-Versuche mit dem Ziel der Quantifizierung des Einflusses des Salzgehaltes der Lösung auf den katalytischen Umsatz und die Gesamteliminierung von MTBE durchgeführt. Zeolith H-ZSM-5(30) in Granulatform (Korngröße 1-2 mm) wurde mit MTBE-

haltigen ( $c_{\text{MTBE}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), wässrigen Lösungen (Verhältnis 0,25 g / 18 mL) beaufschlagt, die verschiedene Salzgehalte aufwiesen. Dazu wurde Grundwasser aus Leuna (mit einer elektrischen Leitfähigkeit von  $2640 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  und einem pH-Wert von 7,2) mit Reinstwasser in verschiedenen Verhältnissen versetzt. Tabelle 6-15 charakterisiert die eingesetzten Lösungen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit nach Kontakt mit Zeolith H-ZSM-5(30). Die Spannweite umfasste gering bis stark salzhaltige Wässer.

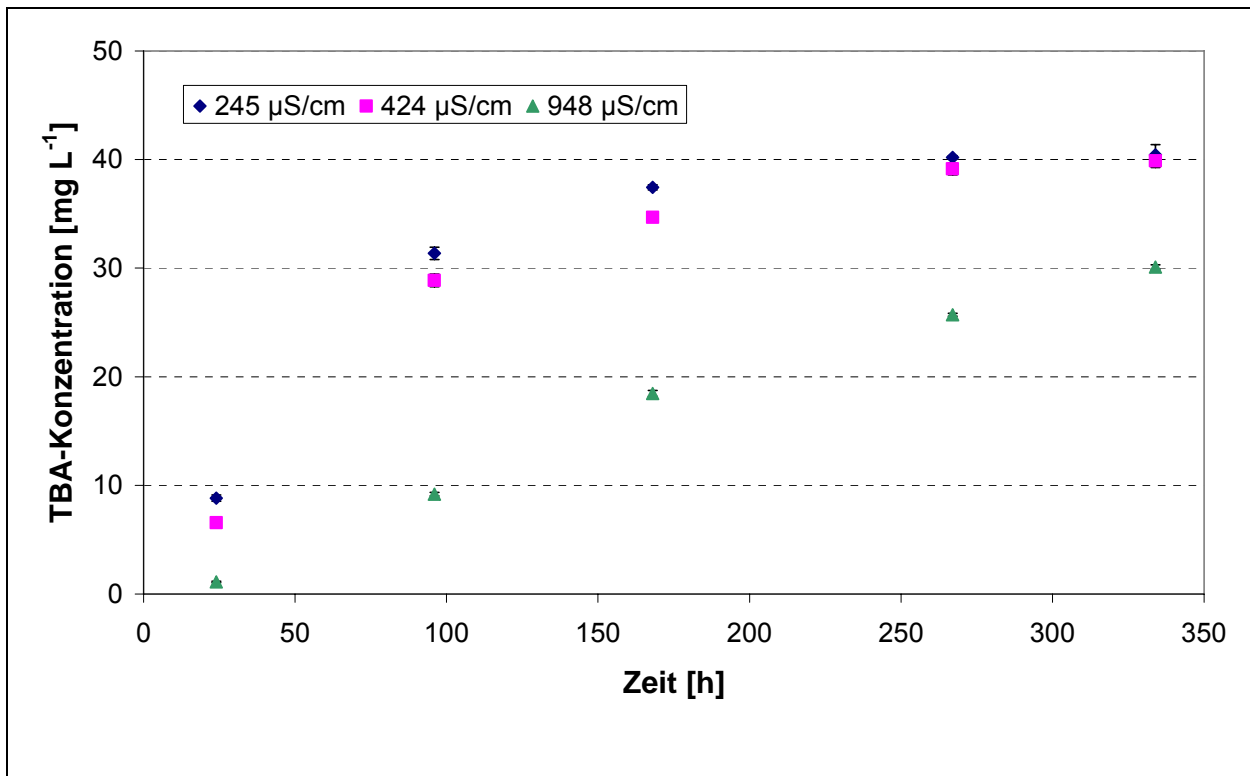
**Tabelle 6-15: Elektrische Leitfähigkeit der in Batchversuchen eingesetzten Wässer (Mittelwerte über die Versuchsdauer)**

Wasser	A	B	C	D
Elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S cm}^{-1}$ ]	245	424	948	2022

Die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit während des 14-tägigen Versuches zeigte zunächst eine Erniedrigung um 5 - 15 % innerhalb eines Tages für die Wässer B, C und D. Im weiteren Verlauf veränderten sich die Werte dieser Messgröße nicht mehr signifikant. Im Versuch mit dem Wasser der geringsten elektrischen Leitfähigkeit ( $245 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ) zeigte sich keine signifikante Änderung über die Versuchsdauer.

Während dieser Versuche wurde auch der pH-Wert der Lösungen überwacht. Je geringer die ermittelte Leitfähigkeit der eingesetzten Lösung, desto geringer war der pH-Wert. Die Messwerte lagen bei Versuchsbeginn zwischen pH-Wert 4,0 für Wasser A und pH-Wert 6,2 für Wasser D. Auch bei diesem Parameter zeigt sich aufgrund von Adsorptions- und Ionenaustauschprozessen eine Erniedrigung der Messwerte über die Versuchsdauer.

In Abbildung 6-26 ist die in der Flüssigphase gemessene TBA-Konzentration über die Versuchsdauer in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der umgebenden Lösung aufgetragen. Die Versuche mit geringen elektrischen Leitfähigkeiten von  $245$  und  $424 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  zeigen nahezu übereinstimmende TBA-Konzentrationen, die nach 14 Tagen einen Gleichgewichtszustand erreichten. In dem Versuch mit einem Salzgehalt von  $948 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  wurde im Versuchszeitraum eine nahezu lineare Zunahme der TBA-Konzentration beobachtet. Nach 14 Tagen betrug die TBA-Konzentration im Vergleich zu den Ansätzen mit niedrigerem Salzgehalt etwa 75 %. Unter Verwendung eines Wassers mit einer elektrischen Leitfähigkeit von  $2022 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$  zeigte sich hingegen eine geringe Bildung an TBA (maximal  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Abbildung 6-26: Entwicklung der TBA-Konzentration über die Versuchsdauer in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der umgebenden Lösung**

Betrachtet man die MTBE-Konzentrationen in der Flüssigphase, so ist festzuhalten, dass nach 14-tägiger Versuchsdauer in allen Ansätzen die Elimination von MTBE über 99 % betrug. Lediglich die Versuche mit dem höchsten Salzgehalt (elektrische Leitfähigkeit  $2022 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) wiesen eine erniedrigte MTBE-Elimination (93 %) auf.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Untersuchungen eine Abhängigkeit der Hydrolyse von MTBE mithilfe saurer Katalysatoren (in aufgeführten Untersuchungen beispielhaft Zeolith H-ZSM-5(30)) vom Salzgehalt der umgebenden Lösung. Je höher der Salzgehalt, desto geringer ist sowohl die Elimination an MTBE als auch die Bildung des Abbauproduktes TBA.

### **Mögliche Abbauprodukte und Abbauewege**

Ein Versuch zur Ermittlung des möglichen Abbauproduktes Isobuten wurde im Rahmen eines Batchversuches mit H-ZSM-5 (30) durchgeführt. Isobuten lag zu jedem Probenahmezeitpunkt unterhalb der Bestimmungsgrenze. Daraus lässt sich berechnen, dass theoretisch weniger als 0,2 % des zu Versuchsbeginn enthaltenen MTBE zu Isobuten umgewandelt wurden bzw. diese Substanz lediglich ein kurzfristiges Zwischenprodukt darstellt. Nicht auszuschließen ist ebenso die Möglichkeit der Adsorption am Zeolithmaterial.

Eine Kalibrierung von Methanol an dem vorhandenen Analysengerät (Headspace/GC/FID) stellte sich aufgrund der unzureichenden Bestimmungsgrenze als nicht sinnvoll heraus.

In der Literatur sind weitere Angaben zu detektierten Abbauprodukten vermerkt. Tabelle 6-16 gibt einen Überblick.



**Tabelle 6-16: Detektierte Abbauprodukte bei der Hydrolyse von MTBE mit verschiedenen Katalysatormaterialien**

Katalysator	Abbauprodukte	Verhältnis Katalysator/Lösung	Referenz
<b>Ionenaustauscher</b>			
Amberlite® IR-120+	TBA und Methanol	Nicht exakt angegeben	[O'Reilly et al., 2001]
<b>Zeolithe</b>			
H-ZSM-5 (80)	TBA, Methanol	0,5 g / 50 mL	[Centi et al., 2002 ; Centi et al., 2003]
H-ZSM-5 (25)	TBA, Methanol	0,5 g / 50 mL	[Centi et al., 2002 ; Centi et al., 2003]
H-ZSM-5 (30)	TBA	0,25 g / 18 mL	Eigene Arbeiten
H-Beta (25)	TBA	0,5 g / 50 mL	[Centi et al., 2002 ; Centi et al., 2003]
H-Beta (75)	TBA in Spuren	0,25 g / 18 mL	Eigene Arbeiten
H-Beta (150)	TBA in Spuren	0,25 g / 18 mL	Eigene Arbeitne
H-Beta (300)	TBA in Spuren	0,25 g / 18 mL	Eigene Arbeiten
H-MOR (15)	keine	0,5 g / 50 mL	[Centi et al., 2002 ; Centi et al., 2003]
H-MOR (25)	TBA	0,25 g / 18 mL	Eigene Arbeiten
H-Y (30)	keine	0,5 g / 50 mL	[Centi et al., 2002 ; Centi et al., 2003]
<b>Andere Materialien</b>			
Nafion® SAC-13	TBA, Isobuten, Aceton	4 g / 50 mL	[Lien & Zhang, 2006]

In allen o. g. Literaturstellen wird die Detektion des Abbauproduktes TBA dargelegt. Methanol konnte in den meisten Fällen nicht quantitativ ermittelt werden, jedoch wurde die Bildung dieses Abbauproduktes beobachtet (O'Reilly et al., 2001, Centi et al., 2002, Centi et al., 2003). Lien & Zhang (2006) detektierten desweiteren Aceton und schlossen auf die Bildung von Isobuten (welches allerdings nicht direkt detektiert wurde).

### **Kombination abiotisch-biotischer Abbau**

Fed-Batch-Versuche mit Zeolith H-ZSM-5(30) in Kombination mit Bakterienlösungen zur Untersuchung einer möglichen Verfahrenskombination abiotischer und biotischer MTBE-Umwandlung wurden ergänzend durchgeführt. Der Zeolith wurde sowohl als Pulver als auch in Granulatform eingesetzt. In den Versuchen wurden Standortmikroorganismen aus Leuna verwendet. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für diese Versuche wurden 500 mL Flaschen mit jeweils 5 g Zeolith H-ZSM-5(30) (sowohl in Pulver- als auch in Granulatform) und 300 mL Mineralsalzmedium (Zusammensetzung siehe Kapitel 6.2.2) angesetzt. Parallel wurden mit Natriumazid vergiftete Ansätze hergestellt, um einen Vergleich zwischen abiotischem und biotischem Abbau durchzuführen. Zudem wurden

Ansätze ohne Zeolith hergestellt, welche Aussagen über die Effektivität des eingesetzten Katalysatormaterials ermöglichen.

Tabelle 6-17 zeigt eine Übersicht über die aktiven Versuchsansätze. Es wurde sowohl der Abbau von MTBE und TBA als Einzelsubstanzen als auch der simultane Abbau beider Substanzen untersucht.

Unter Berücksichtigung der Adsorptionskapazität wurden für die Ansätze mit Zeolithmaterial erhöhte Start-Konzentrationen für MTBE und TBA gewählt (siehe Tabelle 6-17).

**Tabelle 6-17: Übersicht der aktiven Ansätze mit/ohne Zeolith H-ZSM-5(30) in Batchversuchen zum abiotisch-biotischen Abbau**

Ansatz	Start-Konzentration MTBE [mg L <sup>-1</sup> ]	Start-Konzentration TBA [mg L <sup>-1</sup> ]
1/1 Granulat	164	0
2/1 Granulat	0	77
3/1 Granulat	164	77
1/1 Pulver	300	0
2/1 Pulver	0	100
3/1 Pulver	200	65
1/1 Ansatz ohne Zeolith	50	0
2/1 Ansatz ohne Zeolith	0	40
3/1 Ansatz ohne Zeolith	50	40

Bei einem pH-Wert von 4,7 konnte in Ansätzen ohne Zeolithmaterial kein mikrobieller Abbau von MTBE nachgewiesen werden. In Ansätzen mit der Einzelsubstanz TBA erfolgte hingegen nach einer Anpassungsphase von 80 Tagen ein biologischer Abbau.

Um den Einfluss des pH-Wertes beschreiben zu können, wurde eine Versuchsphase im neutralen pH-Bereich durchgeführt. Als Ergebnis ist die deutlich bessere Abbaubarkeit von TBA gegenüber MTBE zu erkennen (Abbildung 6-27).

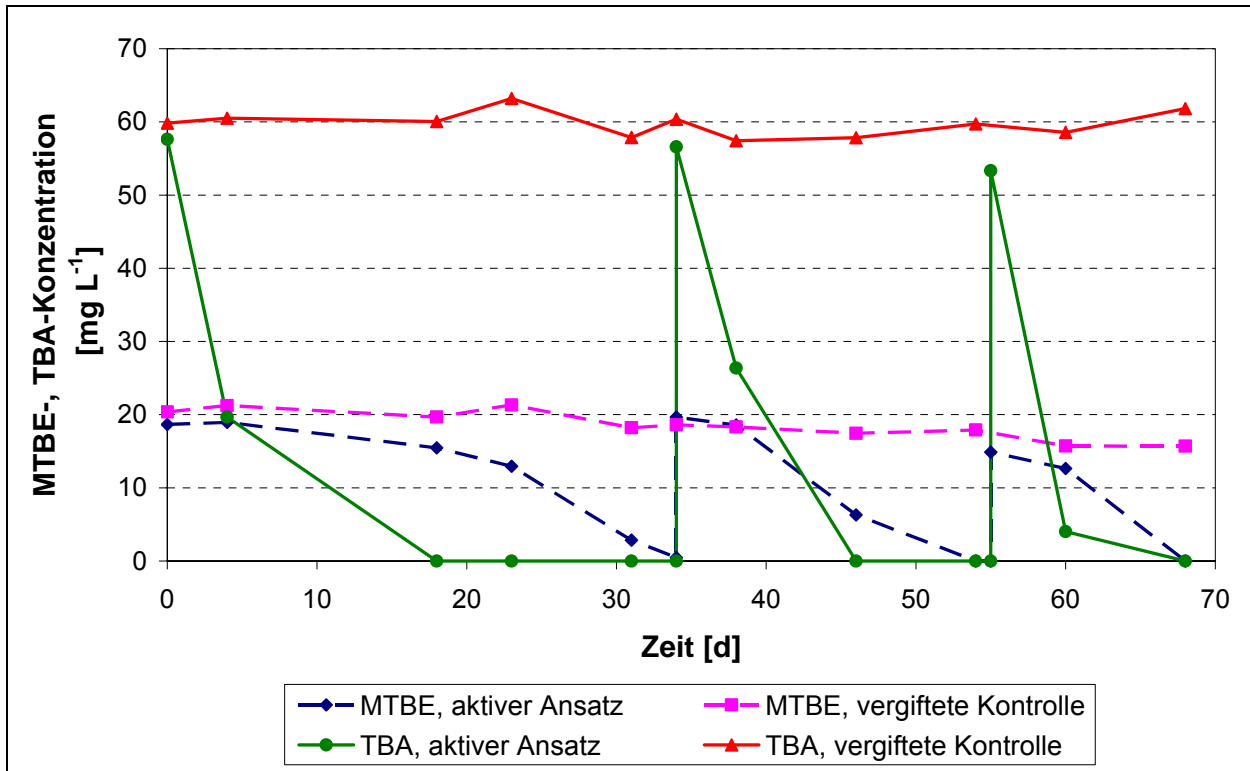


Abbildung 6-27: Simultaner aerober Abbau von MTBE und TBA (pH-Wert 6,5; Raumtemperatur)

In Ansätzen mit Zeolithmaterial in Pulverform wurde der pH-Wert der Lösung zunächst auf 4,0 eingestellt. Unter diesen Bedingungen erfolgte eine Umwandlung von MTBE zu TBA mithilfe des Zeolithmaterials. Ein Abbau des gebildeten TBA durch die anwesenden Bakterien erfolgte nicht. Eine Erhöhung des pH-Wertes auf 5,5 bewirkte einen biologischen Abbau von TBA, jedoch wurde nach einer Dotierung von MTBE keine erneute Umwandlung zu TBA beobachtet (Nachweisgrenze TBA nach Probenaufbereitung  $750 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Die Ergebnisse der Ansätze mit Zeolith als Granulat bestätigen, dass unter solchen Bedingungen keine nennenswerte katalytische MTBE-Umwandlung erfolgt.

In Versuchen mit Zeolith in Granulatform wurde unter neutralen pH-Bedingungen in den vergifteten Ansätzen eine geringere Schadstoffeliminierung gegenüber den aktiven Ansätzen beobachtet. Dies ist auf einen biologischen Abbau der Schadstoffe in den aktiven Ansätzen zurückzuführen (siehe Abbildung 6-28). Eine Umwandlung von MTBE zu TBA in dem vergifteten Ansatz mit MTBE als Einzelsubstanz wurde nicht festgestellt.

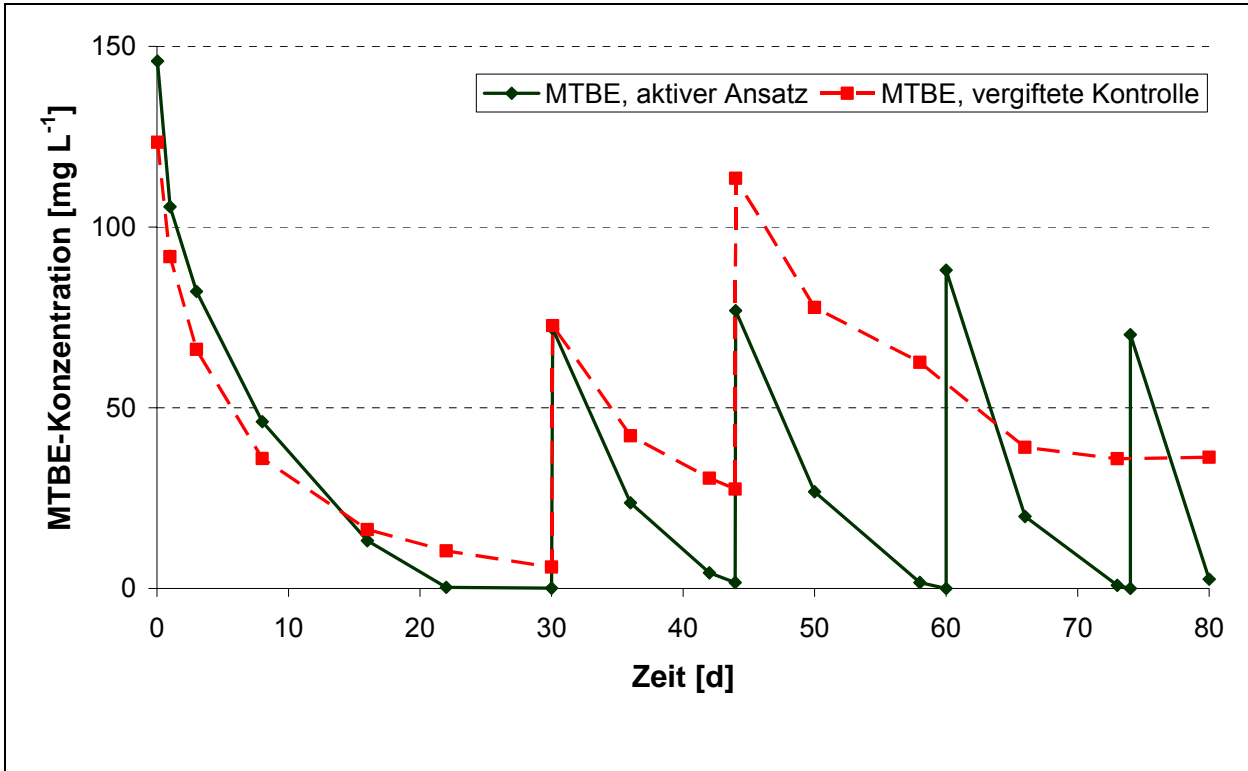


Abbildung 6-28: Konzentrationsverlauf von MTBE unter Anwesenheit von Zeolith H-ZSM-5(30) (Granulatform) und Bakterien in einem fed-batch-Ansatz (pH = 6,5; Raumtemperatur)

Im Weiteren wurde auch in Ansätzen mit Zeolithmaterial eine Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes bezüglich der biologischen Aktivität durchgeführt. Nach einer Phase mit verringerten Umsatzraten erfolgte bei pH 5,0 ein vergleichbarer Umsatz an MTBE und TBA bezüglich der Versuche bei neutralem pH-Wert.

#### **Batchversuch 5: Anteile der Hydrolyse und der Adsorption an der MTBE-Elimination**

Die Anteile der beiden Eliminationsreaktionen Hydrolyse und Adsorption unter dem Einsatz verschiedener Katalysatormaterialien wurden bereits in Kapitel 6.3.3, Abschnitt „Batchversuch 2“ dargestellt. Aufgrund der Vernachlässigung der Adsorption von Abbauprodukten stellen die in vorgenanntem Abschnitt wiedergegebenen Ergebnisse einen Minimalwert für den Anteil der Hydrolyse dar. Sowohl für die Ionenaustauscher Amberlite® IR 120+ und Marathon C Dowex® als auch für den Zeolith H-ZSM-5(30) wurden weitergehende Berechnungen unter Einbeziehung von Einzeladsorptionsisothermen für TBA durchgeführt. Die hierbei ermittelten Werte stellen somit einen Maximalwert für den Anteil der Hydrolyse dar, da die Konkurrenzsituation mit MTBE nicht betrachtet wurde. In Tabelle 6-18 sind die Anteile von Hydrolyse und Adsorption an der MTBE-Elimination unter Berücksichtigung der Adsorption von TBA für ausgewählte Katalysatormaterialien aufgelistet.

**Tabelle 6-18: MTBE-Elimination, Hydrolyse und Adsorption mit eingesetzten Katalysatormaterialien unter Berücksichtigung der Adsorption von TBA (Versuchsdauer: 14 Tage)**

Katalysatorbezeichnung	MTBE-Elimination [%]	Hydrolyse [%]	Adsorption [%]
Amberlite® IR 120+*	88	60	21
Marathon C Dowex®*	81	53	28
H-ZSM-5 (30) **	100	97	3

Verhältnis Katalysator/MTBE-Lösung: \*6g/14mL \*\*0,25g/18 mL

Für die Ionenaustauscher Amberlite® IR 120+ und Marathon C Dowex® zeigt sich bei den ermittelten Maximal- und Minimalwerten für die Hydrolyse lediglich ein Unterschied von < 10 % (vgl. Tabelle 6-12 und 6-18). Bedeutungsvoll ist die Betrachtung der Adsorption des Abbauproduktes TBA hingegen bei dem Zeolith H-ZSM-5(30). Für dieses Material ergab die Berechnung eine Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert der Hydrolyse von ca. 70 %.

### 6.3.4 Gasdichte Durchströmungsapparatur

Die gasdichte Labor-Versuchsapparatur ist als mehrstufiges System konzipiert. Sie setzt sich aus folgenden Stufen zusammen: (1) Ionenaustauscher, (2) Säule mit Katalysatormaterial, (3) Reaktionsraum für biologischen Abbau. Stufe (1) dient zur Entfernung von An- und Kationen aus dem zu reinigenden Grundwasser, sowie zur gleichzeitigen Absenkung des pH-Wertes der Lösung. Wird diese Stufe aus dem System entfernt, so kann eine Studie zur Deaktivierung des Katalysatormaterials durchgeführt werden. In Batchversuchen zeigte sich eine Verringerung der MTBE-Umwandlung bei Anwesenheit von An- und Kationen. In Stufe (2) soll mithilfe des Katalysators eine Umwandlung von MTBE zu TBA und Methanol stattfinden. Gleichzeitig erfolgt die Adsorption dieser Substanzen an diesem Material. In der folgenden Stufe (3) kann optional nach Anhebung des pH-Wertes der biologische Abbau der ausgetragenen Substanzen aus Stufe (2) erfolgen. In Abbildung 6-29 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

Die einzelnen Stufen konnten jeweils einzeln prinzipiell erfolgreich betrieben werden. Aufgrund der in den Batch-Versuchen gezeigten Ergebnisse konnte jedoch infolge der im Vergleich zum Ionenaustausch deutlich langsameren Prozesse abiotischer und biotischer Abbau im Projektzeitraum ein kontinuierlicher Betrieb aller drei Stufen nicht erreicht werden.

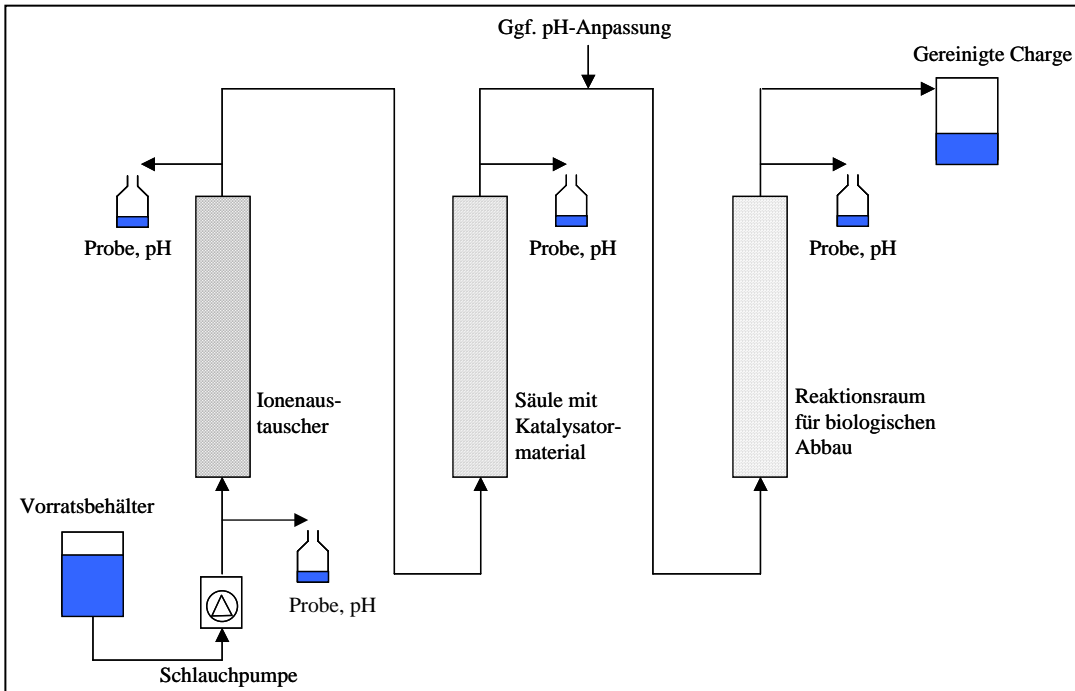


Abbildung 6-29: Schema gasdichte Versuchsapparatur

### 6.3.5 Zusammenfassung der Laboruntersuchungen

Die saure Hydrolyse von MTBE wurde im Rahmen von Laborversuchen auf ihre Anwendbarkeit in der Sanierung MTBE-kontaminierter Wassers grundlegend untersucht. Einführende Tests in saurer Lösung (pH 1 durch Zugabe von HCl) bestätigten die Säureinstabilität dieser Substanz.

Der Gebrauch von Säuren in der Altlastensanierung würde negative Effekte, wie beispielsweise Korrosion, mit sich bringen. Daher ist es empfehlenswert, Säuren durch Feststoffe mit sauren Zentren zu ersetzen. Für die Hydrolyse von MTBE und anderen Oxygenaten sollten katalytisch aktive Materialien folgende Eigenschaften haben: Stabilität in Wasser und somit einfache Trennung des Katalysators und des zu behandelnden Wassers, chemische Stabilität sowie gute Regenerierbarkeit. Mögliche Anwendungsfelder können Reaktive Wände und Reaktoren in Pump-and-Treat-Systemen sein.

Die saure Hydrolyse ist abhängig von der Konzentration und der Stärke der sauren Zentren des Katalysatormaterials. In Zeolithmaterialien sind diese Zentren  $H^+$ -Ionen, die durch andere im Wasser vorhandenen Kationen ersetzt werden können. Von wesentlicher Bedeutung ist auch die Zugänglichkeit der sauren Zentren. Weitergehende Untersuchungen bezüglich einer möglichen Blockierung der Poren durch Co-Kontaminanten und andere Wasserinhaltsstoffe sollten mit Grundwasser durchgeführt werden (Stefan, 2006).

Ein weiterer untersuchter Parameter ist die Temperatur. Dies ist in Bezug auf die Behandlung von kontaminiertem Grundwasser von besonderer Bedeutung. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, dass die Elimination von MTBE durch den eingesetzten Zeolith bei Grundwassertemperatur mit der Elimination bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  vergleichbar ist. Jedoch verursacht eine Erniedrigung der Temperatur eine wesentliche Verringerung der hydrolytischen Umsetzung von MTBE.

Ein weiterer in Betracht zu ziehender Faktor ist die Zusammensetzung des zu behandelnden Wassers. In durchgeführten Versuchen wurde Grundwasser in verschiedenen Verhältnissen mit Reinstwasser versetzt. Die dadurch erzielten Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit, welche mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen einhergehen, zeigten, dass Salze die sauren Zentren der Katalysatormaterialien deaktivieren. Je höher die gemessene Salzkonzentration desto geringer die beobachtete TBA-Bildung (Oehm et al., 2005, Rixey and Xue, 2004). Jedoch

zeigen Zeolithe auch bei hohen Salzkonzentrationen eine gute Eignung als Adsorbentmaterialien. Diese Bifunktionalität der Zeolithe wurde bereits in mehreren Untersuchungen im Labormaßstab nachgewiesen (Fischer et al., 2005, Oehm et al., 2005, Centi et al., 2002, Centi et al., 2003).

Das Auftreten von Abbauprodukten bei der sauren Hydrolyse zieht eine weitere Behandlung des Wassers nach sich. Es ist denkbar, dass eine Mineralisierung der im Vergleich zu MTBE besser abbaubaren Substanzen durch biologische Vorgänge erreicht werden kann.

Soweit derzeit bekannt, wurden unter Anwendung der sauren Hydrolyse noch keine Feldstudien zur Sanierung MTBE kontaminierter Wässer durchgeführt. Das aktuelle Wissen gründet sich ausschließlich auf Ergebnisse aus Laborversuchen.

Denkbar ist auch, dass eine Kombination verschiedener Methoden eine Steigerung der Effizienz im Bezug auf eine Sanierung ermöglichen könnte. Auf diesem Gebiet wurden allerdings ebenso noch keine Feldversuche durchgeführt. Bekannt ist jedoch, dass speziell der Einsatz von Zeolithen eine Eliminierung von MTBE aufgrund von zwei parallel ablaufenden Prozessen, saure Hydrolyse und Adsorption, bewirken kann.

Ein derzeit bestehender Nachteil, der mit dem Einsatz von synthetisch hergestellten Zeolithen einhergeht, sind die relativ hohen Kosten (Produktionskosten). Durch die Entwicklung hocheffizienter, kombinierter Methoden (z. B. unter Einbeziehung des biologischen Abbaus von Produkten aus der sauren Hydrolyse) können möglicherweise kosteneffektivere Verfahren entstehen.

## **6.4 Ermittlung der Wasserlöslichkeit und der Henry-Koeffizienten von MTBE**

### **6.4.1 Einleitung**

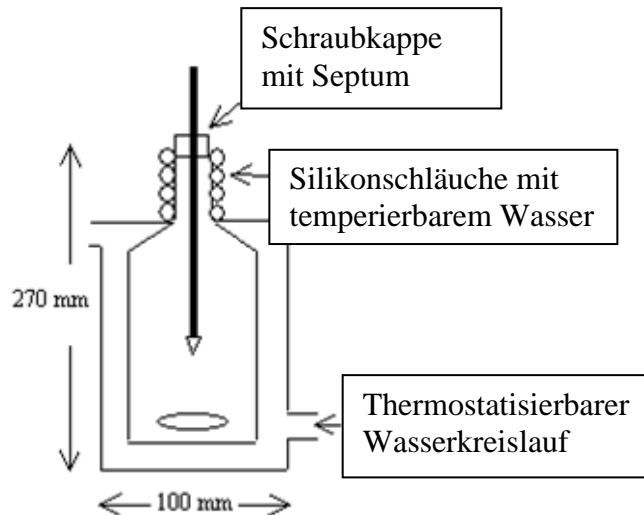
Die Henry-Konstante einer Substanz stellt das Gleichgewicht dieses Stoffes zwischen Luft- und Wasserphase dar. Zur Beurteilung der Ausgasung von MTBE im Grundwasser sind Henry-Konstanten und Wasserlöslichkeiten insbesondere für Temperaturen bedeutsam, die im Grundwasser üblicherweise vorherrschen (ca. 10°C).

Für MTBE sind nur wenige Literaturstellen über die Henry-Konstante zu finden, wobei auch größere Abweichungen vorhanden sind (Bierwagen & Keller, 2001; Callender & Davis, 2001; Robbins et al., 1993). Die Datenlage über die Wasserlöslichkeit von MTBE ist ebenfalls unzureichend (Peters et al., 2002; Beilstein, 1918; Beilstein, 1958). Offensichtlich existieren für einige physikalische Eigenschaften von MTBE z. T. Daten, die hauptsächlich auf Messungen aus den 50er Jahren beruhen. Aus diesem Grund wurden entsprechende Untersuchungen durchgeführt.

### **6.4.2 Materialien und Labormethoden**

Abbildung 6-30 zeigt den Aufbau der verwendeten Kolben (Henry-Kolben). Das Gesamtvolumen jedes Kolbens beträgt 430 mL. Für die Experimente wurden die Kolben mit jeweils 160 mL MTBE-haltigem Wasser gefüllt und thermostatisiert. Der Kontrollkolben (Blindwert) enthielt nur Wasser sowie ein Thermometer.





**Abbildung 6-30: "Henry-Kolben" (schematisch)**

Die Gleichgewichtskonstante  $H$  ist definiert als ein Ergebnis eines 2-Phasen-Gleichgewichts eines Stoffes zwischen flüssiger Phase und Gasphase, wobei die Henry-Konstante auch in einer dimensionslosen Form angegeben werden kann (in Anlehnung an (Stumm & Morgan, 1995)).

$$H [\text{L atm mol}^{-1}] = p_a / [A(\text{Wasser})]; \quad H/RT [\text{dimensionslos}] = [A(\text{Luft})]/([A(\text{Wasser})])$$

$R$  ist die Gaskonstante mit  $R = 0,082057 [\text{L atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}] = 8,314 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$

$p_a$  = Dampfdruck des Stoffes [atm]

$T$  = Temperatur [K]

$A$  = Aktivität des Stoffes in Wasser bzw. Luft, oft gleichgesetzt mit seiner Konzentration

### 6.4.3 Ergebnisse

Die dimensionslose Henry-Konstante wurde für 6 unterschiedliche Temperaturen bestimmt. Die MTBE-Konzentration im Wasser betrug  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , um die Verhältnisse im Leuna-Grundwasser nachzustellen. Tabelle 6-19 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu den bisher veröffentlichten.

**Tabelle 6-19: Ermittelte dimensionslose Henry-Konstanten bei unterschiedlichen Temperaturen im Vergleich zu anderen Veröffentlichungen**

(°C)	Eigene Versuche	Callender & Davis	Robbins	Bierwagen & Keller
3	0,0091	---	---	---
5	0,0112	---	---	---
10	0,0117	---	---	---
14,8	---	0,015	---	---
15,0	0,0177	0,016	---	0,0389
20,0	0,0224	0,023	---	---
20,2	---	0,025	---	---
25,0	0,0292	0,030/0,031	0,022	0,0555
25,2	---	0,036	---	---
29,8	---	0,042/0,045	---	---
30,0	---	---	0,048	0,0711
30,2	---	0,056	---	---

Die ermittelte Löslichkeit von MTBE in Wasser ( $62,1 \pm 1,9 \text{ g L}^{-1}$ ) bei  $5^\circ\text{C}$  ist nahezu doppelt so hoch wie bei  $20^\circ\text{C}$  ( $35,4 \pm 1,7 \text{ g L}^{-1}$ ).

Sowohl die gefundenen Henry-Konstanten als auch die gemessenen Wasserlöslichkeiten stellen Neuheiten dar, die - mit Erwähnung des METLEN-Projekts als Referenz - in einer Veröffentlichung mündeten (Fischer et al., 2004).

## 7 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Für die Entscheidung über den im Feldversuch in Leuna einzusetzenden Elektronenakzeptor wurden Laborversuche mit Grundwasser vom Standort durchgeführt. Im Ergebnis erfolgte die Dosierung von Nitrat zur Unterstützung des biologischen Abbaus von MTBE unter anaeroben Bedingungen. Dem Einsatz von Aktivkohle als Adsorber- und Aufwuchsmaterial in der Konditionierungseinheit in Leuna gingen Versuche zur Ermittlung der Adsorptionskapazität voraus, die in der Entscheidung mündeten, eine Mischung von 50 % Kies und 50 % Aktivkohle in die Konditionierungsrinne einzubringen. Die Einbindung des anaeroben Abbaus von MTBE in die Untersuchung verschiedener Strategien des Enhanced-Natural-Attenuation-Ansatzes stellt eine wesentliche Grundlage für die vergleichende Beurteilung unterschiedlicher Methoden dar.

Um verwertbare Aussagen über den anaeroben Abbau sowie den chemisch induzierten Abbau von MTBE treffen zu können, war eine überaus sorgfältige Arbeitsweise nötig. Insbesondere die Untersuchung des anaeroben Abbaus von MTBE war aufgrund des komplexen Versuchsaufbaus, bedingt durch die Notwendigkeit des Arbeitens unter sauerstofffreien Bedingungen, nur durch einen verhältnismäßig hohen Materialaufwand zu bewältigen.

Zur Untersuchung des abiotischen katalytischen Abbaus von MTBE wurden Experimente zur grundlegenden Anwendbarkeit bei der Eliminierung im Labormaßstab durchgeführt. Diese umfassten einleitende Versuche zur Säureinstabilität, ein Screening zur Ermittlung katalytisch aktiver Materialien sowie weitergehende Untersuchungen bezüglich wesentlicher Einflussfaktoren der sauren Hydrolyse. Die durchgeführten Untersuchungen haben dazu beigetragen, das grundlegende Verständnis im Hinblick auf die angesprochenen Prozesse wesentlich zu erweitern.

Die notwendige getrennte analytische Bestimmung der Prozesse Adsorption und Zersetzung sowie die Erfassung und Identifizierung der Abbauprodukte aus biotischem und nicht biotischem Abbau verlangten ein hohes Maß an analytischem Aufwand, der jedoch im Hinblick auf den Erhalt von belastbaren Ergebnissen angemessen war.

## **8 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die Ergebnisse der Untersuchungen des anaeroben Abbaus von MTBE zeigten, dass ein Bioabbau unter diesen Bedingungen zwar prinzipiell möglich ist, er kann jedoch in Anwesenheit von Co-Kontaminationen gehemmt sein. Außerdem kann die Adaptationsphase überaus lange dauern, d. h. die Zeit für eine Anpassung der Mikroorganismen an das Substrat MTBE unter anaeroben Bedingungen kann u. U. mehrere Monate in Anspruch nehmen.

Diese Erkenntnisse werden auch durch die Untersuchungen am Standort Leuna bestätigt und der Nutzen für MTBE-kontaminierte Standorte ist ersichtlich. Offenbar finden an zahlreichen MTBE-kontaminierten Standorten sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen Natural Attenuation Prozesse (NA) statt, die in gewissem Umfang verstärkt werden könnten (ENA). Beispielsweise könnte sicherlich in vielen Fällen eine Teilsanierung, also z.B. eine Entfernung der Begleitschadstoffe wie z. B. BTEX, zu einem nachfolgenden verstärkten Abbau von MTBE führen. Dies würde erhebliche Sanierungskosten einsparen, da die Entfernung von MTBE aus (Grund)wasser im Vergleich zu anderen Schadstoffen erheblich aufwändiger und teurer ist.

Der abiotische Abbau von MTBE in Laborversuchen mit Hilfe von Katalysatoren (Zeolithe) konnte auch unter moderat sauren Bedingungen (pH ca. 3,4 bis 4,7) durchgeführt werden. Zusammen mit der auffallend starken Adsorption von MTBE an das Katalysatormaterial - z. T. deutlich höher als an Aktivkohle - könnte in Zukunft eine neuartige Sanierungsmöglichkeit zur Verfügung stehen, die es erlauben würde, z. B. belastete Wasser-Teilströme zu behandeln und gezielt MTBE zu entfernen. Die relativ hohen Preise für die Katalysatormaterialien sowie die begleitenden Kosten müssten dabei zu den bisher vorhandenen Alternativen in Relation gesetzt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der Ergebnisse aus beiden Forschungsgebieten (abiotischer/biotischer Abbau) eine zielgerichtete Forschung im Hinblick auf den zukünftigen Einsatz eines MTBE-abbauenden Sanierungssystems möglich ist. Die Ergebnisse aus den Versuchen führten zur erfolgreichen Beantragung des BMBF-geförderten Projekts NANOKAT (Förderkennzeichen: 02WR0695), Teilprojekt 2: Biotechnologische Grundlagen und Modellierung von MTBE/ETBE-abbauenden Filtermaterialien. In diesem Projekt soll außer MTBE auch der chemisch eng mit MTBE verwandte Stoff ETBE untersucht werden, da in Europa MTBE vermehrt durch ETBE ersetzt wird.

## **9 Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

In der aktuellen Literatur sind Daten über den anaeroben Abbau von MTBE relativ selten (Schmidt et al., 2004) und enthalten z. T. widersprüchliche Aussagen. Die Möglichkeit eines anaeroben Abbaus von MTBE unter methanogenen Bedingungen gilt zwar als erwiesen (Somsamak et al., 2005), der Abbau von MTBE unter denitrifizierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen wurde jedoch bisher nur äußerst selten erfolgreich durchgeführt (Bradley et al.,

2001, bzw. Somsamak et al., 2001), wobei die lag-Phase (sulfatreduzierende Bedingungen) mit 3 Jahren einen ungewöhnlich langen Zeitraum umfasste.

Bezüglich des chemisch induzierten Abbaus wurden auch bei anderen Stellen ausschließlich Laborversuche mit verschiedenen Materialien, vorwiegend Zeolithen, durchgeführt (Centi et al., 2002, Centi et al., 2003, Lien et al., 2007, Rixey et al., 2004).

## 10 Erfolgte und im Druck befindliche Veröffentlichungen

- Fahl, J., Fischer, A., Werner, P. (2005) Natural Attenuation: Case of the MTBE bioremediation, in: Fabio Fava, Pietro Canepa (eds.), University of Bologna, Soil remediation series N. 6, European Summer School: "Innovative approaches to the bioremediation of contaminated sites", The Interuniversity Consortium "Chemistry for the Environment", INCA, Venice, Italy, ISBN: 88-88214-33-X
- Fischer, A., Müller, M. (2003) Interesting properties of MTBE water solubility and Henry's Law constant. 1st European conference on MTBE, Dresden, 8. - 9.09.2003, Conference Proceedings
- Fischer, A., Müller, M., Klasmeier, J. (2004) Determination of Henry's Law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperatures, *Chemosphere* 54 (6) 689-694
- Fischer, A. (2004) Biotic and abiotic transformations of MTBE. FECS Conference, Bordeaux, 29.08.-1.09.2004, Conference Proceedings
- Fischer, A., Oehm, C., Werner, P. (2004) Adsorption and abiotic degradation of MTBE through acidic catalysts. 2nd European conference on MTBE, Barcelona, 4. - 5.11.2004, Conference Proceedings
- Fischer, A., Oehm, C., Selle, M., Werner, P. (2005) Neue Wege bei der Eliminierung von MTBE aus Grundwasser, *Altlastenspektrum* 3, 135-136
- Fischer, A., Oehm, C., Selle, M., Werner, P. (2005) Biotic and Abiotic Transformations of Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE), *Environmental Science and Pollution Research* 12 (6) 381 – 386
- Fischer, A., Oehm, C., Selle, M., Werner, P. (2007): Adsorption and Abiotic Transformation of Methyl tert-Butyl Ether Through Acidic Catalysts, *Journal of Environmental Engineering-ASCE* 133(8), 827-833
- Fischer, A., Oehm, C., Werner, P. (2007) Behaviour of methyl tert-butyl ether (MTBE) and other fuel oxygenates under acidic conditions. 3rd European conference on MTBE and other fuel oxygenates, Antwerp, 7. - 8.06.2007, Conference Proceedings
- Oehm, C., Stefan, C., Selle, M., Fischer, A., Werner, P. (2005) New abiotic treatment of MTBE contaminated water using zeolites. *ConSoil*, Bordeaux, 3. - 7.10.2005, Conference Proceedings
- Oehm, C., Stefan, C., Werner, P., Fischer, A. (2007): Adsorption and Abiotic Degradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE). In Hutzinger, O. (ed), Barcelo, D. (volume ed): *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part R, Fuel Oxygenates*. 191-212, Springer
- Selle, M., Oehm, C., Fischer, A., Stefan, C., Werner, P. (2007) Enhanced anaerobic and aerobic biodegradation of MTBE. Case study – Project METLEN. 3rd European conference on MTBE and other fuel oxygenates, Antwerp, 7. - 8.06.2007, Conference Proceedings
- Selle, M., Oehm, C., Fischer, A., Werner, P. (2005) Enhanced aerobic and anaerobic biodegradation of MTBE based on a mixed culture from a contaminated site. *ConSoil*, Bordeaux, 3. - 7.10.2005, Conference Proceedings

## 11 Literatur

- Acero .JL., Haderlein S.B., Schmidt T.C., Suter M.J.-F., von Gunten U. (2001) *Environ Sci Technol* 35:4252
- APHA-AWWA-WEF (1995) PFBHA liquid-liquid Extraction Gas Chromatographic Method. In Greenberg, A. E., Trussel R. R., Clesceri, L.S. (Eds.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Ballon, P. (1999) Zum Einfluß von Alkali- und Erdalkalitionen auf das katalytische Verhalten von PSS am Beispiel der MTBE-Spaltung, Dissertation, Gerhard Mercator Universität Gesamthochschule Duisburg
- Baus C., Sacher F., Brauch H.-J. (2005) *Ozone Sci Eng* 27:27
- Beilstein, F.K. (1918) *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* 1. In: Jacobsen, P., Prager, B., Richter, F., Boit, H.G., et al. (Ed.) In: 1. Ergänzungswerk , 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Beilstein, F.K. (1958) *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie* 1. In: Richter, F. (Ed.) In: 3. Ergänzungswerk , 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- Bierwagen, B.G., Keller, A.A. (2001) Measurement of Henry's Law constant for methyl tert-butyl ether using solid-phase microextraction. *Environmental Toxicology in Chemistry* 20 (8), 1625-1629
- Bradley, P.M., Chapelle, F.H., Landmeyer, J.E. (2001) Methyl t-butyl ether mineralization in surface-water sediment microcosms under denitrifying conditions, *Applied and Environmental Microbiology* 67 (4), 1975-1978.
- Butillo J.V., Pulido A.D., Resee N.M., Lowe M.A. (1994) *NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater – Prevention, Detection, and Remediation*, p 91
- Callender, T., Davis, L.C. (2001) Environmental behaviour of methyl tert-butyl ether: A study of Henry's Law constant and the dispersion of MTBE through river bottom sand and soil. In: *Proceedings of the 2001 conference on Environmental Research*, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 21-24 May
- Cater S, Stefan MI, Bolton JR, Safarzadeh-Amiri A (2000) *Environ Sci Technol* 34:659
- Centi, G., Grande, A., Perathoner, S. (2002) Catalytic conversion of MTBE to biodegradable chemicals in contaminated water, *Catalysis Today* 75(1), 69-76
- Centi, G., Perathoner, S. (2003) Remediation of water contamination using catalytic technologies, *Applied Catalysis B: Environmental* 41, 15-29
- Chang P., Young T. (1998) *Reactivity and By-Products of Methyl Tertiary Butyl Ether Resulting from Water Treatment Processes. Health and Environment Assessment of MTBE - Report to the Governor and Legislature of the State of California*
- Daniel, R.A., 1995. *Intrinsic bioremediation of BTEX and MTBE--Field, laboratory and computer modeling studies: Raleigh, North Carolina State University, Master's thesis, 325 p.*
- Gates, B. C. (1992) *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New York
- Hardison, L. K., Curry, S. S., Ciuffetti, L. M., Hyman, M. R. (1997) Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, *Graphium* sp., *Applied and Environmental Microbiology* 63(8), 3059-3067.
- Hyman, M., Kwon, P., Williamson, K., O'Reilly, K. (1998) Cometabolism of MTBE by alkane-utilizing microorganisms.- *Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA, May 18-21, 1998: C 1-3: 321-326. Battelle Press Columbus, Richmond.

- Interstate Technology & Regulatory Council – ITRC (2005) Overview of Groundwater Remediation Technologies for MTBE and TBA. MTBE-1. Washington, D.C.: Interstate Technology and Regulatory Council, MTBE and other Fuel Oxygenates Team. <http://www.itrcweb.org>.
- Keller A.A., Sandall O.C., Rinker R.G., Mitani M.M., Bierwagen B., Snodgrass M.J. (1998) Cost and Performance Evaluation of Treatment Technologies for MTBE-Contaminated Water. Health and Environment Assessment of MTBE – Report to the Governor and Legislature of the State of California
- Kujawski W. (2000) *Sep Sci Technol* 35:89
- Lien H.L., Zhang W.X. (2006) Removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) with Nafion, *Journal of Hazardous Materials* 144(1-2), 194-199
- Lin Z., Wilson J.T., Fine D.D. (2003) Avoiding Hydrolysis of Fuel Ether Oxygenates during Static Headspace Analysis, *Environmental Science and Technology* 37, 4994-5000
- Lorbeer, H., Starke, S., Gozan, M., Thiem, A., Werner, P. (2002) Bioremediation of Chlorobenzene-Contaminated Groundwater on Granular Activated Carbon Barriers. *Water, Air & Soil Pollution* 2 (3), 183-193
- Merck Index, 12th (1996) Compound No 6111. Methyl tert-Butyl ether, Published by Merck Research Laboratories, Division of Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, page 1032
- Miyake T., Shibamoto T. (1999) *Bull Environ Contam Toxicol* 62:416
- Mo, K., Lora, C.O., Wanken, A.E., Javanmardian, M., Yang, X., Kulpa, C.F. (1997) Biodegradation of Methyl t-Butyl Ether by Pure Bacterial cultures, *Applied and Environmental Microbiology* 47, 69-72
- Moyer E.E., Kostecki P.T. (2003) (eds) *MTBE Remediation Handbook*. Amherst Scientific Publishers, Amherst, Massachusetts
- Neppolian B., Jung H., Choi H., Lee J.H., Kang J.-W. (2002) *Water Res* 36:4699
- Oehm C., Stefan C., Selle M., Fischer A., Werner P. (2005) In: Uhlmann O., Annokkée G.J., Arendt F. (eds.) *ConSoil 2005, Proceedings of the 9th International FZK/TNO Conference on Soil-Water Systems*, p 2732
- Peters, U., Nierlich, F., Sakuth, M., Laugier, M. (2002) Methyl Tert-Butyl Ether, *Physical and Chemical Properties*, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Release 2003, sixth ed. VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley. DOI, 10.1002/14356007.a16\_543, Article Online Posting Date : June 15, 2003
- Rixey W. G., Xue N. (2004) In: Gavaskar A. R. and Chen A. S. C. (eds) *Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Batelle Press, Columbus, OH, abstract 3B-32
- Robbins, G.A., Wang, S., Stuart, J.D. (1993) Using the static headspace method to determine Henry's law constants. *Analytical Chemistry* 65, 3113-3118
- Solano-Serena, F. (1999). Institut Français du Pétrol, Paris, France, Personal communication.
- Somsamak, P., Cowan, R.M., Häggblom, M.M. (2001) Anaerobic biotransformation of fuel oxygenates under sulfate-reducing conditions, *FEMS Microbiology Ecology* 37, 259-264
- Somsamak, P., Richnow, H., Häggblom, M.M. (2005) Carbon Isotopic Fractionation during Anaerobic Biotransformation of Methyl tert-Butyl Ether and tert-Amyl Methyl Ether, *Environmental Science and Technology* 39(1), 103-109
- Squillace, P. J., Pankow, J. F., Korte, N. E., Zogorski, J. S. (1997) Review of the environmental behavior and fate of Methyl tert-Butyl Ether.- *Environmental Toxicology and Chemistry* 16(9): 1836-1844.



- Stefan, C. (2007) Improvements of Characterization of single and multisolute adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) on zeolites. Dissertation, Technische Universität Dresden, Deutschland
- Steffan, R. J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C. W., Zhang, D. (1997) Biodegradation of the gasoline oxygenate methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria.- Applied and Environmental Microbiology 63(11): 4216-4222.
- Streitwieser A, Heathcock CH, Kosower EM (1998) Introduction to organic chemistry, 4th edn. Pearson Education–Prentice Hall, New Jersey
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1995) Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore
- Sutherland J., Adams C., Kekobad, J. (2004) Water Res 38:193
- US Environmental Protection Agency – EPA (2004) Technologies for Treating MtBE and Other Fuel Oxygenates. Report, <http://www.cluin.org/mtbe>
- Vane L.M., Alvarez, F.R., Mullins, B. (2001) Environ Sci Technol 35:391
- Yamada, H., Somiya, I., 1989. The determination of carbonyl compounds in ozonated water by the PFBOA method. Ozone Sci. Eng. 11, 127–141.



# **Anlage 1**

## **Berichtsblatt**

**P 1.1b**

**METLEN,**

Teilprojekt 2: Anaerober und chemisch  
induzierter MTBE-Abbau

**Förderschwerpunkt KORA**

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel „Methyltertiärbutylether (MTBE) – Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des „Enhanced-Natural-Attenuation“-Ansatzes“ (METLEN)  TP 2: Anaerober und chemisch induzierter MTBE-Abbau		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Werner, Peter; Fischer, Axel; Selle, Michael; Oehm, Claudia	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.05.07 TU Dresden	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten Technische Universität Dresden Pratzschwitzer Str. 51 01796 Pirna	9. Ber. Nr. Durchführende Institution	
	10. Förderkennzeichen *)  02 WN 0349	
	11. Seitenzahl 68	
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	12. Literaturangaben 45	
	14. Tabellen 19	
	15. Abbildungen 30	
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) 3 <sup>rd</sup> European Conference on Natural Attenuation and In-Situ Remediation, Frankfurt am Main (D), 19. -21. November, 2007 9. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt am Main (D), 21. -22. November, 2007		
18. Kurzfassung Die Untersuchungen im Teilprojekt 2 des Projektes METLEN („Methyltertiärbutylether (MTBE) – Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des „Enhanced-Natural-Attenuation“-Ansatzes“) befassten sich mit dem anaeroben sowie chemisch induzierten MTBE-Abbau. Bezüglich des anaeroben Abbaus wurden sowohl Laborversuche als auch ein Feldversuch durchgeführt. Am Standort wurden Nitrat als Elektronenakzeptor und der Wachstumsfaktor Phosphat gezielt eingeleitet, um vorhandene Abbauvorgänge zu stimulieren (ENA). Der zusätzliche Einsatz von Aktivkohle bot außerdem den Vorteil der Anreicherung der Schadstoffe und gleichzeitig wurde den schadstoffabbauenden Mikroorganismen eine besiedelbare Oberfläche zur Verfügung gestellt. Somit wurden Adsorption und Abbau von Schadstoffen an einer Stelle konzentriert. Unter denitrifizierenden Bedingungen konnte sowohl im Labor- als auch im Feldmaßstab MTBE-Abbau beobachtet werden. Allerdings zeigte sich im Vergleich zum Abbau unter aeroben Bedingungen ein wesentlich langsamerer Abbau von MTBE. Sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen ist zudem beobachtet worden, dass leichter verwertbare Kohlenstoffquellen (z. B. BTEX) eine Hemmung des MTBE-Abbaus verursachen. Die saure Hydrolyse von MTBE wurde im Rahmen von Laborversuchen auf ihre Anwendbarkeit in der Sanierung MTBE-kontaminierter Wassers grundlegend untersucht. Für die Hydrolyse von MTBE wurden verschiedene katalytisch aktive Materialien eingesetzt. Im Ergebnis eines Screenings fielen Zeolithmaterialien neben ihrer Aktivität in Bezug auf die saure Hydrolyse auch durch hohe Adsorptionskapazitäten (z. T. vergleichbar mit Aktivkohle) auf. Weiterführende Untersuchungen zeigten einen wesentlichen Einfluss der Parameter pH-Wert und Temperatur sowie der Zusammensetzung des Wassers auf die Hydrolyse von MTBE. Erwähnt werden muss das Auftreten von Abbauprodukten (Tertiärbutylalkohol) bei der sauren Hydrolyse, welches eine weitere Behandlung des Wassers nach sich zieht. Daher ist es denkbar, dass eine Kombination verschiedener Methoden (z. B. saure Hydrolyse mit anschließender biologischer Behandlung leichter verwertbarer Abbauprodukte) eine Steigerung der Effizienz in Bezug auf eine Sanierung ermöglichen und zu einer Optimierung der Kosten beitragen könnte.		
19. Schlagwörter MTBE, BTEX, ENA, Anaerober Abbau, Chemisch induzierter Abbau		
20. Verlag	21. Preis	

\*) Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

# **Anlage 2**

## **Document Control Sheet**

**P 1.1b**

**METLEN,**

Teilprojekt 2: Anaerober und chemisch  
induzierter MTBE-Abbau

**Förderschwerpunkt KORA**

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Methyl-tertiary-butyl ether (MTBE) - Leuna as a Reference test site for the implementation of the Enhanced Natural Attenuation Approach (METLEN) Subproject 2: Anaerobic and chemically induced degradation of MTBE	
4. author(s) (family name, first name(s))  Werner, Peter; Fischer, Axel; Selle, Michael; Oehm, Claudia	5. end of project 31.05.07 TU Dresden
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address)  Technische Universität Dresden Institut für Abfallwirtschaft und Alllasten Pratzschwitzer Str. 15 01796 Pirna	9. originator's report no.
	10. reference no. 02 WN 0349
	11. no. of pages 68
13. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	12. no. of references 45
	14. no. of tables 19
	15. no. of figures 30
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) 3rd European Conference on Natural Attenuation and In-Situ Remediation, Frankfurt/Main, November 19-21, 2007 9. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt am Main (D), November 21-22, 2007	
18. abstract  In the subproject 2 of the joint research project METLEN (Methyl-tertiary-butyl ether (MTBE) - Leuna as a Reference test site for the implementation of the Enhanced Natural Attenuation Approach) anaerobic and chemically induced degradation of MTBE have been investigated. Anaerobic degradation experiments have been accomplished both at laboratory and field scale. At the test field in Leuna nitrate as electron acceptor and phosphate as growth factor have been infiltrated to enhance natural attenuation (ENA). The activated carbon used as filling material for the in situ conditioning unit functioned as adsorbent for MTBE and as surface for the growth of microorganisms. Therefore, adsorption and degradation of the contaminants occurred simultaneously at the same location. Under denitrifying conditions MTBE degradation was observed both at laboratory and field scale. However, in comparison to aerobic degradation the anaerobic degradation potential was lower. Furthermore it has to be noted that the presence of BTEX caused a delay in MTBE degradation both under aerobic and anaerobic conditions.  In laboratory experiments the acidic hydrolysis of MTBE has fundamentally been investigated concerning its applicability in the remediation of MTBE contaminated water. In this context several catalytic materials were tested. As a result of the screening zeolites have been identified to eliminate MTBE by the processes hydrolysis and adsorption. Some zeolites have shown comparable adsorption capacities with activated carbon. In further experiments the impact of the parameters pH, temperature and ion strength on the hydrolysis of MTBE has been determined. It furthermore has to be noted that the occurrence of reaction products, such as tertiary butyl alcohol, requires a further treatment of the water. In conclusion it seems conceivable that a combination of different methods (e.g. acidic hydrolysis and the further bioremediation of reaction products) leads to a higher efficiency in remediation and to an optimisation of treatment costs.	
19. keywords MTBE, BTEX, ENA, anaerobic degradation, chemically induced degradation, abiotic degradation, catalytic degradation	
20. publisher	21. price