



Doctoral Thesis

Transformation of hydrocarbons in an artificial leachate pollution plume under defined redox conditions

Author(s):

Nay, Michael

Publication Date:

1999

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-003822949> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 13201

Transformation of Hydrocarbons in an Artificial Leachate Pollution Plume under Defined Redox Conditions

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Natural Sciences

presented by

Michael Nay

Dipl. Biol. (Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg, Germany)

born November 11, 1957

Citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. J. B. Zehnder, examiner
Dr. M. Snozzi, co-examiner
Prof. Dr. R. Bachofen, co-examiner

Zürich 1999

Zusammenfassung

Alte Deponien und Industriebrachen entlassen oftmals bereits seit Jahrzehnten Chemikalien in den Untergrund, die dort trotz ihrer biologischen Abbaubarkeit kaum transformiert werden. Solche Stoffe sowie schwer abbaubare Metaboliten werden aufgrund ihrer Eigenschaften wie Polarität und Dichte im Aquifer verschieden schnell mit dem Grundwasser transportiert. Es bilden sich Schadstofffahnen im Grundwasserabstrom aus, deren Gemeinsamkeiten die oft relativ stabilen, sequentiell angeordneten Redoxbedingungen von methanogen bis aerob sind.

In sequentiellen Bodensäulensystemen wurden mittels gezielter Gabe von Elektronenakzeptoren bzw. -donoren typische Redoxkaskaden von methanogenen über sulfat- und nitratreduzierende bis hin zu aeroben Bedingungen induziert. Nach anfänglicher Sättigung der Säulenmatrix und Adaptation der Populationen wurden die meisten Chemikalien fast vollständig transformiert; bis zur Einstellung eines Fließgleichgewichtes verging mehr als ein Jahr. Anschliessend wurde die Zufuhr der leicht abbaubaren C-Quelle unterbrochen, was den Abbau vieler Substrate vorübergehend störte. Nach Monaten wurden schliesslich wieder ähnliche Restkonzentrationen gemessen wie vor dem Absetzen der leichtabbaubaren Kohlenstoffquelle. Eine anschliessende Erhöhung der Flussrate des Mediums bei gleichen Konzentrationen - und damit eine erhöhte Fracht - hatte starke Steigerungen der mikrobiellen Umsatzraten einiger der untersuchten Chemikalien zur Folge.

Viele Resultate aus den Säulenexperimenten konnten in Batchkulturen durch kinetische Untersuchungen und Detektion von Abbauprodukten im wesentlichen bestätigt werden. In den geschlossenen Kulturen wurden aber - trotz gleicher Herkunft der Populationen - einige Substanzen sogar unter stärker reduzierenden Bedingungen oder überhaupt erst transformiert.

Inokula aus methanogenen, sulfat- und nitratreduzierenden Kulturen, bis zu 2 Jahre an die vorhandenen Schadstoffe adaptiert, wurden mit amorphem Eisenhydroxid (FeOH_3) als einzigem Elektronenakzeptor in Batchkulturen inkubiert. Es resultierte eine Population, die Eisen reduzieren und damit ebenfalls eine Reihe der angebotenen Schadstoffe transformieren konnte.

In einem weiteren Experiment entfernte eine Gusseisen-Kolonne zunächst weit mehr als 90 % einiger der eingesetzten Chemikalien, deren Restkonzentrationen aber mit der Zeit anstiegen. Gleichzeitige Ausbildung bevorzugter Fliesswege und möglicherweise Sorption schienen die Verfügbarkeit der reaktiven Eisenoberfläche für den notwendigen Kontakt zu den Chemikalien zu limitieren. Hingegen blieben die Umsatzraten der Chemikalien in geschlossenen sterilen Kontrollsystemen über Monate relativ konstant.

Methanogener 1,1-Dichlorethen-Abbau führte zu den Abbauprodukten Vinylchlorid (VC), Ethen und Chlorid und wurde bei steigenden Konzentrationen von VC gehemmt (zwischen 20 und 45 μM). Unter sterilen Bedingungen wurden in Gegenwart von Gusseisen Ethen, Ethan und Chlorid freigesetzt. - Bei Versuchen mit methanogenen, sulfat- und nitratreduzierenden Batchkulturen und einem Spektrum verschiedener Schadstoffe akkumulierten Metaboliten wie 2-Aminophenol oder 2-Chlorphenol, die in Gegenwart von Gusseisen höchstens in Spuren nachweisbar waren.

Summary

Waste sites may emit a range of hazardous compounds into the subsurface. Despite their biodegradability in the laboratory, many of them can resist transformation in the environment for decades. Due to their physical-chemical characteristics such as their density and polarity, compounds are transported with different velocities in the aquifer, developing leachate pollution plumes (LPP's). Such plumes are usually characterized by almost stable redox cascades from anaerobic to aerobic conditions which have been simulated in laboratory column systems.

In sequential soil column systems (SSCS's), spatially defined redox cascades from methanogenic to sulfate-, nitrate-reducing and aerobic conditions were established. Saturation of the matrix and adaptation of the microbial population occurred before most of the xenobiotics were almost completely removed in the SSCS. Only after more than one year of operation a steady state was observed. At this point, the easy degradable carbon source was omitted, resulting in transiently increased residual concentrations. But after five months, a new steady state with similar residuals as before the change was reached. An increase in flow rate and consequently substrate load was followed by a sharp increase of the turnover rates of some of the compounds. Despite these results most of the residual concentrations of xenobiotics slightly increased.

Anaerobic batch cultures with the same redox conditions as in SSCS were used to investigate kinetics and metabolites. They most often confirmed the results from the SSCS's. However, some of the xenobiotics were converted under stronger reducing conditions than in the SSCS or even only in the batch cultures.

Iron reducing conditions were established by inoculating a mixture of populations from methanogenic, sulfate-, and nitrate-reducing cultures which were adapted to the xenobiotics for up to two years. The bacteria adapted to FeOH_3 as the sole electron acceptor and transformed a range of compounds in batch cultures.

A column containing cast iron first removed large fractions of the xenobiotics added. Residual concentrations increased with time, probably caused by establishment of preferred flow paths and by sorption which both may have limited the availability of the reactive iron surface for contact to contaminants. However, turnover rates of compounds

in sterile cast iron controls did not significantly decrease after 2 to 4 months of operation.

Methanogenic biodegradation of 1,1-dichloroethene produced vinyl chloride (VC), ethene, and chloride; VC inhibited this pathway in concentrations between 20 and 45 μM . In the presence of cast iron under sterile conditions ethene, ethane, and chloride appeared. During anaerobic experiments with a variety of electron acceptors and a range of xenobiotics, metabolites such as 2-aminophenol and 2-chlorophenol accumulated. These were found at most only in traces in the presence of cast iron.