ETH zürich

ETH Library

Bioremediation of a heating oil-contaminated aquifer

quantification of processes by chemical, biological, and stable isotope analyses

Doctoral Thesis

Author(s):
Bolliger, Christof

Publication date:
2000

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-004041174

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.

Dissertation ETH No. 13737

Bioremediation of a Heating Oil-Contaminated Aquifer - Quantification of Processes by Chemical, Biological, and Stable Isotope Analyses

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Science

presented by

Christof Bolliger

Dipl. Chem. ETH
born on January 1, 1971
Citizen of Winterthur/ZH and Schlossrued/AG

Accepted on recommendation of

Prof. Dr. Josef Zeyer, examiner
Prof. Dr. Reinhard Bachofen, co-examiner
Dr. Stefano M. Bernasconi, co-examiner

Zürich 2000

Summary

The accidental release of petroleum hydrocarbons (PHC) such as gasoline, diesel, and heating oil is a common source of ground water contamination. Since dissolved PHC concentrations in ground water downgradient of a contamination (i.e. PHC plume) are often above drinking water standards, remediation actions have to be taken. Among numerous remediation strategies, monitored natural attenuation (MNA) has found special interest since no excavation of the contaminated material is necessary. MNA relies on physical, chemical, and biological processes to reduce the mass, toxicity, mobility, volume or concentrations of contaminants in soil and ground water. Biological processes (intrinsic bioremediation) are most favorable because they ideally lead to the degradation of PHC to harmless compounds (i.e. carbon dioxide, water, and biomass). The main aim of this thesis was to develop and apply methods to assess and characterize processes involved in intrinsic bioremediation.

Intrinsic bioremediation was investigated at an aquifer in Studen, Switzerland which was contaminated with heating oil. After a partial removal of the PHC by physical means (i.e. pumping and excavation of contaminated material), the authorities decided to remediate the site by MNA. Indigenous microbial populations had developed that were capable of degrading heating oil and there was no immediate threat to drinking water wells downgradient.

Within the contaminated area the aquifer exhibited reduced conditions. Dissolved inorganic carbon (DIC) increased from 7.6 mM at an upgradient well to 13.9 mM in the contaminated area. The decrease of oxidants and the

increase of reduced species is a valuable sign of ongoing bioremediation. However, the DIC concentrations detected in the field were higher than the concentrations expected based on oxidants and reduced species. Stable carbon isotope analysis of PHC, aquifer matrix and DIC revealed that about 88% of the produced DIC originated from (non-methanogenic) PHC mineralization, indicating the effectiveness of intrinsic bioremediation.

In order to further characterize intrinsic bioremediation, ground water was sampled and analyzed over a 14-month period. Chemical composition of the ground water along the center flow line did not change significantly over this time, as expected for a site with a stable contaminant plume. Spatially distinct stable carbon isotope ratios ($\delta^{13}C$) of DIC ranging from -16.5‰ to -4.4‰ were found, indicating the presence of different ongoing microbial processes. Microbial populations in the ground water were detected by fluorescent staining (DAPI) and by in situ hybridization with rRNA-specific probes. Microorganisms belonging to Archaea and Bacteria were found in ground water within the contaminated area. The archaeal population at the Studen site consisted almost exclusively of organisms related to the species *Methanosaeta concilii*, an organism known to generate energy only by aceticlastic methanogenesis. In combination with the stable isotope and ground water chemical data, these results support the hypothesis that the terminal PHC-degradation step in contaminated aquifers is preferentially aceticlastic methanogenesis and not CO_2 reduction.

Sulfate reduction is an important process at various PHC-contaminated field sites. However, little is known about the role of sulfate-reducing bacteria in PHC-contaminated aquifers. A convenient tool to study the activity of these bacteria in aquifers is the stable sulfur isotope ratio ($\delta^{34}S$). During microbial sulfate reduction $\delta^{34}S$ is altered i.e. stable sulfur isotopes are fractionated. The extent of fractionation depends on various environmental conditions (e.g. temperature, sulfate concentration, carbon source) and therefore simple isotopic balances as shown with DIC and $\delta^{13}C$ are not applicable. Batch experiments were performed with different sulfate-reducing bacteria and toluene as the sole carbon source in order to better understand $\delta^{34}S$ fractionation in PHC-contaminated aquifers. The observed

fractionations (20‰ to 47‰) were in the same range as was reported for other strains grown on different carbon sources.

In this study it was demonstrated that the combination of geochemical, biological and stable isotope analyses, contribute to a better assessment and characterization of important microbial degradation processes in PHC-contaminated aquifers remediated by MNA.

Zusammenfassung

Ausgelaufene Mineralöl-Kohlenwasserstoffe (MKW) wie zum Beispiel Benzin, Diesel oder Heizöl sind eine der häufigsten Ursachen für Grundwasserverschmutzungen. Bedingt durch die Tatsache, dass stromabwärts einer Kontamination die Konzentration von gelösten MKW-Substanzen häufig über den Trinkwasser-Normen liegen, sind Sanierungen unumgänglich. Unter den verschiedenen möglichen Sanierungsstrategien hat die *Monitored Natural Attenuation* (MNA, sinngemäss übersetzt: überwachte natürliche Verminderung) hohe Aufmerksamkeit erhalten, weil bei dieser Sanierungsstrategie kein Aushub des kontaminierten Materials erforderlich ist. MNA beruht auf physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen, welche Masse, Toxizität, Mobilität, Volumen oder Konzentration der Schadstoffe im Boden und im Grundwasser reduzieren. Die biologischen Prozesse (*intrinsic bioremediation*) sind dabei von besonderer Bedeutung, weil sie idealerweise zu einem Abbau von MKW zu harmlosen Endprodukten (Wasser, Kohlenstoffdioxid und Biomasse) führen. Das Hauptziel dieser Dissertation bestand in der Entwicklung und Anwendung von Methoden für die Charakterisierung und Quantifizierung von biologischen Abbauprozessen in einem kontaminierten Grundwasserleiter.

Die Untersuchungen des mikrobiellen Abbaus von MKW erfolgten in einem Grundwasserleiter in der Gemeinde Studen (Kanton Bern), welcher mit Heizöl kontaminiert war. Ein Teil der Verschmutzung konnte durch das Abtragen des kontaminierten Erdreiches sowie mit Grundwasserpumpen und Ölabscheidern entfernt werden. Da einerseits die im Untergrund

vorhande mikrobielle Population fähig war, das Heizöl abzubauen und andererseits keine unmittelbare Gefährdung für die Öffentlichkeit bestand, beschlossen die verantwortlichen Behörden, diesen Standort mittels MNA zu sanieren.

Im Grundwasser innerhalb der kontaminierten Zone herrschen auf Grund der ablaufenden mikrobiellen Prozesse reduzierende Verhältnisse. Die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoff (*Dissolved Inorganic Carbon*, DIC) nimmt dabei um ~ 6.3 mM zu. Die Abnahme der Elektronenakzeptoren und die Zunahme der reduzierten Spezies im Grundwasser innerhalb der Kontamination sind wertvolle Indikatoren für die ablaufenden biologischen Prozesse. Bilanzen, welche auf Grund dieser chemischen Parameter erstellt wurden, unterschätzten aber die effektiv produziert Menge DIC. Mit der Analyse der stabilen Kohlenstoffisotopen-Verhältnisse ($\delta^{13}C$; entspricht $^{13}C/^{12}C$ Verhältnis) von MKW, Untergrundmatrix und DIC konnte bewiesen werden, dass ungefähr 88% des gebildeten Kohlenstoffes aus dem mikrobiellen Abbau von MKW stammen.

Die Analyse von Grundwasserproben während einer Periode von 14 Monaten diente einer genaueren Charakterisierung der mikrobiellen Prozesse. Während dieser Zeit variierte die chemische Zusammensetzung des Grundwassers entlang der zentralen Strömungslinie nicht signifikant. Die Messungen entlang dieser Stömungsline ergaben $\delta^{13}C$-Werte für DIC zwischen -16.5‰ und -4.4‰. Diese Resultate weisen auf das Vorkommen räumlich unterschiedlicher mikrobieller Prozesse hin. Mikrobielle Populationen wurden mittels eines unspezifischen fluoreszierenden DNS-Farbstoff (DAPI) und In situ-Hybridisierung mit rRNS-spezifischen Sonden bestimmt. Die erfassten Mikroorganismen gehören zu den Gruppen Archaea und Bacteria. Die Archaea-Population in Studen setzte sich vorwiegend aus Mikroorganismen der Spezies *Methanosaeta concilii* zusammen, einer Art, welche ihre Energie ausschliesslich aus der Reduktion von Acetat zu Methan gewinnt. In Kombination mit den $\delta^{13}C$-Werten und den chemischen Grundwasser-Analysen unterstützen diese Resultate die Hypothese, dass in kontaminierten Grundwasserleitern der terminale MKW-Abbauschritt unter

methanogenen Bedingungen vorzugsweise die Disproportionierung von Acetat und nicht die Reduktion von Kohlenstoffdioxid ist.

In verschiedenen MKW-kontaminierten Grundwasserleitern ist die Sulfatreduktion ein wichtiger anaerober Metabolismus. Trotz dieser Tatsache weiss man bis heute wenig über die Rolle von sulfatreduzierenden Bakterien in MKW-verschmutzten Grundwässern. Ein geeignetes Instrument für die In situ-Untersuchung dieser Mikroorganismen sind stabile Schwefelisotope. Während der mikrobiellen Sulfatreduktion erfährt das stabile Schwefelisotopen-Verhältnis ($\delta^{34}S$; entspricht $^{34}S/^{32}S$ Verhältnis) eine Veränderung (Fraktionierung). Die Grösse der Fraktionierung hängt von verschiedenen Umweltbedingungen ab, zum Beispiel von Temperatur, Sulfatkonzentration und Art der Kohlenstoffquelle. Aus diesem Grunde kann keine einfache Isotopenbilanz analog zur DIC-Bilanzierung mittels $\delta^{13}C$ erstellt werden. Laborexperimente mit verschiedenartigen sulfatreduzierenden Bakterien und Toluol als einziger Kohlenstoffquelle wurden durchgeführt, um die $\delta^{34}S$ Fraktionierung unter bestimmten Umweltbedingungen besser abschätzen zu können. Früher beschriebene sulfatreduzierende Kulturen, die in Gegenwart von einfachen physiologischen Kohlenstoffverbindungen inkubiert wurden, zeigten Fraktionierungen in demselben Bereich (20‰ bis 47‰).

In dieser Studie wurde gezeigt, dass sich die biologischen Abbauprozesse in einem Grundwasserleiter gut charakterisieren und quantifizieren lassen, indem biologische und chemische Parameter mit $\delta^{13}C$- und $\delta^{34}S$-Werten verknüpft werden.