

# Refraktäre organische Substanzen im Kapillarsaum: ihre Dynamik, Gradienten und Reaktionen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Norman Hack  
aus Halberstadt, Deutschland

Referent: Prof. Dr. Dr. habil. Fritz H. Frimmel

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2016



## **Vorwort und Danksagung**

Die vorliegende Dissertation entstand zwischen 2011 und 2015 am Engler-Bunte-Institut, Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie, des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Nach fast vier Jahren intensiver Arbeit liegt sie nun vor Ihnen: meine Dissertation. Damit ist es an der Zeit, mich bei denjenigen zu bedanken, die mich in dieser spannenden Phase meiner akademischen Laufbahn begleitet haben.

Mein erster und besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. F. H. Frimmel, den ich nun schon seit über 6 Jahren aus meiner Zeit als Student, als Hilfswissenschaftler (HIWI) und als Doktorand am Engler-Bunte-Institut kenne und schätze. Ich danke Ihnen für Ihre Hingabe, Ihren Rat und ihre Anregungen, den zahlreichen spannenden Diskussionen und die stets offenen Worte.

Auch Herrn Prof. C. Posten möchte ich herzlich für die Übernahme der Zweitkorrektur danken.

Außerdem danke ich Herrn Prof. H. Horn für seinen wertvollen akademischen Rat und für die hilfreichen Diskussionen.

Ein weiterer besonderer Dank geht an Frau Dr. G. Abbt-Braun. Ich danke Ihnen für Ihre Hingabe und Zeit, die Sie in die Korrekturen meiner diversen Veröffentlichungen gesteckt haben und den stets kritischen und zielführenden Diskussionen.

Weiterhin möchte ich mich bei meiner Projektgruppe „DyCap (*Dynamic Capillary Fringes*)“ für die stets vorhandene große Unterstützung und den vielen Anregungen bedanken. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "*Dynamic Capillary Fringes: Refraktäre organische Substanzen im dynamischen Kapillarsaum: ihre Dynamik, Gradienten und Reaktionen*" (FOR831) danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG.

Weiterhin danke ich Dr. Michael Wagner für die Diskussionen, Hilfe und die Zeit für die Entwicklung des vollautomatischen Schienensystems. Mit deinem unerschöpflichen Fundus an thematischen und wissenschaftlichen Wissen hast du mich stets in neue Sphären gelenkt. Ich hoffe du übst fleißig am Kicker-Tisch.

Ebenso geht mein Dank an die lieben Kollegen des Engler-Bunte Institutes (EBI), Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie, die mich in den vergangenen Jahren mit bereichernden Tipps und Diskussionsbeiträgen wiederholt in neue thematische Bahnen gelenkt haben.

Ein dickes Dankeschön gilt auch der Elektronikwerkstatt des EBIs. Hier danke ich besonders Ralf Breiting, Stefan Herbel und Mathias Kieslich. Großer Dank gilt auch der Metallwerkstatt und hier besonders Alfred Herbst und Erwin für die besonders schnellen und perfekt herausgearbeiteten Handwerksarbeiten, sowie den zahlreichen und kritischen Diskussionen zur Verwirklichung meiner zahlreichen Konstruktionsideen.

Ferner gilt mein Dank Axel Heidt, Elly Karle, Rafael Peschke, Reinhard Sembritzki und Matthias Weber für die Analyse und Messungen der zahlreichen Proben. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Und ich danke Ulrich Reichert, der Mann mit den Mega-Lungen, der es aber trotzdem nie zu einem guten Fußballer geschafft hat.

Ein weiteres Dankeschön geht an Dr.-Ing. M. Musall, des Instituts für Wasser und Gewässerentwicklung am KIT, der mir die Software FLOW3D zur Verfügung gestellt hatte.

Auch gilt mein Dank der Firma PreSens Precision Sensing GmbH und der Firma igus GmbH für die tolle Zusammenarbeit bei der Entwicklung des vollautomatischen Schienensystems.

Eine herausragende Stellung in jeglicher Hinsicht nehmen meine Freundin Ellen und meine Eltern Axel und Viola ein. Ohne Ihre liebevolle Fürsorge und Unterstützung wäre diese Arbeit nicht zu dem Werk geworden, das sie heute ist. Ein unbezahlbarer Dank gilt meinem Sohn Leonard: „Ich wünsche Dir ein Leben voller Gesundheit, Glück und Stärke und danke dir für deine Lebensfreude, deinen Entdeckungsdrang und deinem ansteckenden Lachen. Ich bin immer stolz auf Dich!“

Nicht zu vergessen sind meine begleitenden Hiwis und Studenten, aus denen auch weltweite Freundschaften entstanden sind, in chronologischer Reihenfolge Sista Hapsari Paimaitra, Aaron Magara Mwagisuye, Christopher Rieth, Melanie Wunsch und Jonas Gärtner. Ein besonderer Dank gilt Christian Reinwand, der mich nahezu von Anfang an, als Student und HIWI, bis zum Ende der Promotion begleitet hat. Ich werde die Zeit im Büro mit der „Lounge-Musik“ und die zahlreichen Stunden mit Matlab, der unendlichen Fehleranalyse, der zahlreichen Model-Neustarts und die praktischen Tüfteleien im Labor nie vergessen.

Das Wertvollste,  
was du einem Mitmenschen *schchenken* kannst,  
ist deine *Zeit*, in welcher du mit deiner  
ganzen Aufmerksamkeit für ihn da bist.

J. Strebel

## Zusammenfassung

Der Kapillarsaum (CF) stellt einen hochaktiven Bereich für den biologischen und geochemischen Abbau organischer Substanzen im Boden dar. Der CF bildet den Übergangsbereich zwischen der Grundwasserzone (Aquifer) und der wasserungesättigten Zone des Bodens. Direkt über dem Wasserspiegel gilt der CF als „geschlossen“ mit komplett wassergesättigten Porenraum in dem porösen Medium. Darauf folgt ein Bereich mit einem nahezu wassergesättigten Porenraum. Mit zunehmender CF-Höhe nimmt das Gas-flüssig Verhältnis zu und der CF wird als „offen“ definiert. Die Wassersättigung liegt zwischen 95% - 60%. Für aerobe Mikroorganismen bietet dies einen idealen Lebensraum und ideale Wachstumsbedingungen mit gelösten Nährstoffen, gelöstem Sauerstoff und optimalem Wasseranteil.

Wegen der großen Verbreitung synthetischer organischer Mikroverunreinigungen sind das Verhalten der Substanzen und ihre biologische Abbaubarkeit in wassergesättigten und -ungesättigten Bereichen des Bodens von großer ökologischer Bedeutung.

In dieser Arbeit wurden die biochemische Umsetzung und das Transportverhalten von aromatischen organischen Modellsubstanzen (Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure) und organischen Mikroverunreinigungen (Iomeprol) im CF in verschiedenen Versuchsständen untersucht. In den Versuchsständen (Durchflusszelle und ein mit Sand gefüllter Modellreaktor, der sequentielle Wasserspiegelschwankungen erlaubt (AFM, *agitated fringe model*) wurde die Abhängigkeit der Reaktionen von den spezifischen Bedingungen im CF (Variation des Wassergehaltes, der Sauerstoffkonzentration, des Redoxpotentials, der horizontalen und vertikalen Strömung) bestimmt. Vergleichend wurden statische Batch- und Säulenexperimente durchgeführt.

Es wurde erwartet, dass der CF eine hohe Aktivität beim biologischen Abbau und bei der Umformung der Modellsubstanzen aufweist. Die Versuchsstände wurden mit einer Modellmatrix bestehend aus Quarzsand (Porendurchmesser: 200 bis 600  $\mu\text{m}$ ; Porosität:  $\varepsilon = 0,42$ ) befüllt. Als Bakterium wurde der aerobe, bewegliche Stamm *P. fluorescens* verwendet. Unter anoxischen Bedingungen besitzen *Pseudomonas* die Möglichkeit zur Nitratreduktion. Somit war der Stamm auch geeignet für Versuche unter anoxischen Bedingungen aufgrund der natürlich bedingten abnehmenden Sauerstoffverfügbarkeit in Richtung des Grundwasserkörpers.

Bei der aeroben biochemischen Umwandlung von organischen Schadstoffen gilt Sauerstoff als einer der wichtigsten Elektronakzeptoren. Die Sauerstoffkonzentration wurde in den verschiedenen Versuchsständen mittels nicht invasiver Optodentechnik bestimmt. Außerdem wurde ein automatisches Positionierungssystem zur *On-line*-Bestimmung von Sauerstoff, von Kohlendioxid und des pH-Wertes entwickelt.

Es ergaben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Phenol, Salicylsäure und Iomeprol sind als Modellsubstanzen für die Untersuchungen im CF geeignet.
- Benzolsulfonsäure ist mit *P. fluorescens* nach 6 Tagen nicht biologisch abbaubar.
- Phenol, Salicylsäure und Iomeprol werden durch *P. fluorescens* im CF unter aeroben und anoxischen Bedingungen abgebaut, wobei sich große Unterschiede bei den statischen und dynamischen Versuchen ergeben.
- Die Sauerstoffverfügbarkeit ist die treibende Kraft für den biologischen Abbau im CF und wird durch den Wassergehalt des porösen Mediums entscheidend beeinflusst (Gas-flüssig Grenzschicht).
- Dynamische Bedingungen bzw. sequenzielle Wasserspiegelschwankungen haben Einfluss auf den biologischen Abbau. Ein neues Modell, basierend auf dem Wassergehalt, der Sauerstoffdiffusion, der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser und einer Doppel-Monod Kinetik, kann die Ergebnisse aus den Laborversuchen gut beschreiben. Der biologische Abbau von organischen Substanzen in natürlichen Systemen (Grundwassersystemen) wird beeinflusst durch:
  - Anstieg und Abfall der Wasserspiegellhöhe,
  - die maximale Höhe des Wasserspiegels,
  - aerobe (mit angepassten Sauerstoffdiffusionskoeffizienten) und anoxische Bedingungen,
  - das Vorhandensein von Fulvinsäuren (FA, *natural organic matter* (NOM)).
- Geringe FA-Konzentrationen beeinflussen den biologischen Abbau von Phenol und Salicylsäure nicht, wogegen bei höheren FA-Konzentrationen ( $\beta(\text{FA-DOC}) \geq 3 \text{ mg/l}$ ) eine Hemmung bei statischen und dynamischen Verhältnissen beobachtet wird.
- Bei geringen Ionenstärken ( $1,2\text{E-}3\text{M}$ ) wird der biologische Abbau von allen untersuchten Modellsubstanzen gehemmt.
- Iomeprol, ein sehr hydrophiles und biologisch schlecht abbaubares Röntgenkontrastmittel, wird in vielen Grundwasserleitern nachgewiesen. Die Substanz weist eine

- hohe Mobilität in der Wasserphase auf und adsorbiert nicht an der Feststoffphase (Sandkörner).
- Geringe und hohe FA-Konzentrationen hemmen den biologischen Abbau von Iomeprol.
- Hohe Ionenstärken ( $2,4E-2M$ ) können den biologischen Abbau von Iomeprol begünstigen.
- Iodidionen konnten im CF nicht nachgewiesen werden; dies unterstreicht die hohe Stabilität des iodierten Benzolrings von Iomeprol und die hohe Langlebigkeit.
- Biologische Abbauprodukte von Iomeprol wurden nachgewiesen (TPs:  $m/z = 805$ ;  $791$ ;  $775$ ;  $761$ ;  $717$ ;  $687$ ;  $629$ ) und benötigen weitere Untersuchungen (z. B. Toxizität, Wechselwirkung mit anderen mikrobiellen Stammkulturen, Abbauverhalten im CF und Transport in der gesättigten Zone).

## Abstract

The capillary fringe (CF) is a highly active zone for biological and geochemical transformation of organic substances in the soil. The CF forms the transition zone between the groundwater body (aquifer) and the water-unsaturated zone. Directly above the water table the CF is defined as "closed" with completely water filled pores of the porous media. Above follows a zone with nearly completely filled water saturated pores in the porous media and the gas-liquid ratio increases with increasing CF-height and is defined as an "opened" CF (Hölting 2013). Here, the water saturation is between 95% and 60%. This offers an ideal habitat for microorganisms and ideal grow conditions with dissolved nutrients, oxygen and also water availability.

Due to the broad abundance of synthetic organic micro pollutants it is a basic question with high ecological significance how these substances behave in the water saturated and water unsaturated zone, and how biodegradable they are.

In this study biological transformation phenomena and mass transfer in the CF of model compounds of interest (phenol, salicylic acid, benzene sulfonic acid) and one organic micropollutant (X-Ray contrast media, Iomeprol) were observed in different set-ups. It can be expected that the fringe zone with its bioactivity will show a high activity for degradation and transformation of the model compounds.

The set-ups (2-dimension flow-through microcosm (flow through cell) and cubes filled with sand which allowed sequential water level changes (*agitated fringe model*, AFM) were used to investigate the dependence of reactions on specific conditions in the CF (variation of moisture content, oxygen concentration, redox potential, horizontal and vertical flow direction). Studies in static batch and column experiments were useful for comparison.

The used reactors were filled with quartz sand of defined particle size distribution ( $d_p = 200 \dots 600 \mu\text{m}$ , porosity  $\varepsilon = 0.42$ ). The aerobic microbial strain *Pseudomonas fluorescens* was used for biodegradation. The strain *Pseudomonas* and its nitrate reductase have the ability to reduce nitrate to nitrogen. This ability makes the strain suitable for anoxic experiments in this study as changing oxygen supply occurs in the water saturated zone and CF.

Also the fundamental role of oxygen (redox conditions) for the metabolic activity of the CF was analyzed. The oxygen was measured by a high-resolution non-invasive method (sensor spots, PreSens GmbH, Germany). Additional, an automated linear positioning

system was developed mapping dynamics of oxygen, carbon dioxide and pH value in the CF.

The experiments in static column, flow through cell and agitated cubes underline the highly and biologically active character of the complex CF-system.

The final conclusions regarding the CF are:

- Phenol, salicylic acid and iomeprol are well suited to be used as model compounds.
- Benzene sulfonic acid is not biodegradable enough by *P. fluorescens* to serve short time ( $t \leq 6$  d) experiments.
- Phenol, salicylic acid and iomeprol are biodegradable in the CF by *P. fluorescens* under aerobic and anoxic conditions but show strong differences under static and dynamic conditions.
- Oxygen availability is the main driving force for biological activity in the CF and is significantly depending on the moisture content (gas/water interface).
- Biodegradation under dynamic conditions clearly shows the influence of “sequencing water table changes”. A newly developed model based on moisture content, oxygen diffusion and oxygen solution as well as double-Monod kinetics leads to results which fit the data of respective laboratory experiments. In nature (e.g. groundwater systems) the biodegradation of organic substances under dynamic conditions is expected to be influenced by:
  - rise and sink velocity of the water table,
  - maximum height of the water table,
  - aerobic or anoxic conditions,
  - presence of fulvic acid (FA, NOM).
- Low FA concentrations do not inhibit and high FA concentration ( $\beta(\text{FA-DOC}) \geq 3$  mg/l) inhibit the biodegradation of phenol and salicylic acid both under static and dynamic conditions.
- Low ionic strength inhibits the biodegradation for all the investigated MCs (except benzene sulfonic acid).
- Iomeprol, an emerging xenobiotic water pollutant, can reach the aquifer due to the high hydrophilicity and persistence and it stays in the water phase without adsorption to sand surfaces resulting in high mobility.
- Low and high FA concentration also inhibit the biodegradation of iomeprol.
- High ionic strength can slightly increase the biodegradation of iomeprol

- No iomeprol derived iodide was found in the CF; this underlines the stability of the iodinated benzene ring and its high persistence.
- Biological transformation products (TPs) of iomeprol (TPs:  $m/z = 805; 791; 775; 761; 717; 687; 629$ ) were detected and deserve further studies (e.g. on toxicity, on the interaction with other microbial strains, on the degradation behavior in the CF and on the transport in water saturated zones).

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	XII
Abkürzungsverzeichnis .....	XV
Akronyme.....	XV
Griechisches Symbolverzeichnis .....	XVI
Indizes für das Modell.....	XVII
Konstanten.....	XVIII
Lateinisches Symbolverzeichnis .....	XVIII
Abbildungsverzeichnis.....	XXI
Tabellenverzeichnis.....	XXVIII
1.    Einleitung.....	1
1.1    Problemstellung .....	1
1.2    Zielsetzung.....	2
2.    Definitionen und Stand des Wissens .....	5
2.1    Grundwasser und Kapillarsaum .....	5
2.2    Bodenwasserpotential.....	8
2.3    Gesetz von Darcy und hydraulische Leitfähigkeit.....	11
2.4    Biologie und Stofftransport im Kapillarsaum.....	12
2.5    Modellentwicklung zur Beschreibung von sequenziellen Wasserspiegelschwankungen im CF .....	15
2.5.1    Diskretisierung .....	15
3.    Experimentelles .....	21
3.1    Material .....	21
3.1.1    Modellmatrix (Quarzsand).....	21
3.1.2    Modellsubstanzen .....	22
3.1.3    Fulvinsäure .....	23
3.1.4    Anorganisches Medium.....	23
3.1.5    Ionenstärke .....	24
3.1.6 <i>Pseudomonas fluorescens</i> .....	24
3.2    Methoden .....	26
3.2.1    Kalibrierung und Adsorption.....	26
3.2.2    Batchversuche .....	26
3.2.3    Säulenversuche unter statischen Bedingungen .....	28
3.2.4    Durchflusszelle.....	29
3.2.5    Simulierung von sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des <i>agitated fringe models</i> .....	34
3.2.6    Anwendung des <i>agitated fringe models</i> zur Beschreibung der sequentiellen Wasserspiegelschwankungen.....	37
3.2.7    Analytische Methoden.....	39

3.2.7.1	Kontaktwinkelmessung .....	39
3.2.7.2	Elektrische Leitfähigkeit, <i>pH</i> -Wert und ORP .....	40
3.2.7.3	UV/VIS-Spektroskopie .....	40
3.2.7.4	Quantifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs .....	40
3.2.7.5	Anionen.....	41
3.2.7.6	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC).....	41
3.2.7.7	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) .....	42
3.2.7.8	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) .....	43
3.2.7.9	Rasterelektronenmikroskopie.....	43
3.2.7.10	<i>On-line</i> Messung von Sauerstoff, Kohlendioxid, und <i>pH</i> -Wert.....	44
4.	Ergebnisse .....	46
4.1	Kalibrierung und Adsorption .....	46
4.2	Kontaktwinkelbestimmung.....	48
4.3	Batch Versuche.....	48
4.3.1	MC-Abbau unter aeroben und anoxischen Bedingungen.....	48
4.3.1.1	Bestimmung des BOCs und ThODs .....	51
4.3.1.2	Abbau von Phenol und Salicylsäure und Bildung von TPs.....	52
4.3.1.3	Abbau der MCs unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase (Zugabe von FA).....	54
4.3.1.4	Abbau der MCs unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase (Änderung der Ionenkonzentration) .....	55
4.4	Statische Säulenversuche.....	57
4.4.1	Abbau von Phenol und Salicylsäure .....	57
4.4.2	Abbau von lomeprol .....	59
4.4.2.1	Bestimmung der TPs von lomeprol.....	60
4.4.2.2	Bestimmung von Iodid-Ionen beim Abbau von lomeprol.....	61
4.4.3	Abbau von Phenol, Salicylsäure und lomeprol in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften der wässrigen Phase .....	61
4.5	Durchflusszelle.....	63
4.5.1	DFZ1 .....	63
4.5.1.1	Abbau der MCs in verschiedenen Szenarien.....	64
4.5.1.2	REM-Aufnahmen .....	69
4.5.1.3	Bestimmung der TPs von lomeprol.....	70

4.5.2	DFZ2 .....	71
4.5.2.1	O <sub>2</sub> - und CO <sub>2</sub> -Verteilung und die Bestimmung der Biomasse .....	71
4.6	Simulierung von sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des <i>agitated fringe models</i> .....	75
4.6.1	Zeitliche Änderung des Wassergehaltes.....	75
4.6.2	Abbau von Phenol und Salicylsäure unter aeroben Bedingungen .....	78
4.6.2.1	Verhalten von O <sub>2</sub> unter statischen und dynamischen Bedingungen.....	82
4.6.3	Abbau von Phenol unter anoxischen Bedingungen .....	84
4.6.4	Abbau von Phenol unter Zugabe von Fulvinsäure .....	85
4.6.5	Abbau von Iomeprol.....	86
4.7	Modellierung der sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des <i>agitated fringe models</i> .....	87
4.7.1	FLOW3D .....	87
4.7.2	Abbau von Phenol unter statischen und dynamischen Bedingungen.....	88
5.	Zusammenfassung und Ausblick .....	97
	Zusammenfassung .....	97
	Batch Versuche .....	98
	Säulenversuche unter statischen Bedingungen.....	98
	DFZ-Versuche .....	99
	SWS und die Simulierung von SWS mit Hilfe des AFM.....	100
	Ausblick .....	102
6.	Literaturverzeichnis.....	103
7.	Anhang .....	112
7.1	Kontaktwinkelbestimmung.....	112
7.2	Flow-3D-Daten und Auswertung .....	113
7.3	REM-Aufnahmen von Material aus den Batchversuchen .....	115
7.4	Berechnung der Gas-Flüssig-Grenzfläche .....	115
7.5	Iomeprol und TPs .....	116
7.6	Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol in der DFZ1 .....	117
7.7	pH-Wert Verteilung beim Abbau von Phenol in der DFZ2 .....	118

## Abkürzungsverzeichnis

### Akronyme

Symbol	Bedeutung
ADI	<i>alternating-direction-implicite</i> Algorithmus
AFM	Modell mit sequentiellen Wasserspiegelschwankungen ( <i>agitated fringe model</i> )
AM	Anorganisches Medium
AOX	An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BOC	Biologischer Sauerstoffverbrauch ( <i>biological oxygen consumption</i> )
CCD	<i>Charged-coupled device</i>
CF	Kapillarsaum ( <i>capillary fringe</i> )
CFD	<i>computational fluid dynamics</i>
DAD	Diodenarraydetektor
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFZ	Durchflusszelle
DNAPL	<i>Dense non-aqueous phase liquid</i>
DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff ( <i>dissolved organic carbon</i> )
DyCap	<i>Dynamic Capillary Fringes</i>
ESG	Einscheibensicherheitsglasscheibe
ESI	Elektronensprayionisation
FA	Fulvinsäure ( <i>fulvic acid</i> )
FA-DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff der Fulvinsäure
FDM	<i>Finite-difference-method</i>
GW	Grundwasser
HA	Huminsäure ( <i>humic acid</i> )
HO <sub>2</sub>	Hohlhohseewasser, HO <sub>2</sub>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ( <i>high performance liquid chromatography</i> )
HS	Huminstoffe ( <i>humic substances</i> )
IC	Ionenchromatographie
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
IOP	Iomeprol
KW	Kapillarwasser
LC	Flüssigkeitschromatographie, <i>liquid chromatography</i>
LC-MS/MS	Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie
LNAPL	<i>Light non-aqueous phase liquid</i>
MC	Modellsubstanz ( <i>model compound</i> )
M-Iomeprol	M1-Iomeprol Medium

MO	Mikroorganismen
MRM	<i>Multiple reaction monitoring</i>
MS	Massenspektrometrie
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotdetektor
NHS	Nichthuminstoffe ( <i>non humic substances</i> )
NOM	Natürliche organische Materie ( <i>natural organic matter</i> )
NPOC	Nichtausblasbarer organischer Kohlenstoff ( <i>non-purgeable organic carbon</i> )
OD	Optische Dichte ( <i>optical density</i> )
OD <sub>600</sub>	Optische Dichte bei $\lambda = 600$ nm
OD <sub>gem</sub>	Gemessene OD
OD <sub>Ziel</sub>	Ziel OD
ORP	Redoxpotential ( <i>oxidation-reduction potential</i> )
POC	Ausblasbarer organischer Kohlenstoff ( <i>purgeable organic carbon</i> )
PTFE	Polytetrafluoroethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RGB	Rot-grün-blau
ROI	<i>Region-of-interest</i>
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SAK <sub>254</sub>	Spektraler Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254 nm
SPE	Festphasenextraktion ( <i>solid phase extraction</i> )
SWS	Sequentielle Wasserspiegelschwankungen
TC	Totaler Kohlenstoffanteil ( <i>total carbon</i> )
ThOD	Theoretischer Sauerstoffverbrauch ( <i>theoretical oxygen demand</i> )
TIC	Totaler anorganischer Kohlenstoffanteil ( <i>total inorganic carbon</i> )
TOC	Totaler organischer Kohlenstoffanteil ( <i>total organic carbon</i> )
TP	Transformationsprodukt, Abbauprodukt, Metabolit
UV	Ultraviolett-Strahlung
VIS	Sichtbares Licht ( <i>visible light</i> )
VOC	Flüchtige organische Verbindungen ( <i>volatile organic compounds</i> )
VOF	<i>Volume-of-fluid</i>
WMR	Würfelförmiger Modellreaktor
WSZ	Wassergesättigte Zone ( <i>water saturated zone</i> )

## Griechisches Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\mu$	Spezifische Wachstumsrate	1/h; 1/d
$\mu_{\text{dyn}}$	Dynamische Viskosität	Pa s
$\mu_{\text{max}}$	Maximale spezifische Wachstumsrate	1/h; 1/d

$\alpha$	Widerstandskonstante	-
$\alpha_{\text{Rand}}, \beta_{\text{Rand}}$	Randbedingungsfaktoren	-
$\beta, \beta_0$	Massenkonzentration	mg/L
$\varepsilon$	Porosität	-, %
$\varepsilon_\lambda$	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	L/mol/m
$\theta$	Volumetrischer Wassergehalt	%, -
$\theta_r$	Restfeuchtwassergehalt	%, -
$\theta_s$	Gesättigter volumetrischer Feuchtegehalt	%, -
$\kappa$	Leitfähigkeit	S/m
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	Strahlungsfrequenz	1/s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\sigma_{\text{LG}}$	Oberflächenenergie der Flüssigkeit	
$\sigma_{\text{LS}}$	Grenzflächenenergie	
$\sigma_{\text{SG}}$	Oberflächenenergie des Festkörpers	
$\varphi$	Kontaktwinkel	°
$\Phi$	Auslenkwinkel	°
$\Phi_{\text{max}}$	Maximaler Auslenkwinkel	°
$\varphi_w$	Wassersättigungsgrad	-
$\psi$	Bodenwasserpotential	hPa, Höhe in einer Wassersäule (m)
$\psi_g$	Gaspotential	hPa, Höhe in einer Wassersäule (m)
$\psi_m$	Matrixpotential	hPa, Höhe in einer Wassersäule (m)
$\psi_o$	Osmotisches Potential	hPa, Höhe in einer Wassersäule (m)
$\psi_z$	Gravitationspotential	hPa, Höhe in einer Wassersäule (m)
$o$	Diskretisierungsfehler	-

## Indizes für das Modell

$i, j$	Zählvariablen
$n$	Zählvariable
$t$	Zeit

## Konstanten

Symbol	Bedeutung	Einheit/Wert
g	Erdbeschleunigung	9,81 m/s <sup>2</sup>
L	Konstante nach Mualem 1976	0,5 -

## Lateinisches Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
$c_{O_2}^*$	O <sub>2</sub> -Konzentration im Gleichgewicht zur Gasphase	mg/L
$\dot{V}$	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h
A	Fläche	m <sup>2</sup>
$A_{\text{Gas-flüssig}}$	Grenzfläche (Gas-flüssig)	1/cm
$A_o$	Oberfläche	m <sup>2</sup>
c	Molare Konzentration	mol/L
$c_0$	Molare Startkonzentration	mol/L
$c_{O_2}$	O <sub>2</sub> -Konzentration	mg/L
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	
$c_s$	Substratkonzentration	mg/L
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m/s
$D_{O_2, \text{Luft}}$	Diffusionskoeffizient (O <sub>2</sub> -Luft)	m/s
$D_{O_2, \text{Wasser}}$	Diffusionskoeffizient (O <sub>2</sub> -Wasser)	m/s
$D_{\text{eff}}$	Scheinbarer effektiver Diffusionskoeffizient	m/s
$d_K$	Küvettschichtdicke	m
$d_p$	Korndurchmesser	m
$D_{\text{Phenol-Wasser}}$	Diffusionskoeffizient (Phenol-Wasser)	m/s
$D_x$	Diffusionskoeffizient in x-Richtung	m <sup>2</sup> /s
$D_y$	Diffusionskoeffizient in y-Richtung	m <sup>2</sup> /s
E	Ingenieurwissenschaftliche Schreibweise für 10 <sup>x</sup> (x entspricht der Zahl nach dem E)	-
Ext	Extinktion	-
Fe	Eisen	-
$f_i$	Funktionswert	-
h	Druckhöhe	m
I	Ionenstärke	M
I	Intensität	W/m <sup>2</sup>
$I_0$	Anfangsintensität	-
$I_A$	Intensität der Absorption	-
$I_R$	Intensität der Reflexion	-

$I_S$	Intensität der Streuung	-
$J_x$	Diffusionsstromdichte in x-Richtung	mol/m <sup>2</sup> /s
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung	1/d
$K$	Hydraulische Leitfähigkeit	m/s
$K_0$	Gesättigte Permeabilität	m/s
$k_f$	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
$k_H$	Henry-Konstante	mol/L/bar
$k_{H,O_2}$	Henry-Konstante (Sauerstoff)	mol/L/bar
$K_I$	Inhibierungskonstante	mg/L
$K_{I,PH}$	Inhibierungskonstante (Phenol)	mg/L
$k_L$	Stoffdurchgangskoeffizient	m/h
$K_{O_2}$	Affinitätskonstante (O <sub>2</sub> )	mg/L
$K_{OW}$	n-Oktan-ol-Wasser-Verteilungskoeffizient	-
$K_s$	Affinitätskonstante (Substrat); $\mu = 0,5\mu_{max}$	mg/L
$L$	Konstante	-
$l$	Länge	m
$m$	Masse	kg
$m^*$	Konstante	-
$M$	Molkonzentration	Mol/Liter
$Mn$	Mangan	-
$n$	Konstante	-
$N_2$	Stickstoff	-
$NO_3$	Nitrat	-
$O_2$	Sauerstoff	-
$p$	Druck	bar
$P.flu-$ $orescens$	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	-
$p_L$	Luftdruck in der Kapillare	bar
$p_w$	Druck der Flüssigkeit in der Kapillare	bar
$p_{atm}$	Druck,	
$pF$	pF-Wert (Logarithmus der Saugspannungshöhe im Boden)	hPa
$p_L$	Umgebungsdruck	bar
$p_w$	Druck in der Flüssigkeit	bar
$r$	Radius	m
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$S$	Substratkonzentration	mg/L
$S_e$	Effektive Sättigung	-
$SO_4$	Sulfat	-
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$V$	Volumen	L

$V_f$	Feststoffvolumen	$m^3$
$V_{ges}$	Gesamtvolumen	$m^3$
$V_H$	Hohlraumvolumen	$m^3$
$V_w$	Wasservolumen	$m^3$
$V_{Ziel}$	Volumen der Ziellösung	mL
$V_{zu}$	Volumen der zugebenen <i>P.fluorescens</i> lösung	mL
$W$	Arbeit	N m
$X$	Biomasse, Zellmasse	mg (Zellen)/mL
$Y$	Yield, Zellertrag	mg/L
$Y_{X/cO_2}$	Ertragskoeffizient (Biomasse – O <sub>2</sub> )	mg (Biomasse)/mg (O <sub>2</sub> )
$Y_{X/Ph}$	Ertragskoeffizient (Biomasse -Phenol)	mg (Biomasse)/mg (Phenol)

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Darstellung des Grundwasserleiters mit Kapillarsaum (CF) und Grundwasser (GW), sowie die Erscheinungsformen des unterirdischen Wassers mit Haft- und Kapillarwasser (KW) nach (Zunker 1930, Hölting 2013).. 6
- Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Kapillare (mit Wasser gefüllt) mit dem Kontaktwinkel  $\varphi$ , dem Umgebungsdruck  $p_L$ , dem Luftdruck in der Kapillare  $p'_L$ , dem Druck in der Flüssigkeit  $p_w$  und dem Druck der Flüssigkeit in der Kapillare  $p'_w$ . 7
- Abbildung 3: Hysteresisschleife (Wasserspannungs – Wassergehaltskurve) für einen Boden bestehend aus Quarzsand. .... 10
- Abbildung 4: Approximation mit Vorwärts-, Rückwärts- und Zentralfdifferenzen. .... 17
- Abbildung 5: Explizites (Euler-Vorwärts) und implizites (Euler-Rückwärts) Euler-Verfahren; rhs:right hand side..... 18
- Abbildung 6: Tridiagonale Matrix. .... 20
- Abbildung 7: Lineares Gleichungssystem mit einer tridiagonalen Matrix. .... 20
- Abbildung 8: Schematische Darstellung der Befüllung der mit Sand gefüllten Steilbrustflaschen und mit Substrat (MC+AM) und MOs (Mikroorganismen). ... 27
- Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Säule aus Edelstahl, Glaszylindern und O<sub>2</sub>-Messstreifen. .... 28
- Abbildung 10: DFZ1 (800×300×10 mm<sup>3</sup>) gefüllt mit Quarzsand ( $d_p$ : 233 bis 600  $\mu$ m) mit wassergesättigter Zone (WSZ), Kapillarsaum (CF) und Gasraum. Szenarien: a) Die Modellsubstanz (MC) und das anorganische Medium (AM) wurden mittels der vier unteren Ports in die DFZ1 gepumpt; b) Das AM wurde durch die untersten beiden Ports und die MC durch zwei mittlere Ports ( $h = 15$  cm) gepumpt; c) Das AM wurde durch die zwei untersten Ports und die MC über eine Edelstahlkanüle ( $h = 23$  cm und  $l = 40$  cm) in die Trockenzone gepumpt..... 31
- Abbildung 11: (links) Durchflusszelle (DFZ2) mit Quarzsand gefüllt und mit wassergesättigter Zone (WSZ), Kapillarsaum (CF) und Trockenzone. Das lineare Positionierungssystem wurde auf ITEM Aluminium Profilen installiert. Drei Visisens Kameras zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und pH-Wert wurden auf einem beweglichen Schlitten fixiert, der sich entlang der Messstreifen bewegte. Die CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und pH Messstreifen (jeweils fünf Streifen à 20×2 cm<sup>2</sup>) wurden vertikal an die Innenseite der Glasfront geklebt um die komplette WSZ und den CF abzudecken. (rechts) Schematische Bilderfassung einer Kamera; die einzelnen Bilder überschneiden sich jeweils um 20 %. .... 34
- Abbildung 12: Links: WMR aus Edelstahl (20×20×20 cm<sup>3</sup>) gefüllt mit Sand, S und MOs vor Versuchsbeginn mit zwei O<sub>2</sub>-Messstreifen ( $x = 5$  und  $15$  cm); die drei weißen Kreise entsprechen den Probenentnahmestellen (CF links ( $x = 3$  cm;  $y = 3$  und  $10$  cm), WSZ ( $x = 3$  cm;  $y = 3$ ), CF rechts ( $x$ ;  $y$ :  $10$ ;  $10$  cm)); Rechts: Glasfront des WMRs mit 46 eingeklebten Sensorspots. .... 35
- Abbildung 13: Schematische Darstellung eines mit Sand, Substrat und MOs gefüllten WMRs unter dynamischen Bedingungen ( $\Phi = 45^\circ$ ); Bewegung des WMR nach jeweils 8 h bis 32 h; die blauen markierten Bereiche stellen die ideale Ausbildung

- des CFs (Kapillarsaum), der WSZ (gesättigte Wasserzone) und UZ (ungesättigte Zone) dar. .... 36
- Abbildung 14: Kalibriergeraden ( $n = 1$ ) von Phenol und Salicylsäure (links oben), Iomeprol (rechts oben) und FA-DOC (links unten) gemessen durch UV/VIS bei  $\lambda(\text{Phenol}) = 270 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Salicylsäure}) = 296 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Iomeprol}) = 244 \text{ nm}$  und  $\lambda(\text{FA-DOC}) = 254 \text{ nm}$ . Benzolsulfonsäure (rechts unten) wurde mittels HPLC-MS bestimmt. .... 46
- Abbildung 15: Adsorption von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, Iomeprol und FA-DOC gemessen durch UV/VIS und vorhergehender Filtration des Überstandes durch einen  $0,4 \mu\text{m}$  Filter bei  $\lambda(\text{Phenol}) = 270 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Salicylsäure}) = 296 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Iomeprol}) = 244 \text{ nm}$  und  $\lambda(\text{FA-DOC}) = 254 \text{ nm}$  mit verschiedenen Sandmassen (0; 0,5; 5; 25; 50 und 100 g) und 100 mL der jeweiligen MC-Lösung. .... 47
- Abbildung 16: Adsorption von Phenol, Salicylsäure, Iomeprol an FA-DOC unter abiotischen Bedingungen und Abhängigkeit von  $\theta$ . .... 47
- Abbildung 17:  $k$ -Werte von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 Tagen und von Iomeprol nach 30 Tagen unter aeroben und anoxischen Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; HPLC. .... 50
- Abbildung 18: Biologischer Abbau von Phenol (oben) und Salicylsäure (unten) und die Bildung von  $\Sigma$  (TP) nach 6 d unter aeroben und anoxischen Bedingungen für  $\theta$  von 37 %;  $c_0(\text{MC}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Lichtausschluss; HPLC. .... 53
- Abbildung 19:  $k$ -Werte für den Abbau (*P. fluorescens*) von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 d (Tagen) und von Iomeprol nach 30 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$  und FA-DOC;  $c_0(\text{MC}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\beta(\text{FA-DOC}) = 1$  und  $10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; Lichtausschluss; HPLC. .... 55
- Abbildung 20:  $k$ -Werte für den Abbau (*P. fluorescens*) von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 d (Tagen) und von Iomeprol nach 30 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$  und von der Ionenstärke ( $1,2\text{E-}3\text{M}$ ,  $1,2\text{E-}2\text{M}$  und  $2,4\text{E-}2\text{M}$ );  $c_0(\text{MC}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,08$ ,  $0,8$  und  $1,6 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; Lichtausschluss; HPLC. .... 56
- Abbildung 21: Statische Säulenversuche mit Phenol und Salicylsäure ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_i/\beta_0$  (Salicylsäure),  $c_0(\text{MC}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ),  $\theta$  nach 6 d (Tagen),  $\beta_i/\beta_0(\text{O}_2)$ ,  $\Sigma(\text{TP: Phenol, Salicylsäure})$  unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe [cm];  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ );  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC. .... 57

- Abbildung 22: Gas-flüssig-Grenzschicht  $A_{\text{Gas-flüssig}}$  [1/cm] in Abhängigkeit von  $\theta$  berechnet nach van Genuchten (1980) und Peng and Brusseau (2005) (Anhang, Kap. 7.4) mit CF: Kapillarsaum. .... 58
- Abbildung 23: Statische Säulenversuche mit Iomeprol ( $\beta_i/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5$  mmol/L),  $\theta$  nach 6 d (Tagen),  $\beta_i/\beta_0$  ( $O_2$ ),  $\Sigma$  (TP: Iomeprol) unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\beta(KNO_3) = 55$  mg/L);  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC. .... 59
- Abbildung 24: Fragmentierungsmuster von Iomeprol ( $MS^2$   $m/z = 777,9$ ) mit precursor ion scan (PIS) und counts per second (cps);  $c_0$ (Iomeprol) = 0.5 mmol/L; LC-MS/MS. .... 60
- Abbildung 25: Statische Säulenversuche mit Phenol, Salicylsäure, Iomeprol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_i/\beta_0$  (Salicylsäure),  $\beta_i/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5$  mmol/L) und zugegebener FA-DOC ( $\beta$ (FA-DOC) = 10 mg/L) und Änderung der Ionenstärke (1,2E-3M und 2,4E-2M);  $\beta(KNO_3) = 55$  mg/L);  $\beta(KBr) = 40$  mg/L,) nach 6 d (Tagen) bzw. 60 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,08$ ; 0,8 und 1,6 mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; IC, HPLC. .... 62
- Abbildung 26: Verteilung von Phenol, Salicylsäure, Iomeprol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_i/\beta_0$  (Salicylsäure),  $\beta_i/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5$  mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) unter abiotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; IC, HPLC. .... 64
- Abbildung 27: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol), Phenol und AM wurden mittels der untersten 4 Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC. .... 66
- Abbildung 28: Normierte  $O_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol); Phenol und AM wurden mittels der untersten 4 Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC. .... 66
- Abbildung 29: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol), Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC. .... 67
- Abbildung 30: Normierte  $O_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol); Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZI geleitet  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol)

- = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC..... 68
- Abbildung 31: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0(\text{Phenol})$ ), Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -18 cm und einer Länge von 40 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ1 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$  und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC..... 68
- Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Sandkörnern entnommen in der WSZ, an der Grenzfläche WSZ-CF (Wasserspiegeldruckhöhe = 0 cm) und im CF (bei einer Druckhöhe von ca.: -8 cm). Aerobe Bedingungen,  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ . ..... 70
- Abbildung 33: Kalibriergeraden für  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentration..... 71
- Abbildung 34: Normierte  $\text{O}_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol und die experimentell bestimmten  $\text{O}_2$ -Profile von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$  und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss;  $\text{O}_2$ -Sensorstreifen. .... 72
- Abbildung 35: Normierte  $\text{CO}_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol und die experimentell bestimmten  $\text{CO}_2$ -Profile von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$  und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss;  $\text{CO}_2$ -Sensorstreifen..... 73
- Abbildung 36: Berechnete Biomasse  $X$  [mg/L] und die experimentell bestimmte Zellzahl/mL von Zone A bis E beim Abbau von Phenol; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$  und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss;  $\text{CO}_2$ -Sensorstreifen..... 74
- Abbildung 37:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 3 \text{ cm}$  und  $y = 15, 10, 7$  und  $3 \text{ cm}$  (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$  erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt. .... 76
- Abbildung 38:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 10 \text{ cm}$  und  $y = 15, 10, 7$  und  $3 \text{ cm}$  (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$

- erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei 105°C und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt. .... 77
- Abbildung 39:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 17$  cm und  $y = 15, 10, 7$  und  $3$  cm (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$  erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei 105°C und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt. .... 78
- Abbildung 40: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. .... 80
- Abbildung 41: Abbau von Salicylsäure unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. .... 82
- Abbildung 42:  $\text{O}_2$ -Konzentration unter statischen und dynamischen aeroben Bedingungen für den Abbau von Phenol,  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ;  $\text{O}_2$  wurde durch 46  $\text{O}_2$ -Sensorspots bestimmt und die Konzentration wurde dazwischen linear interpoliert; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. 84
- Abbildung 43: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen anoxischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. .... 85
- Abbildung 44: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $\beta(\text{FA-DOC}) = 10$  mg/L  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. .... 86
- Abbildung 45: Abbau von Iomeprol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss. .... 87

- Abbildung 46: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung des  $\theta$ -Modells nach  $t = 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$  und  $64$  h unter dynamischen Bedingungen; der WMR bewegt sich zuerst nach links und dann nach rechts und umgekehrt; roter Punkt dient als Orientierungshilfe. .... 88
- Abbildung 47: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse (X)- und TP-Verteilung unter aeroben, biotischen und statischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_0(\text{DOC}) - \beta_i \beta_0(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum. .... 90
- Abbildung 48: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse (X)- und TP-Verteilung unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_0(\text{DOC}) - \beta_i \beta_0(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum. .... 91
- Abbildung 49: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse (X)- und TP-Verteilung unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 17$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_0(\text{DOC}) - \beta_i \beta_0(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum. .... 91
- Abbildung 50: Numerisch bestimmte  $O_2$ -Verteilung für den WMR unter aeroben, biotischen und statischen Bedingungen nach  $t = 0$  h (links) und  $144$  h (rechts);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ . .... 92
- Abbildung 51: Numerisch bestimmte  $O_2$ -Verteilung für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen nach  $t = 0$  h (links) und  $144$  h (rechts);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ . 93
- Abbildung 52: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und statischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und  $10$  cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone. .... 94
- Abbildung 53: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und  $10$  cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone. .... 94
- Abbildung 54: Abhängigkeit zwischen der mikrobiellen Aktivität und  $\theta$ ; die gestrichelten Linien stellen die Diffusionsgrenzen von Substrat (S) und  $O_2$  (bearbeitet nach Skopp et al. (1990)). .... 95
- Abbildung 55: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 17$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und  $10$  cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone. .... 96

- Abbildung A 1: Kontaktwinkel  $\phi$  10-fach Bestimmung von entionisiertem Wasser auf der ESG und mit Sandkörnern, sowie AM auf der ESG und mit Sandkörnern. .... 112*
- Abbildung A 2: Volumenfraktionen von Wasser im porösen Medium im WMR für  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$  nach  $t = 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$  und  $64$  h unter aeroben Bedingungen;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ . .... 114*
- Abbildung A 3: REM-Aufnahmen eines Sandkorns. Batch Versuch mit Phenol nach 6 Tagen unter aeroben Bedingungen bei  $\theta$  von 37 %;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L; pH = 7,  $\kappa = 0.8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ . .... 115*
- Abbildung A 4: pH-Wert Verteilung beim Abbau von Phenol von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40$  mg/L) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; pH-Wert-Sensorstreifen. .... 118*

## Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure und Iomeprol (Falbe and Römpf 1999).</i> .....	22
<i>Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösung A, B, C und D.</i> .....	23
<i>Tabelle 3: Parameter und Versuche in der DFZI (mit x-markierte Zelle entspricht einem durchgeführten Versuch).</i> .....	32
<i>Tabelle 4: Parameter in WMR-Versuchen unter dynamischen Bedingungen (mit x-markierte Zelle entspricht einem durchgeführten Versuch).</i> .....	36
<i>Tabelle 5: Parameter für AFM und dem verwendeten MC Phenol.</i> .....	39
<i>Tabelle 6: HPLC-Bedingungen für Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, Brenzkatechin und Iomeprol.</i> .....	42
<i>Tabelle 7: LC-MS/MS-Bedingungen für die Bestimmung von Iomeprol und der Abbauprodukte).</i> .....	43
<i>Tabelle 8: ICP-MS-Bedingungen für die Bestimmung von Iomeprol und Iodid-Ionen.</i> 43	
<i>Tabelle 9: Bestimmung des ThODs und des BOCs für die MCs nach 6 bzw. 30 Tagen in Abhängigkeit von <math>\theta</math>; <math>pH = 7</math>, <math>\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}</math>; <math>T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}</math>; <math>O_2</math> gemessen durch Sensorspots.</i> .....	52
<i>Tabelle A 1: Parameter mit Werten und der jeweiligen Bestimmung zur Simulation von SWS im WMR mit FLOW3D.</i> .....	113
<i>Tabelle A 2: Iomeprol und die TPs mit Vorläufer- und Produkt-Ionen (Kormos 2010).</i> .....	116
<i>Tabelle A 3: Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol nach 7 und 60 d mit den drei gewählten Szenarien.</i> .....	117

# 1. Einleitung

*„Alles, was die gesunde Natur tut, ist göttlich.“*

*(Johann Christoph Friedrich von Schiller)*

## 1.1 Problemstellung

Die Kontamination der aquatischen Umwelt durch organische Mikroverunreinigungen wie z. B. durch Pharmazeutika (Antibiotika, endokrine Stoffe oder Röntgenkontrastmittel) ist ein weitverbreitetes Problem (Ternes and Hirsch 2000, Sacher et al. 2001, Kuster et al. 2004). Die organischen Mikroverunreinigungen gelangen diffus durch Altlasten, Chemieunfällen und Kanalleckagen (Abbt-Braun et al. 2006) oder konzentriert durch Abwässer aus Kläranlagen in die Oberflächengewässer (Farré et al. 2001). Aufgrund ihrer hohen Stabilität können sie durch z. B. Uferfiltration über die Untergrundpassagen das Grundwassers erreichen (Ternes and Hirsch 2000, Heberer 2002, Barataud et al. 2014). In Deutschland gilt das Grundwasser als eines der Hauptressourcen für eine nachhaltige Trinkwasserversorgung. Der Anteil an Trinkwasser aus Grundwasser liegt bei bis zu 62 %. In der Trinkwasseraufbereitung sind die Ozonierung, die Nanofiltration und die Umkehrosmose oder die Verwendung von Aktivkohle unumgänglich zur vollständigen Entfernung der organischen Mikroverunreinigungen (Ternes et al. 2002, Ternes et al. 2003, Westerhoff et al. 2005).

Als ein Teilbereich der Untergrundpassage ist der weitgehend unerforschte CF definiert. Der CF gilt in einem Grundwasserleiter als der Übergangsbereich zwischen der wasser-gesättigten (Aquifer) und wasserungesättigten Zone (Ronen et al. 2000). Aufgrund des fluktuierenden Grundwasserspiegels bietet der CF eine hochgradig variable Umgebung mit wechselnden Gas-flüssig Grenzschichten im porösen Medium, welche durch das Sickerwasser (vertikal) und dem Grundwasser (horizontal) charakterisiert ist.

Des Weiteren wird der CF beeinflusst durch einen Sauerstoffgradienten von der aeroben CF-Umgebung bis zum üblicherweise anaeroben Aquifer. Hierbei bietet der CF einen idealen Lebensraum und ideale Wachstumsbedingungen für frei bewegliche oder sessile Mikroorganismen.

Es wurde erwartet, dass der CF mit den advektiven und den diffusiven Transportprozessen, eine hochaktive Zone für biologische und geochemische Umsetzungen von organischen Mikroverunreinigungen bietet (Ronen et al. 1997, Maier and Grathwohl 2005).

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der DFG-Forschergruppe: „Der dynamische Kapillarsaum“ durchgeführt. Die folgenden Projektpartner des „Institut für Ingenieurbiologie und Biotechnologie des Abwassers“ (Karlsruhe Instiut für Technologie, Karlsruhe), „Zentrum für angewandte Geowissenschaften“ (Universität Tübingen, Tübingen), „Department Bodenphysik“ (Zentrum für Umweltforschung, Leipzig/Halle) und dem „Interdisziplinäres Zentrum für wissenschaftliches Rechnen“ (Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg) beschäftigten sich mit der Untersuchung der biologischen, geochemischen und hydrologischen Phänomene im CF, sowie deren Modellierung.

## **1.2 Zielsetzung**

Die vorliegende Dissertation soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der Transportprozesse und des Verhaltens sowie die biologische Umsetzung von ausgewählten aromatischen organischen Modellsubstanzen (Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure) und einer langlebigen organischen Mikroverunreinigung (Iomeprol) im CF leisten. Die Substanzen wurden gezielt aufgrund ihrer möglichen biologischen Abbaubarkeit, der hohen Löslichkeit in Wasser und der guten Nachweisbarkeit (UV/VIS), verwendet.

Die Reaktionen, die Dynamik und die Gradienten von Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure, sowie von Iomeprol (IOP), einem dreifach iodierten, nichtionischen Röntgenkontrastmittel, wurden im CF bisher nicht eingehend erforscht. Erstmals wurde das Verhalten von IOP und dessen Transformationsprodukten (TP, Metaboliten), sowie deren Transportverhalten im CF und deren mögliche biologische Umsetzung bestimmt.

Für ein tieferes Verständnis über das Abbauverhalten der ausgewählten Modellsubstanzen wurden gezielt Versuche in statischen Batch- und Säulenversuchsständen durchgeführt. In der 2D-Durchflusszelle wurde der Einfluss des horizontalen (wassergesättigte Zone) und vertikalen (Kapillarwasser, Sickerwasser) Flusses auf den Transport und das Verhalten der Modellsubstanzen untersucht.

Der CF unterliegt natürlichen Wasserspiegelschwankungen mit zu- und abnehmenden Wasserspiegel aufgrund von Dürre- oder Regenperioden. Dies führt zu Änderungen des

Wassergehaltes in dem porösen Medium, Sauerstoffkonzentrationsänderungen und letztendlich zur Veränderung der biologischen Aktivität. Dazu wurde ein System (*agitated fringe model*, AFM) entwickelt, bestehend aus einem mit Sand gefüllten würfelförmigen Modellreaktor, der sequentielle Wasserspiegelschwankungen zulässt.

Zusammenfassend ergaben sich folgende Schwerpunkte:

- **Statisch (Batch- und Säulenversuchsstand)**
  - Vergleich der biologischen Abbaubarkeit unter aeroben und anoxischen Bedingungen.
  - Verhalten der Modellsubstanzen, sowie Untersuchung und Bestimmung von möglichen TPs.
  
- **Dynamisch (Durchflusszelle und würfelförmiger Modellreaktor)**
  - Untersuchung des Einflusses von horizontalen oder vertikalen Infiltrierungen der Modellsubstanzen und deren Stofftransport und Gradienten in dem CF.
  - Entwicklung des AFM zur Simulierung von wechselnden Gas-flüssig Grenzschichten in einem porösen Medium mit sequentiellen Wasserspiegelschwankungen.
  - Untersuchung des Verhaltens von Sauerstoff und Substrat und der Gradienten Bestimmung.
  - Entwicklung eines numerischen Modells zur Beschreibung von sequentiellen Wasserspiegelschwankungen und deren Vergleich mit experimentellen Studien

Detailliert ergaben sich folgende Fragen:

- **Statisch (Batch- und Säulenversuchsstand)**
  - Wie beeinflusst die Gas-flüssig Grenzschicht den biologischen Abbau der Modellsubstanzen?
  - Wird die biologische Aktivität und schlussfolgernd der biologische Abbau der Modellsubstanzen durch geringe oder hohe Ionenstärken beeinflusst?

- Welchen Einfluss haben Huminstoffe auf den biologischen Abbau und den Transport der Modellsubstanzen?
- **Dynamisch (Durchflusszelle und Säulenversuchsstand)**
  - Wie beeinflussen Transportphänomene und unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten die Bildung von Gradienten der Modellsubstanzen und die Sauerstoffdiffusion im CF?
  - Hat das AFM mit den sequentiellen Wasserspiegelschwankungen einen Einfluss auf den biologischen Abbau von Modellsubstanzen und falls ja, wie vergleichbar sind die Ergebnisse mit denen aus den statischen Versuchen?
  - Welchen Einfluss hat eine langsame oder schnelle Änderung der Wasserspiegelhöhe, und die maximale Höhe des Wasserspiegels auf den biologischen Abbau im CF und in der wassergesättigten Zone? Wo bilden sich verstärkt TPs?

Für die Analyse der Modellsubstanzen und deren Abbauverhalten im CF standen wasserchemische Summenparameter (z. B. gelöster organischer Kohlenstoff) oder Standardparameter (z. B. Ionenkonzentration), sowie für Iomeprol und dessen TPs die Kopplung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie (HPLC-MS) zur Verfügung.

## 2. Definitionen und Stand des Wissens

### 2.1 Grundwasser und Kapillarsaum

Grundwasser (GW) ist gemäß der DIN4049-3 (Deutsches Institut für Normung e. V. 1994) unterirdisches Wasser, das die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft und Reibungskräfte bestimmt wird. Der Teilbereich des GW-Körpers (Aquifer) ist durch das GW definiert. Die obere GW-Oberfläche bildet die Grenzfläche zwischen dem GW und dem CF. In der Forschergruppe ist der CF definiert als der Übergangsbereich zwischen wassergesättigter (Aquifer) und wasserungesättigter Zone (Ronen et al. 2000). Der CF wird mit aufsteigender Höhe in den geschlossenen und offenen Kapillarsaum unterteilt (*Abbildung 1*) (Hölting 2013). Der „geschlossene“ CF mit komplett wassergefülltem Porenraum (GW und Kapillarwasser (KW)) ist eng an die GW-Höhe (GW-Spiegel) gebunden. Über der scheinbaren GW-Oberfläche bildet sich der CF-Bereich mit nahezu wassergesättigtem Porenraum, einer Wassersättigung von 95% bis 65% und negativer Saugspannung ( $p < 0$ ) aus. Dieser Bereich bietet einen optimalen Lebensraum für aerobe Mikroorganismen (MO), da Bodenluft mit Sauerstoff durch den Porenraum diffundieren kann. Der „offene“ CF mit einem höheren Gas-flüssig Verhältnis bietet dagegen einen hohen Luftanteil, doch sind die Poren mit wenig Wasser gefüllt und beschränken die örtliche Bewegungsfreiheit der frei beweglichen MOs. Hier sind vorrangig Bodenpartikel vorhanden, die von Haftwasser umgeben sind. Das Haftwasser, welches entgegen der Schwerkraft gehalten wird, ist eine Mischung aus Kapillarwasser (KW) und Adsorptionswasser (Hölting 2013). Das Adsorptionswasser ist das Wasser welches am Bodenpartikel angelagert ist ohne einen Meniskus auszubilden. Sickerwasser, welches sich durch die Schwerkraft über die wassergesättigte Zone und den CF in Richtung GW bewegt, kann durch die Bodenmatrix festgehalten werden und wiederum zu Haftwasser werden. Über dem CF folgt die wasserungesättigte Bodenzone, durch den ein Gasaustausch z. B. mit Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub>, Stickstoff N<sub>2</sub> und Sauerstoff O<sub>2</sub> stattfinden kann. Die Höhe des GW-Spiegels kann durch Regen aus der Atmosphäre beeinflusst werden

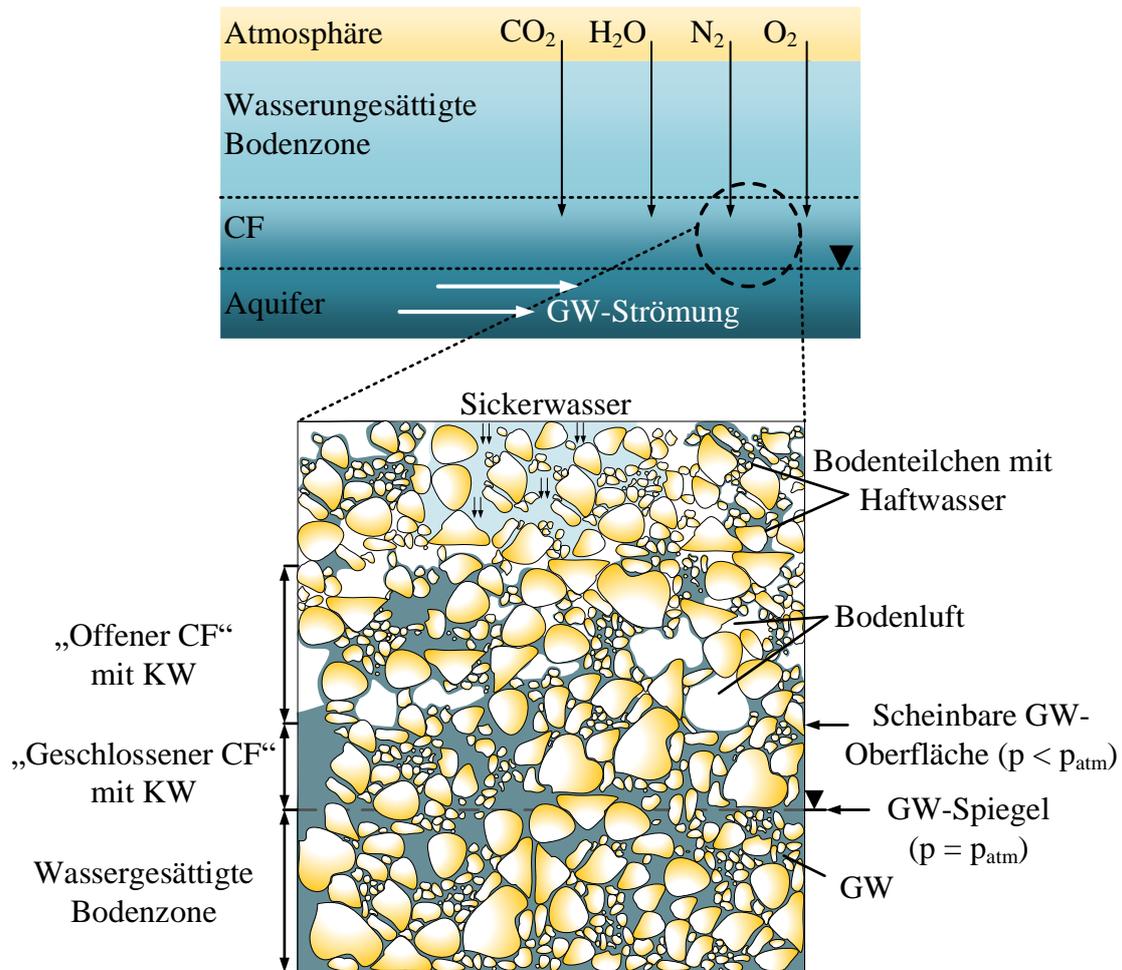


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Grundwasserleiters mit Kapillarsaum (CF) und Grundwasser (GW), sowie die Erscheinungsformen des unterirdischen Wassers mit Haft- und Kapillarwasser (KW) nach (Zunker 1930, Hölting 2013).

Die Molekularkräfte in Flüssigkeiten führen zur Minimierung der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen und die dafür benötigte Arbeit  $W$  [Nm] ist proportional zur Änderung der Oberfläche  $A_o$  [m<sup>2</sup>]:

$$dW = \sigma dA_o. \quad \text{Gl. 2.1}$$

Die Oberflächenenergie ist bei maximaler Benetzung einer Oberfläche mit einer Flüssigkeit (Adhäsion) am geringsten. Demzufolge tendiert eine Flüssigkeit in einer Kapillare, die Kapillarwand mit einem definierten Kontaktwinkel zu benetzen. Der Kontaktwinkel  $\varphi$  beschreibt den Winkel den ein Flüssigkeitstropfen an der Oberfläche eines Feststoffes, aufgrund des Kräftegleichgewichts an der Dreiphasengrenze zwischen Feststoff, Flüssigkeit und Gas ausbildet (Young 1805). Die Young'sche Gleichung zur Bestimmung von  $\varphi$  ist definiert als:

$$\cos\varphi = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{LS}}{\sigma_{LG}} \quad \text{Gl. 2.2}$$

mit dem Kontaktwinkel  $\varphi$  [°], der Oberflächenenergie  $\sigma_{SG}$  des Festkörpers (fest-gasförmig; [N/m]), der Grenzflächenenergie  $\sigma_{LS}$  (fest-flüssig; [N/m]) und der Oberflächenspannung  $\sigma_{LG}$  der Flüssigkeit (flüssig-gasförmig; [N/m]). Je geringer der Kontaktwinkel ist, umso höher ist die Hydrophilität. Mit  $\varphi$  ergibt sich folgende Gleichung für die Steighöhe (Abbildung 2):

$$h = \frac{2\sigma\cos\varphi}{\rho g r} \quad \text{Gl. 2.3}$$

mit der Steighöhe  $h$  [m], der Oberflächenspannung  $\sigma$  [N/m], dem Kontaktwinkel  $\varphi$  [°], der Dichte  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>], der Erdbeschleunigung  $g$  [m<sup>2</sup>/s] und dem Radius  $r$  [m].

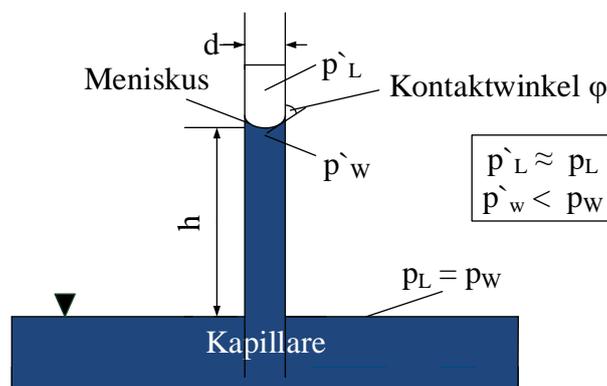


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Kapillare (mit Wasser gefüllt) mit dem Kontaktwinkel  $\varphi$ , dem Umgebungsdruck  $p_L$ , dem Luftdruck in der Kapillare  $p'_L$ , dem Druck in der Flüssigkeit  $p_w$  und dem Druck der Flüssigkeit in der Kapillare  $p'_w$ .

In einem porösen Medium wie z. B. in Sand wird die Steighöhe  $h$  des KWs durch die Oberflächenspannung des GWs, den Porenraum (Korngröße bzw. Korngrößenverteilung (Matthess and Ubell 2003, Hölting and Coldewey 2009)), die Bodenart und durch unregelmäßige Dürre- oder Regenperioden bestimmt. Je geringer der Porenradius ist, umso höher ist die Steighöhe. Die Kapillaren unterscheiden sich dabei nach der Art des porösen Mediums und sind als Äquivalentdurchmesser einer fiktiven Kapillare angegeben. Es wird in Fein- (< 0,2  $\mu\text{m}$ ), Mittel- (0,2 bis 10  $\mu\text{m}$ ), und Grobporen (> 10  $\mu\text{m}$ ) unterschieden (Gisi et al. 1997).

Die Porosität  $\varepsilon$  [-] eines porösen Mediums wird definiert nach DIN4049-3 (Deutsches Institut für Normung e. V. 1994) als das Verhältnis des Hohlraumvolumens  $V_H$  und des Gesamtvolumens  $V_{ges}$  ( $V_H + V_F$  (Feststoffvolumen)):

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_{ges}} \cdot \frac{1}{100} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Die Porosität liegt beispielsweise für einen sandigen Kies bei 0,25 bis 0,35 und für einen schluffigen Ton bei 0,45 bis 0,65 (Busch and Luckner 1974).

Die Poren des porösen Mediums im CF sind nahezu wassergesättigt bis nahezu wasserungesättigt. Der Anteil der mit Wasser gefüllten Poren lässt sich durch den Wassersättigungsgrad  $\theta$  bzw. den volumetrischen Wassergehalt  $\varphi_W$  bestimmen (Deutsches Institut für Normung 2006, Deutsches Institut für Normung 2012).  $\theta$  ist definiert als das Wasservolumen bezogen auf das gesamte Porenvolumen.  $\theta$  [%] lässt sich mittels des Verhältnisses des Wasservolumens  $V_W$  [m<sup>3</sup>] und  $V_{ges}$  [m<sup>3</sup>] bestimmen:

$$\theta = \frac{V_W}{V_{ges}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 2.5}$$

Mit Zunahme von  $V_W$  bildet sich in Abhängigkeit der Porosität ein Wasserclusternetzwerk in dem porösen Medium aus. Der Begriff des **Wasserclusters** wird in dieser Arbeit definiert als die Brückenbindung (mit ausgebildeten Kontaktwinkel) zwischen der Flüssigphase und der Feststoffphase (Sandkörner). Das Wasserclusternetzwerk wird zusätzlich durch Porenräume definiert, die eingeschlossenes Gas (Luft) enthalten. Der Stofftransport steigt mit Zunahme von  $V_W$  mit gleichzeitiger Abnahme der O<sub>2</sub>-Diffusion (Skopp et al. 1990).

## 2.2 Bodenwasserpotential

Das Bodenwasserpotential (Schinner and Sonnleitner 1996) beschreibt die Arbeit die verrichtet werden muss, um eine definierte Masse-/Volumeneinheit an Wasser eines betrachteten Systems von der Höhe der GW-Oberfläche auf die Potentialhöhe in einer Kapillare eines Mediums zu heben.

Das Bodenwasserpotential  $\psi$  [in hPa oder in cm Wassersäule] von Wasser ist definitionsgemäß Null und ist definiert als das Produkt aus der Masse des Wassers  $m_w$ , in einem

porösen Medium der Erdbeschleunigung  $g$  und der Potentialhöhe  $h_{pot}$  [m] der freien GW-Oberfläche als Bezugsniveau:

$$\psi = m_w \cdot g \cdot h_{pot} \quad \text{Gl. 2. 6}$$

### Gesamtpotential

Die Summe der auf das Wasser wirkenden Teilpotentiale (Gravitationspotential  $\psi_z$ , Matrixpotential  $\psi_m$ , osmotische Potential  $\psi_o$ , Gaspotential  $\psi_g$ ) ergeben das Gesamtpotential (Hölting and Coldewey 2009, Scheffer and Schachtschabel 2010):

$$\psi = \psi_z + \psi_o + \psi_g + \psi_m \quad \text{Gl. 2. 7}$$

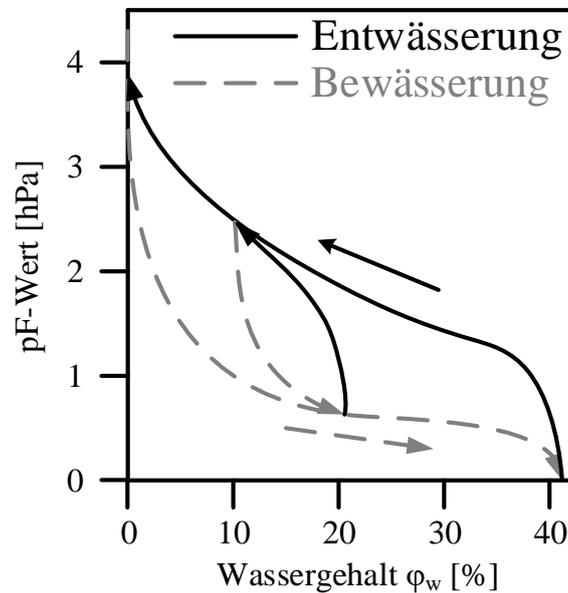
Das Gravitationspotential beschreibt die Arbeit die benötigt wird um eine definierte Menge an Wasser von einem Bezugsniveau auf eine bestimmte Höhe entgegen der Schwerkraft zu heben. Das osmotische Potential ist von der gelösten Salzkonzentration im Bodenwasser abhängig. Dies wird meist vernachlässigt aufgrund seiner geringen Größe. Das Gaspotential beschreibt ein Teilpotential des „Tensiometerpotentials“, welches von einem Tensiometer bestimmt werden kann. Das Matrixpotential ist abhängig von der Bodenmatrix und wirkt dem Gravitationspotential entgegen und ist daher mit einem negativen Vorzeichen definiert (negativer hydrostatischer Druck). Wird das Matrixpotential als Saugspannung  $pF$  definiert so entfällt das negative Vorzeichen. Hier herrscht aufgrund der Kapillarität ein Unterdruck im Vergleich zum Atmosphärendruck. Der  $pF$ -Wert ist definiert als der dekadische Logarithmus des Matrixpotentials (Hölting and Coldewey 2009):

$$pF = \lg(\psi_m) \quad \text{Gl. 2. 8}$$

Der  $pF$ -Wert [hPa] ist abhängig vom Wassersättigungsgrad und von der Bodenart (Porosität und Hysterese). Je niedriger der  $pF$ -Wert ist, umso niedriger ist auch das Matrixpotential und umso höher ist die Wassersättigung (Hölting and Coldewey 2013). Im Boden können  $pF$ -Werte zwischen 1 und 7 auftreten (z. B. entspricht ein  $pF$ -Wert von 2 einer Wasserhöhe in einer Wassersäule von 100 cm (Hartge and Horn 1999, Hölting and Coldewey 2013)).

Die Beziehung zwischen dem Wassergehalt und dem Matrixpotential bzw. der Saugspannung wird als Wasserspannungskurve definiert. Die Kurve gibt einen Ausdruck welche Saugspannung für den jeweiligen Wassergehalt vorliegt. Aufgrund der Porengrößenverteilung ist die Form der Kurve für die jeweilige Bodenmatrix unterschiedlich.

Der Verlauf der Wasserspannungskurve und die Be- und Entwässerung eines Sandbodens (Hysterisischleife (Hysterisisschleife)) ist in *Abbildung 3* dargestellt. In dieser Arbeit wurde ein Quarzsand verwendet mit einem maximalen Wassergehalt von 42 % (siehe Kap. 3.1.1 ).



*Abbildung 3: Hysterisisschleife (Wasserspannungs – Wassergehaltskurve) für einen Boden bestehend aus Quarzsand.*

Die Hysterisischleife spielt eine wichtige Rolle für den CF und seiner biologischen Aktivität, da er naturbedingten Änderungen der Höhe des Wasserspiegels unterliegt aufgrund von Dürre- oder Regenperioden (Ronen et al. 1997, Berkowitz et al. 2004). Dobson et al. (2007) untersuchten in 2D-Durchflusszellen den Einfluss einer Wasserspiegelfluktuations auf die Verteilung und den biologischen Abbau von LNAPLs-Mehrkomponenten (*Light Non-Aqueous-Phase-Liquids*). Sie zeigten, dass eine Fluktuation des Wasserspiegels zu einer erhöhten Auflösung und Verteilung der LNAPL-Komponenten führt. Im Vergleich zu einem stationären System wurden erhöhte  $O_2$ - und Nitratverbrauchsraten gemessen, was auf eine Erhöhung der biologischen Aktivität schließen ließ.

Der *pF*-Wert ist hoch für einen trockenen Sandboden und er sinkt bei der Bewässerung für höhere Wassergehalte bis 42 %. Mit zunehmender Entwässerung steigt der *pF*-Wert wieder und umso höher werden die Kräfte die das Wasser in der Bodenmatrix halten. Ohne ausreichenden Energieeintrag (von außen) bleibt eine gewisse Restfeuchte vorhanden (Matthess and Ubell 2003), die MOs einen örtlich begrenzten Lebensraum bieten (Wang and Or 2012).

### 2.3 Gesetz von Darcy und hydraulische Leitfähigkeit

In einem wassergesättigten porösen Medium ist der durch eine Fläche  $A$  hindurchfließende Volumenstrom  $\dot{V}$  [m<sup>3</sup>/h] für laminare Strömungen direkt proportional zum Druckhöhenunterschied  $h$  [m] und umgekehrt proportional zur Fließlänge  $l$  [m]. Mit Hilfe des Durchlässigkeitsbeiwertes  $k_f$  [m/s], der den Widerstand eines vom Fluid durchflossenen Gesteins berücksichtigt, und von den Eigenschaften des Fluids (Dichte, Temperatur und Viskosität) und dem GW-Leiter (Porenraum) abhängt, lässt sich das Gesetz von Darcy herleiten (Hölting 2013):

$$\dot{V} = k_f \cdot A \cdot \frac{h}{l} \quad \text{Gl. 2. 9}$$

Die hydraulische Leitfähigkeit für lokale wasserungesättigte Regionen verändert sich aufgrund des sich ändernden Kapillardruckes. Regionen mit geringer Wassersättigung besitzen einen größeren Kapillardruck aufgrund des zunehmenden Krümmungsradius der festflüssig Grenzfläche. Die resultierende Änderung des volumetrischen Wassergehaltes mit der Druckhöhe erfolgte mit dem Modell von Mualem (Mualem 1976) kombiniert mit der Wasserretentionsfunktion nach van Genuchten (van Genuchten 1980):

$$\theta(h) = 100 \cdot \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^{m^*}} & h \leq 0 \\ \theta_s & h > 0 \end{cases} \quad \text{Gl. 2. 10}$$

mit dem volumetrischen Wassergehalt  $\theta$  [%] an der Druckhöhe  $h$ , dem gesättigten Wassergehalt  $\theta_s$  [-] und dem Restwassergehalt  $\theta_r$  [-], der Widerstandskonstante  $\alpha$ , dem Faktor  $n$  zur Beschreibung der Porengrößenverteilung und  $m^* = 1 - 1/n$ .

Die gesättigte Permeabilität  $K_0$  [m/s] lässt sich beschreiben durch:

$$K_0 = \frac{\varepsilon \mu_{dyn}}{\rho A} \quad \text{Gl. 2. 11}$$

und

$$A = \frac{\alpha \mu_{dyn} (1 - \varepsilon)}{\rho \varepsilon^2 d_p^2} \quad \text{Gl. 2. 12}$$

mit der dynamischen Viskosität  $\mu_{dyn}$  [Pa s], der Porosität  $\varepsilon$ , der Dichte  $\rho$  und dem Korndurchmesser  $d_p$  [m].

Mit Hilfe der effektiven Sättigung  $S_e$  [-]:

$$S_e(h) = \frac{\theta(h) - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad \text{Gl. 2. 13}$$

ergibt sich die korrespondierende Gleichung zur Beschreibung der hydraulischen Leitfähigkeit  $K(h)$  [m/s] (Schaap and van Genuchten 2006):

$$K(S_e) = \begin{cases} K_0 S_e^L \left[ 1 - \left( 1 - S_e^{1/m^*} \right)^{m^*} \right]^2 & h \leq 0 \\ K_0 & h > 0 \end{cases} \quad \text{Gl. 2. 14}$$

mit der Konstante  $L = 0,5$  (Mualem 1976).

## 2.4 Biologie und Stofftransport im Kapillarsaum

In der Forschergruppe und auch in der Literatur (Zaidelman et al. 1997, Lahvis et al. 1999, Berkowitz et al. 2004) wurde angenommen, dass der CF, als oligotrophes natürliches System, optimale Wachstumsbedingungen für MOs und eine hohe Bioaktivität beim Abbau und der Umformung von organischen Modellsubstanzen/-schadstoffen aufweist. Das Wachstum der MOs kann mit der **Monod-Kinetik** beschrieben werden (Monod 1949):

$$\mu = \mu_{max} \frac{c_s}{c_s + K_s} \quad \text{Gl. 2. 15}$$

mit der spezifischen Wachstumsrate  $\mu$  [1/d], der maximalen spezifischen Wachstumsrate  $\mu_{max}$  [1/d], der Substratkonzentration  $c_s$  [mg/L] und der Affinitätskonstanten für Substrat  $K_s$  [mg/L] bei  $0,5 \mu_{max}$ .

Eine Erweiterung mit einem zweiten S-Faktor ergibt nach Megee Iii et al. (1972) die **Doppel-Monod-Kinetik**. Beide Faktoren wurden nach Kornaros and Lyberatos (1997) modifiziert, so dass das Wachstum der MOs von dem Substrat und dem gelösten  $O_2$  (Elektronakzeptor) abhängt. Es ergibt sich für das Wachstum der MOs mit der Änderung der Zeit:

$$\frac{dX}{dt} = \mu = \mu_{max} \frac{c_s}{c_s + K_s} \frac{c_{O_2}}{c_{O_2} + K_{O_2}} X \quad \text{Gl. 2. 16}$$

mit der Zellkonzentration (Biomasse)  $X$  [mg Zellen/L],  $c_s$  [mg/L], der  $O_2$ -Konzentration  $c_{O_2}$  [mg/L] und der Affinitätskonstante für  $O_2$   $K_{O_2}$  [mg/L].

Zur Berechnung der Zellkonzentration  $X$  in Abhängigkeit von  $c_s$  wird der Substratspezifische Yield (Zellertrag) eingeführt:

$$\frac{dc_s}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y_{X,c_s}} \frac{c_s}{c_s + K_s} \frac{c_{O_2}}{c_{O_2} + K_{O_2}} X \quad \text{Gl. 2. 17}$$

mit dem Yield für Zellkonzentration-Substrat  $Y_{X,c_s}$  [mg Zellen/mg Substrat].

Analog dazu wird die  $c_{O_2}$  in Abhängigkeit von  $c_s$  bestimmt (Kornaros and Lyberatos 1997):

$$\frac{dc_{O_2}}{dt} = k_L A_{Gas-flüssig} (c_{O_2}^* - c_{O_2}) - \frac{\mu_{max}}{Y_{X,c_{O_2}}} \frac{c_s}{c_s + K_s} \frac{c_{O_2}}{c_{O_2} + K_{O_2}} X \quad \text{Gl. 2. 18}$$

mit dem Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_L$  (gas-flüssig) [m/h], der volumetrischen Grenzfläche  $A_{Gas-flüssig}$  (gas-flüssig) [ $m^2/m^3$ ], der  $O_2$ -Konzentration im Gleichgewicht zur Gasphase  $c_{O_2}^*$  [mg/L] und dem Yield für Zellkonzentration- $O_2$   $Y_{X,c_{O_2}}$  [mg Zellen/mg Sauerstoff].

Eine Substratinhibierung kann bei zu geringer und bei zu hoher Substratkonzentration zur Abnahme der Wachstumsrate führen (Sgountzos et al. 2006). Für den Fall der zu hohen Substratkonzentration führte Andrews (1968) die folgende angepasste Monod-Kinetik ein:

$$\mu = \mu_{max} \frac{c_s}{c_s + K_s + c_s^2/K_I} \quad \text{Gl. 2. 19}$$

mit der Inhibierungskonstante  $K_I$  [mg/L].

Faktoren wie Gaseinschlüsse, sei es durch Wasserspiegelfluktuationen oder durch geochemische oder durch mikrobielle Reaktionen, sowie der Stofftransport durch Diffusion und durch Dispersion sollten einen enormen Einfluss auf die biologische Aktivität in dem CF haben. Die **Diffusion** beschreibt den Stofftransport aufgrund von Konzentrationsgradienten. Bei eindimensionaler Betrachtung in x-Richtung wird die Diffusion durch das erste und das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben. Mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes wird die Diffusionsstromdichte  $J_x$  in x-Richtung durch den Diffusionskoeffizienten  $D$ , den Konzentrationsgradienten  $\frac{\partial c}{\partial x}$  und der molaren Konzentration  $c$  [mol/L] bestimmt.

Es folgt:

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Gl. 2. 20}$$

Das zweite Fick'sche Gesetz lässt sich aus dem ersten ableiten. Es ergibt sich für die Änderung des Konzentrationsprofils mit der Zeit  $t$  und konstantem  $D$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2. 21}$$

Die **Dispersion** beschreibt die aus der Konvektion und Diffusion entstehende Stoffverteilung in einem fließenden Gewässer. Es wird zwischen der in Fließrichtung (x-Richtung) longitudinalen, der quer zur Fließrichtung (y-Richtung) transversalen und vertikalen (z-Richtung) Dispersion unterschieden. In einem GW-Strom kann nicht mehr zwischen der mechanischen Dispersion und der Diffusion unterschieden werden. Beide werden unter dem Begriff der **hydrodynamischen Dispersion** zusammengefasst. Sie beschreibt die Konzentrationsabnahme eines Stoffes mit der Fließrichtung und quer dazu (Streuung). Für eine zweidimensionale Betrachtung in x- und y-Richtung gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad \text{Gl. 2. 22}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_x$  in x-Richtung, dem Diffusionskoeffizienten  $D_y$  in y-Richtung.

Des Weiteren spielen Stofftransportprozesse eine wichtige Rolle bei der Zufuhr von  $O_2$  aus der Atmosphäre in Richtung des GWs und bei der vertikalen und auch horizontalen Infiltration von mikroorganische Verunreinigungen (Silliman et al. 2002). Die **mikroorganischen Verunreinigungen** (z. B. endokrine oder anthropogene Substanzen (Röntgenkontrastmittel)) können durch Altlasten, Chemieunfällen und Kanalleckagen im Abwasserkanalnetz in die aquatische Umwelt gelangen (Ternes and Hirsch 2000, Frimmel and Müller 2006). Aus Oberflächengewässern gelangen sie durch Uferfiltration in die Untergrundpassagen bis ins Grundwasser (Abbt-Braun 2006) über den CF.

Des Weiteren führen mikroorganische Verunreinigungen zur Änderung des Redoxpotentials und können damit einen Einfluss auf die mikrobielle Aktivität ausüben (Crawford et al. 1998, Sinke et al. 1998, Mathias et al. 2008). Das **Redoxpotential (ORP)** gibt einen Anhaltspunkt über die  $O_2$ -Verfügbarkeit und ist abhängig von dem Verhältnis von oxidierten zu reduzierten Stoffen im Boden. Es sinkt von der wasserungesättigten Zone bis ins typischerweise anaerobe GW. MOs, die hier vorherrschen, müssen alternative Elektronenakzeptoren wie z. B. Nitrat ( $NO_3^-$ ), Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) Mangan ( $Mn^{4+}$ ), Eisen ( $Fe^{3+}$ ) oder  $CO_2$  unter anoxischen/anaeroben Bedingungen zum Abbau der Verunreinigungen nutzen. Das ORP wird beeinflusst durch Fluktuationen des GW-Spiegels (Sinke et al. 1998) und der daraus resultierenden  $O_2$ -Zufuhr. Haberer et al. (2012) zeigten in zweidimensionalen Durchflussszellen, dass dynamische Fluktuationen des Wasserspiegels im Gegensatz zu stationären Bedingungen den Transport von  $O_2$  aus der Atmosphäre in Richtung des GWs

erhöhen. Auch Williams und Oostrom (2000) zeigten, dass durch eine Erhöhung des Wasserspiegels, Bereiche mit Lufteinschlüssen in einem porösen Medium bilden, durch die sich der O<sub>2</sub>-Transport von der ungesättigten Zone in Richtung des GW erhöht.

Im GW und auch im CF findet sich die **natürliche organische Substanz** (*natural organic matter*, NOM). NOM stammt z. B. von abgestorbenen Pflanzenresten oder entsteht durch Algen oder Bakterien und deren Abbauprodukten. Es wird zwischen den Fulvinsäuren FA, den Huminsäuren HA, den Huminstoffen HS und nicht-humin Stoffen NHS unterschieden (Kördel et al. 1997, Abbt-Braun et al. 2004).

In wieweit sich die Anwesenheit von NOM auf die biologische Aktivität im CF auswirkt ist weitestgehend unerforscht.

## 2.5 Modellentwicklung zur Beschreibung von sequenziellen Wasserspiegelschwankungen im CF

**Sequenzielle Wasserspiegelschwankungen** (SWS) entstehen durch die Fluktuationen der Höhe des GW-Spiegels in einem porösen Medium. Naturbedingt unterliegt der CF Änderungen in dem  $\theta$  durch Dürre- oder Regenperioden (Ausbildung von Hysterese, Vgl. 2.2) (Sinke et al. 1998, Werner and Lockington 2003, Schilling 2007). Dies wirkt sich auf die biologische Aktivität im CF aus (Dobson et al. 2007), aufgrund des zusätzlichen Effektes der abnehmenden O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit mit zunehmendem  $\theta$  und umgekehrt und der Limitierung durch die Diffusion und Löslichkeit in Wasser. Dieser Effekt lässt sich mit Hilfe eines angepassten **Diffusionskoeffizienten** von O<sub>2</sub> in Luft  $D_{O_2, Luft}$  [m/s] beschreiben. In einem trockenen porösen Medium ist der  $D_{O_2, Luft}$  [m/s] abhängig von der Porosität und der Korngrößenverteilung. O<sub>2</sub>-Moleküle kollidieren mit den Sandkörnern und benötigen eine größere freie Weglänge und mehr Zeit um den Porenraum zu durchqueren. Mit zunehmenden  $\theta$  nimmt der Diffusionskoeffizient scheinbar im Vergleich zum  $D_{O_2, Luft}$  ab. Dies lässt sich mit dem Modell nach Millington and Quirk (1961) berechnen (Moldrup et al. 2000):

$$D_{eff} = D_{O_2, Luft} \frac{\theta^{10/3}}{\epsilon^2} \quad \text{Gl. 2. 23}$$

mit dem scheinbaren effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  [m/s].

### 2.5.1 Diskretisierung

Ein mathematisches Modell mit **Differentialgleichungen** beschreibt ein System kontinuierlich und wird daher diskretisiert und in eine diskontinuierliche Form überführt, mit

dem Ziel, ein lineares Gleichungssystem zu erhalten. Dazu wird das verwendete System in diskrete Punkte eingeteilt, die z. B. für den einfachsten Fall ein kartesisch-strukturiertes Rechengitter bilden. In eindimensionaler Richtung wird die x-Achse in gleich große Intervalle  $\Delta x$  mit Index  $i$  eingeteilt. Für die Funktion  $f(x)$  folgt an der Koordinate des  $i$ -ten Punktes der Funktionswert  $f_i$  (Laurien 2013):

$$x_i = i\Delta x \leftrightarrow f(x_i) = f_i \quad \text{Gl. 2. 24}$$

### Finite-Volumen-Methode

Mit Hilfe der Methode (*volume-of-fluid*, VOF) wird das betrachtete System in Kontrollvolumina zerlegt und die Differentialgleichungen in Integralform umgeformt (Nichols and Hirt 1975, Hirt and Nichols 1981). Eine Möglichkeit ist, dass die gebildeten totalen Integrale einer Bilanzgröße in jedem einzelnen finiten Volumen gelöst werden. Die zweite Möglichkeit ist die Berechnung des Mittels einer Bilanzgröße in jeder einzelnen Zelle und die anschließende Lösung des Integrals von einer Zelle zur nächstanliegenden Zelle. Durch den definierten Zeitschritt  $\Delta t$  wird der Fluss durch die Zellgrenze berechnet. Es ergibt sich mit jedem  $\Delta t$  die Bilanzgröße im Rechengebiet durch die Summe der Teillösungen in den Kontrollvolumina. Die VOF-Methode wird in der CFD (*computational fluid dynamics*) Software FLOW3D (Version 10.1, Santa Fe, USA) z. B. bei der Analyse des Fließverhaltens von Flüssigkeiten in porösen Medien verwendet.

### Finite-Differenzen-Methode

Die Methode der Finite-Differenzen (*finite-difference-method*, FDM) ist die Annäherung der Ableitungen der gesuchten Funktion durch die Differenzenquotienten auf einem Rechengitter. Die zu lösenden Differentialgleichungen werden mit Hilfe der Taylor-Reihe diskretisiert (Laurien 2013). Je kleiner die Orts- und Zeitschritte gewählt werden, umso mehr Teilglieder entstehen bei der Taylorreihe und der Abbruchfehler wird geringer.

### Diskretisierung des Ortes

In eindimensionaler Richtung (x-Richtung) können Ableitungen nach der FDM bestimmt werden. Hierbei bildet die erste Ableitung von  $f(x)$  die Steigung der Sekante am Punkt  $x_i$  (Abbildung 4):

$$\left. \frac{d f}{d x} \right|_i = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} = f'_i \quad \text{Gl. 2. 25}$$

Die Approximation der Ableitung im Punkt  $x_i$  kann mit Hilfe der Vorwärts- ( $i-1$ ), Rückwärts- ( $i+1$ ) und Zentraldifferenz (Subtraktion von Rückwärtsdifferenz von der Vorwärtsdifferenz) erfolgen (Abbildung 4) (Laurien 2013). Jeder dieser Approximationen kann verwendet werden, da alle den gleichen Grenzwert besitzen.

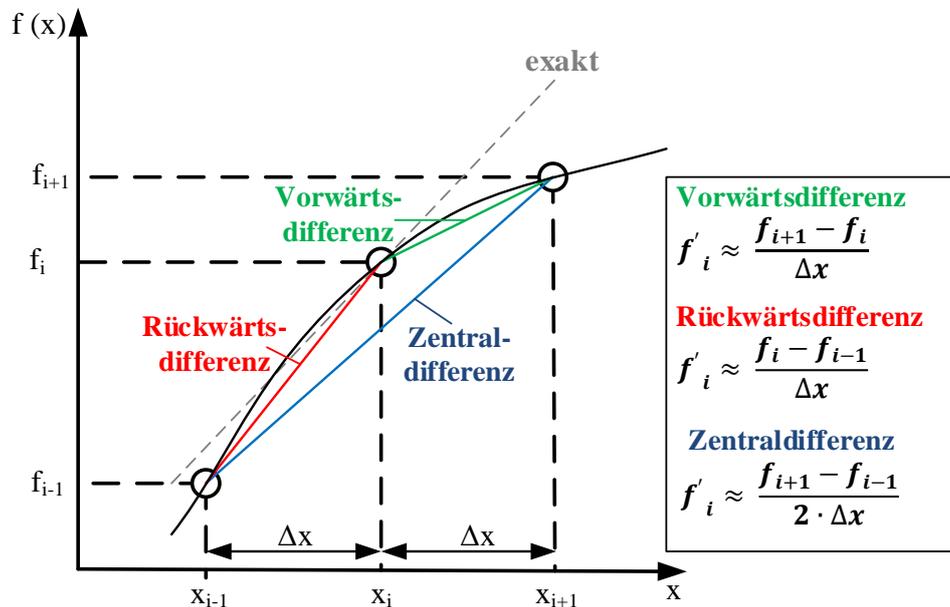


Abbildung 4: Approximation mit Vorwärts-, Rückwärts- und Zentraldifferenzen.

Die zweite Ableitung der Steigungen aus der Vorwärts- und der Zentraldifferenz ergeben die zentrale Differenz zweiter Ordnung (Laurien 2013):

$$\left. \frac{d^2 f}{d x^2} \right|_i \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} \approx f''_i \quad \text{Gl. 2. 26}$$

### Diskretisierung der Zeit

Analog zur Diskretisierung des Ortes wird die Zeit diskretisiert und die Zeitachse in gleich große  $\Delta t$ -Intervalle eingeteilt und mit dem Index  $n$  definiert (Laurien 2013):

$$t^n = n\Delta t \quad \text{Gl. 2. 27}$$

Es folgen für die Zustandsgröße  $u$  zum Zeitpunkt  $t^n$ ,  $t^{n-1}$  und  $t^{n+1}$  folgende Schreibweisen:

$$u(t^n) = u^n \quad \text{Gl. 2. 28}$$

$$u(t^{n-1}) = u^{n-1} \quad \text{Gl. 2. 29}$$

$$u(t^{n+1}) = u^{n+1} \quad \text{Gl. 2. 30}$$

Die zeitliche Änderung von  $u$  wird durch die Ableitung nach  $t$  erhalten. Dazu kann das explizite (Rückwärts-Euler) oder implizite Euler-Verfahren (Vorwärts-Euler) verwendet werden (Laurien 2013). Die Verfahren approximieren die Ableitung nach  $t$  durch eine Vorwärtsdifferenz. Mit dem **expliziten Euler-Verfahren**, der einfachsten Möglichkeit, wird die Steigung im aktuellen Punkt verwendet, um die Approximation im nächsten Punkt zu berechnen (Abbildung 5). Es gilt:

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = rhs^n \quad \text{Gl. 2. 31}$$

in der die linke Seite der Gleichung von den bekannten Werten (*right hand side*, rhs) bekannt ist. Das **implizite Verfahren** (Abbildung 5) ist aufwendiger, da die Approximation  $u^{n+1}$  nicht mehr explizit gegeben ist. Dazu muss  $rhs^{n+1}$  vorab bestimmt werden und die Steigung ist von diesen noch unbekanntem Werten abhängig. Es folgt:

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = rhs^{n+1}. \quad \text{Gl. 2. 32}$$

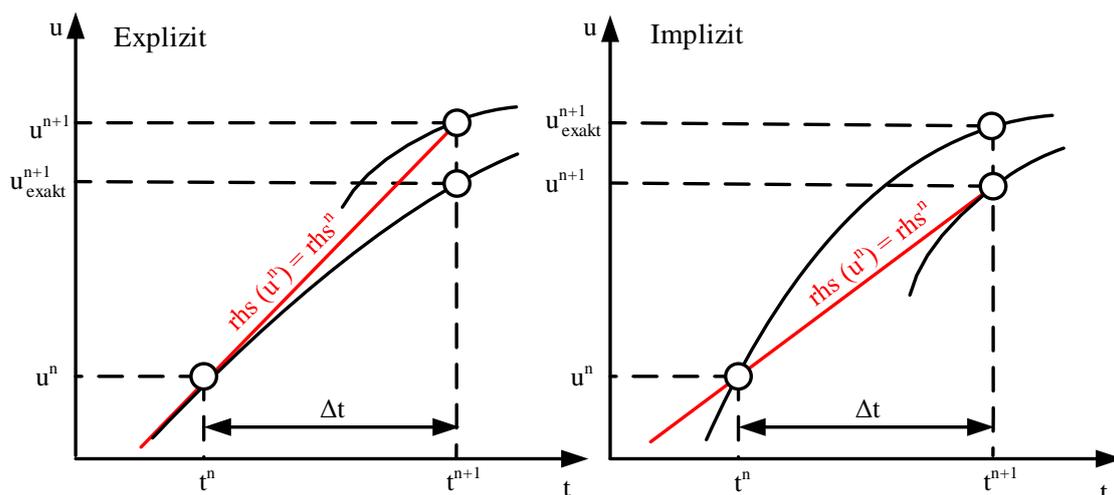


Abbildung 5: Explizites (Euler-Vorwärts) und implizites (Euler-Rückwärts) Euler-Verfahren; rhs:right hand side.

### Diskretisierungsfehler und Taylorreihe

Die Approximation von Differentialgleichung durch Differenzenquotienten führt unweigerlich zu Abweichungen der numerischen Lösung. Um den Fehler möglichst klein zu halten, werden möglichst kleine Orts- ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ) bzw. Zeitschritte ( $\Delta t$ ) gewählt (Konvergenz). Dies kann aber auch zu längeren Rechenzeiten führen bei gleichzeitiger höherer Stabilität des Systems. Der Diskretisierungsfehler lässt sich mittels einer Taylorreihenentwicklung darstellen:

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{\Delta x^1}{1!} f'(x) + \frac{\Delta x^2}{2!} f''(x) + \frac{\Delta x^3}{3!} f'''(x) + \frac{\Delta x^4}{4!} f''''(x) + \dots \quad \text{Gl. 2. 33}$$

und

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \frac{\Delta x^1}{1!} f'(x) + \frac{\Delta x^2}{2!} f''(x) - \frac{\Delta x^3}{3!} f'''(x) - \frac{\Delta x^4}{4!} f''''(x) - \dots \quad \text{Gl. 2. 34}$$

Nach Umstellung der Gl. 2.33 nach  $f'(x)$  ergibt sich:

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x^1} - \frac{\Delta x^1}{2!} f''(x) - \frac{\Delta x^2}{3!} f'''(x) - \frac{\Delta x^3}{4!} f''''(x) - \dots \quad \text{Gl. 2. 35}$$

Nach Abbruch nach dem 1. Glied folgt der Diskretisierungsfehler  $\sigma$  1. Ordnung:

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + \sigma(\Delta x). \quad \text{Gl. 2. 36}$$

Die Addition von Gl. 2.33 und Gl. 2.34 und der Umstellung nach  $f''(x)$  ergibt:

$$f''(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{2\Delta x^2} + \frac{\Delta x^2}{4!} f''''(x) + \dots \quad \text{Gl. 2. 37}$$

und nach Abbruch nach dem ersten Glied mit  $\sigma$  2. Ordnung (Laurien 2013):

$$f''(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{2\Delta x^2} + \sigma(\Delta x^2). \quad \text{Gl. 2. 38}$$

### Alternating-Direction-Implicite-Algorithmus, Tridiagonale Matrix und Thomas-Algorithmus

Gleichungssysteme lassen sich durch verschiedene Methoden lösen, sei es durch das Gauß'sche Eliminationsverfahren oder LR-Zerlegung (Knorrenschild 2013). Ein einfacheres Verfahren beschreibt der sogenannte *alternating-direction-implicite*-Algorithmus (ADI) (Peaceman and Rachford 1955). Dabei werden die Finiten-Differenzen-Gleichungen zuerst in x-Richtung für die Zustandsgröße  $n$ , dann mit einem halben Zeitschritt ( $n+1/2$ ) und danach analog in y-Richtung auch mit einem halben Zeitschritt ( $n+1/2$  wird zu  $n+1$ ) aufgestellt. Dieses Gleichungssystem bildet dann eine Form der tridiagonalen Matrix (Abbildung 6). Allgemein wird eine **tridiagonale Matrix** dargestellt in der Form mit  $A_{i,j} = 0$  für alle  $i - j > 1$ :

$$A = \begin{pmatrix} A_{1,1} & A_{1,2} & & & \mathbf{0} \\ A_{2,1} & A_{2,2} & A_{2,3} & & \\ & A_{3,2} & \ddots & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & A_{n-1,1} \\ \mathbf{0} & & \mathbf{0} & A_{1,n-1} & A_{n,n} \end{pmatrix}$$

Abbildung 6: Tridiagonale Matrix.

Ein Gleichungssystem mit  $(i = 1, 2, \dots, n)$  unter der Bedingung  $a_1 = 0$  und  $c_n = 0$  lässt sich darstellen als

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{x}_{i-1} + \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{x}_i + \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{d}_i \quad \text{Gl. 2. 39}$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 & \mathbf{c}_1 & & & \mathbf{0} \\ \mathbf{a}_2 & \mathbf{b}_2 & \mathbf{c}_2 & & \\ & \mathbf{a}_3 & \ddots & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \mathbf{c}_{n-1} \\ \mathbf{0} & & \mathbf{0} & \mathbf{a}_n & \mathbf{b}_n \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \mathbf{x}_3 \\ \vdots \\ \mathbf{x}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{d}_1 \\ \mathbf{d}_2 \\ \mathbf{d}_3 \\ \vdots \\ \mathbf{d}_n \end{bmatrix}$$

Abbildung 7: Lineares Gleichungssystem mit einer tridiagonalen Matrix.

Dieses Gleichungssystem kann mit dem Thomas-Algorithmus (Thomas 1949, Jia et al. 2015), einer vereinfachten Form des Gauß'schen Eliminationsverfahrens, gelöst werden. Der Algorithmus besteht aus zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Koeffizienten der Matrix zuerst rekursiv modifiziert (Thomas 1949). Im zweiten Schritt werden die modifizierten Koeffizienten mittels Rückwärts-Einsetzverfahren eingesetzt um die Lösung für all  $x_i$  zu erhalten (Thomas 1949).

### Dirichlet und von Neumann Randbedingungen

Eine Randbedingung für die Größe  $u$  mit dem nach außen gerichteten Randnormalenvektor  $\vec{n}$  lässt sich allgemein formulieren mit den Randbedingungsfaktoren  $\alpha_{Rand}$  und  $\beta_{Rand}$

$$\alpha_{Rand} \cdot \mathbf{u} + \beta_{Rand} \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \vec{n}} = \gamma_{Rand} \quad \text{Gl. 2. 40}$$

Für die Randbedingung nach **Dirichlet** gilt, dass  $\beta_{Rand} = 0$  und für **von Neumann** gilt, dass  $\alpha_{Rand} = 0$  ist.

### 3. Experimentelles

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Materialien und den angewandten Methoden zur Beschreibung der Dynamik, Gradienten und Reaktionen der ausgewählten Modellsubstanzen, sowie den verwendeten Analyseverfahren. Außerdem werden für das AFM zur Simulation von SWS die Modellgrenzen definiert und die benötigten Gleichungen der Doppel-Monod Kinetik definiert.

#### 3.1 Material

##### 3.1.1 Modellmatrix (Quarzsand)

Als Modellmatrix wurde ein Quarzsand der Firma Weisenburger GmbH (Deutschland) mit der Korngrößenfraktion von 233 bis 633 $\mu\text{m}$  und einer Porosität von 0,42 verwendet. Der Sand wurde vor Versuchsbeginn bei 550°C erhitzt um organische Rückstände zu entfernen. Anschließend wurde der Sand dreimal für 1 Stunde gewaschen mit 0,01M NaOH, 0,01M HNO<sub>3</sub> und am Ende mit entionisiertem Wasser. Nach dem Waschprozess wurde der Sand für drei Tage bei 105°C getrocknet. Vor dem Start des jeweiligen Versuches wurde der Sand für 20 bei 121°C im Autoklav sterilisiert. Die Dichte wurde mit 2,5 kg/m<sup>3</sup> definiert.

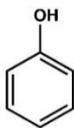
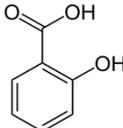
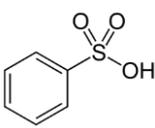
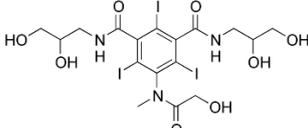
Die **Restfeuchte**  $\theta_r$  wurde für die Säulen- und Durchflusszellenversuche bestimmt. Dazu wurden beide Reaktoren abwechselnd mit anorganischem Medium mit Nitrat ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/l}$ ) und Sand befüllt, um mögliche Gaseinschlüsse zu vermeiden. Nach Einstellung des Gleichgewichtes und nach einer definierten Zeit von 7 bzw. 60 Tagen (d) wurde die Flüssigphase durch Öffnen des jeweils niedrigsten Ports an der Säule bzw. der Durchflusszelle abgelassen. Es stellte sich eine verbleibende Wasserspiegellhöhe von ca. 1 cm ein. Die Behälter wurden oben geöffnet und danach wurden Sandproben am optisch höchsten Punkt des CFs (gerade noch optisch dunklere Verfärbung des Sandes durch die Feuchtigkeit) genommen. Die Proben wurden in ein bereits gewogenes Becherglas gefüllt, erneut gewogen und bei 105°C im Heizofen getrocknet. Nach einem Tag wurden die Gläser gewogen, um die Masse des verdampften Porenwassers zu bestimmen. Die maximale  $\theta_r$  konnte als 0,07 bis 0,1 bestimmt werden, welches gleichzeitig die minimale Menge an Kapillarwasser im CF war.

### 3.1.2 Modellsubstanzen

In dieser Arbeit wurden drei aromatische organische Modellsubstanzen (MC) Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure und Iomeprol als ein anthropogenes MC verwendet (Tabelle 1). **Phenol** ist ein Derivat von Benzol mit einer Hydroxylgruppe. Es erscheint optisch als farblose Nadeln, die sich in Kontakt mit Luft rötlich verfärben und zerfließen. Der Geruch von Phenol ist stechend-durchdringend. Phenol wird z. B. bei der Herstellung von Phenolharzen verwendet (Falbe and Römpp 1999). **Salicylsäure** bildet feine farb- und geruchslose Kristalle und ist schwer wasserlöslich. Es beeinflusst als Phytohormon das pflanzliche Wachstum von Blüten, Knospen und Wurzeln. Es dient als Zwischenprodukt für pharmazeutische Produkte (Acetylsalicylsäure) (Falbe and Römpp 1999). **Benzolsulfonsäure** bildet zerfließende, farblose Tafeln und ist ätzend und leicht wasserlöslich. Es wird als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Resorcin und Phenol verwendet und dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Tensiden (Falbe and Römpp 1999). **Iomeprol** ist ein dreifach iodiertes Benzolderivat mit Iod-Atomen an zweiter, vierter und sechster Stelle. Es wird als Röntgenkontrastmittel in der Medizin eingesetzt. Zur Gewährleistung einer geringen Toxizität und hoher Wasserlöslichkeit sind an den nicht-iodierten Positionen lange Seitenketten vorhanden (Tabelle 1). Generell sind Röntgenkontrastmittel verantwortlich für die relativ hohen Konzentrationen von organisch gebundenen Halogenen, adsorbierbar an Aktivkohle (AOX), in verunreinigten Böden, Gewässern oder Sedimenten (Ternes and Hirsch 2000, Opperl et al. 2004, Pérez and Barceló 2007). In den Durchflusszellenversuchen wurde **KBr** als Tracer verwendet.

Tabelle 1: Stoffeigenschaften von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure und Iomeprol (Falbe and Römpp 1999).

Modellsubstanz	Phenol	Salicylsäure	Benzolsulfonsäure	Iomeprol
Dichte (20°C)	1,07 g/cm <sup>3</sup>	1,44 g/cm <sup>3</sup>	1,32 g/cm <sup>3</sup>	2,27 g/cm <sup>3</sup>
Löslichkeit in Wasser	8,4 g/L (20°C) <sup>†</sup>	2,0 g/L (20°C) <sup>†</sup>	930,0 g/L (25°C) <sup>†</sup>	k. D.
Molare Masse	94,11 g/mol	138,12 g/mol	158,17 g/mol	777,09 g/mol

Modellsubstanz	Phenol	Salicylsäure	Benzolsulfon- säure	Iomeprol
Strukturformel				
Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Log K <sub>ow</sub>	1,50 <sup>†</sup>	2,26 <sup>†</sup>	-2,25 <sup>¶</sup>	k. D.
pK <sub>a</sub>	9,99 <sup>‡</sup>	2,75 <sup>§</sup> ; 12,38 <sup>§</sup>	k. D.	k. D.

k. D.: keine Daten verfügbar; †) GESTIS-Substance-Database (2013); ‡) Haynes (2011); ¶) MERCK (2012); §) Rappoport (1966).

### 3.1.3 Fulvinsäure

Es wurde eine DOC (siehe Kap. 3.2.7.4)-Konzentration von 1 mg/L (Batch- und Säulenversuche) und 10 mg/L (Batch-, Säulenversuche und AFM-Versuche) an Fulvinsäure (FA) zum Substrat hinzugegeben um ein GW mit einer NOM-Fraktion, z. B. durch Kontakt mit Bodensickerwasser, zu simulieren. FA wurde aus dem Hohlohsee im Schwarzwald isoliert (HO24, (Abbt-Braun et al. 1991))

### 3.1.4 Anorganisches Medium

Das anorganische Medium (AM) wurde gemäß der EN ISO 9408 aus vier Lösungen A, B, C, und D hergestellt (Tabelle 2). Alle Substanzen einer Lösung wurden in 1 L entmineralisiertes und autoklaviertes Wasser folgendermaßen zugeführt: 10 mL der Lösung A und jeweils 1 mL der Lösungen B, C und D. Danach wurde der Kolben für 10 min geschüttelt und der *pH*-Wert überprüft (Soll 7,0).

Tabelle 2: Zusammensetzung der Lösung A, B, C und D.

Lösung A	Masse
Wasserfreies Kaliumdihydrogenphosphat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	8,5 g
Wasserfreies Dikaliumhydrogenphosphat (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	21,75 g
Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	33,4 g
Ammoniumchlorid (NH <sub>4</sub> Cl)	0,5 g
Lösung B	Masse
Magnesiumsulfat-Heptahydrat (MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	22,5 g

Lösung C	Masse
Calciumchlorid-Dihydrat (CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	36,4 g
Lösung D	Masse
Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat (FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	0,25 g

### 3.1.5 Ionenstärke

Die Ionenstärke des AM mit 1,2E-2M wurde in Batch-, Säulen- und AFM-Versuchen verändert. Dazu wurde entweder ein Zehntel oder das doppelte Volumens der Lösungen A bis D verwendet. Es ergab sich eine Ionenstärke von 1,2E-3M und 2,4E-2M.

### 3.1.6 *Pseudomonas fluorescens*

Als MO wurde *Pseudomonas fluorescens* (*P. fluorescens*, AR11, DSMZ, Deutschland) isoliert aus Rohmilch für die Käseherstellung. *P. fluorescens* ist ein gram-negatives, aerobes Stäbchenbakterium der Familie der *Pseudomonadaceae*, welches in Böden, Gewässern und an der Oberfläche von tierischem und pflanzlichem Gewebe vorkommt. Es besitzt polare Geißeln und bildet keine Sporen. *P. fluorescens* bildet wasserlösliche gelbgrün fluoreszierende Pigmente (Rainey and Bailey 1996). Der Stamm *Pseudomonas* besitzt die Fähigkeit zur Nitratatmung (Madigan et al. 2010).

Die **Anzucht** von *P. fluorescens* erfolgte in geschüttelten und autoklavierten (121°C, 20 min) Erlenmeyer Kolben bei 28°C für 20 Stunden (h). Die *P. fluorescens* wurden bei 25°C im Tiefkühlschrank gelagert. Als Nährmedium wurde das autoklavierte **M1-Medium** verwendet mit 5 g Pepton und 3 g Fleischextrakt in 1 L entionisierten Wasser. Nach der Wachstumsphase wurden 35 mL der M1-*P. fluorescens*-Lösung je dreimal zentrifugiert (8000 rpm, 10 min) und mit einer autoklavierten NaCl-Lösung (c(NaCl) = 10 mmol/L) gewaschen. Daraufhin folgte die Bestimmung der optischen Dichte (OD) mittels UV-VIS Photometer (Cary 50, Agilent Technologies) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 600$  nm. Die Ziel OD<sub>600</sub> (Absorbanz) von 0,1 ist direkt proportional zur Zellzahl von  $7 \cdot 10^7$  Zellen/mL. Der Zusammenhang zwischen der OD und der Zellzahl wurde durch Ausplattieren auf Agarplatten und Auszählen bestimmt. Die Bestimmung des benötigten Volumens  $V_{zu}$  [mL], um eine OD<sub>600</sub> von 0,1 in dem verwendeten Substrat zu erreichen, wurde wie folgt berechnet:

$$V_{zu} = \frac{V_{Ziel} \cdot OD_{Ziel}}{OD_{gem} - OD_{Ziel}} \quad \text{Gl. 2. 41}$$

mit dem Zielvolumen  $V_{Ziel}$  [mL] (z. B. 1 L Substratlösung), der Ziel-OD von 0,1 [-] und der gemessenen  $OD_{gem}$  [-] nach der Anzucht.

In den Versuchen mit Iomeprol wurde das M1-medium modifiziert mit einer Zusammensetzung von 0,5 g Pepton und 0,3 g Fleischextrakt und 0,2 g Iomeprol (**M-Iomeprol**) in 1 L entionisiertem Wasser um *P. fluorescens* langsam an Iomeprol zu adaptieren. Die Adaptierung erfolgte in fünf autoklavierten Erlenmeyerkolben mit dem autoklavierten M-Iomeprol mit einer Iomeprolkonzentration von 2 mg/L. Die Innokulierung erfolgte mit 25  $\mu$ L der tiefgefrorenen *P. fluorescens*. Nach einem Tag wurden jeweils die  $OD_{600}$  bestimmt. Der Stamm mit der höchsten  $OD_{600}$  wurde zur Weiteranzucht verwendet und mit je 25  $\mu$ L in die nächsten fünf Erlenmeyerkolben innokuliert. Nach einer Woche wurde die Iomeprol Konzentration auf 20 mg/L und wiederum nach einer Woche auf 200 mg/L erhöht. Am Ende wurde der Stamm mit der höchsten  $OD_{600}$  verwendet, eingefroren bei  $-25^{\circ}\text{C}$  in einer 50% Vol.-% Glycerin und 50% Vol.-% M-Iomeprol. Die Wachstumsrate lag bei 1/5 geringeren Wachstumsrate ( $\mu = 0,14$  1/d) im Vergleich zur Anzucht im M1 Medium.

## 3.2 Methoden

### 3.2.1 Kalibrierung und Adsorption

Bevor die Versuche in den jeweiligen Versuchsständen durchgeführt wurden, wurden die Kalibriergeraden mittels Verdünnungsreihen von Phenol ( $\lambda = 270$  nm), Salicylsäure ( $\lambda = 296$  nm) und Iomeprol ( $\lambda = 244$  nm) mit der UV/VIS bestimmt. Iomeprol wurde stets 1:10 verdünnt, da die Absorption sonst größer 2,5 war. Die Konzentration von Benzolsulfonsäure wurde stets mittels der HPLC bestimmt. Die Konzentration an FA (entspricht dem DOC, FA-DOC) wurde mit dem Summenparameter SAK<sub>254</sub> und der UV/VIS bestimmt.

Die Adsorption der MCs an Sand wurde in mit autoklaviertem Sand gefüllten Steilbrustflaschen untersucht. Unter der Sterilbank wurden die Flaschen mit 0; 0,5; 5; 25; 50 und 100 g und 100 ml MC-Lösung befüllt. Alle Flaschen wurden im Heizofen bei 22°C für 7 Tage unter Lichtausschluss gelagert. Nach 7 Tagen wurden die Flaschen geöffnet und der jeweilige Überstand wurde mit einem 0,4  $\mu$ m Polykarbonat Filter gefiltert und zur Analyse bereitgestellt.

### 3.2.2 Batchversuche

Die Versuche wurden in 250 mL Steilbrustflaschen mit definierten  $\theta$  durchgeführt. Zuerst wurden die autoklavierten Flaschen (121°C; 20 min) mit 40 g autoklaviertem Sand unter der Sterilbank befüllt. Die 1 L Substratlösung wurde hergestellt aus 0,5 mmol/L des ausgewählten MCs und aus dem AM. Zu der Substratlösung wurde das kalkulierte MO-Volumen  $V_{zu}$  hinzugegeben. Fünf verschiedene  $\theta$  (5; 11; 24; 37 und 42 %) wurden für alle Batchversuche verwendet (*Abbildung 8*). Dadurch ergab sich ein zum Sand hinzugefügtes Volumen von 1,3 bis 12 mL. Zur Kontrolle wurde für jedes  $\theta$  ein abiotischer Versuch ohne MOs nur mit S durchgeführt. Insgesamt ergab das eine Anzahl an Flaschen für jedes MC bei einer Dreifachbestimmung von 45 Flaschen plus 5 Flaschen (abiotisch). Zur detaillierten Bestimmung der DOC-Abnahme wurde für Phenol und Salicylsäure je 90 Flaschen plus 5 Flaschen (abiotisch) vorbereitet. Die Flaschen wurden dann mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen und leicht geschüttelt, um eine höchstmögliche Wasser-Verteilung zu garantieren. Anschließend wurden sie im Heizofen bei 22°C unter Lichtausschluss für 6 bzw. 30 Tage (Iomeprol) gelagert. In dieser Zeit wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration in den Flaschen mittels einem an die innere Glaswand angebrachten O<sub>2</sub>-Sensorspot gemessen. Nach 1, 3 und 6 Tagen (für DOC-Versuch täglich bis 6 Tage) bzw. für Iome-

prol nach 5, 15 und 30 Tagen wurden die Steilbrustflaschen geöffnet und 50 mL entioniertes Wasser hinzugefügt und für 1 min geschüttelt. Danach wurde der Überstand mit einem 0,4 µm Polykarbonatfilter filtriert und für weitere Analysen bereit gestellt.

Die Bestimmung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten  $k$  [1/d] erfolgte durch Auftragen der drei Messpunkte  $\beta/\beta_0$  (MC) über die Zeit. Mit der Kinetik nach Reaktion pseudo-erster Ordnung:

$$\frac{dc}{dt} = -k \quad \text{Gl. 2. 42}$$

In den Versuchen unter anoxischen Bedingungen wurde zur Substratlösung Nitrat ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/l}$ ) hinzugegeben. Vor der Befüllung mit den definierten S-Volumen, wurden die Substratlösung und die mit Sand gefüllten Flaschen mit Stickstoff für 30 min begast.

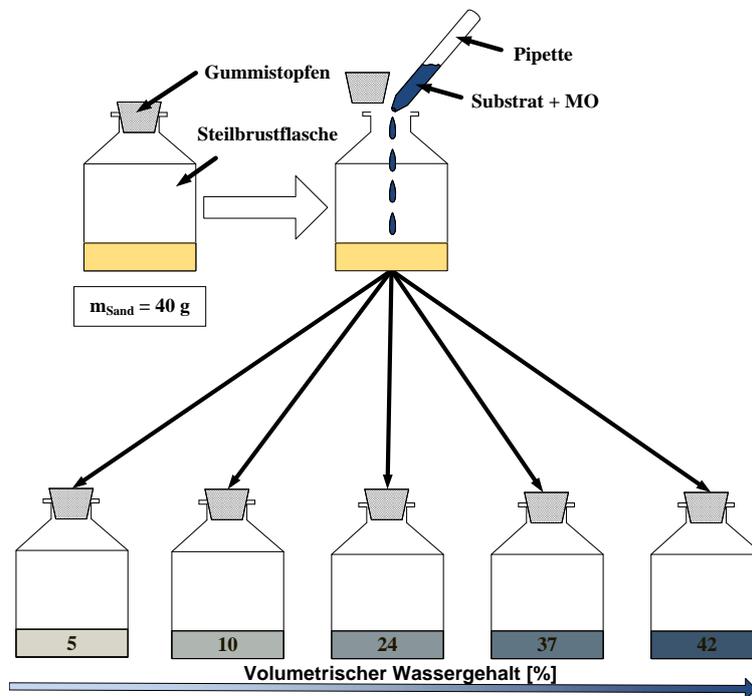


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Befüllung der mit Sand gefüllten Steilbrustflaschen und mit Substrat (MC+AM) und MOs (Mikroorganismen).

### 3.2.2.1. Biologischer O<sub>2</sub>-Verbrauch und theoretischer O<sub>2</sub>-Bedarf

Der Sauerstoffverbrauch der Gasphase wurde in den Batchversuchen *on-line* bestimmt für 6 bzw. 60 Tage. Mit Hilfe des Gesetz von Henry (Henry 1803) wurde eine einfache Massenbilanz aufgestellt um den biologischen O<sub>2</sub>-Verbrauch (BOC) der Flüssigphase zu bestimmen. Der theoretische O<sub>2</sub>-Bedarf (ThOD) wurde berechnet nach der DIN EN ISO 9408 (Deutsches Institut für Normung e. V. 1999)

### 3.2.3 Säulenversuche unter statischen Bedingungen

Die statischen Versuche wurden in aus Edelstahl und Glaszylindern gefertigten Säulen mit einem inneren Durchmesser von 3,5 cm und einer Höhe von 52 cm durchgeführt (Abbildung 9). Die Säulen wurden vor jedem Versuch bei 121°C für 20 min autoklaviert. Die einzelnen Bauteile wurden mittels Gewindestangen und –muttern fixiert und verschraubt. Zwischen den Bauteilen wurden Dichtungen aus Viton verwendet. Die Substratlösung wurde analog wie in den Batchversuchen angefertigt. Zusätzlich wurde Nitrat ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ) hinzugegeben, um einen alternativen Elektronakzeptor bei vollständigem  $\text{O}_2$ -Verbrauch zu haben. Die Säule wurde abwechselnd mit 400 g Sand und 100 mL Substratlösung befüllt um Gaseinschlüsse zu vermeiden. Der CF bildete sich nur durch die Kapillarkraft aus. Die Wasserspiegelhöhe wurde mittels eines dünnen Piezometerschlauchs bestimmt, der gegenüber des Einlasses montiert, und durch ein feines Edelmetallgitter geschützt war. Nach Einstellung des Gleichgewichtes und den definierten Zeiten nach 6 bzw. 60 Tagen (Iomeprol) wurde die Säule von oben nach unten geöffnet und von den jeweiligen Glaszylindern der Sand entnommen und in vorher gewogene Bechergläser gefüllt. Der feuchte Sand wurde direkt nach dem Befüllen gewogen, um Fehler durch mögliche Verdunstung zu vermeiden. In die Bechergläser wurde 50 mL entionisiertes Wasser gegeben und geschüttelt für 1 min. Der Überstand wurde danach filtriert mit einem  $0,4 \mu\text{m}$  Polykarbonat Filter und für weitere Analysen bereitgestellt. Die feuchten Sandproben wurden dann bei  $105^\circ\text{C}$  im Heizofen für 8 h getrocknet und dann erneut gewogen, um  $\theta$  zu bestimmen.

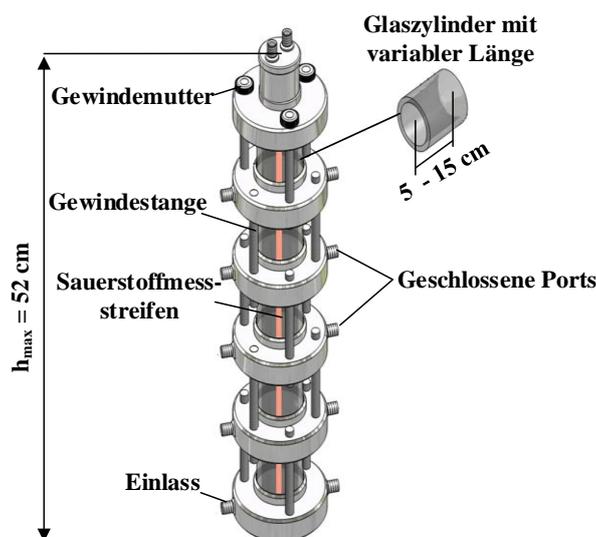


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer Säule aus Edelstahl, Glaszylindern und  $\text{O}_2$ -Messstreifen.

### 3.2.4 Durchflusszelle

Die Versuche wurden in zwei aus Edelstahl und mit unterschiedlichen Tiefenabmaßen entwickelten Durchflusszellen (DFZ, (DFZ1:  $800 \times 300 \times 10 \text{ mm}^3$ , DFZ2:  $800 \times 300 \times 50 \text{ mm}^3$ ) durchgeführt. Die Vorderseite der DFZs, sowie die Rückseite der DFZ1, wurde mit einer Einscheibensicherheitsglasscheibe (ESG,  $800 \times 300 \times 4 \text{ mm}^3$ ) ausgestattet. An der Rückseite der DFZ2 wurde eine Edelstahlplatte ( $800 \times 300 \times 4 \text{ mm}^3$ ) mit 34 Ports (Innendurchmesser 5 mm) zur Probenentnahme angebracht. Die Ports waren während den Versuchen mit Endkappen aus Plastik abgedichtet bzw. verschraubt. Die Vorder- und Rückseite (ESG bzw. Edelstahlplatte) wurde dabei auf einen Edelstahlrahmen mit Viton-Dichtung (Dicke 2 mm) und Auflagefläche mittels jeweils dreier rechteckiger „Stahlbacken“ ( $330 \times 30 \text{ mm}^2$  und  $800 \times 30 \text{ mm}^2$ ) und Schrauben (insgesamt 66 à  $30 \times 6 \text{ mm}^2$ ) fixiert und gepresst. Zum Schutz der Außenseite der ESG wurde zusätzlich eine Viton-Dichtung zwischen Rahmen und ESG verwendet. Mit einem Deckel aus Edelstahl und einer Viton-Dichtung wurden die DFZs oben abgedichtet.

An beiden Rückseiten der DFZ1 und 2 wurden links und rechts Piezoschläuche angebracht (direkter Kontakt mit der wässrigen Phase) mittels kleinen Bohrungen zur Bestimmung des Wasserspiegels (senkrecht zur Fließrichtung).

An der Seite des Edelstahlrahmens wurden jeweils an der Ein- und Ablaufseite Plastikschrauben mit Innenöffnungen mittels Bohrungen (DFZ1: jeweils 21; DFZ2: jeweils 10) angebracht, durch die während den Versuchen der Zu- und Ablauf fließen konnte. Nicht verwendete Bohrungen wurden durch Plastikschrauben verschlossen. In die genutzten Ports für den Zu- und Ablauf wurden jeweils 1/16 Zoll Edelstahlrohre eingeführt und mit PTFE-Schläuchen verbunden. Mittels der Schläuche und einer Ismatec Pumpe (Ismatec MCP-2; IDEX Health & Science GmbH, Wertheim) wurde das AM und das jeweilige MC in die DFZ aus zwei Glasflaschen (5 L) gepumpt. Die beiden Glasflaschen waren hierbei durch einen Gummistopfen, durch den ein 1/8 Zoll Edelstahlrohr in die Lösung eingelassen war, verschlossen. Durch die Ausgangsports und der baugleichen Ismatec Pumpe wurde die Lösung aus der DFZ abgepumpt und in eine 10 L Glasflasche geleitet. Alle verwendeten Bauteile, Glasflaschen und Schläuche wurden vor und nach jedem Versuch sterilisiert bei  $121^\circ\text{C}$  für 20 min.

Die DFZs wurden jeweils abwechselnd mit sterilisiertem Quarzsand (DFZ1: max. 4 kg; DFZ2: max. 20 kg) und dem S (AM, MC und MO) unter der Sterilbank zur Vermeidung von Gasblaseneinschluss befüllt. Dann wurde die DFZs für 10 h unter Lichtausschluss

stehen gelassen. Danach wurde der Wasserspiegel auf ca. 5 bis 6 cm mittels der Einlasspumpe und eine Fließgeschwindigkeit auf ca. 1,5 m/d (Anm.: außer bei Versuchen mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten) eingestellt. Die natürliche GW-Fließgeschwindigkeit liegt bei ca. 1 m/d.

Im Folgenden werden die Versuchsvorbereitungen und -durchführungen separat für die DFZ 1 und 2 beschrieben.

### **Versuche in der DFZ 1**

In der DFZ1 wurden Versuche zur Bestimmung einer im Grundwasser ähnlichen Fließgeschwindigkeit, sowie zur Bestimmung des Stofftransportes des anorganischen Tracers KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) und der MC durchgeführt (*Abbildung 10*).

Zur Bestimmung von  $\text{O}_2$  wurde an die Innenseite der ESG drei Sauerstoffmessstreifen (Presens GmbH) in Abständen von 20, 40 und 60 cm angebracht. Näheres zum Messprinzip wird in Kap. 3.2.7.10 beschrieben. Die Sauerstoffkonzentration wurde dreimal täglich bestimmt.

In der DFZ1 wurden drei verschiedene Szenarien untersucht (Hack et al. 2015):

- Szenario A: Eintrag von AM, MC und  $\text{KNO}_3$  ( $\beta(\text{KNO}_3) = 110 \text{ mg/L}$ ) in die wassergesättigte Zone (WSZ) mittels der untersten zwei Ports. Hier wurde die doppelte Eingangskonzentration des AM, MCs und  $\text{KNO}_3$  verwendet um die Verdünnung am Zulauf auszugleichen.
- Szenario B: Eintrag von AM und  $\text{KNO}_3$  ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ) in die WSZ mittels der zwei untersten Ports und Eintrag von MC in den CF (bei einer Höhe von ca. 15 cm mittels zwei Ports).
- Szenario C: Eintrag von AM und  $\text{KNO}_3$  ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ) in die WSZ mittels der zwei untersten Ports und Eintrag von MC in die Trockenzone (bei Versuchstart) mittels einer Edelstahlkanüle bei einer Höhe von ca. 23 cm und bei einer Länge von ca. 40 cm).

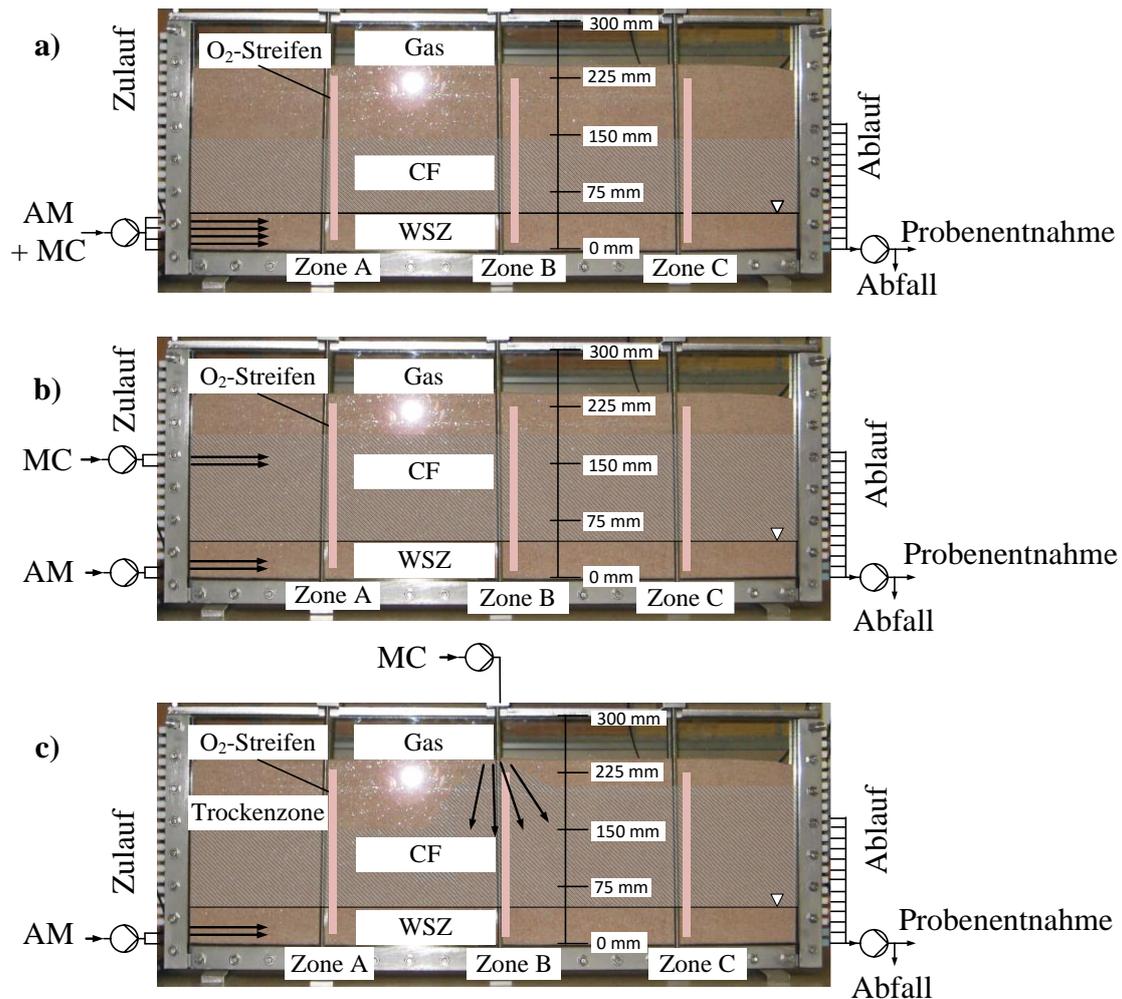


Abbildung 10: DFZI (800×300×10 mm<sup>3</sup>) gefüllt mit Quarzsand ( $d_p$ : 233 bis 600  $\mu\text{m}$ ) mit wasser-gesättigter Zone (WSZ), Kapillarsaum (CF) und Gasraum. Szenarien: a) Die Modells substanz (MC) und das anorganische Medium (AM) wurden mittels der vier unteren Ports in die DFZI gepumpt; b) Das AM wurde durch die untersten beiden Ports und die MC durch zwei mittlere Ports ( $h = 15 \text{ cm}$ ) gepumpt; c) Das AM wurde durch die zwei untersten Ports und die MC über eine Edelstahlkanüle ( $h = 23 \text{ cm}$  und  $l = 40 \text{ cm}$ ) in die Trockenzone gepumpt.

Des Weiteren wurde die Fließgeschwindigkeit durch Tracerversuche mit KBr bestimmt. Einen Überblick über die Versuche gibt *Tabelle 3*.

Die Versuchsdauer betrug für Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure 7 Tage und für Iomeprol 60 Tage. Während den Versuchen wurden Proben aus 13 Ausgangsports (von unten nach oben) entnommen, filtriert durch einen 0,4  $\mu\text{m}$  Filter (Polykarbonat) und weiter analysiert. Nicht alle Ports konnten hierbei verwendet werden aufgrund von zu geringem Probevolumen. Am Ende wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration an den drei Streifen bestimmt.

Tabelle 3: Parameter und Versuche in der DFZ1 (mit x-markierte Zelle entspricht einem durchgeführten Versuch).

Parameter		KBr	Phenol	Salicylsäure	Iomeprol
<b>Fließgeschwindigkeit</b>	0.1 m/d	x	x	x	-
	1,5 m/d	x	x	x	x
	5.0 m/d	x	x	x	-
<b>Szenarien</b>	WSZ (Szenario A)	x	x	x	x
	CF (Szenario B)	x	x	x	x
	Trockenzone (Szenario C)	x	x	x	x

Nach der jeweiligen Versuchsdauer wurden die Bechergläser leer gewogen. Dann wurde die DFZ1 in drei Zonen (Zone A bei einer Länge von 20 cm; Zone B bei einer Länge von 40 cm; Zone C bei einer Länge von 60 cm) über die gesamte Höhe eingeteilt und geöffnet. Von diesen Zonen wurden Sandproben mittels eines angefertigten Gitters (je 8 Kammern, 160×20 mm<sup>2</sup>) schnellstmöglich entnommen zur Vermeidung von Abweichungen durch Verdunstung und in die Bechergläser gefüllt. Die Bechergläser wurden erneut gewogen. Danach wurde in die Bechergläser jeweils 50 ml entionisiertes Wasser gefüllt und leicht geschüttelt für 1 min. Der Überstand wurde dann entnommen und filtriert mit einem 0,4 µm Polykarbonat Filter und für weitere Analysen vorbereitet.

### Versuche in der DFZ2

Die DFZ2 ist eine Weiterentwicklung der DFZ1 mit größerem Innendurchmesser und mit einem neuartigen *On-line*-Messsystem bestehend aus einem linearen 2D-Positionierungssystem und drei Kameras zur Bestimmung von CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und *pH*-Wert (Abbildung 11, links).

Die Zelle wurde in fünf Zonen (A-E) eingeteilt. In jeder Zone wurden an die Innenseite der Glasfront jeweils ein Streifen für den jeweiligen Analyten (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und *pH*-Wert) (à 20×2 cm<sup>2</sup>) geklebt. Das Messprinzip und deren Genauigkeit werden in Kap. 3.2.7.10 behandelt.

An die DFZ2 wurden ITEM Profile (item Industrietechnik GmbH, Solingen, Deutschland) installiert. Ein lineares Positionierungssystem der Firma igus (Köln, Deutschland) wurde an die ITEM Profile angebracht und ausgerichtet. Das Positionierungssystem bestand aus einem beweglichen Führungsschlitten (y-Richtung) angebracht auf einer Schienenführung. Die gesamte Schienenführung der y-Achse war an dem oberen und unteren Ende an zwei in x-Richtung beweglichen Führungsschienen angebracht.

Das komplette igus System wurde durch zwei Schrittmotoren angetrieben. Die Motoren wurden gesteuert durch einen betriebseigenen Schrittmotor-Shield, bestückt mit Polulu DRV8825 Schrittmotortreiber, und auf einem Arduino Uno R3 installiert. Das Arduino Uno R3 wurde mit einer „grbl“-Firmware geflasht (<http://bengler.no/grbl>, Version 0.8c mit einer Homingfunktion für die x- und y- Richtung). „Grbl“ interpretierte die „g-Codes“ und konvertierte die Befehle in x-y Koordinaten der Schrittmotoren. Die größte Herausforderung bestand in der Kopplung der Visisens Software (Presens GmbH, Ingolstadt, Deutschland, Software zur Steuerung der Bildaufnahmen der jeweiligen Kamera) und der Hardware. Schlussendlich wurde eine Version seitens Presens entwickelt, die a) eine gleichzeitige Bildaufnahme der drei Analyten ermöglichte und b) die Steuerung mittels externer Software und umgekehrt kombinierte. Zusätzlich dazu wurde ein Python Skript entwickelt ([www.python.org](http://www.python.org)), welches die Kamerabewegung mittels Schlitten durch das Senden von g-Codes zum Arduino, kontrollierte. Sobald die jeweilige gewünschte Position erreicht und bestätigt war, führte Visisens den Befehl zur Bildaufnahme der jeweiligen Kamera aus.

Jede Bildaufnahme des jeweiligen Analyten deckte ca.  $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$  des Streifens ab. Um eine höchstmögliche Auflösung des jeweiligen Analyten über die gesamte Höhe zu garantieren, wurde der Fahrweg des Schlittens/Kameras so eingestellt, dass immer 20 % des vorherigen Bildes überlappten (siehe *Abbildung 11*, rechts). Die Bildaufnahme startete immer bei der Zone A unten links der DFZ. Die Reihenfolge der Aufnahmen war von *pH*-Wert zu O<sub>2</sub> und zuletzt zu CO<sub>2</sub>. Dann bewegte sich der Schlitten zu der nächsthöheren Position um das nächste Set an Bildern aufzunehmen. Zusammenfassend ergab sich von Zone A-E für jeden Analyten ein Set von 130 Bildern. Ein kompletter Lauf wurde in 20 min durchgeführt und die komplette Versuchsdauer betrug 160 h (6,67 d).

Die Analyse der Bilder erfolgte mit Matlab (MathWorks Inc., Natick, USA). Dazu wurde ein Skript entwickelt, welches die „*region of interest*“- (ROI)Werte aus den Bildern über die RGB-Farbverteilung (rot-grün-blau) bestimmt und daraus mittels vorheriger Kalibrierung die Konzentrationen bestimmte. Zwischen dem Zulauf, den Zonen und dem Ablauf wurde linear interpoliert, so dass sich ein vollständiges Analytprofil ergab.

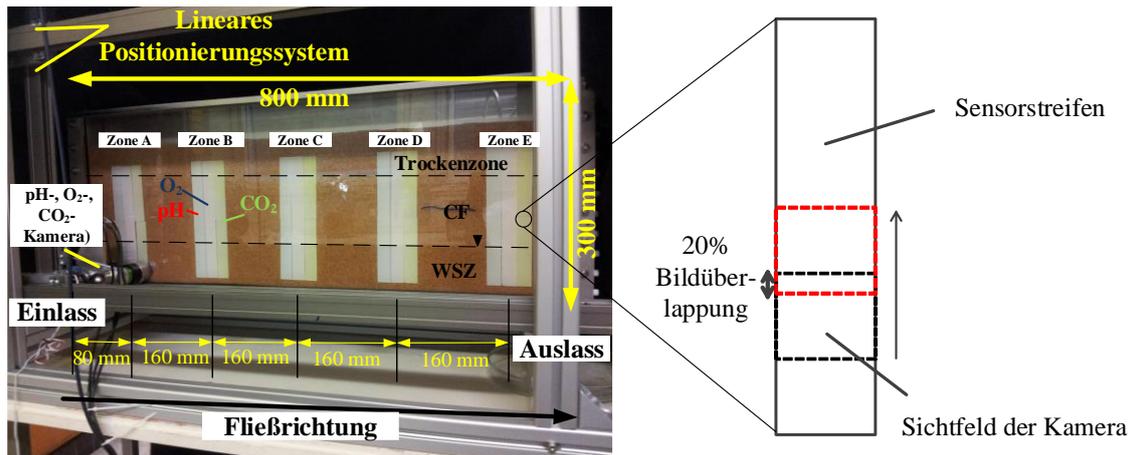


Abbildung 11: (links) Durchflusszelle (DFZ2) mit Quarzsand gefüllt und mit wassergesättigter Zone (WSZ), Kapillarsaum (CF) und Trockenzone. Das lineare Positionierungssystem wurde auf ITEM Aluminium Profilen installiert. Drei Visisens Kameras zur Bestimmung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und pH-Wert wurden auf einem beweglichen Schlitten fixiert, der sich entlang der Messtreifen bewegte. Die  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und pH Messtreifen (jeweils fünf Streifen à  $20 \times 2 \text{ cm}^2$ ) wurden vertikal an die Innenseite der Glasfront geklebt um die komplette WSZ und den CF abzudecken. (rechts) Schematische Bilderfassung einer Kamera; die einzelnen Bilder überschneiden sich jeweils um 20 %.

Als MC wurde Phenol verwendet. Während der Versuche wurden Proben aus 6 Ablauf Ports (von unten nach oben) entnommen, filtriert durch einen  $0,4 \mu\text{m}$  Filter (Polykarbonat) und für die weitere Analyse bereit gestellt. Nicht alle Ports konnten hierbei verwendet werden aufgrund von zu geringem Probenvolumen ( $V \ll 1 \text{ mL}$ ).

### 3.2.5 Simulierung von sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des *agitated fringe models*

Die Versuche wurden in 6 speziell angefertigten hohlen würfelförmigen Modellreaktoren (WMR) aus Edelstahl mit  $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$  angefertigt. Ein WMR wurde mit einer Glasfront ausgestattet. Für die ersten Versuche mit Phenol, Salicylsäure und Iomeprol wurden auf die innere Glaswand zuerst 2 Sensorstreifen mit  $1 \times 20 \text{ cm}^2$  (Position:  $x = 5$  und  $15 \text{ cm}$ ) geklebt. Nach Auswertung der ersten Ergebnisse wurden die Streifen in kleine, insgesamt 46 gleichmäßig  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  verteilte  $\text{O}_2$ -Sensorspots geklebt. Ein Sensorspot wurde in dem höheren Bereich ( $x = 10$ ;  $y = 19 \text{ cm}$ ; entspricht der Gasphase) geklebt. Die einzelnen Bauteile (WMR, Glasfront, Deckel, Dichtungen) wurden vor den Versuchen bei  $121^\circ\text{C}$  für 20 min autoklaviert. Die Versuche wurden unter der Sterilbank vorbereitet. Zu der Substratlösung wurde analog zu den Säulen- und DFZ-Versuchen Nitrat ( $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ) und die MO-Lösung mit einer  $\text{OD}_{600}$  von 0,1 hinzugegeben. Unter **anoxischen Bedingungen** wurden die WMR und die Substratlösung vor der Befüllung

für 30 min mit Stickstoff begast. Danach wurden die WMR mit 15 kg autoklaviertem Sand und 1,7 L der Substratlösung abwechselnd bis zu einer Höhe von 18 cm befüllt um eventuelle Gaseinschlüsse zu vermeiden. Die WMR wurden danach mit einer Dichtung und einem Deckel luftdicht verschlossen.

Drei der WMR (inklusive dem WMR mit Glasfront) wurden auf einer Drehvorrichtung mit vier Schrauben befestigt (Abbildung 12). Die Drehvorrichtung wurde durch einen Drehmotor (PLE60, Nanotec Electronic GmbH & Co KG, Deutschland) und einem Arduino Uno R3 betrieben. Es wurde gewartet bis sich ein höchstmöglicher CF ausbildet (2 bis 4 h) bevor das System gestartet wurde. Die anderen drei WMR wurden unter statischen Bedingungen betrieben. Alle WMR wurden stets unter Lichtausschluss gelagert.

Während der Versuchszeit wurde die  $O_2$ -Konzentration des WMRs mit der Glasfront dreimal täglich bestimmt. Aus den Werten ergab sich ein  $O_2$ -Profil. Die unbekanntenen Werte wurden mittels linearer Interpolation zwischen den Werten bestimmt (Anm.: Auswertung erfolgte in Matlab). Die Höhe des Wasserspiegels wurde nur in einem WMR mittels eines Piezometerschlauches (angebracht auf der Unterseite) kontrolliert. Nach der Versuchszeit von 6 bzw. 60 Tagen wurden die WMR geöffnet und Sandproben an der x-Position von 3, 10, und 17 cm über die komplette Höhe entnommen. Die Proben wurden in vorher gewogene Bechergläser gefüllt und mit feuchtem Sand schnell erneut gewogen um Fehler durch Verdunstungen zu vermeiden. In die Bechergläser wurde danach 50 mL entionisiertes Wasser gefüllt und der Überstand wurde dann durch einen  $0,4\ \mu\text{m}$  Polycarbonatfilter filtriert und für weitere Analysen bereitgestellt. Die feuchten Sandproben wurden bei  $105^\circ$  für 8 h getrocknet und erneut gewogen zur Bestimmung von  $\theta$ .

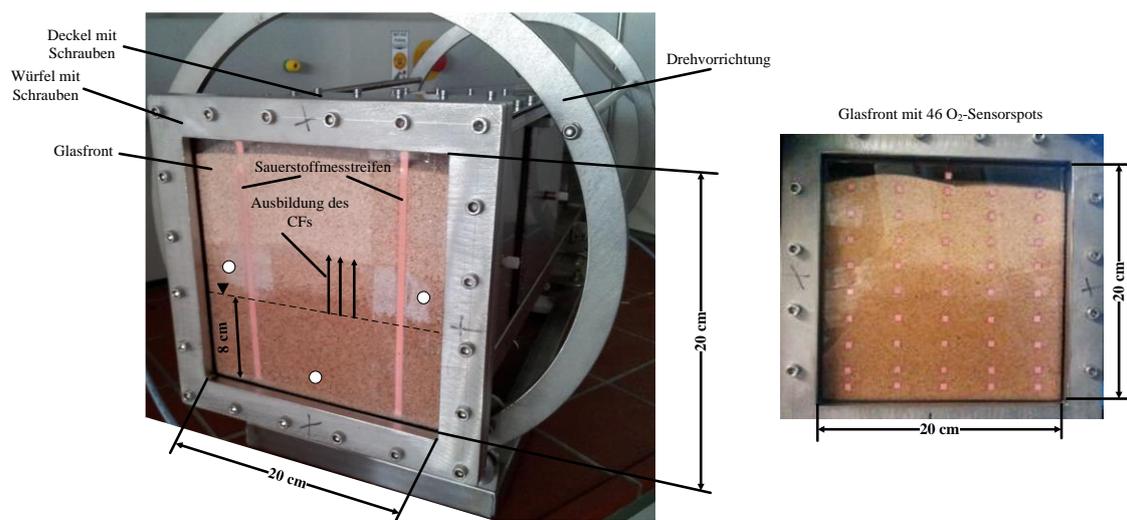


Abbildung 12: Links: WMR aus Edelstahl ( $20 \times 20 \times 20\ \text{cm}^3$ ) gefüllt mit Sand, S und MOs vor Versuchsbeginn mit zwei  $O_2$ -Messtreifen ( $x = 5$  und  $15\ \text{cm}$ ); die drei weißen Kreise entsprechen den

Probenentnahmestellen (CF links ( $x = 3 \text{ cm}$ ;  $y = 3$  und  $10 \text{ cm}$ ), WSZ ( $x = 3 \text{ cm}$ ;  $y = 3$ ), CF rechts ( $x$ ;  $y: 10; 10 \text{ cm}$ )); Rechts: Glasfront des WMRs mit 46 eingeklebten Sensorspots.

### Experimentelle Vorgehensweise

Die WMR unter dynamischen Bedingungen wurden nach dem Schema der (Abbildung 13) betrieben. Hier wird ein kompletter Bewegungszyklus für den maximalen Drehwinkel  $\Phi_{\max}$  von  $45^\circ$  mit einer Winkelgeschwindigkeit von 1,0 dargestellt. Der WMR wird langsam durch die Vorrichtung zuerst nach rechts, dann zurück zur Ausgangsposition, nach links und wieder zurück zur Ausgangsposition gedreht. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 4 dargestellt.

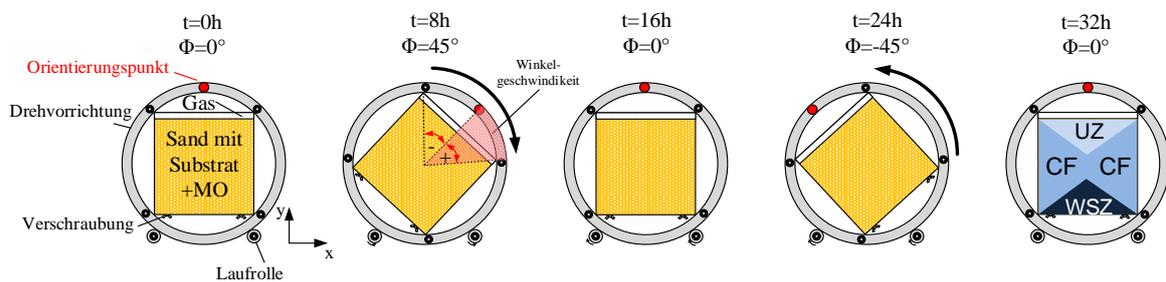


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines mit Sand, Substrat und MOs gefüllten WMRs unter dynamischen Bedingungen ( $\Phi = 45^\circ$ ); Bewegung des WMR nach jeweils 8 h bis 32 h; die blauen markierten Bereiche stellen die ideale Ausbildung des CFs (Kapillarsaum), der WSZ (gesättigte Wasserzone) und UZ (ungesättigte Zone) dar.

Tabelle 4: Parameter in WMR-Versuchen unter dynamischen Bedingungen (mit x-markierte Zelle entspricht einem durchgeführten Versuch).

Parameter		Phenol	Salicylsäure	Iomeprol
$\Phi_{\max}$	$25^\circ$	x	x	-
	$45^\circ$	x	x	x
Winkelgeschwindigkeit	0,5	x	x	-
	1,0	x	x	-
	1,0; Pause/Stopp nach 8 h und 24 h für je 8 h	x	x	-
$\text{O}_2$ -Konzentration zu Beginn	8,5 mg/L	x	x	-
	0 mg/L	x	-	-
Hinzugabe von FA	10 mg/L	x	-	-

### 3.2.6 Anwendung des *agitated fringe models* zur Beschreibung der sequentiellen Wasserspiegelschwankungen

In dieser Arbeit wurden zwei Programme zur Simulation bzw. Auswertung der Daten verwendet. Zum einen **FLOW3D** mit der VOF-Methode zur Simulation der Wasserfließbewegung in Sand verwendet.

Die Gln. 2.10 bis 2.14 wurden für FLOW3D mit den Daten aus Anhang (Anhang, Kap. 7.2) verwendet.

Zum anderen wurde **Matlab** (MathWorks Inc., Natick, USA) zur Auswertung der Daten und erweiterten Simulation des AFMs verwendet. Dazu wurde das AFM, welches die Doppel-Monod-Kinetik (Gl. 2.15 bis 2.18), angepasste O<sub>2</sub>-Diffusion (Gl. 2.22) und die Änderung von  $\theta$ , verwendet. Die Änderung von  $\theta$  wurde in abiotischen WMR Versuchen ohne MOs untersucht. Dazu wurden die WMR nach 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36, 40, 44, 48, 52, 56, 60, 64, 68, 72, 76, 80, 90, 128 und 144 h geöffnet und an der x-Position 3, 10 und 17 cm über die gesamte Höhe der Sand entnommen und durch anschließende Trocknung  $\theta$  bestimmt. Mit diesen Daten konnte ein  $y$ - $\theta$ -Streifenprofil an der jeweiligen x-Position bestimmt werden. Die unbekanntenen Werte zwischen den nächstangrenzenden Streifen wurden linear extrapoliert. Mit diesen Daten wurde das  $\theta$ -Modell definiert.

Weitere **Annahmen** wurden für das AFM getroffen:

- Homogene Sand Verteilung
- O<sub>2</sub>- und Substratdiffusion vorhanden
- O<sub>2</sub>-Löslichkeit in Wasser mittels Gesetz von Henry
- Keine Substratdispersion ( $Re < 1$ )
- Aktivität der MOs als Funktion von  $\theta$  aus den Ergebnissen der WMR unter statischen Bedingungen
- Wachstum der MOs hängt nur von S, O<sub>2</sub> und  $\theta$  ab
- Biofilm hat keinen Einfluss auf die Wasserbewegung
- Unbewegliche MOs.

#### Diskretisierung und Bestimmung der Doppel-Monod-Kinetik

Zur Diskretisierung der Zeit wurde das implizierte Verfahren verwendet. Die Zeitableitung erfolgte mittels Euler-Rückwärtsdifferenz. Die Ortsableitung wurde mit x- und y-Richtung mit einer zentralen Differenz 2. Ordnung diskretisiert. Es folgte für  $c_{i,j}(O_2)$ :

$$\frac{c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n}{\Delta t} = D_{O_2} \cdot \frac{c_{i+1,j}^{n+1} - 2 \cdot c_{i,j}^{n+1} + c_{i-1,j}^{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{c_{i,j+1}^{n+1} - 2 \cdot c_{i,j}^{n+1} + c_{i,j-1}^{n+1}}{\Delta y^2} \quad \text{Gl. 2. 43}$$

Hier konnte nicht nach  $c_{i,j}^{n+1}$  umgeformt werden, da der Wert von zukünftigen Nachbarwerten abhängig ist. Mit Hilfe des **ADI-Verfahrens** und der Erstellung von  $n+1/2$  Zeitschritten folgte:

$$\frac{c_{ij}^{n+\frac{1}{2}} - c_{ij}^n}{\frac{1}{2} \cdot \Delta t} = D_{O_2} \cdot \frac{c_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - 2 \cdot c_{ij}^{n+\frac{1}{2}} + c_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x^2} + \frac{c_{i,j+1}^n - 2 \cdot c_{ij}^n + c_{i,j-1}^n}{\Delta y^2} \quad \text{Gl. 2. 44}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{c_{ij}^{n+1} - c_{ij}^{n+\frac{1}{2}}}{\frac{1}{2} \cdot \Delta t} = D_{O_2} \cdot \frac{c_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - 2 \cdot c_{ij}^{n+\frac{1}{2}} + c_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}}{\Delta x^2} \\ + \frac{c_{i,j+1}^{n+1} - 2 \cdot c_{ij}^{n+1} + c_{i,j-1}^{n+1}}{\Delta y^2}. \end{aligned} \quad \text{Gl. 2. 45}$$

Durch die Vereinfachungen  $v$  und  $\omega$

$$v = -\frac{D_{O_2} \cdot \Delta t}{2 \cdot \Delta x^2} \text{ und } \omega = -\frac{D_{O_2} \cdot \Delta t}{2 \cdot \Delta x^2} \quad \text{Gl. 2. 46}$$

ergaben sich die Rekursionsvorschriften in x- und y-Richtung:

$$x - \text{Richtung:} \quad \text{Gl. 2. 47}$$

$$\omega c_{i,j+1}^{n+1} + (1 - 2\omega) c_{ij}^{n+1} + \omega c_{i,j-1}^{n+1} = -v c_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} + (1 + 2v) c_{ij}^{n+\frac{1}{2}} - v c_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}.$$

$$y - \text{Richtung:} \quad \text{Gl. 2. 48}$$

$$v c_{i,j+1}^{n+1} + (1 - 2v) c_{ij}^{n+1} + v c_{i,j-1}^{n+1} = -\omega c_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} + (1 + 2\omega) c_{ij}^{n+\frac{1}{2}} - \omega c_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}.$$

Die Gleichungen der Doppel-Monod-Kinetik wurden mittels **Vorwärts-Differenz** diskretisiert und es ergab sich:

$$c_{s_{ij}}^n = c_{s_{ij}}^{n-1} - \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot (X_{ij}^{n-1} \cdot \mu_{ij}^{n-1}) \cdot dt \quad \text{Gl. 2. 49}$$

$$c_{O_2_{ij}}^n = c_{O_2_{ij}}^{n-1} - \frac{1}{Y_{X/O}} \cdot (X_{ij}^{n-1} \cdot \mu_{ij}^{n-1}) \cdot dt \quad \text{Gl. 2. 50}$$

$$X_{ij}^n = X_{ij}^{n-1} + (X_{ij}^{n-1} \cdot \mu_{ij}^{n-1}) \cdot dt \quad \text{Gl. 2. 51}$$

$$\mu_{ij}^n = \mu_{max} \cdot \frac{c_{s_{ij}}^n}{K_S + c_{s_{ij}}^n + \frac{c_{s_{ij}}^{n-2}}{K_I}} + \frac{c_{O_2_{ij}}^n}{c_{O_2_{ij}}^n + K_O} \quad \text{Gl. 2. 52}$$

mit der Annahme, dass für Gl. 2.50 der Term  $k_L \alpha (c_{O_2}^* - c_{O_2})$  aus Gl. 2.18 vernachlässigbar ist da  $O_2$  immer im Gleichgewicht zur Gasphase ( $c_{O_2}^* = c_{O_2}$ ) steht.

Folgende Parameter wurden für das AFM mit Phenol als MC verwendet:

Tabelle 5: Parameter für AFM und dem verwendeten MC Phenol.

Parameter	Value
$\mu_{\max}$	0,074 1/h
$c_s$ (Phenol)	47,0 mg/L
$c_{s,DOC}$ (Phenol)	36.0 mg/L
$D_{O_2,Luft}$	2,3E-5 m <sup>2</sup> /s*
$D_{O_2,Wasser}$	2,2E-9 m <sup>2</sup> /s*
$D_{Phenol-Wasser}$	2,0E-9 m <sup>2</sup> /s <sup>†</sup>
$k_{HO_2}$	3,2E-2
$K_{L,Ph}$	99,4 mg/L <sup>†</sup>
$K_O$	0,05 mg(O <sub>2</sub> )/L <sup>†</sup>
$K_S$	18,5 mg/L <sup>†</sup>
$Y_{X,O}$	0,35 mg(X)/mg(O <sub>2</sub> )
$Y_{X,Ph}$	0,65 mg(X)/mg(Phenol)

\* Winkelmann (2007)

<sup>†</sup> Beyenal et al. (1997)

<sup>†</sup> Şeker et al. (1997).

### 3.2.7 Analytische Methoden

#### 3.2.7.1 Kontaktwinkelmessung

Die Bestimmung des Kontaktwinkels der Glasscheibe erfolgte am videogestützten optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA20 der Firma Dataphysics GmbH. Dazu wurde die *sessile drop* Methode verwendet. Hierzu wurde ein 1 µl Wassertropfen von entionisiertem Wasser oder von AM auf der vorher mit Aceton gereinigten Glasscheibe aufgetragen. Danach wurden mehrere Sandkörner zusammenhängend auf die ESG gelegt, ein Wassertropfen auf das die Sandkörner gebracht und erneut gemessen. Die integrierte Kamera des OCA20 nahm die Tropfenkontur und das Verhalten des Tropfens in einem definierten Zeitabschnitt (30 s) auf. Mit Hilfe der Aufzeichnungen und der Gerätesoftware wurde eine Tangente am tiefsten Punkt des Tropfens angelegt (Ellipsenmethode) und der Kon-

taktwinkel zwischen Oberfläche und der Tangente bestimmt. Die Messungen wurden jeweils in 10-facher Wiederholung an verschiedenen Positionen der jeweiligen Glasscheibe durchgeführt.

### 3.2.7.2 Elektrische Leitfähigkeit, *pH*-Wert und ORP

Die elektrische Leitfähigkeit (ELF,  $\kappa$ ), der *pH*-Wert und das ORP der wässrigen Proben wurden mit verschiedenen Elektroden und Geräten bestimmt. Die ELF wurde mittels Leitfähigkeitsmesszelle Tetracon925 und das ORP mittels Redox-Elektrode SenTix® ORP der Firma WTW bestimmt. Die Messwerte der ELF wurden geräteintern auf eine Referenztemperatur von 25°C bezogen. Die gemessene Redoxspannung wurde mit einer Referenzspannung (Spannung des Referenzsystems gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode) von +209 mV (25°C) ermittelt. Der *pH*-Wert wurde mittels Argus X ISFET der Firma Sentron bestimmt. Die Kalibrierung des *pH*-Wertes erfolgte jeweils vor der Untersuchung der wässrigen Proben.

### 3.2.7.3 UV/VIS-Spektroskopie

Für die Bestimmung der Abschwächung der Intensität  $I$  wurde das Spektralphotometer Lambda XLS (PerkinElmer, USA) benutzt. Zunächst wird das polychromatische Licht an einem Prisma oder Gitter (Monochromator) in einzelne Wellenlängen zerlegt - es entsteht monochromatisches Licht. Die definierte Wellenlänge  $\lambda$  trifft nun als Lichtstrahl mit der Anfangsintensität  $I_0$  auf ein Molekül eines Analyten in einer Quarzküvette. Das Licht wird absorbiert ( $I_A$ ), reflektiert ( $I_R$ ) und gestreut ( $I_S$ ).  $I$  wird als Absorbanz über einen lichtempfindlichen Detektor (*charged-coupled device*, CCD) gemessen.  $I_S$  und  $I_R$  erlauben keine Aussagen über die Struktur von Molekülen.  $I_A$  lässt Rückschlüsse auf bestimmte Molekülstrukturen zu. Der Zusammenhang zwischen  $I$  und der Konzentration  $c$  eines Analyten beschreibt das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gey 2015):

$$Ext = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot d_K \cdot c \quad \text{Gl. 2. 53}$$

mit der Extinktion  $Ext$  [-], dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$  [L/mol/m] und der Küvettschichtdicke  $d_K$  [m].

### 3.2.7.4 Quantifizierung des gelösten organischen Kohlenstoffs

Der gelöste organische gebundene Kohlenstoff (*dissolved, organic carbon*, DOC) (Cammann 2010) bildet mit dem flüchtigen organisch gebundenen Kohlenstoff (*volatile organic carbon*, VOC), dem ungelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (*particulate organic carbon*, POC) und dem nichtflüchtigen organisch gebundenen Kohlenstoff (*non-*

*purgeable organic carbon*, NPOC) den gesamten organischen gebundenen Kohlenstoff (total organic carbon, TOC). Der TOC bildet zusammen mit dem gesamten anorganischen gebundenen Kohlenstoff (*total inorganic carbon*, TIC) den Gesamtkohlenstoff (*total carbon*, TC). Allgemein ist der DOC definiert, als der Anteil des organischen Kohlenstoffs der einen Filter der Porenweite 0,4  $\mu\text{m}$  passieren kann.

Die Bestimmung des DOCs erfolgte im Shimadzu TOC-Analyzer TOC-V<sub>CSN</sub> (Shimadzu Scientific Instruments) nach vorheriger Filtration der Probe über einen 0,4  $\mu\text{m}$  Polycarbonatfilter. Nach der Ansäuerung der Probe zur Entfernung des VOCs und des TICs und der Entgasung wurde der Trägergasstrom durch ein Verbrennungsrohr bei 680°C geleitet. Der DOC wird zu CO<sub>2</sub> durch thermische Oxidation verbrannt und anschließend wird der Trägergasstrom gekühlt und getrocknet und mittels einem nichtdispersiven Detektor quantifiziert (*Non-dispersive infrared detector*, NDIR).

### 3.2.7.5 Anionen

Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) wurde in den wässrigen Proben mittels der Ionenaustauschchromatographie (IC, 790 Personal IC, Metrohm GmbH Co. KG, Filderstadt) bestimmt. Die Trennung erfolgte durch Ionenaustausch an einer stationären Phase mit geladenen funktionellen Gruppen. Als stationäre Phase wurde die Anionenaustauschersäule Metrosep A Supp 5 (Metrohm, 100×4mm, Injektionsvolumen 20  $\mu\text{L}$ ) verwendet. Als Eluent wurde entionisiertes Wasser mit Natriumkarbonat (3,2 mmol/L) und Natriumhydrogenkarbonat (1,0 mmol/L) verwendet. Der Gradient war linear und als Detektor wurde ein Leitfähigkeitsdetektor genutzt.

### 3.2.7.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Mit der HPLC wurden Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, Iomeprol und Brenzkatechin bestimmt. Hierbei wird die wässrige Probe auf die Trennsäule aufgetragen. Es erfolgt die Trennung der wässrigen Probe durch die Wechselwirkung der einzelnen Substanzen mit der mobilen und stationären Phase (Gey 2015). Die anschließende Detektion erfolgt durch einen DAD (Diodenarraydetektor).

Das HPLC-System war von Agilent Technologies (Agilent 1100) und wurde für die einzelnen Substanzen nach den Bedingungen der *Tabelle 6* betrieben.

Tabelle 6: HPLC-Bedingungen für Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, Brenzkatechin und Iomeprol.

	Phenol/ Salicylsäure/ Benzolsulfonsäure Brenzkatechin	Iomeprol
<b>Trennsäule</b>	Nucleodur EC 250×4 mm (Machery-Nagel)	Purospher RP-18 125×4 mm (Merck Millipore)
<b>Eluenten</b>	A: Entionisiertes Wasser B: Acetonitril + 0,05 % Essigsäure	A: Entionisiertes Wasser + 0,05 % Essigsäure B: Acetonitril + 0,05 % Essigsäure
<b>Fluss</b>	0,7 mL/min	1,0 mL/min
<b>Injektionsvolumen</b>	50 µL	50 µL
<b>Gradientenprogramm</b>	In 20 min von 10 % B auf 100 % B	In 10 min von 5 % B auf 30 % B In 8 min auf 60 % B 4 min isokratisch bei 60 % B Post-time 5 min bei 5 % B
<b>Detektor</b>	DAD	DAD

### 3.2.7.7 Flüssigkeitschromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)

Die LC-MS/MS (*liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry*) wurde verwendet zur Analyse und Bestimmung der Abbauprodukte von Iomeprol. Das System bestand aus dem Agilent 1100 HPLC-System mit einem Quadropol Massenspektrometer (MS-MS (MS<sup>2</sup>)) (API 3000, Applied Biosystems/ MDS Sciex). Nach der Trennung der wässrigen Phase erfolgte die Ionisierung mittels der Elektrospray-Ionenquelle (Elektrosprayionisation, ESI) im API3000, welches mit einem Quadropol-Analysator gekoppelt ist. Es können nur Moleküle mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis das Hochfrequenzfeld des Quadropols durchqueren und detektiert werden. Es werden Quasimolekül-Ionen detektiert ( $[M+H]^+$  bei positiver Spannung und  $[M-H]^-$  bei negativer Spannung). Die Quantifizierung erfolgte dann über eine MRM-Methode (*multiple reaction monitoring*). In Tabelle 7 sind die Bedingungen für die LC-MS/MS aufgelistet.

Die wässrigen Proben mit Iomeprol und den Abbauprodukten wurden vor der Messung durch eine Festphasenextraktion (*solid phase extraction*, SPE) angereichert. Die Anreicherung erfolgte mit Methanol und Acetonitril in 6 mL Chromabond, HR-X Kartuschen (Machery-Nagel, hydrophobes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer mit einer Porengröße von 55 bis 60 Å. Die Trocknung erfolgte mit einem Stickstoffstrom nach kompletter Zugabe der wässrigen Proben auf die Kartusche.

Tabelle 7: LC-MS/MS-Bedingungen für die Bestimmung von Iomeprol und der Abbauprodukte).

<b>LC</b>	Säule	Gemini C18 150×3 mm (Phenomenex)
	Eluenten	A: Entionisiertes Wasser + 0,05 % Essigsäure B: Acetonitril + 0,05 % Essigsäure
	Fluss	0,7 mL/min
	Injektionsvolumen	100 µL
	Gradientenprogramm	In 11 min von 5 % B auf 60 % B 4 min isokratisch bei 60 % B Post-time 5 min bei 5 % B
<b>ESI</b>	Curtain-Gasfluss	0,6 L/min
	Gastemperatur	450°C
	Ionisierungsspannung	4500 V
	Turbo-Gasfluss	6 L/min
	Zerstäuber-Gasfluss	1,4 L/min
<b>MS/MS</b>	Kollisionsdichte	$2,19 \times 10^{17}$ N <sub>2</sub> -Moleküle/cm <sup>2</sup>
	Massenübergang (Iomeprol)	$[M+H]^+$ m/z 777,9 → m/z 405,1; 531,8

Massenspezifische Parameter wie Declustering Potential, Focusing Potential, Entrance Potential, Kollisionsenergie, und Collision Cell Exit Potential wurden für jeden Massengang optimiert.

### 3.2.7.8 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die Bestimmung von Iodid erfolgte mittels der ICP-MS (ELAN6000, PerkinElmer). Dazu wird die wässrige Probe zerstäubt und ionisiert bei 5000°C in einem aus Argon erzeugten Plasma. Anschließend werden die Ionen beschleunigt in Richtung des Quadrupols. Es können nur Ionen mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungsverhältnisses die Quadrupolanordnung (vier Metallstäbe) passieren. Als Referenzsubstanz wurde ein Iodid-Standard (1 g/L) von ROTH verwendet.

Tabelle 8: ICP-MS-Bedingungen für die Bestimmung von Iomeprol und Iodid-Ionen.

<b>Trennsäule</b>	IonPac AS9-HC 250×4 mm (Dionex™)
<b>Eluenten</b>	25 mM Ammoniumcarbonat
<b>Fluss</b>	1,0 mL/min
<b>Injektionsvolumen</b>	60 µL
<b>Messmodus</b>	Analog

### 3.2.7.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die Messungen der Aufnahmen mittels der Rasterelektronenmikroskopie (REM) erfolgten am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) am Karlsruher Institut für Technologie. Mit dem Rasterelektronenmikroskop LEO, Typ Gemini 1530 mit Schottky

Feldemitter wurde die Oberfläche von Sandkörnern analysiert. Dazu wurden kleine Sandproben von DFZ-Versuchen aus aeroben (aus dem CF bei einer Druckhöhe von -8 cm) und anoxischen Bereichen (aus der WSZ bei einer Druckhöhe von 3 cm und direkt an der Wasserspiegellhöhe bei 0 cm) entnommen. Die Sandproben wurden luftgetrocknet und auf einem Polykarbonatfilter präpariert.

### 3.2.7.10 On-line Messung von Sauerstoff, Kohlendioxid, und pH-Wert

Die O<sub>2</sub>-Konzentration wurde in den Batch-, Säulen und DFZs zum einen mit O<sub>2</sub>-Sensorspots/-streifen mit einer FIBOX3 (Presens GmbH, Regensburg) bestimmt. Zum anderen wurde die O<sub>2</sub>-, sowie die CO<sub>2</sub>-Konzentration und der pH-Wert als bestimmende Größe der Kohlensäuregleichgewichte über Sensorstreifen (SF-RPSU4) und den Detektoreinheiten (Kameras) bestimmt (Presens GmbH, Regensburg). Bei beiden Verfahren trifft blaues Licht eines Glasfaserkabels oder der LEDs der O<sub>2</sub>-Kamera auf die O<sub>2</sub>-sensitive Folie. Dabei wird die Folie angeregt und emittiert Fluoreszenzlicht. Falls O<sub>2</sub>-Moleküle auf die Folie treffen, wird die freigesetzte Energie auf das Molekül übertragen und das Signal wird abgeschwächt (Staal et al. 2011). Bei der CO<sub>2</sub>- und pH-Folie ändert sich die Folienfärbung durch einen fluoreszierenden Farbstoff (*dual lifetime referencing*, Presens GmbH).

Analyt Bestimmung				
	O <sub>2</sub> (Sensorspot oder Folie)		CO <sub>2</sub> (Folie)	pH (Folie)
<b>Spezifikation</b>	gasförmig	gelöst	gelöst	Flüssigphase
<b>Messbereich</b>	0 bis 100 %	0 bis 45 mg/L	1 bis 25 %	5,5 bis 7,5
<b>Nachweisgrenze</b>	0,03 %	15 ppb	k. D.	-
<b>Auflösung</b>	0,21 % ± 0,01 % 21 % ± 0,1 %	0,1 mg/L ± 0,01 mg/L 9,1 mg/L ± 0,05 mg/L	k. D.	± 0,1
<b>Anwendbarer pH-Bereich</b>	1 bis 14		4 bis 9	-
<b>Temperaturbereich</b>	0°C bis 50°C		5 bis 45°C	5 bis 45°C

k. D.: keine Daten vorhanden.

### **Kalibrierung der nichtinvasiven CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Messtreifen**

Die Kalibrierung der beiden Parameter erfolgte in einem kleinen WMR ( $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ ) aus Edelstahl, der mit einer Glasfront ausgestattet war. Die Kalibrierung erfolgte in der Flüssigphase im O<sub>2</sub>-gesättigten und O<sub>2</sub>-freien Zustand der Substratlösung ohne MOs (Presens 2015b). Dazu wurde jeweils der *region-of-interest*-Wert (ROI) mittels der Kamera und der Presens eigenen Visisens Software bestimmt. Der ROI-Wert beschreibt hier den Quotienten aus dem Mittelwert des Rot- und des Grünanteils in Abhängigkeit des eingestellten Gammawertes der Kamera. Dies gilt für den ausgewählten Messbereich der Folie ( $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$ ) des jeweiligen Analyten. Die CO<sub>2</sub>-Kalibrierung erfolgte mit 5 verschiedenen Gasgemischen und verschiedenen Feuchtegehalt, die jeweils in das S geleitet wurden bis eine Sättigung und keine Änderung des ROI-Wertes mehr auftrat (Presens 2015a)(Presens 2015a)(Presens 2015a).

## 4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Batch,- Säulen,- DFZ- und SWS-Versuchen beschrieben und diskutiert. Zuerst werden die Ergebnisse der Kalibrierungen, der Adsorption und die der Kontaktwinkelmessung dargestellt.

### 4.1 Kalibrierung und Adsorption

Es ergaben sich folgende Kalibriergeraden für Phenol, Salicylsäure, Iomeprol und FA-DOC mittels UV/VIS (Abbildung 14). Benzolsulfonsäure wurde mittels HPLC-MS bestimmt, da die geringe Konzentration von 0,1 bis 0,5 mmol/L unterhalb der Bestimmungsgrenze lag.

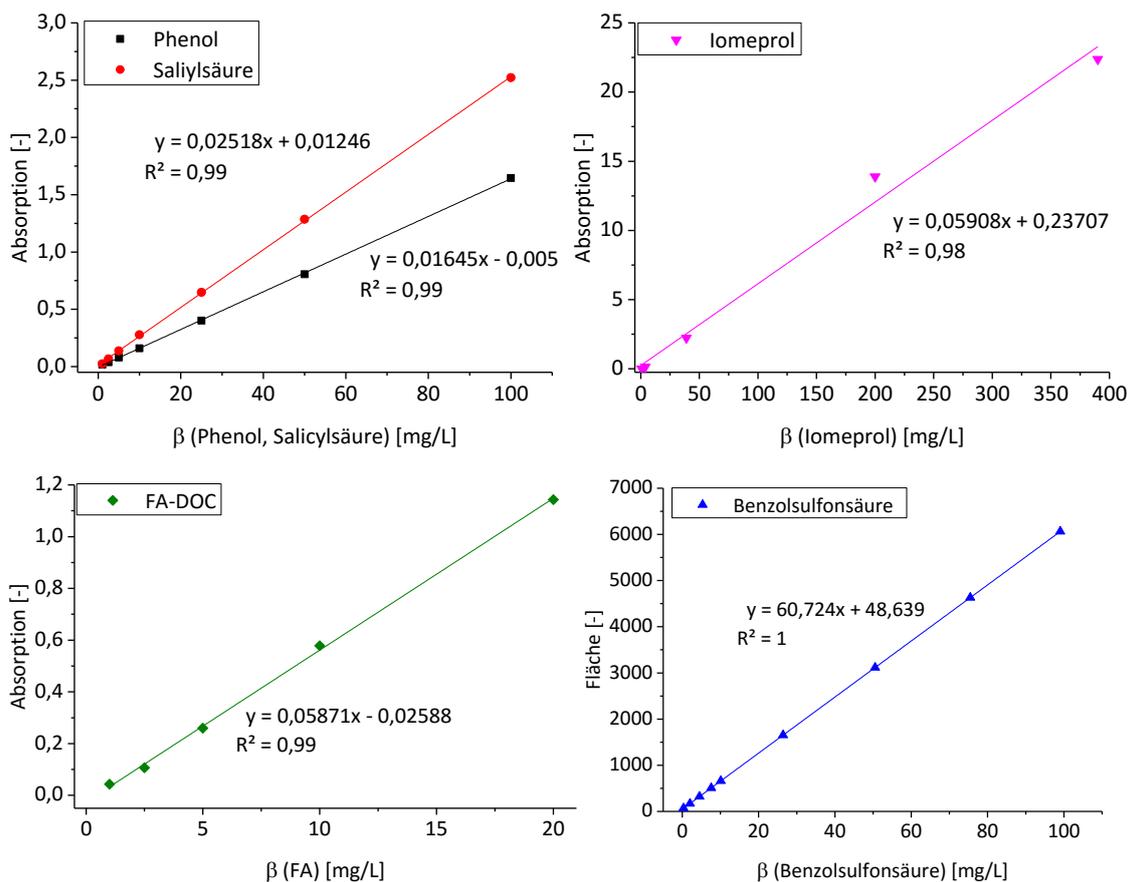


Abbildung 14: Kalibriergeraden ( $n = 1$ ) von Phenol und Salicylsäure (links oben), Iomeprol (rechts oben) und FA-DOC (links unten) gemessen durch UV/VIS bei  $\lambda(\text{Phenol}) = 270 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Salicylsäure}) = 296 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Iomeprol}) = 244 \text{ nm}$  und  $\lambda(\text{FA-DOC}) = 254 \text{ nm}$ . Benzolsulfonsäure (rechts unten) wurde mittels HPLC-MS bestimmt.

Des Weiteren wurde die Adsorption von allen MCs an den Sandkörnern untersucht (Abbildung 15). Es konnte keine Adsorption bestimmt werden.

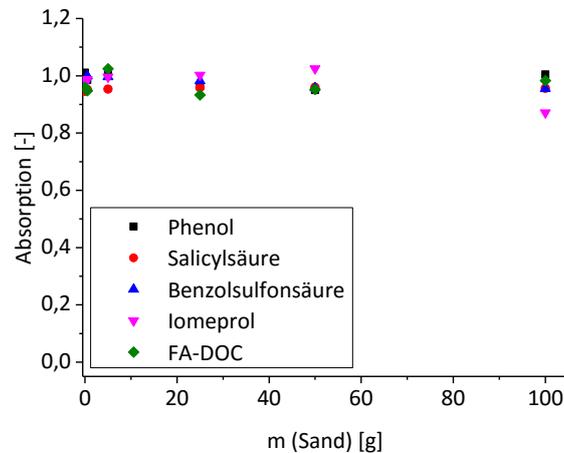


Abbildung 15: Adsorption von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, Iomeprol und FA-DOC gemessen durch UV/VIS und vorhergehender Filtration des Überstandes durch einen  $0,4 \mu\text{m}$  Filter bei  $\lambda(\text{Phenol}) = 270 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Salicylsäure}) = 296 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{Iomeprol}) = 244 \text{ nm}$  und  $\lambda(\text{FA-DOC}) = 254 \text{ nm}$  mit verschiedenen Sandmassen (0; 0,5; 5; 25; 50 und 100 g) und 100 mL der jeweiligen MC-Lösung.

Des Weiteren wurde die Adsorption der MCs an FA-DOC ( $\beta(\text{FA-DOC}) = 10 \text{ mg/L}$ ) untersucht (Abbildung 16). Es konnte keine Adsorption bei einer Konzentration von  $1 \text{ mg/L}$  festgestellt werden. Bei  $10 \text{ mg/L}$  konnte eine Adsorption von 10 % von Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure (mittels HPLC-MS) an FA bestimmt werden. Für Phenol und Salicylsäure kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass die Adsorption höher als 10 % war. Das breit ausgeprägte Spektrum von FA-DOC kann zu einer Überlagerung des maximalen Peaks für  $\lambda(\text{Phenol})$  von  $270 \text{ nm}$  und  $\lambda(\text{Salicylsäure})$  von  $296 \text{ nm}$  führen. Iomeprol zeigte keine Adsorption, welches mittels HPLC-MS überprüft wurde. Dies wurde in den Versuchen mit FA-DOC berücksichtigt.

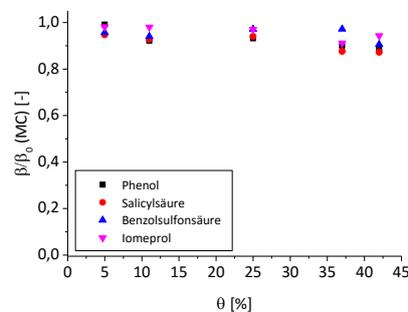


Abbildung 16: Adsorption von Phenol, Salicylsäure, Iomeprol an FA-DOC unter abiotischen Bedingungen und Abhängigkeit von  $\theta$ .

## 4.2 Kontaktwinkelbestimmung

Die Ergebnisse der Kontaktwinkelbestimmung werden im Anhang 7.1 erläutert und diskutiert.

## 4.3 Batch Versuche

Die biologische Abbaubarkeit der vier MCs wurde in Batch Versuchen überprüft. Sie bildeten die Grundlage für die Versuche in statischen Säulen, DFZs und AFM. Die folgenden Parameter wurden folgendermaßen variiert:

- $\theta$ , um den Einfluss der O<sub>2</sub>-Diffusion und MO-Bewegungsfreiheit;
- Elektronenakzeptor, um den Einfluss von  $k$ ;
- FA-Konzentration, um den Einfluss einer möglichen Adsorption der MCs an FA und der sterischen Hinderung;
- Ionenkonzentration, um den Einfluss der Adhäsion von MO an Sand und auf den biologischen Abbau zu betrachten.

Schlussendlich waren sie sehr nützlich und eine einfache Versuchsmethode, um die Hauptantriebskräfte des biologischen Abbaus einer organischen Substanz in einem porösen Medium zu bestimmen und zu beurteilen.

### 4.3.1 MC-Abbau unter aeroben und anoxischen Bedingungen

Der CF unterliegt natürlichen Schwankungen (Haberer et al. 2012) aufgrund unterschiedlich hohen biologischen Aktivitäten (Jost et al. 2015a) und dem sich ändernden Redoxpotential beim Abbau mikroorganischer Verunreinigungen. Nitrat, welches als alternativer Elektronakzeptor zur Verfügung stehen könnte, kann natürlichen und anthropogenen Ursprungs sein (Kreitler and Jones 1975, Harter et al. 2002, Abit Jr. et al. 2012).

Die biologische Abbaubarkeit der MCs ist in *Abbildung 17* dargestellt durch die  $k$ -Werte in Abhängigkeit von  $\theta$ . Unter **aeroben Bedingungen** stieg der Abbau für Phenol und für Salicylsäure bei  $\theta$  von 5 % bis 37 %. Für  $\theta$  von 5 und 11 % waren die  $k$ -Werte bis zu 50 % kleiner als das maximale  $k$ . Es wurde vermutet, dass sich dort nur dünne Wasserfilme um die Sandkörner gebildet hatten, wodurch die MOs in ihrem Bewegungsfreiraum eingeschränkt wurden (Auset et al. 2005). Das Substrat im Wasserfilm wird somit schnell biologisch umgesetzt, es gibt aber auch Bereiche in denen MO und Substrat nicht in Kontakt kommen. Mit zunehmendem  $\theta$  steigt die örtliche Bewegungsfreiheit der MOs (Or et al. 2007). Es bildet sich ein immer größer werdendes Wasserclusternetz mit resultierender

Erhöhung der Substratdiffusion. Den Effekt beschrieben auch Wang and Or (2012), die erklärten, dass die Substratdiffusion der wichtigste Faktor zur Substratverfügbarkeit in einer natürlichen Umgebung im Vergleich zur Konvektion ist. Das Maximum von  $k$  konnte für  $\theta$  von 37 % bestimmt werden. Es wurde angenommen, dass es an diesem Punkt eine optimale O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit für die MOs bei gleichzeitiger optimaler Substratverfügbarkeit gab. Dies konnten auch Hack et al. (2013) in Batch Versuchen mit *Pseudomonas putidas* und *P. fluorescens* bestimmen. Die Autoren stellten auch fest, dass die O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit und  $\theta$  eng miteinander verknüpft sind. Ähnliche Ergebnisse erzielten Skopp et al. (1990), die den Einfluss von  $\varepsilon$  und  $\theta$  auf die biologische Aktivität untersuchten. Die Autoren stellten die Hypothese auf, dass die maximale biologische Aktivität an dem  $\theta$  ist, wo die limitierenden Faktoren der O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit und Substratdiffusion gleich sind. Abschließend kann gesagt werden, dass die Bildung des angenommenen vernetzten Wasserclusters zur Erhöhung der Substratdiffusion und verbesserter Bewegungsfreiheit der MOs geführt hat.

Bei  $\theta$  von 42 % verringerte sich  $k$  auf ca. 0,25 für Phenol und für Salicylsäure auf 0,22. Hier waren die Poren komplett wassergesättigt. Dies führte zu einer Gas-flüssig Grenzfläche die nur noch von dem Durchmesser der Steilbrustflasche definiert war. Dadurch kam es zu einer O<sub>2</sub>-Limitierung, da die O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit nur noch von der Löslichkeit von O<sub>2</sub> in Wasser abhängig war.

Für Benzolsulfonsäure zeigte sich keine Abbaubarkeit für alle  $\theta$  unter aeroben Bedingungen (kein Kurvenfit möglich). In der Literatur findet sich wenig über den biologischen Abbau von Benzolsulfonsäure. Thurnheer et al. (1988) beschrieben den Abbau von z. B. Benzolsulfonsäure mittels gemischten MO-Kulturen (z. B. mit *Alcaligenes sp.*, *Pseudomonas spp.* u. a.). Sie zeigten, dass ein kompletter Abbau zu Biomasse, Sulfat und CO<sub>2</sub> stattfindet. Im Vergleich zu dieser Arbeit, wurde ein sehr viel längerer Versuchszeitraum von 220 bis 810 Tagen gewählt. Auch Thurnheer et al. (1990) beschrieben den Abbau von Benzolsulfonsäure durch *Alcaligenes sp.*. Sie zeigten, dass der erste Schritt des Abbaus über die Desulfonierung abläuft. Auch Zürrer et al. (1987) zeigten, dass mit *Pseudomonas sp. S-313* durch die Desulfonierung Phenol aus Benzolsulfonsäure entsteht.

Iomeprol zeigte nach 30 Tagen keinen Abbau unter aeroben Bedingungen (kein Kurvenfit möglich). Kormos et al. (2010) zeigten für zwei verschiedene Bodenmatrizes und einem Flusssediment, dass Iomeprol zu 90 % abgebaut wurde nach maximal 49 Tagen. Die Autoren zeigten aber nicht welcher MO-Stamm an diesen Reaktionen beteiligt war.

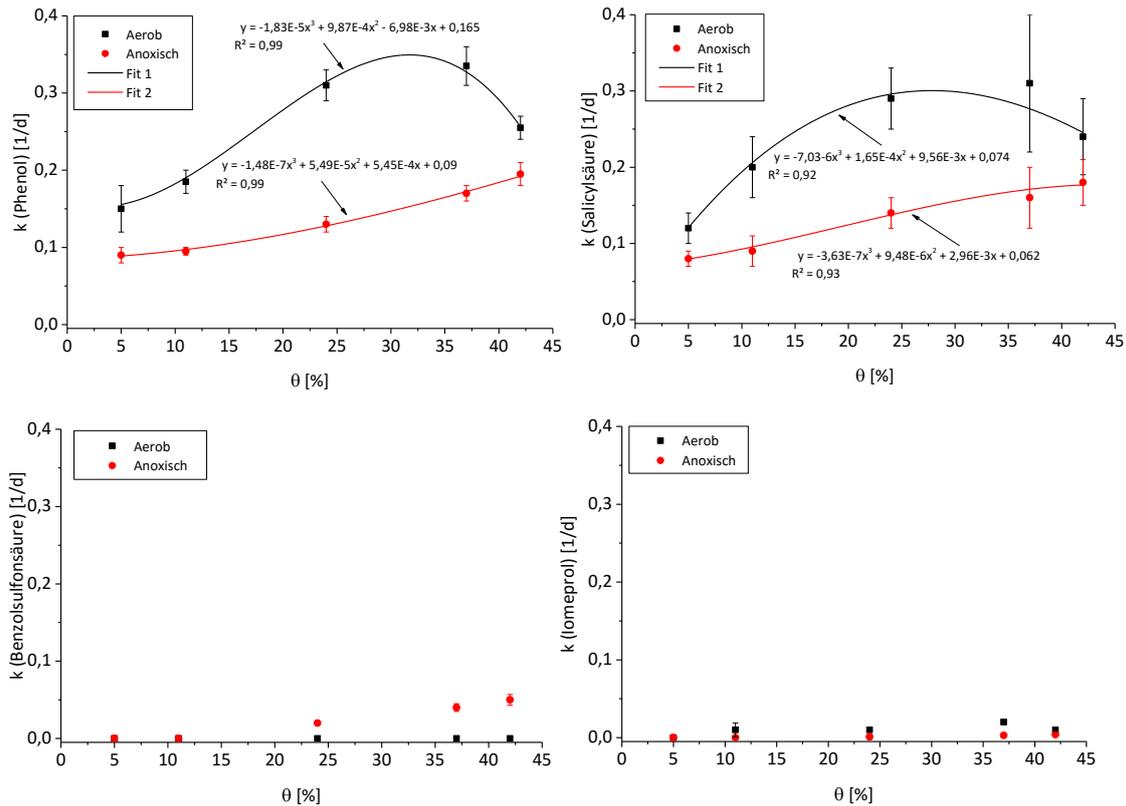


Abbildung 17:  $k$ -Werte von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 Tagen und von Iomeprol nach 30 Tagen unter aeroben und anoxischen Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; HPLC.

Um den Einfluss der Substratdiffusion auf den biologischen Abbau beurteilen zu können, wurden Versuche unter **anoxischen Bedingungen** mit dem Elektronenakzeptor Nitrat durchgeführt. Es wurde vermutet, dass sich hier der Einfluss von  $\theta$  deutlich abzeichnet, da Nitrat als Elektronakzeptor gelöst vorlag und nicht wie in aeroben Versuchen von der Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in Wasser abhing (Abbildung 17). In den Versuchen mit Phenol und Salicylsäure stiegen die  $k$ -Werte geringfügig aber kontinuierlich an mit steigenden  $\theta$  von 5 bis 42 %. Phenol wurde komplett abgebaut bei  $\theta$  von 24 bis 42 % und Salicylsäure von 37 bis 42 % nach 6 Tagen. Tschsch and Fuchs (1987) wiesen den biologischen Abbau mit der Mischkultur *Pseudomonaden sp. S100* und *K172* nach. Die Autoren stellten fest, dass Phenol nach 2 bis 4 Tagen komplett abgebaut war unter Bildung von Nitrit und der Abnahme von Nitrat. Auch Kesserú et al. (2005) bestimmten den Abbau von Salicylsäure mit *Pseudomonas butanovora* unter anoxischen Bedingungen. Die Autoren zeigten, dass Salicylsäure zu Catechol durch Monooxygenase und der Bildung von Nitrit aus Nitrat unter Abgabe von  $\text{O}_2$  reagierte. Allgemein zeigte sich, dass mit höheren  $\theta$  die biologische

Aktivität steigt. Im Vergleich zu den aeroben Versuchen, wo der biologische Abbau nach ca. 2 bis 3 Tagen vollständig war, war die biologische Aktivität deutlich geringer. Im Gegensatz zu aeroben Versuchen konnte erstmals ein Abbau von Benzolsulfonsäure gemessen werden (bei  $\theta$  von 37 bis 42 %). Trotzdem wurde die Substanz weiterhin als nicht abbaubar eingestuft, aufgrund der sehr geringen  $k$ -Werte. Für Iomeprol konnte kein Abbau nach 30 Tagen nachgewiesen werden.

Die  $k$ -Werte unter **aeroben und anoxischen** Bedingungen waren wichtige Erkenntnisse über die generelle Abbaubarkeit der MCs unter den gewählten Bedingungen. Unter aeroben Bedingungen konnte die Gas-flüssig Grenzfläche in dem porösen Medium als wichtigstes Kriterium bestimmt werden mit der Voraussetzung, dass genügend  $O_2$  aus der Gasphase vorhanden ist. Unter anoxischen Bedingungen zeigte sich, dass  $\theta$  einen großen Einfluss auf den biologischen Abbau ausübte. Mit steigendem  $\theta$  verbesserten sich zugleich die Substratdiffusion und die biologische Aktivität.

#### 4.3.1.1 Bestimmung des BOCs und ThODs

In den Versuchen unter aeroben Bedingungen wurde zusätzlich die  $O_2$ -Konzentration in der Gasphase mit den Sensorspots bestimmt. Mit diesen Werten konnte für jedes MC der BOC bestimmt werden. Zum Vergleich wurde der ThOD ausgerechnet (Tabelle 9). Für Phenol, Salicylsäure und Benzolsulfonsäure lag der ThOD zwischen 109 bis 118 mg/L. Für Iomeprol lag er bei 296 mg/L. Der BOC von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol zeigte einen deutlichen Anstieg von  $\theta$  von 5 bis 37 % nach 6 bzw. 30 Tagen (Phenol:  $\beta(O_2)$  von 4,7 bis 65,0 mg/L, Salicylsäure:  $\beta(O_2)$  von 10,0 bis 61,9 mg/L, Iomeprol:  $\beta(O_2)$  von 1,5 bis 43,7 mg/L). Für Benzolsulfonsäure konnte keine Änderung des BOCs aufgrund des nicht vorhandenen Abbaus festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der  $k$ -Werte konnte für die restlichen MCs (außer Iomeprol) festgestellt werden, dass die biologische Aktivität für  $\theta$  von 25 bis 42 % deutlich höher war, als für 5 und 11 % unter Rücksichtnahme der unterschiedlichen Versuchsdauer. Für Iomeprol konnte für  $\theta$  von 5 und 11 % eine sehr geringe und vernachlässigbare Zunahme des BOCs bestimmt werden. Für  $\theta$  von 42 % war der BOC niedriger als bei 37 %. Es zeigte sich, dass bei  $\theta$  von 37 %, eine optimale  $O_2$ -Versorgung in dem porösen Medium vorhanden war. Es wurde vermutet, dass sich ein optimales Verhältnis der Gas-flüssig Grenzschicht in dem porösen Medium einstellte. Zum einen wurde die Substratdiffusion begünstigt aufgrund von ausreichend verbundenen Wasserbrücken. Zum anderen führte dies zu Gasräumen und einer optimier-

ten O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit. Auch Wilson and Bouwer (1997) zeigten, dass der Abbau von organischen Stoffen unter natürlichen Bedingungen im GW und Sedimenten von der O<sub>2</sub>-Diffusion und der gelösten O<sub>2</sub>-Konzentration abhängt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der BOC für Phenol ( $t(\text{BOC})_{\text{max}} = 65,0 \text{ mg/L O}_2$ ), Salicylsäure ( $t(\text{BOC})_{\text{max}} = 61,9 \text{ mg/L O}_2$ ) und Iomeprol ( $t(\text{BOC})_{\text{max}} = 43,7 \text{ mg/L O}_2$ ) für  $\theta$  von 42 % unter den Werten des ThODs lag. Bei Phenol und Salicylsäure lag das BOC/ThOD-Verhältnis höher als 0,5. Sie können somit als MC mit hohem biologischen Abbaupotential betrachtet werden. Abschließend ließ sich durch die Betrachtung des BOCs beweisen, dass  $\theta$  einen maßgebenden Einfluss auf die biologische Aktivität unter aeroben Bedingungen hatte.

Tabelle 9: Bestimmung des ThODs und des BOCs für die MCs nach 6 bzw. 30 Tagen in Abhängigkeit von  $\theta$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ; O<sub>2</sub> gemessen durch Sensorspots.

MC	t [d]	ThOD [mg/L (O <sub>2</sub> )]	$\theta$ [%]				
			5	11	25	37	42
<b>BOC</b>							
[mg/L (O <sub>2</sub> )]							
Phenol	6	109	4,7	7,5	31,8	65,0	47,6
Salicylsäure	6	113	10,0	7,4	37,8	61,9	31,2
Benzolsulfonsäure	6	118	0	0	0	0	0
Iomeprol	30	296	1,5	2,5	7,2	43,7	24,5

#### 4.3.1.2 Abbau von Phenol und Salicylsäure und Bildung von TPs

In den bisherigen Batch Versuchen konnte kein Brenzkatechin nachgewiesen werden. Eventuell war die Reaktionskinetik des Brenzkatechins zu hoch. Dies konnte aber nicht abschließend geklärt werden. Brenzkatechin ist das oxidierte Zwischenprodukt aus z. B. Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure, welches durch Monooxygenase entstehen kann (Tao et al. 2004, Viggor et al. 2008). Danach folgt die Spaltung des Benzolrings von Brenzkatechin über den *ortho*- oder den *meta*-Abbauweg (Nair et al. 2008, Comte et al. 2013). Der Abbauweg hängt von den verwendeten MOs ab (van Schie and Young 2000). Comte et al. (2013) konnten Brenzkatechin beim biologischen Abbau von Phenol zwischen 16 und 40 h nachweisen. Die Autoren verwendeten aber auch eine 7 Mal höhere Eingangskonzentration an Phenol als in dieser Arbeit und einen anderen MO-Stamm (*Sulfolobus solfataricus*).

Exemplarisch wurde der biologische Abbau von Phenol und Salicylsäure und des DOCs für  $\theta$  von 37 % unter aeroben und anoxischen Bedingungen betrachtet (Abbildung 18)

oben: Phenol; unten: Salicylsäure). Die  $\sum TP$  wurde aus der Differenz von  $\beta_i/\beta_0(\text{DOC})$  und  $\beta_i/\beta_0(\text{Phenol, Salicylsäure})$  berechnet. Unter **aeroben Bedingungen** zeigte sich für beide MCs, dass der Abbau sehr schnell nach einem Tag unter der Bildung von TP (Maximum:  $\sum TP$  (Phenol) = 0,42 nach einem Tag;  $\sum TP$  (Salicylsäure) = 0,61 nach einem Tag) stattfand. Auch Sgountzos et al. (2006) beschrieben den Abbau von Phenol in Batch Versuchen und in mit Sand gefüllten Säulen mit *P. fluorescens*. Die Autoren zeigten, dass Phenol ( $\beta_0$  von ca. 50 mg/L) nach ca. 20 Stunden komplett abgebaut war. Der weitere Abbaupfad wurde aber nicht näher untersucht. Silva et al. (2007) untersuchten mit *P. fluorescens* HK44 den Abbau von Salicylsäure mit verschiedenen Eingangskonzentrationen. Die Autoren stellten fest, dass mit  $\beta_0$  von ca. 50 mg/L 94 % an Salicylsäure bereits nach 80 min abgebaut war. Hier muss angemerkt werden, dass der Abbau unter idealen Bedingungen durchgeführt wurde (Versuche nur mit Flüssigphase, 25°C und auf einem Schüttler) ohne weitere Analyse auf mögliche TP.

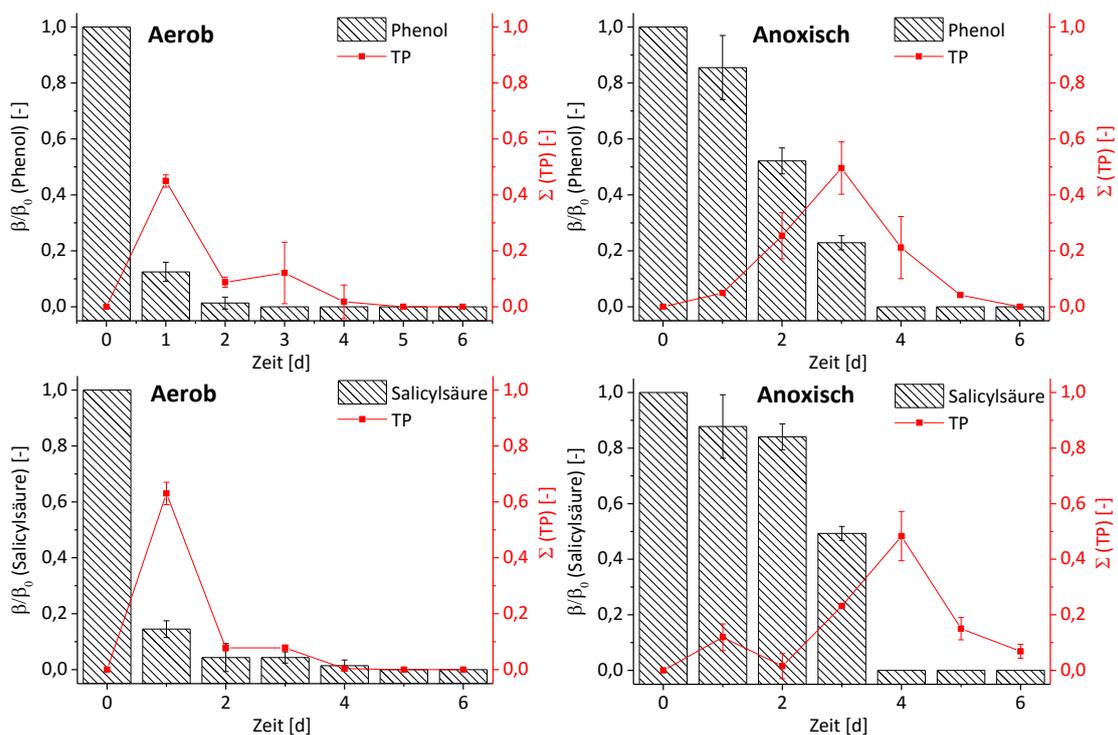


Abbildung 18: Biologischer Abbau von Phenol (oben) und Salicylsäure (unten) und die Bildung von  $\sum$  (TP) nach 6 d unter aeroben und anoxischen Bedingungen für  $\theta$  von 37 %;  $c_0$  (MC) = 0,5 mmol/L;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Lichtausschluss; HPLC.

Unter **anoxischen Bedingungen** konnte festgestellt werden, dass zum einen der Abbau geringer war und zum anderen sich die TP für beide MCs deutlich langsamer gebildet haben. Beide MCs waren nach 4 Tagen komplett abgebaut und in TP umgewandelt. Auch Tschsch and Fuchs (1987) zeigten, dass der Abbau von Phenol durch *Pseudomonas sp.*

K 172 und S 100 nach zwei bis 4 Tagen vollständig war. Das Maximum lag für  $\Sigma$ TP (Phenol) bei 0,51 nach drei Tagen und für  $\Sigma$ TP (Salicylsäure) bei 0,48 nach 4 Tagen und der anschließenden Abnahme beider  $\Sigma$ TP bis nach 6 Tagen.

Mit Hilfe dieser Daten konnte gezeigt werden, dass der aerobe und anoxische Abbau von Phenol und Salicylsäure zwar vollständig war, sich aber TP gebildet hatten. Dies führte dazu, dass die *P. fluorescens* beim Abbau der MCs stets biologisch aktiv waren und die TP (als Summe zusammengefasst) eine hohe Abbaubarkeit aufwiesen.

#### 4.3.1.3 Abbau der MCs unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase (Zugabe von FA)

Es wurde angenommen, dass NOM (hier FA) die Substratdiffusion sterisch behindert durch z. B. der Adsorption von organischen Mikroverunreinigungen an NOM und somit einen direkten Einfluss auf den Abbau ausüben kann (Grosser et al. 2000). In biotischen Versuchen mit FA konnte nach 6 und 30 Tagen kein FA-Abbau festgestellt werden. Auch Mostofa et al. (2012) bestimmten, dass ein isolierter *Pseudomonas*- Stamm FA nicht abbauen kann ohne hinzugefügtes Laktat. Der Abbau fand nur durch Co-Metabolismus statt.

Unter aeroben Bedingungen und bei Anwesenheit von 1 und 10 mg/L von FA-DOC konnte gezeigt werden, dass der Abbau (bzw. die  $k$ -Werte als Funktion von  $\theta$ ) sich ähnlich verhält wie in den Versuchen ohne FA-DOC (*Abbildung 19*). Aber die  $k$ -Werte von Phenol und Salicylsäure waren niedriger (Vgl. Kap. 4.3.1). Vor allem für  $\theta$  von 5 und 11 % konnte nahezu kein Abbau festgestellt werden. Hier war die Limitierung der Substratdiffusion höher aufgrund der zusätzlichen sterischen Behinderung durch FA-DOC und der eingeschränkten Konnektivität der Wassercluster. Aber auch die örtliche Bewegungsfreiheit der MOs war zusätzlich eingeschränkt. Mit steigenden  $\theta$  bis 37 % stiegen die  $k$ -Werte an, was auf eine Verbesserung der Substratdiffusion hindeutete. Hier waren die  $k$ -Werte von Phenol 18 % für 1 mg/L und 45 % für 10 mg/L FA-DOC niedriger als die von den Versuchen ohne FA-DOC. Die  $k$ -Werte von Salicylsäure waren 26 % für 1 mg/L und 58 % für 10 mg/L FA-DOC niedriger als die von den Versuchen ohne FA-DOC.

Abschließend konnte bestimmt werden, dass höhere Konzentrationen ab 10 mg/L an FA-DOC zur Limitierung des Abbaus von Phenol und Salicylsäure führten. Dies kann an (für höhere  $\theta$  ab 25 %) z. B. der Bildung kovalenter Bindungen zwischen Phenol oder Salicylsäure mit FA liegen. Die unterschiedlichen Bindungskräfte haben Auswirkungen auf die

Re-Mobilisierung der MCs. Für Benzolsulfonsäure konnte, wie in den vorherigen Versuchen, kein Abbau festgestellt werden. Der Abbau von Iomeprol war selbst nach 30 Tagen komplett gehemmt.

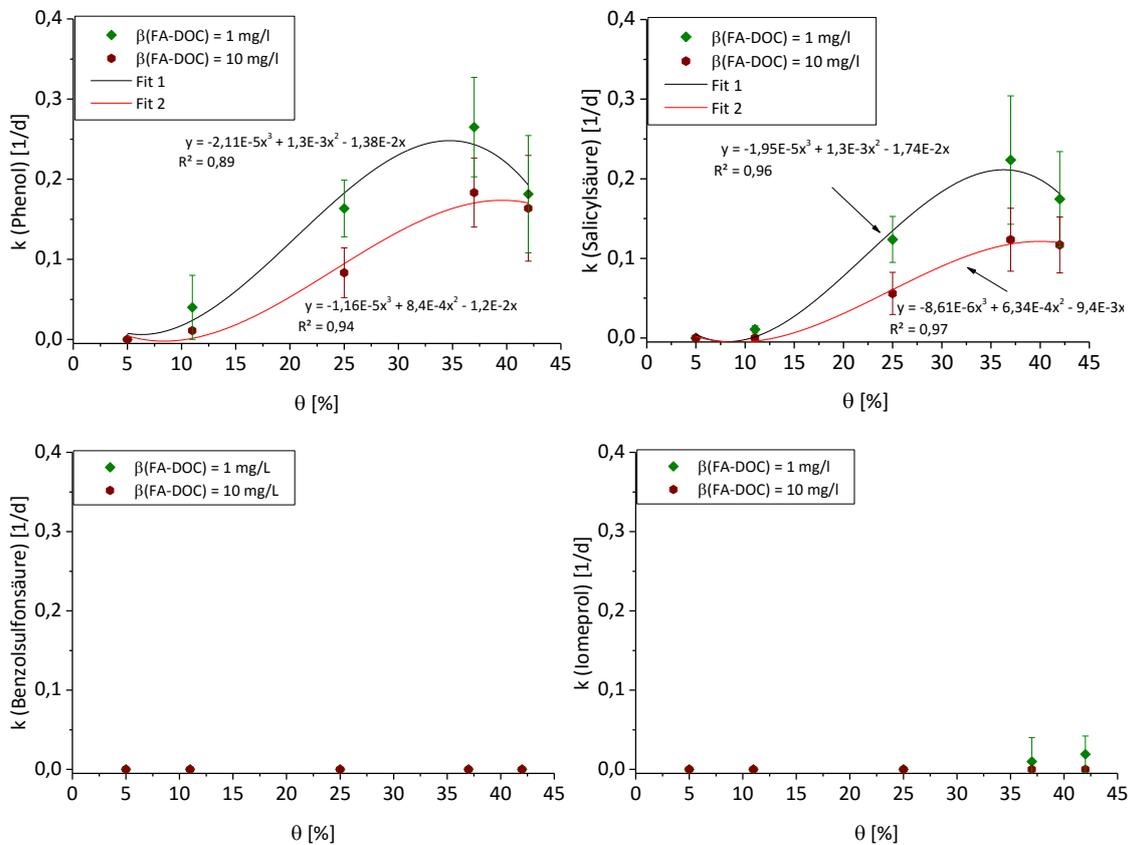


Abbildung 19:  $k$ -Werte für den Abbau (*P. fluorescens*) von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 d (Tagen) und von Iomeprol nach 30 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$  und FA-DOC;  $c_0(\text{MC}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ;  $\beta(\text{FA-DOC}) = 1$  und  $10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; Lichtausschluss; HPLC.

#### 4.3.1.4 Abbau der MCs unter Veränderung der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase (Änderung der Ionenkonzentration)

In natürlichen Umgebungen unterliegt die Ionenstärke Schwankungen (Black and Campbell 1982) und kann einen Einfluss auf die Adhäsion von MOs an die Festphase haben (Janjaroen et al. 2013). In *Abbildung 20* sind die  $k$ -Werte der Eingangskonzentration von  $1,2\text{E-}3\text{M}$  und für zwei verschiedene Ionenstärken ( $1,2\text{E-}3\text{M}$  und  $2,4\text{E-}2\text{M}$ ) dargestellt. Die Ergebnisse zeigten, dass die  $k$ -Werte von Phenol und Salicylsäure bei  $2,4\text{E-}2\text{M}$  einen ähnlichen Verlauf hatten wie mit  $1,2\text{E-}2\text{M}$ . Das bedeutet, dass die Eingangskonzentration schon eine optimale Versorgung für MOs bietet. Bei  $1,2\text{E-}3\text{M}$  stiegen die  $k$ -Werte bis  $\theta$  von 37 % an. Für  $\theta$  von 42 % waren die  $k$ -Werte etwas niedriger. Für alle  $k$ -Werte mit  $1,2\text{E-}3\text{M}$  konnte festgestellt werden, dass sie z. B. für Phenol bis zu 60 %

niedriger waren als im Vergleich zu 1,2E-2M. Hier scheint die biologische Aktivität gehemmt gewesen zu sein. Bei zu geringen Ionenstärken hat die totale Gibbs-Energie ein positives Maximum, welches zu einer Adhäsionsbarriere im primären Minimum führt (van Loosdrecht et al. 1990). Dies führte zur Hemmung des Biofilmwachstums. Hier wurden zusätzlich REM-Aufnahmen bei  $\theta$  von 37 % gemacht um die Oberfläche der Sandkörner genauer zu untersuchen, wobei keine adsorbierten MOs an dem Sand bestimmt werden konnten (Anhang; Kap. 7.2).

Für Benzolsulfonsäure konnte kein Abbau festgestellt werden. Iomeprol zeigte für 1,2E-3M keinen Abbau und für 2,4E-3M eine leichte Erhöhung der  $k$ -Werte an. Trotzdem lagen die  $k$ -Werte nur bei ca.  $0,05 \pm 0,01$ . Deswegen wurde Iomeprol weiterhin als nicht abbaubar eingestuft unter den gewählten Bedingungen.

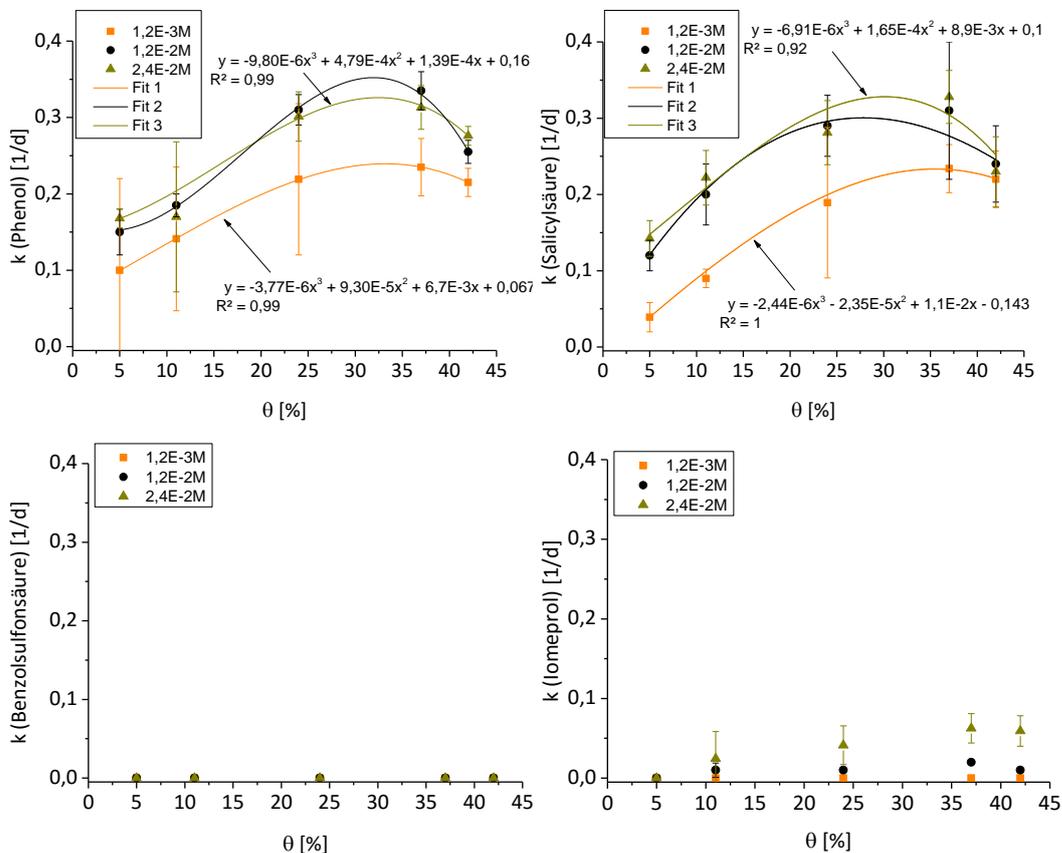


Abbildung 20:  $k$ -Werte für den Abbau (*P. fluorescens*) von Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure nach 6 d (Tagen) und von Iomeprol nach 30 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von  $\theta$  und von der Ionenstärke (1,2E-3M, 1,2E-2M und 2,4E-2M);  $c_0$  (MC) = 0,5mmol/L; pH = 7,  $\kappa$  = 0,08, 0,8 und 1,6 mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ; Werte sind als Mittelwert  $\pm$  Standardabweichung ( $n = 3$  für dreifach Bestimmung (je drei Steilbrustflaschen pro  $\theta$ )); Fit: Kurvenanpassung; Lichtausschluss; HPLC.

## 4.4 Statische Säulenversuche

Säulenversuche unter statischen Bedingungen boten zwei entscheidende Unterschiede zu den Batch Versuchen. Zum einen spielte der ausgebildete CF (Kapillarität) eine wichtige Rolle auf die biologische Aktivität. Zum anderen stand mit zunehmender Höhe mehr O<sub>2</sub> zur Verfügung mit gleichzeitiger  $\theta$ -Abnahme. Wie stark diese Parameter den biologischen Abbau beeinflussten und welche möglichen TPs beim Abbau von Iomeprol entstehen sollen in den folgenden Abschnitten geklärt werden. Benzolsulfonsäure wurde nicht mehr verwendet aufgrund der nicht vorhandenen Abbaubarkeit aus den Ergebnissen der Batch Versuche.

### 4.4.1 Abbau von Phenol und Salicylsäure

In Versuchen mit Phenol und Salicylsäure bildete sich der CF bei einer Druckhöhe von 0 bis -27,5 cm nach der Befüllung mit Sand und Substrat (Abbildung 21). Nach der Definition von  $\theta_r$  wurden die  $\theta$  kleiner als 7 % der ungesättigten Zone zugeteilt.

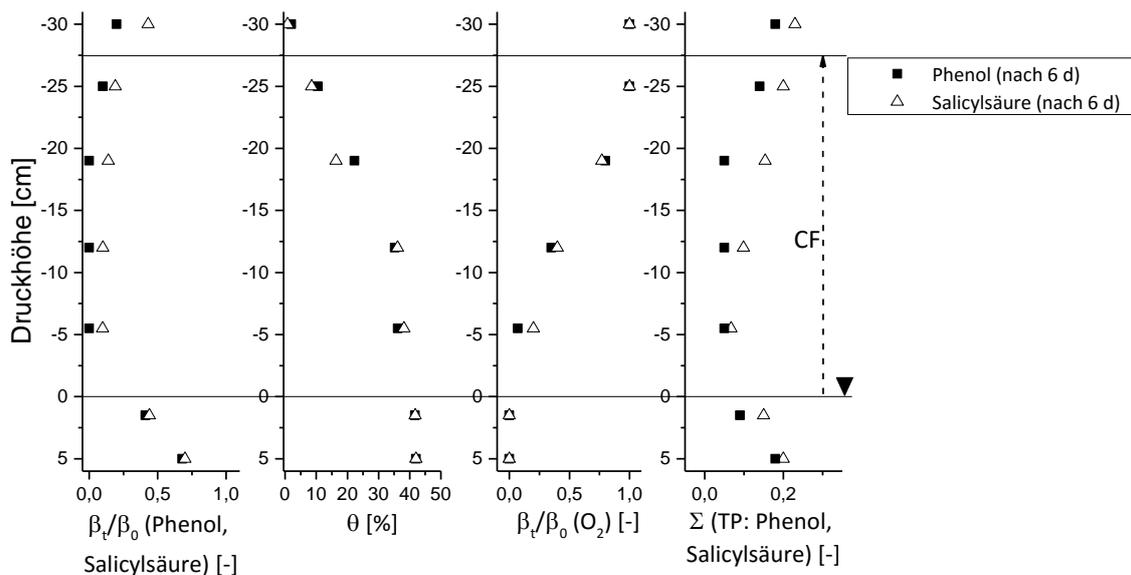


Abbildung 21: Statische Säulenversuche mit Phenol und Salicylsäure ( $\beta_r/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_r/\beta_0$  (Salicylsäure),  $c_0$  (MC) = 0,5 mmol/L),  $\theta$  nach 6 d (Tagen),  $\beta_r/\beta_0$  (O<sub>2</sub>),  $\Sigma$ (TP: Phenol, Salicylsäure) unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe [cm];  $\beta(KNO_3) = 55$  mg/L); pH = 7,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC.

Phenol und Salicylsäure wiesen ein ähnliches Abbauverhalten in Abhängigkeit von der Druckhöhe auf. In der WSZ, bei einer Druckhöhe von 5 bis 0 cm wurden sie bis zu 59 % abgebaut. Die MOs hatten hier den O<sub>2</sub> komplett verbraucht wodurch ihre Aktivität limitiert war. Die Limitierung zieht sich weiter von dem Wasserspiegel (Druckhöhe von 0 cm) über den geschlossenen CF bis an die untere Grenze des offenen CFs (Druckhöhe ca.

-5 cm). Auch Liu et al. (2010), Haberer et al. (2011) und Haberer et al. (2012) schlussfolgerten in ihren Untersuchungen, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen der transversalen hydrodynamischen Dispersion im CF und in der WSZ gibt. Dies zeigt eindeutig, dass die O<sub>2</sub>-Limitierung bestimmt wird durch den Transport in der wässrigen Phase, was sich auf den gesamten O<sub>2</sub>-Stofftransport auswirkt. Des Weiteren spielt die Gas-flüssig-Grenzfläche eine wichtige Rolle auf die Löslichkeit von O<sub>2</sub> in Wasser (Abbildung 22). Die Grenzfläche  $A_{Gas-flüssig}$  ist abhängig von  $\theta$  und wurde berechnet durch eine angepasste Gleichung nach van Genuchten (1980) und Peng and Brusseau (2005) (Anhang, Kap. 7.4.). Im trockenen Zustand ( $\theta = 0$ ) ist die Grenzfläche maximal ( $A_{fest-Gas} = 133$  1/cm). Bei  $\theta$  bis 7 % bildete sich demnach nur ein dünner Wasserfilm um die Sandkörner des porösen Mediums aus, was zu einer großen Grenzfläche führt. In feuchten Systemen wie im CF zeigte sich, dass mit steigenden  $\theta$  die Grenzfläche stark abnahm ( $A_{Gas-flüssig} = 92$  1/cm bei  $\theta_r$  von 7 % auf  $A_{Gas-flüssig} = 24$  1/cm bei  $\theta$  von 15 %). Schlussfolgernd bildeten sich verbundene Wassercluster aus. Mit steigenden  $\theta$  von 15 bis 42 % sank die Grenzfläche leicht bis auf den Minimalwert von ca. 1 1/cm. In der Säule bildete sich genau in diesem Bereich der CF aus d.h. im offenen CF gab es für die Versuchsdauer von 6 Tagen immer ausreichend O<sub>2</sub>, da hier keine Limitierung vorlag. Dies zeigte sich auch an dem vollständigen Abbau von Phenol und Salicylsäure nach 6 Tagen. Die normierte O<sub>2</sub>-Konzentration lag im Bereich des gesamten CF bei ca. 0,1 bis 1,0. Im Vergleich zu natürlichen Umgebungen muss erwähnt werden, dass der O<sub>2</sub>-Eintrag und die O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit für die MOs zusätzlich noch durch Wasserbarrieren im Boden (Burgess and Raw 1967), Sickerwasser oder durch verschiedene Gesteinsschichten beeinflusst wird.

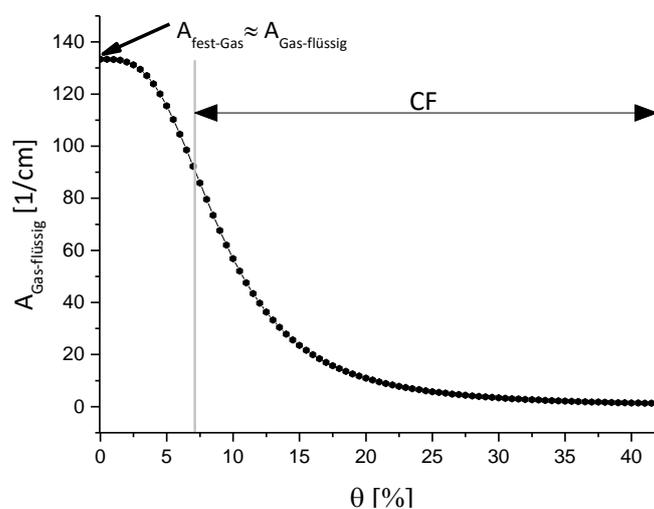


Abbildung 22: Gas-flüssig-Grenzschicht  $A_{Gas-flüssig}$  [1/cm] in Abhängigkeit von  $\theta$  berechnet nach van Genuchten (1980) und Peng and Brusseau (2005) (Anhang, Kap. 7.4) mit CF: Kapillarsaum.

Die  $\Sigma(TP)$  wurde aus der Differenz von  $\beta_t/\beta_0(\text{DOC})$  und  $\beta_t/\beta_0(\text{Phenol, Salicylsäure})$  bestimmt. Es konnten nur geringe TP-Konzentrationen (Phenol:  $\Sigma TP = 0,11 \pm 0,06$  (Mittelwert) für den gesamten CF nach 6 Tagen; Salicylsäure:  $\Sigma TP = 0,16 \pm 0,06$  (Mittelwert) für den gesamten CF nach 6 Tagen) gefunden werden, was die hohe biologische Aktivität im CF unterstreicht.

Mittels der Bestimmung des  $OD_{600}$  konnte über der gesamten Druckhöhe eine relativ homogene MO-Verteilung nachgewiesen werden (hier nicht gezeigt).

#### 4.4.2 Abbau von Iomeprol

In statischen Säulenversuchen konnte wie in Versuchen mit Phenol und Salicylsäure unter Berücksichtigung der doppelten Versuchsdauer von 60 Tagen (Abbildung 23) ein ähnliches Abbauverhalten erkannt werden. In der WSZ zeigte sich, dass  $\beta_t/\beta_0$  (Iomeprol) bei ca. 0,86 bei einer Druckhöhe von 5 cm lag. Aufgrund des kompletten  $O_2$ -Verbrauchs wurde hier der Abbau gestoppt. In der Nähe des Wasserspiegels und auch im CF konnte ein homogener Verlauf der normierten Iomeprol Konzentration nach 60 Tagen bestimmt werden. In der WSZ, in Höhe der Wasserspiegelgrenze, konnte nach 60 Tagen ein  $\beta_t/\beta_0$  ( $O_2$ ) von 0,1 nachgewiesen werden aufgrund der schlechteren Abbaubarkeit und der geringeren biologischen Aktivität. Zusammenfassend konnte im CF ein  $\beta_t/\beta_0$  (Iomeprol) von 0,69 nach 60 Tagen bestimmt werden.

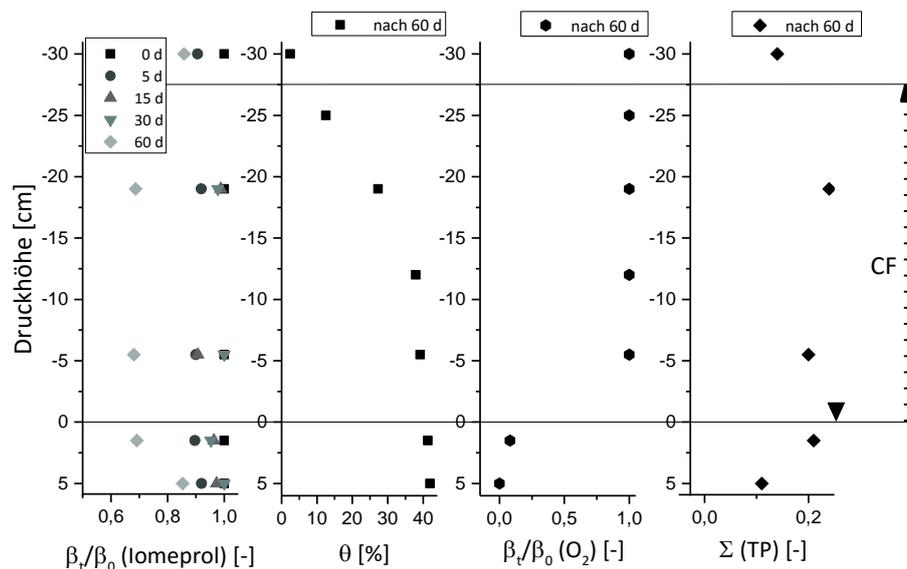


Abbildung 23: Statische Säulenversuche mit Iomeprol ( $\beta_t/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$ ),  $\theta$  nach 6 d (Tagen),  $\beta_t/\beta_0$  ( $O_2$ ),  $\Sigma(TP)$  (Iomeprol) unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\beta(KNO_3) = 55 \text{ mg/L}$ );  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC.

#### 4.4.2.1 Bestimmung der TPs von Iomeprol

Es wurden die TPs in biotischen und abiotischen statischen Säulenversuchen bestimmt. Das Fragmentierungsmuster von Iomeprol ist in (Abbildung 24) dargestellt. Die Bestimmung der TPs erfolgte nach Kormos et al. (2010) mittels LC-MS/MS.

Der relativ schnell aufeinanderfolgende Doppelpeak entsteht typischerweise für nicht-ionische Röntgenkontrastmittel wie z. B. Iomeprol aufgrund der Stereoisomerie d. h., es besitzt zwei Paare von Diastereomeren mit leicht unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften (Dunn et al. 1990, Hirsch et al. 2000).

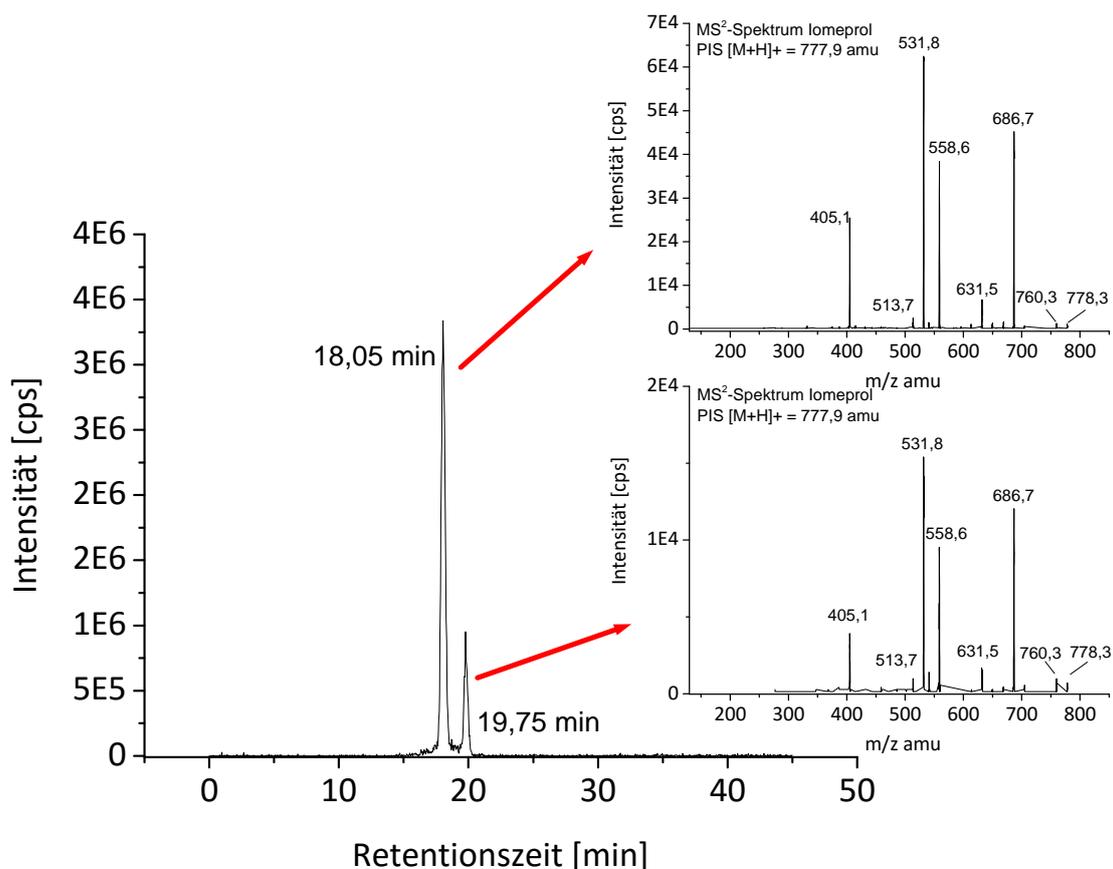


Abbildung 24: Fragmentierungsmuster von Iomeprol ( $MS^2$   $m/z = 777,9$ ) mit precursor ion scan (PIS) und counts per second (cps);  $c_o(\text{Iomeprol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ; LC-MS/MS.

In biotischen Versuchen wurden Iomeprol ( $MS^2$   $m/z$  777,9) und 5 TPs (TP791 ( $MS^2$   $m/z$  791,9), TP805 ( $MS^2$   $m/z$  805,8), TP775 ( $MS^2$   $m/z$  775,9), TP761 ( $MS^2$   $m/z$  761,9) und TP717 ( $MS^2$   $m/z$  717,8)) nach 60 Tagen in der kompletten Säule nachgewiesen. Nach Kormos et al. (2010) wurden TP791 (aus Iomeprol) und TP805 (aus TP791) gebildet durch die Oxidation der primären OH-Gruppe, TP775 (aus TP805) und TP761 (TP791) durch Decarboxylierung, TP717 (aus TP791 oder TP805) durch Spaltung der N-C-Bindung oder der 2-Hydroxypropansäure. Zwei TPs wurden nach 60 Tagen nur im CF (Druckhöhe: -5 cm) gefunden. Die TPs 629 ( $MS^2$   $m/z$  629,9) und 687 ( $MS^2$   $m/z$  687,8)

entstanden zum einen durch Spaltung der 2-Hydroxypropansäure oder durch Deacetylierung (aus TP775) und zum anderen durch Deacetylierung und Decarboxylierung (aus TP775). Dies beweist, dass im CF eine höhere biologische Aktivität nach 60 Tagen vorhanden war. Die Liste der jeweiligen TPs und die Vorläufer- und Produkt-Ionen befinden sich im Anhang (Kap. 7.3). Unter abiotischen Bedingungen konnten zwei TPs nach 60 Tagen bestimmt werden. Bei dem TP791 und dem TP805 handelt es sich um diejenigen, deren Seitenketten oxidiert wurden (Kormos et al. 2010). Eventuell fand eine selbstständige Reaktion mit O<sub>2</sub> statt, die zur Oxidation führte. Dies konnte aber nicht eindeutig nachgewiesen werden, da nur das Signal mittel MS<sup>2</sup> bestimmt wurde.

#### 4.4.2.2 Bestimmung von Iodid-Ionen beim Abbau von Iomeprol

Es stellte sich die Frage, wie stabil der dreifach-iodierte Benzolring nach 60 Tagen war und ob eine De-Iodierung stattfand (Wolfgang 1999). Es konnten keine Iodid-Ionen über der gesamten Höhe der Säule nachgewiesen werden (ICP-MS/MS). Um Messfehler auszuschließen wurde ein Iodid-Standard mit 1 mg/L direkt gemessen, sowie zu den einzelnen Proben hinzugegeben und Iodid nochmals bestimmt. Die Abweichung vom Standard lag bei  $\pm 3$  bis 4 %. Der dreifach-iodierte Benzolring konnte für weitere Versuche als stabil betrachtet werden.

#### 4.4.3 Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften der wässrigen Phase

Unter natürlichen Bedingungen unterliegt der CF Schwankungen der GW-Spiegelhöhe (Ronen et al. 2000). Neben der Änderung von  $\theta$  führt dies auch zu Änderungen der chemischen Zusammensetzung und demzufolge der Ionenstärke und der NOM-Konzentration. Kontaminiertes Sickerwasser (durch Kontakt mit z. B. LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*), DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*) (Feenstra et al. 1991)) kann zusätzlich die Ionenstärke ändern, da LNAPL oder DNAPL biologisch abgebaut werden können (Cassidy et al. 2001, Clement et al. 2004). In *Abbildung 25* wurde der Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol unter dem Einfluss von zugegebenen FA ( $\beta(\text{FA-DOC}) = 10 \text{ mg/L}$ ) und der Änderung der Ionenstärke untersucht. FA wurde bis zu einer Druckhöhe von -19 cm und der anorganische Tracer KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 10 \text{ mg/L}$ ) konnte bis zu einer Druckhöhe von -25 cm nachgewiesen werden (*Abbildung 25*, links). Es zeigte sich, dass Phenol und Salicylsäure ein ähnliches Abbauverhalten aufwiesen, wie z. B. in den Batch-Versuchen, mit dem Ergebnis, dass über die gesamte Druckhöhe der Abbau gehemmt wurde durch die FA.

Trotzdem zeigte sich, dass der CF eine Zone ist mit einer hohen biologischen Aktivität für sehr gut bis gut abbaubare MCs wie z. B. Phenol oder Salicylsäure. Der Abbau lag für beide MCs ähnlich mit ca. 30 % unter den Abbauwerten ohne FA. FA kann die MCs sterisch behindern und anlagern und schlussfolgernd mit zunehmenden  $\theta$  die Substratdiffusion behindern. Iomeprol zeigte durch die FA-Zugabe keine Abbaubarkeit ( $t = 60$  d). Dies ist eine wichtige Einschränkung, da unter natürlichen Bedingungen im GW und generell im Boden geringe NOM-Konzentrationen von ca. 1 bis 20 mg/L vorhanden sein können. Die Adsorption an FA nach 60 d kann, wie bereits in Kap. 4.1 analysiert wurde, ausgeschlossen werden. Ein geringerer Abbau von ca. 30 %, ähnlich wie bei Phenol oder Salicylsäure, konnte bestimmt werden. Auch konnten nur zwei mögliche TPs (TP791 ( $MS^2$  m/z 791,9), TP805 ( $MS^2$  m/z 805,8)) in der wässrigen Phase bestimmt werden, wobei hier nicht generell geklärt werden konnte in welcher Konzentration sie vorlagen, da nur das Signal mittels LC-MS/MS bestimmt wurde. Es kann angenommen werden, dass primär die Behinderung der Bewegungsfreiheit oder die Hinderung der Adhäsion der MOs an die Sandkörner, die entscheidenden Einflussfaktoren sind.

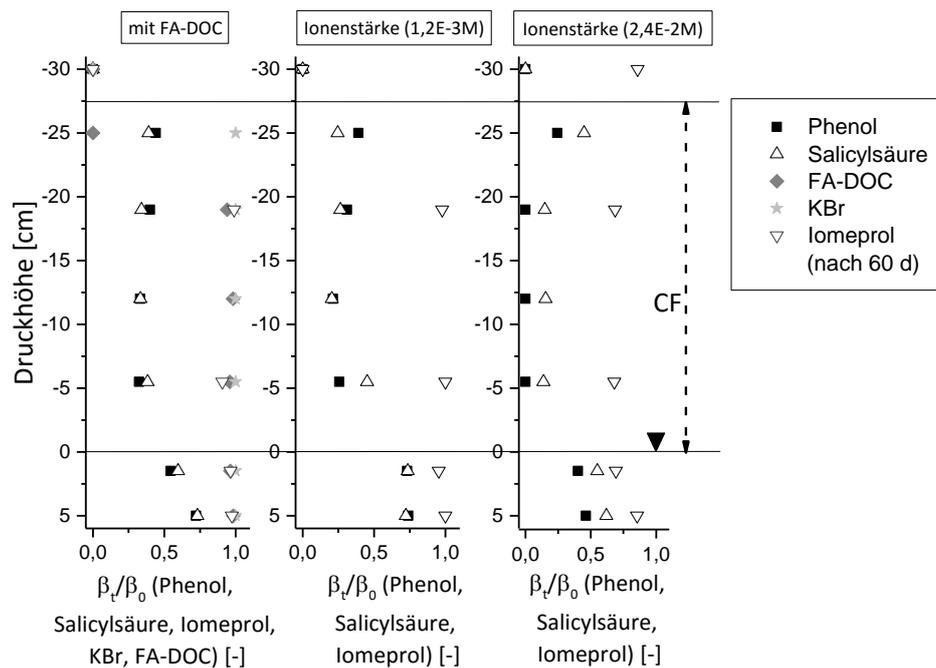


Abbildung 25: Statische Säulenversuche mit Phenol, Salicylsäure, Iomeprol ( $\beta_r/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_r/\beta_0$  (Salicylsäure),  $\beta_r/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5$  mmol/L) und zugegebener FA-DOC ( $\beta$ (FA-DOC) = 10 mg/L) und Änderung der Ionenstärke (1,2E-3M und 2,4E-2M);  $\beta$ (KNO<sub>3</sub>) = 55 mg/L;  $\beta$ (KBr) = 40 mg/L,) nach 6 d (Tagen) bzw. 60 d unter aeroben Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,08$ ; 0,8 und 1,6 mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ C$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; IC, HPLC.

In der Mitte der *Abbildung 25* ist der Einfluss der geringen Ionenstärke auf den Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol dargestellt. Die Daten zeigen, dass die geringe Ionenstärke keinen Einfluss auf den Abbau von Phenol und Salicylsäure im CF hatte. Das liegt an dem generell hohen biologischen Abbaupotential der beiden MCs. Auch hier lässt sich erkennen, dass der Abbau in der WSZ eingeschränkt war, aufgrund des O<sub>2</sub>-Verbrauchs und der Ausbildung einer anoxischen WSZ (Anm.: O<sub>2</sub>-Verbrauch wird hier nicht gezeigt). Iomeprol zeigte bei geringer Ionenstärke keinen Abbau.

Rechts in der *Abbildung 25* ist der Einfluss der hohen Ionenstärke auf den Abbau der drei verwendeten MCs dargestellt. Der Abbau von Phenol und Salicylsäure im CF und in der WSZ war ähnlich, wie in Versuchen mit der Standard Ionenstärke von 1,2E-2M (Vergleich *Abbildung 21*). In dem Versuch mit Iomeprol zeigte sich, dass Iomeprol abbaubar war unter den gewählten Bedingungen. Im Vergleich mit Versuchen mit der Standard Ionenstärke lag der Abbau mit ca. 28 % höher im CF nach 60 d. Eventuell wurde die Adhäsion der MOs an den Sandkörnern durch die Erhöhung der Ionenstärke begünstigt.

## 4.5 Durchflusszelle

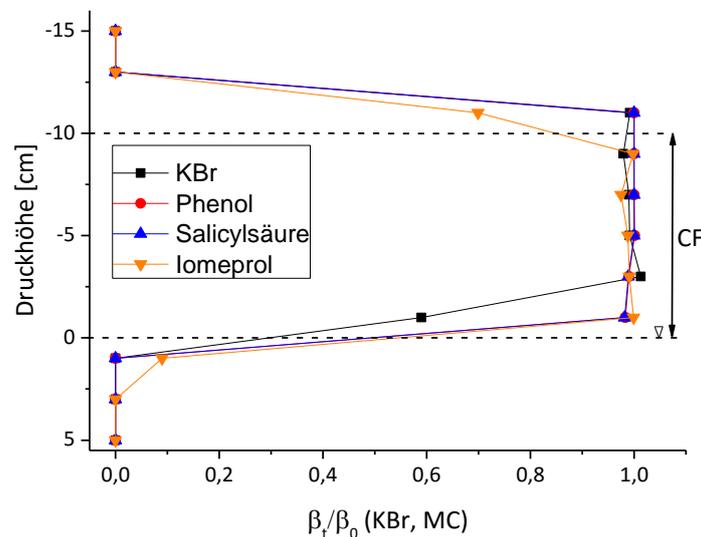
Die Versuche in der zweidimensionalen DFZ im Labormaßstab ermöglichten eine Analyse des Stofftransportes von MCs in horizontaler (in der WSZ) und vertikaler Richtung (im CF) unter abiotischen und biotischen Bedingungen. Es wurde gezielt der CF, aber auch die WSZ auf die biologische Aktivität und den MC-Abbau untersucht. Im Folgenden wird näher auf die Versuche in der DFZ1 und 2 eingegangen. Da Benzolsulfonsäure in den vorangegangenen Batch Versuchen keine Abbaubarkeit aufwies, wurde diese MC nicht verwendet. Für die Versuche in der DFZ muss berücksichtigt werden, dass  $\theta$  als  $\theta/100$  % angegeben wurde, um die Berechnung in Matlab zu erleichtern, d. h.  $\theta$  von 42 % entspricht 0,42.

### 4.5.1 DFZ1

Es wurden Versuche zur Bestimmung der **Fließgeschwindigkeit** (0,1; 1,5 und 5 m/d) bei gleichzeitiger Betrachtung der maximalen Ausbildung des CFs in der DFZ1 durchgeführt. Die Verteilung von Phenol, Salicylsäure, Iomeprol und dem Tracer KBr erfolgte in abiotischen Versuchen.

Die Konzentration der MCs und von KBr in der wässrigen Phase wurde für eine Infiltrationshöhe von 9 cm mit einem konstanten Zufluss an AM (Zulauf über die zwei untersten Ports) nach 7 Tagen mit Hilfe der Ablauf Ports über die gesamte DFZ1-Höhe bestimmt.

Exemplarisch ist die Verteilung für die Fließgeschwindigkeit von 1,5 m/d in *Abbildung 26* dargestellt. Es zeigte sich eine homogene Verteilung der MCs für eine Druckhöhe von 0 bis -10 cm mit geringem Vermischen der wässrigen Phase mit der WSZ. Für KBr lag die Verteilung nahezu homogen außer bei der Druckhöhe von ca. -2 cm ( $\beta_i/\beta_0$  (KBr) = 0,58). Möglicherweise lag hier genau die Grenze zwischen  $\beta_i/\beta_0$  (KBr) = 0 und 1. Bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,1 m/d erreichten die MCs und das KBr bereits nach der DFZ1-Länge von 20 cm die WSZ. Dies hätte zu einer starken Verdünnung bei 5 m/d erreichte die wässrige Phase mit den MCs bzw. das KBr die Ablauf Ports bereits nach ca. 3,5 Stunden. Bei dieser hohen Fließgeschwindigkeit konnten sich die MCs nicht optimal verteilen. Außerdem beträgt die natürliche Fließgeschwindigkeit des GWs im Schnitt 1 m/d, weshalb in den folgenden Versuchen die mittlere Fließgeschwindigkeit von 1,5 m/d gewählt wurde.



*Abbildung 26: Verteilung von Phenol, Salicylsäure, Iomeprol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol),  $\beta_i/\beta_0$  (Salicylsäure),  $\beta_i/\beta_0$  (Iomeprol),  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$ ) und KBr ( $\beta$  (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) unter abiotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; IC, HPLC.*

#### 4.5.1.1 Abbau der MCs in verschiedenen Szenarien

Die drei gewählten Szenarien A, B und C gaben einen Einblick in das Fließverhalten, die biologische Aktivität und den Einfluss des CFs. Folgende Schwerpunkte sollten untersucht werden:

- Szenario A sollte den Einfluss einer durch das GW transportierten organischen Mikroverunreinigung nachbilden und verdeutlichen, inwieweit sie sich durch die Kapillarkraft im CF ausbreitet. Welchen Einfluss hat dies auf die Grenze und den

Übergang zwischen der WSZ und dem CF und inwieweit spielt die biologische Aktivität eine Rolle?

- Szenario B sollte den Einfluss zeigen, inwieweit sich die biologische Aktivität bei Einbringung einer mikroorganischen Verunreinigung direkt in den CF ändert. Es wurde angenommen, dass sich die biologische Aktivität und der Abbau deutlich erhöhen würden im Vergleich zu Szenario A. Welchen Einfluss hat die O<sub>2</sub>-Diffusion auf die biologische Aktivität?
- Szenario C ähnelt dem Szenario B mit dem Unterschied, dass die mikroorganische Verunreinigung senkrecht zur Fließrichtung in die Trockenzone bei der Hälfte der DFZ eingebracht wurde. Es sollte der Einfluss der Verweilzeit, die Dispersion einer mikroorganischen Verunreinigung im CF, sowie die biologische Aktivität untersucht werden.

Eine Konzentrationsänderung auf Grund von Adsorption konnte durch abiotische Versuche ausgeschlossen werden. Hier entsprach jeweils die Ablaufkonzentration der MCs der zugegebenen Eingangskonzentration. O<sub>2</sub> wurde in den abiotischen und biotischen Versuchen als Indikator für die biologische Aktivität verwendet. Die Daten zwischen den O<sub>2</sub>-Messtreifen wurden linear interpoliert. Exemplarisch werden die drei Szenarien mit Phenol dargestellt. Salicylsäure zeigte ein ähnliches Abbauverhalten wie Phenol und Iomeprol zeigte nahezu kein Abbauverhalten (Anhang Kap. 7.6)(Hack et al. 2015). Für Iomeprol konnten aber TPs bestimmt werden (siehe Kap. 4.5.1.3).

### **Szenario A**

In Szenario A konnte unter abiotischen Bedingungen keine Phenolkonzentrationsabnahme festgestellt werden (*Abbildung 27*). Es zeigte sich, dass sich Phenol bis zu einer Druckhöhe von -10 cm ab einer Länge von 27 cm durch die Kapillarkraft ausbreitete.

Unter biotischen Bedingungen verringerte sich die Konzentration an Phenol in der WSZ und im CF. In der WSZ nahm die Phenolkonzentration um maximal 19 % ab und im CF um maximal 31 %. Hier zeigte sich, dass bei einer Druckhöhe von -2,5 bis -7,5 cm ( $\theta = 0,35$  bis  $0,32$ ) der Abbau leicht höher war, als in der WSZ. In diesem Bereich konnte der O<sub>2</sub> diffundieren (offener CF) und lag nach 7 d bei ca. 0,4 (*Abbildung 28*). Generell bildete sich nach 7 d ein homogener anoxischer Bereich bei einer Druckhöhe von ca. 5 bis -2,5 cm über der gesamten DFZ1-Länge aus.

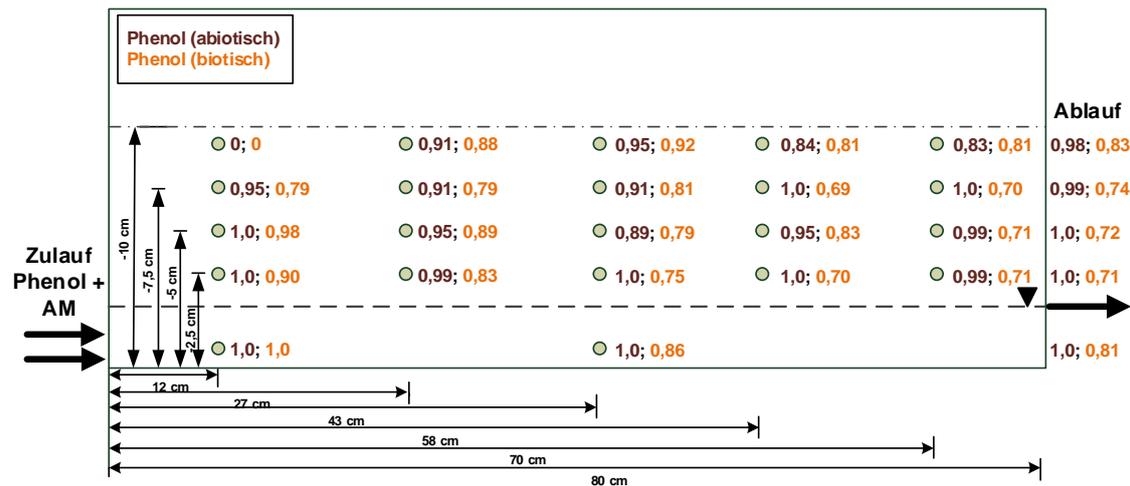


Abbildung 27: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0(\text{Phenol})$ ), Phenol und AM wurden mittels der untersten 4 Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$  und  $\text{KBr}$  ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC.

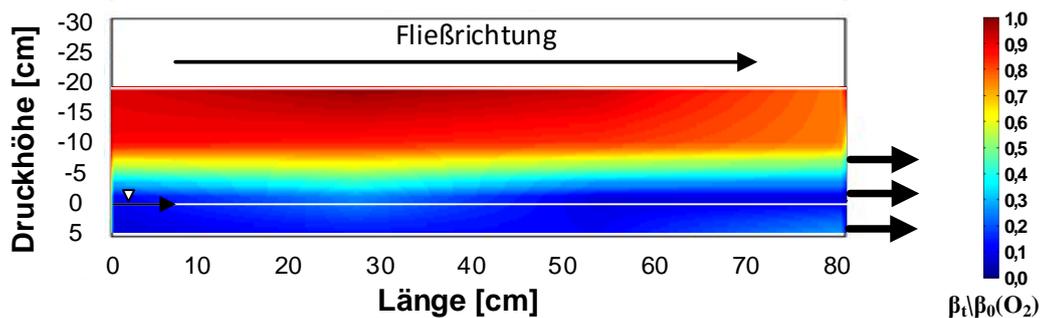


Abbildung 28: Normierte  $\text{O}_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol ( $\beta_i/\beta_0(\text{Phenol})$ ); Phenol und AM wurden mittels der untersten 4 Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$  und  $\text{KBr}$  ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 7 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC.

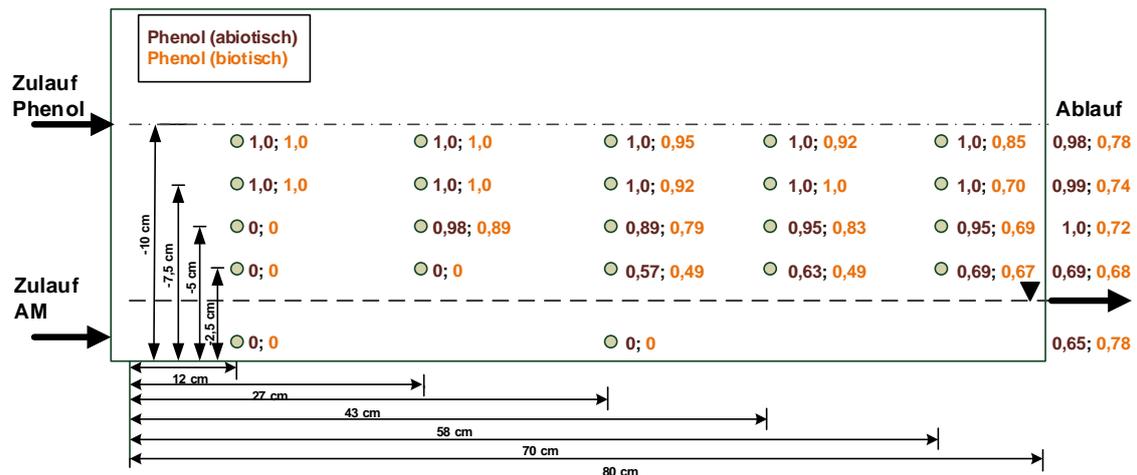
## Szenario B

In diesem Szenario konnte der Stofftransport von Phenol sehr gut verfolgt werden. Das Phenol bewegte sich vom Zulauf bei einer Druckhöhe -10 cm in Richtung Ablauf (Abbildung 29). Durch die Gravitation breitete sich Phenol in Richtung WSZ und Ablauf aus. Erst gegen drei Viertel der DFZ1 (Länge von 60 cm) gelangte das Phenol auch in die WSZ. Auch Abit Jr. et al. (2012) stellten dies für die Ausbreitung des gelösten Nitrats im CF und WSZ fest. Im Vergleich zu Abbildung 26 zeigte sich hier der Einfluss vom „biolog-

ging“, d. h. der Beeinflussung der Fließrichtung durch Biomassewachstum an den Sandkörnern und in dem Porenraum (Baveye et al. 1998, Brovelli et al. 2009). Auch zeigten, dass sich

Generell, konnte in der WSZ kein Abbau festgestellt werden. Auch im CF direkt am Zulauf konnte kein Abbau festgestellt werden. Eventuell fehlte dort die Nährstoffversorgung durch das AM, da die Strömung des Phenolzulaufs und dadurch die Dispersion des AM behindert wurde. Im weiteren Verlauf konnte im CF ein ähnlicher Abbau wie in Szenario A festgestellt werden.

In *Abbildung 29* ist die  $O_2$ -Verteilung nach 2 d dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt zeigte sich, wo der Abbau von Phenol und die biologische Aktivität, mit der  $O_2$ -Abnahme als Tracer, am höchsten waren. Es entstand ein  $O_2$ -armer Bereich im CF. Nach 7 d zeigte sich aber, dass sich relativ homogenes  $O_2$ -Profil ausbildete mit einer etwas höheren anoxischen Zone bis zu einer Druckhöhe von -5 cm (hier nicht gezeigt).



*Abbildung 29: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol)), Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe; pH = 7,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC.*

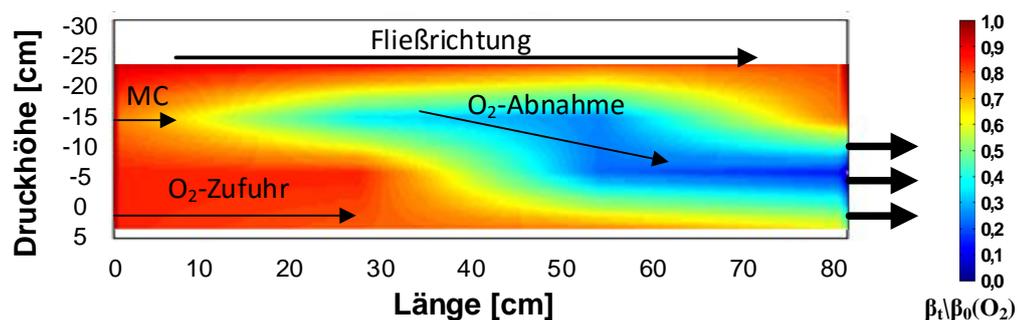


Abbildung 30: Normierte  $O_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol)); Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZI geleitet  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; HPLC.

### Szenario C

In diesem Szenario wurde Phenol von oben in den CF eingebracht (vergleichbar mit einer Kontamination/Sickerwasser senkrecht zum CF). *Abbildung 31* zeigt, dass sich Phenol fast ausschließlich in Richtung Ablauf bewegte. Phenol breitete sich durch Dispersion bis zu einer Länge von 43 cm aus. Des Weiteren erreichte Phenol die WSZ senkrecht zur Dosierstelle. In der WSZ konnte kein Abbau festgestellt werden. Im CF lag der Abbau niedriger als in Szenario A und B, was daran lag, dass die Verweilzeit in der DFZ zu kurz war. Es ist nicht auszuschließen, dass sich der Abbau von Phenol im CF ähnlich wie in Szenario C verhalten hätte mit einer Dosierstelle in der Nähe des Zulaufs (z. B. bei einer Länge von 12 cm).

Die  $O_2$ -Konzentration zeigte nur geringfügige Änderungen ab einer Länge von 40 bis 80 cm und wurde daher vernachlässigt.

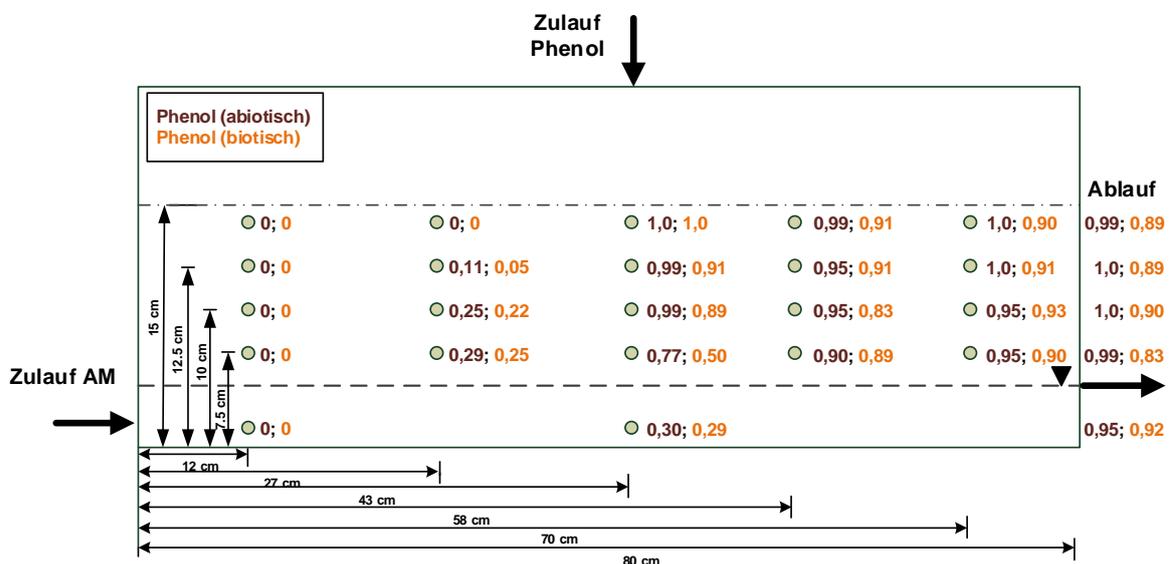


Abbildung 31: Normierte Phenolkonzentration unter abiotischen und biotischen Bedingungen ( $\beta_i/\beta_0$  (Phenol), Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -18 cm und einer Länge von 40 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZI geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0$  (Phenol) = 0,5 mmol/L) und KBr ( $\beta$ (KBr) = 40 mg/L) nach 7 d (Tagen) in Abhängigkeit von der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; AM: Anorganisches Medium; Lichtausschluss; HPLC.

## Schlussfolgerung

Die Versuche in der DFZ1 mit den gewählten Szenarien lieferten einen sehr guten Einblick in das Fließverhalten von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol im CF und in der WSZ in einem porösen Medium. Generell kann gesagt werden, dass der Abbau im Vergleich zu Batch- oder Säulenversuchen sehr viel geringer war (um bis zu 70 %). Faktoren wie Fließgeschwindigkeit und die O<sub>2</sub>-Limitierung und die Ausbildung einer anoxischen Zone haben einen enormen Einfluss auf die biologische Aktivität. Die MOs müssen sich an wechselnde Nährstoff- und O<sub>2</sub>-Bedingungen, sowie eine dynamische Wasserverfügbarkeit anpassen. Nicht selten existieren Mischkulturen aus anoxischen und aeroben MOs.

### 4.5.1.2 REM-Aufnahmen

Es wurden aus drei verschiedenen Druckhöhen (WSZ: 3 cm; Grenzfläche WSZ-CF (geschlossener CF): 0 cm und im CF: -8 cm) nach 7 d Sandproben entnommen zur Überprüfung der Adhäsion der MOs und einer möglichen Biofilmbildung (van Loosdrecht et al. 1990). In der WSZ konnte nahezu keine adsorbierten MOs an mehreren untersuchten Sandkörnern festgestellt werden (*Abbildung 33*). Lediglich vereinzelte adsorbierte MOs bzw. Kolonien wurden in der WSZ an den Sandkörnern gefunden (Jost et al. 2010). Die platte Form der MOs entsteht durch die Lufttrocknung und der daraus resultierenden Dehydrierung. Bei der Kontrolle der Flüssigphase durch die OD<sub>600</sub> Bestimmung (OD ca. 0,1) wurde festgestellt, dass die MOs hauptsächlich planktonisch vorlagen. Eventuell war der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu hoch. An der WSZ-CF Grenzfläche konnten einige Bereiche gefunden werden, an denen sich Biofilm gebildet hatte. Doch die meisten Bereiche der Sandkörner waren frei von adsorbierten MOs. Die Überprüfung der OD<sub>600</sub> in der Flüssigphase ergab eine OD von 0,2. Im CF konnten mehrere Flächen mit adsorbierten MOs gefunden werden. Auch Jost et al. (2015b) stellten fest, dass sich in DFZ-Versuchen im CF bei einer DFZ-Höhe von 12 bis 15 cm die maximale Zellzahl einstellte. Die Autoren führten die Versuche aber mit LB-Medium durch, wodurch sehr viel höhere Zellzahlen erreicht wurden. In dieser Arbeit wurden relativ geringe Konzentrationen an MC verwendet. In der Flüssigphase im CF wurde eine OD<sub>600</sub> von 0,21 festgestellt.

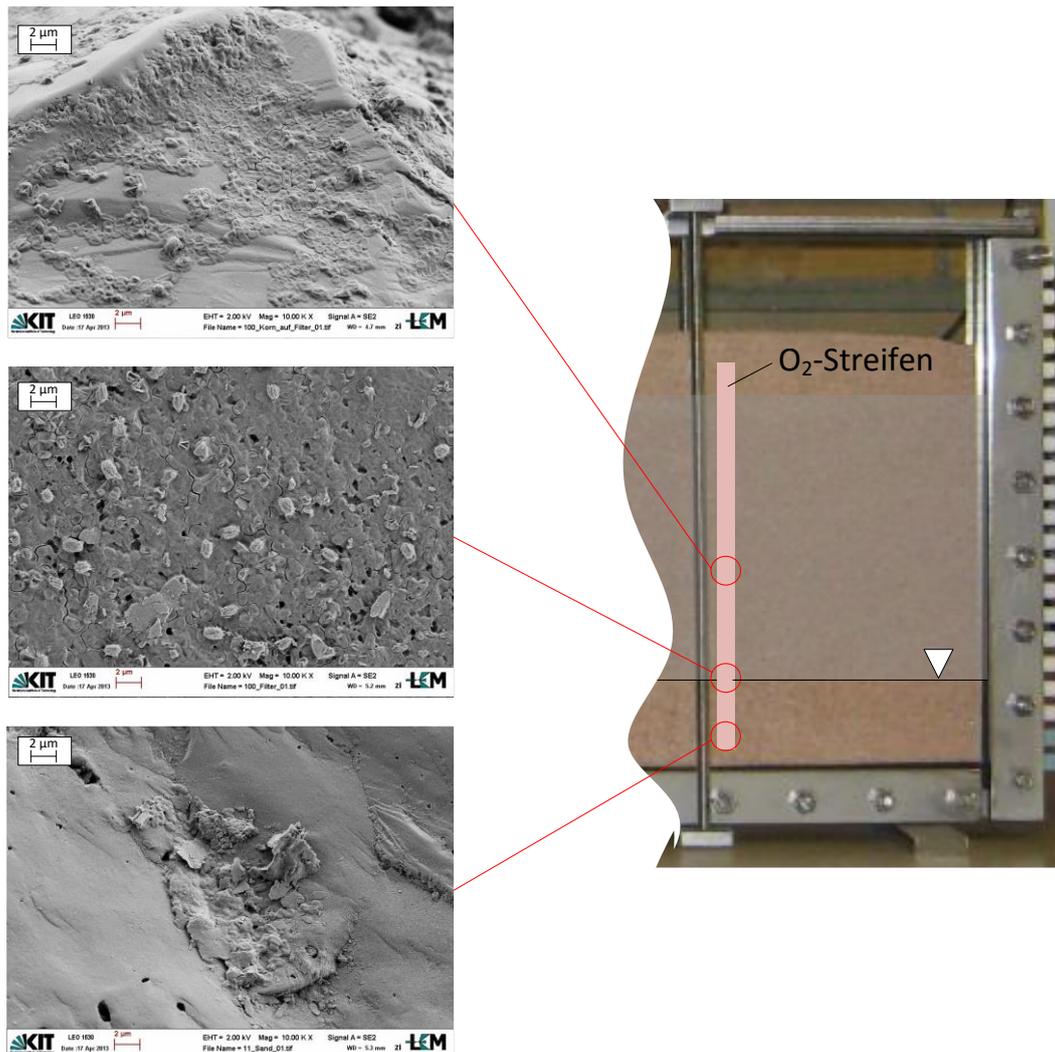


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Sandkörnern entnommen in der WSZ, an der Grenzfläche WSZ-CF (Wasserspiegeldruckhöhe = 0 cm) und im CF (bei einer Druckhöhe von ca.: -8 cm). Aerobe Bedingungen,  $c_0$  (Phenol) = 0,5mmol/L;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0.8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

#### 4.5.1.3 Bestimmung der TPs von Iomeprol

Es wurden Proben (Versuch mit Bedingungen von Szenario B über die gesamte Höhe der DFZ1 (Ablauf) entnommen und auf TPs untersucht. Es konnten 5 TPs detektiert werden (TP791 ( $\text{MS}^2$  m/z 792), TP805 ( $\text{MS}^2$  m/z 806), TP761 ( $\text{MS}^2$  m/z 762), TP717 ( $\text{MS}^2$  m/z 718), TP629 ( $\text{MS}^2$  m/z 630) und TP687 ( $\text{MS}^2$  m/z 688)). Hierbei fiel auf, dass TP629 und TP687 auch in der WSZ bestimmt werden konnten, im Vergleich zu den Säulenversuchen unter statischen Bedingungen. Generell können TPs aufgrund ihrer veränderten Eigenschaften andere Regionen (z. B. GW) erreichen als die Originalsubstanz (Martínez Vidal et al. 2009). Außerdem können die TPs stabiler sein gegenüber der Mineralisierung als die Originalsubstanz (Kolpin et al. 1998). In der DFZ1 liegt aber die Vermutung nahe,

dass die Strömung der WSZ eine große Rolle spielte und dies zur breiteren Verteilung der TPs führte.

#### 4.5.2 DFZ2

Mit Hilfe der DFZ2 konnte erstmalig ein System bestehend aus einem automatischen linearem 2D-Positionierungssystem und drei Kameras zur Messung von CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und pH zur Untersuchung der biologischen Aktivität in der WSZ und CF etabliert werden. Dieses System bot eine sehr hohe Auflösung bzgl. der Verteilung des CO<sub>2</sub>-, O<sub>2</sub>- und pH-Wertes. Die pH-Werte werden in dem Ergebnisteil vernachlässigt, da sich zum einen ein pH-Wert um die  $7,0 \pm 0,2$  (Kontrolle über Proben am Ablauf) einstellte aber zum anderen große pH-Wert Unterschiede in den Zeitschritten vorlagen (siehe Anhang, Kap. 7.7). Der pH-Wert zeigte regelmäßig ein starkes Rauschen des ROI-Wertes auf, speziell im mittleren und höheren CF (Druckhöhe bei -7,5 bis -15 cm). Dies lässt sich auf die mangelnde Wasserfügbarkeit zurückführen, da die pH-Streifen für Testbereiche mit hohem  $\theta$  ausgelegt sind.

Aus den aufgenommenen Bildern der jeweiligen Kameras wurde die RGB-Verteilung, und daraus mit Hilfe der vorher durchgeführten Kalibrierungen (*Abbildung 33*) die jeweilige örtliche CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt.

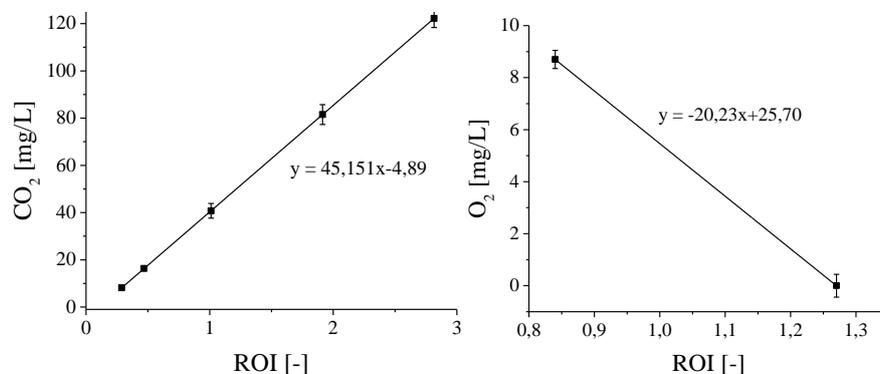


Abbildung 33: Kalibriergeraden für CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Konzentration..

##### 4.5.2.1 O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Verteilung und die Bestimmung der Biomasse

Mit Hilfe der Kalibrierungen und der anschließenden linearen Interpolation in horizontaler Richtung wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration bestimmt.

In *Abbildung 34* ist die linear interpolierte **O<sub>2</sub>-Verteilung** und die experimentellen bestimmten Daten der Zone A bis E nach 160 h dargestellt. Der CF breitete sich von einer Druckhöhe von 0 bis 18 cm aus. Die homogene O<sub>2</sub>-Verteilung lässt sich sehr gut erkennen mit kleinen Unterschieden im Vergleich zur DFZ1 und *Abbildung 28*. Zum einen konnte

durch die Installation von zusätzlichen Sensorstreifen auf einer Länge von 0 bis 30 ein O<sub>2</sub>-reicher Bereich beobachtet werden, aufgrund der horizontalen und vertikalen O<sub>2</sub>-Ausbreitung. Zum anderen zeigte sich ein deutlich ausgeprägtes O<sub>2</sub>-Profil (Zone A-E) aufgrund der sehr viel höheren Auflösung mit der O<sub>2</sub>-Kamera.

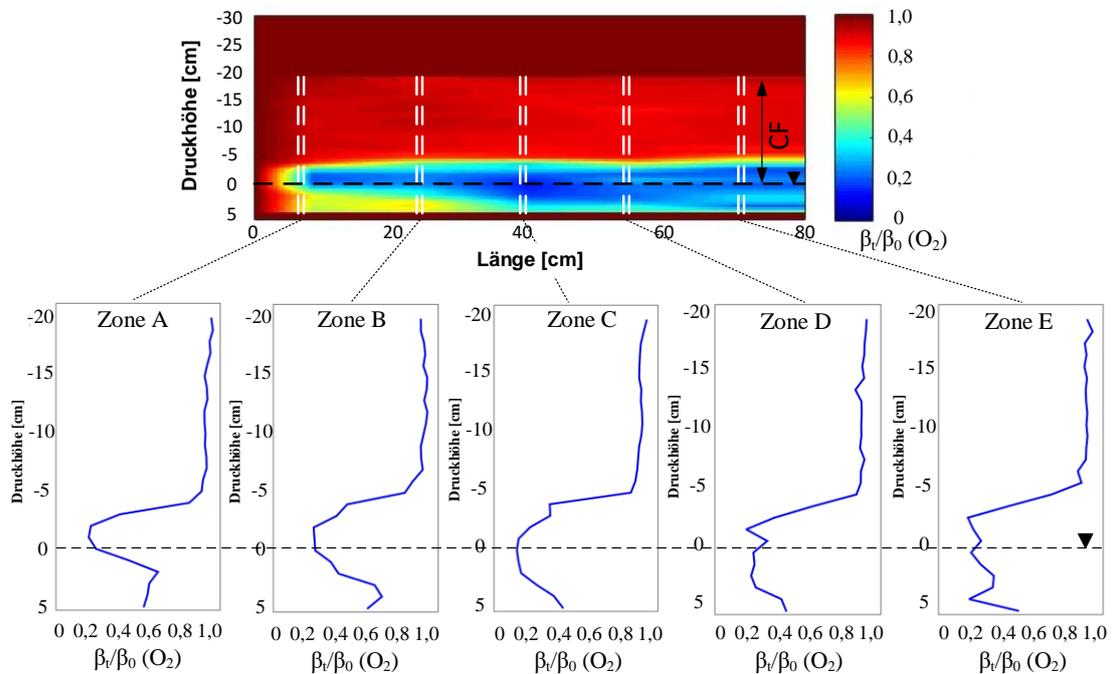


Abbildung 34: Normierte O<sub>2</sub>-Konzentration beim Abbau von Phenol und die experimentell bestimmten O<sub>2</sub>-Profile von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von  $-10$  cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5$  m/d;  $c_0 = 0,5$  mmol/L) und KBr ( $\beta(\text{KBr}) = 40$  mg/L) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; O<sub>2</sub>-Sensorstreifen.

Die interpolierte **CO<sub>2</sub>-Verteilung** zeigt, dass sich in der WSZ die CO<sub>2</sub>-Konzentration nicht änderte. Nach dem Zulauf bildete sich ein Bereich mit erhöhter CO<sub>2</sub>-Konzentration bei einer Druckhöhe von  $-3$  bis  $-8$  cm und einer Länge von  $5$  bis  $16$  cm. Der Zulaufbereich bot somit optimale Bedingungen für MOs, da zum einen Phenol ständig nachkommt und zum anderen hier der O<sub>2</sub> im offenen CF sehr gut diffundieren kann. Der Messsensor kann das CO<sub>2</sub> in der Gas- und Flüssigphase bestimmen. Es wurde davon ausgegangen, dass es sich um gelöstes CO<sub>2</sub> handeln muss, da der pH-Wert in dem Bereich über dem Wasserspiegel bis zu einer Druckhöhe von  $-7,5$  cm noch gut bestimmbar war. Im weiteren Verlauf ließen sich weitere minimale CO<sub>2</sub>-Konzentrationsabnahmen bestimmen (Zone B bis E).

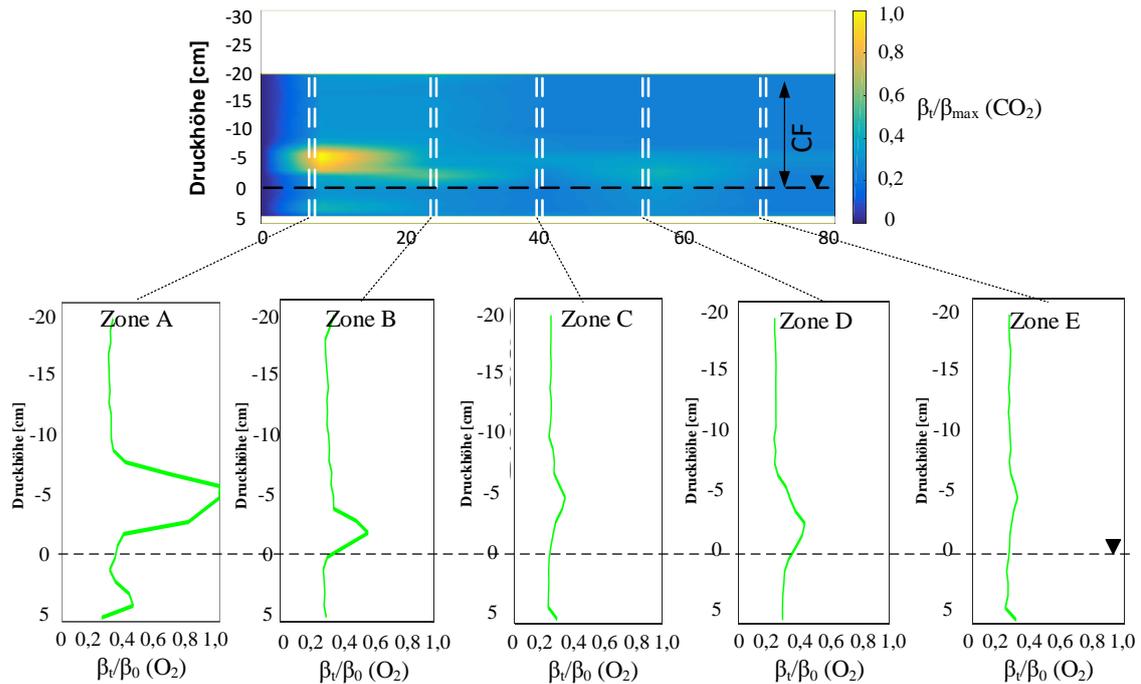


Abbildung 35: Normierte  $\text{CO}_2$ -Konzentration beim Abbau von Phenol und die experimentell bestimmten  $\text{CO}_2$ -Profile von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$  und  $\text{KBr}$  ( $\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L}$ ) nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\text{pH} = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss;  $\text{CO}_2$ -Sensorstreifen.

### Bestimmung der Biomasse mittels $\text{CO}_2/\text{O}_2$ -Verhältnisses nach 7 d

Phenol kann durch die mikrobielle Aktivität zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  vollständig abgebaut werden (Konopka and Turco 1991, van Schie and Young 2000, Nair et al. 2008). Mit Hilfe einer Bilanzierung und den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Daten konnte die Biomasse (X) [mg/L] in der DFZ2 in den einzelnen Zonen berechnet werden. Dazu wurden die Ergebnisse der  $\text{OD}_{600}$  des filtrierten Überstandes der entnommenen Sandproben eingefügt. Die Daten zeigen, dass in Zone A bei einer Druckhöhe -2,5 cm die maximale X-Konzentration war ( $X = 16 \text{ mg/L}$ ) und fiel dann wieder kontinuierlich ab. Die Zellzahl/mL der Flüssigphase entspricht den Daten, obwohl das Maximum der Zellzahl etwas höher bei einer Druckhöhe von -5 cm war. Dies entspricht auch den Ergebnissen von Jost et al. (2015b), wo die maximale Zellzahl 2 bis 3 cm über dem Wasserspiegel bestimmt werden konnte. In Zone B korrelieren die Daten nach dem maximalen X von 7 mg/L nicht sehr gut. In Zone C zeigen das X und die Zellzahl einen ähnlichen Verlauf. Zone D verhält sich wie Zone B mit einer schlechteren Korrelation. In Zone E korreliert der Datenverlauf von X bis zu

einer Druckhöhe von ca. -5 cm sehr gut mit der gemessenen Zellzahl. Oberhalb kommt es zu Abweichungen.

Die Abweichungen lassen sich so erklären, dass die X-Produktion schon zu Beginn stattgefunden haben könnte. Sobald es zur O<sub>2</sub>-Limitierung kommt bis zu einer Druckhöhe von -5 cm wird das Zellwachstum bzw. die X-Produktion verlangsamt oder gestoppt. Nach der Versuchsdauer von 7 d wurden die Zellen der Flüssigphase gemessen, darunter waren sowohl die lebenden als auch tote Zellen. Dies führt zu starken Abweichungen zwischen den berechneten X-Werten und der mittels OD- bestimmten Zellzahl/mL.

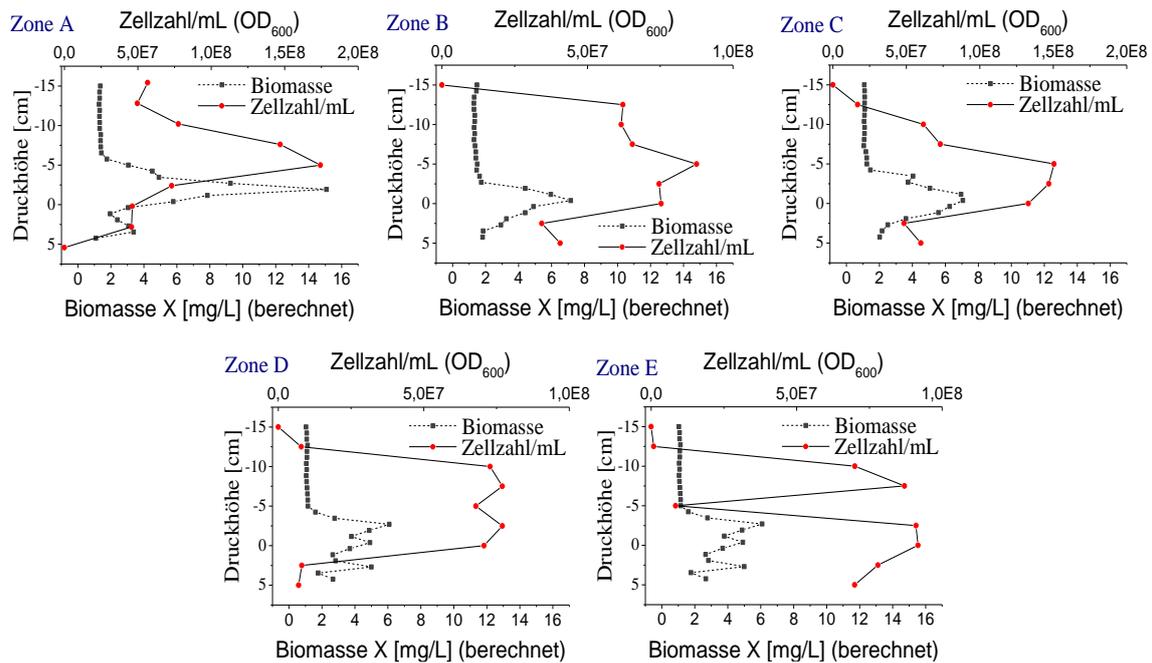


Abbildung 36: Berechnete Biomasse X [mg/L] und die experimentell bestimmte Zellzahl/mL von Zone A bis E beim Abbau von Phenol; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet;  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0 = 0,5 \text{ mmol/L}$  und  $KBr (\beta(KBr) = 40 \text{ mg/L})$  nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; CO<sub>2</sub>-Sensorstreifen.

### Schlussfolgerung

Das neu entwickelte automatische 2D-Positionierungssystem und den Kameras lieferte einen optimalen Einblick für die zeitlichen CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Änderung. Unter den gewählten Bedingungen waren die 5 Messtreifen ausreichend, um mit Hilfe der linearen Interpolation (Matlab) die ortsabhängige zeitliche Veränderung der gemessenen Parameter über den gesamten Versuchsraum abzubilden.

## 4.6 Simulierung von sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des *agitated fringe models*

Die **Dynamik des CFs** lässt sich durch die Anhebung und Absenkung des Wasserspiegels beschreiben. Es wurde erwartet, dass sich dies positiv auf die biologische Aktivität und somit auch auf den Abbau der MCs auswirkt. Zum einen führt dies zu O<sub>2</sub>- (Haberer et al. 2015) und Substrat Eintrag aus dem geschlossenen CF bis in den offenen CF und zum anderen zur Erhöhung von  $\theta$  (Jost et al. 2015a). Dies wurde in Versuchen mit Phenol, Salicylsäure und Iomeprol durchgeführt. Benzolsulfonsäure wurde aufgrund den Erfahrungen aus den Batch- und Säulen-Versuchen und der nicht vorhandenen Abbaubarkeit nicht verwendet.

### 4.6.1 Zeitliche Änderung des Wassergehaltes

Jede Position in der WSZ (zu Beginn  $y \leq 10$  cm), im CF ( $y = 6$  bis 15 cm) und in der UZ ( $y > 15$  cm) unterlag den SWS.  $\theta$  weist einen sinusartigen Verlauf auf mit einem  $\theta_{res}$  von 0,1 und  $\theta_{max}$  von 0,42 in Abhängigkeit von der Höhe. Zur Veranschaulichung werden an folgender x-Position von 3 (links), von 10 (Mitte) und von 17 cm (rechts) mit der jeweiligen y-Position 3, 7, 10 und 15 cm die  $\theta$ -Verteilung betrachtet (siehe Kap. 3.2.6.). Für die Positionen  $x = 1$  und 19 cm wurden keine Proben entnommen, da hier der Einfluss von  $\varphi_{Edelstahl-Wasser}$  hoch war und sich besonders hier die Probenentnahme, durch Druckausübung mit dem Löffel auf den Sand, ungewollt auf die  $\theta$ -Verteilung auswirken konnte. In *Abbildung 29*, *Abbildung 30* und *Abbildung 31* wurden die Daten mittels automatischer Anpassung mit Matlab vorgenommen. Nach 90 h wiederholte sich der Ablauf der Kurven, so dass hier die  $\theta$ -Verteilung nur noch simuliert wurde. Zur Kontrolle bestätigten die Proben nach 128 und 144 h den jeweiligen Verlauf.

In *Abbildung 29* lässt sich erkennen, dass sich  $\theta$  in dem unteren Bereich der WSZ ( $y = 3$  cm) nur schwach änderte. Je höher  $y$  wurde (7 bis 10 cm), umso mehr unterliegt die WSZ den SWS. Es lässt sich die Bewegung der Wassermenge in Abhängigkeit der Zeit deutlich erkennen. Nach Ablesung der Wasserspiegelhöhe am Piezometer sank sie von 10 cm auf ca. 5-6 cm nach 144 h. Dies hatte zur Folge, dass sich oberhalb von ca. 6 bis ca. 15 cm ein CF ausgebildet hat, der den SWS unterlag. Außerdem stellte sich die Hysterese ein mit der Be- und der Entfeuchtung. Es fällt auf, dass bei 64 h nicht das gleiche  $\theta$  erreicht wurde wie im 1. Lauf. Normalerweise ist der kapillare Anstieg (mit Zunahme von  $\theta$ ) nach der erneuten Befeuchtung eines porösen Mediums höher als bei der primären Befeuchtung eines trockenen porösen Mediums (Lu et al. 1994a, Lu et al.

1994b). Zum einen bestimmte der sogenannte „Sprung“ Prozess (sprunghaftes Verdrängen der Gasphase und Füllen des Porenraums mit Wasser) das Befeuchten des porösen Mediums (Lu et al. 1994a). Dieser „Sprung“ wirkt wie ein Widerstand, der sich negativ auf den kapillaren Anstieg auswirken kann. Zum anderen begünstigte bei erneuter Befeuchtung ein bereits vorhandener Wasserfilm um die Sandkörner den kapillaren Anstieg in Abhängigkeit von der Filmdicke. Hier lässt sich das niedrigere  $\theta$  aber erklären mit dem sinkenden Wasserspiegel, da mehr Wasser (zu Beginn noch TZ) und mit breiterer Ausbildung des CFs als Wasserfilm an den Sandkörnern gebunden wurde.

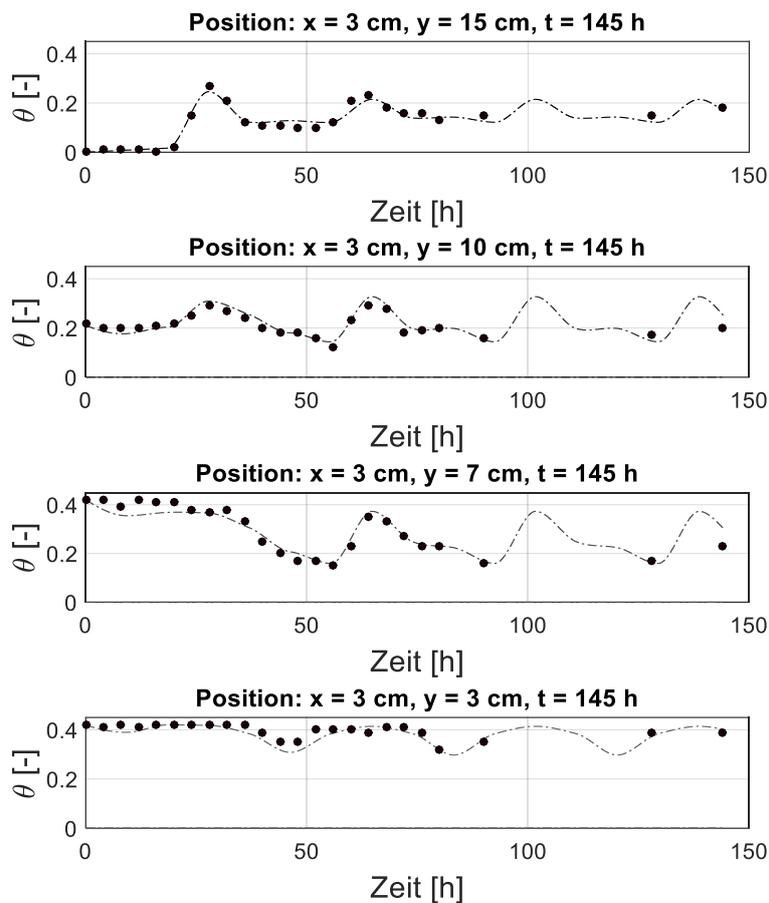


Abbildung 37:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 3$  cm und  $y = 15, 10, 7$  und  $3$  cm (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$  erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt.

Abbildung 30 zeigt, dass sich  $\theta$  in dem unteren Bereich der WSZ ( $y = 3$  cm) nahezu unverändert bleibt. Dies lag daran, dass in der Mitte des WMRs die Schwankungen keinen großen Einfluss hatten, da an dem Punkt der Porenraum stets mit Wasser gefüllt war. Trotzdem unterliegt die WSZ (zu Beginn) den SWS mit steigenden  $y$  (7 bis 10 cm). Es fällt auf, dass besonders dieser Bereich einen stark ausgeprägten Sinusverlauf aufweist.

Besonders hier ist die Frequenz der  $\theta$ -Änderung nahezu doppelt so hoch wie z. B. in dem linken Bereich ( $x = 3$  cm). Welche Auswirkung dies auf den Abbau der MCs hat wird in Kap. 4.6.2 geklärt.

Im oberen Bereich bei  $y = 15$  cm ist nach dem Anstieg von  $\theta$  auf ca. 0,16 nach 24 h keine Änderung mehr feststellbar. Zum einen sank der Wasserspiegel auf ca. 5 bis 6 cm und zum anderen bewegt sich das Wasser im Porenraum, definiert durch den Winkel, hauptsächlich in die linke und rechte Seite. Hier stellte sich keine Hysterese ein.

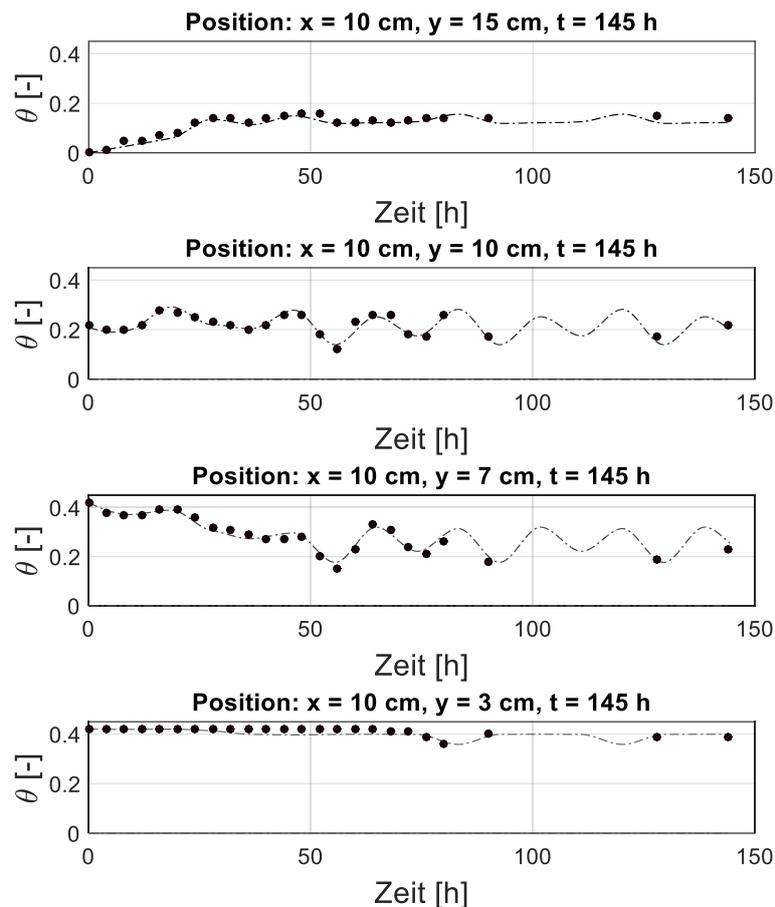


Abbildung 38:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 10$  cm und  $y = 15, 10, 7$  und  $3$  cm (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$  erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt.

Wie in dem linken Bereich ( $x = 3$  cm) und in der Mitte ( $x = 10$  cm) lässt sich in *Abbildung 31* erkennen, dass sich  $\theta$  in dem unteren Bereich der WSZ ( $y = 3$  cm) minimal änderte. Mit zunehmender Höhe für  $y = 7$  cm lässt sich feststellen, dass  $\theta$  bis ca. 28 h bei 0,42 lag. Der rechte Bereich und deren  $\theta$ -Verteilung verhalten sich im Prinzip wie das Spiegelbild des linken Bereichs, d. h. mit dem Anstieg von  $\theta$  im rechten Bereich sinkt  $\theta$  auf dem linken Bereich. Äquivalent zum rechten und mittleren Bereich bildete sich der CF dann von ca. 6 bis 15 cm aus. Auch hier stellte sich die Hysterese ein.

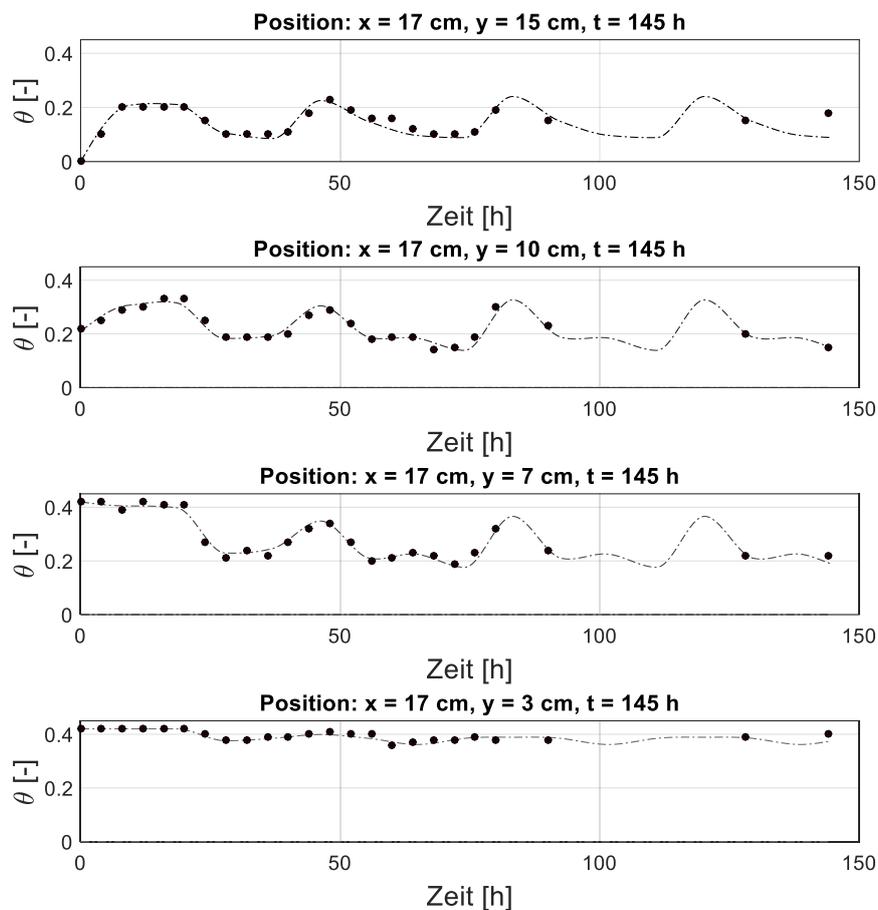


Abbildung 39:  $\theta$ -Verteilung an Position  $x = 17 \text{ cm}$  und  $y = 15, 10, 7$  und  $3 \text{ cm}$  (von oben nach unten) in Abhängigkeit von der Zeit [h] im WMR. Die Bestimmung von  $\theta$  erfolgte mittels Sandentnahme und anschließender Trocknung bei  $105^\circ\text{C}$  und der Massenbestimmung (schwarze Punkte). Die Anpassung des sinusartigen Kurvenverlaufs wurde mit Matlab durchgeführt.

#### 4.6.2 Abbau von Phenol und Salicylsäure unter aeroben Bedingungen

Im folgenden Abschnitt wird das Abbauverhalten von Phenol und Salicylsäure unter abiotischen und biotischen und unter statischen, mit einem  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$ , mit einem  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$  mit der 0,5 fachen Winkelgeschwindigkeit, mit einem  $\Phi_{max}$  von  $25^\circ$  und mit einem  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$  mit Drehstopp über einen Zeitraum von 6 d näher betrachtet. Alle Ergebnisse der Versuche unter dynamischen Bedingungen wurden stets mit den Ergebnissen aus den statischen Versuchen verglichen. Unter natürlichen Bedingungen würde  $\Phi_{max}$  der maximalen GW-Spiegelhöhe ( $45^\circ \approx 8 \text{ cm}$ ;  $25^\circ \approx 4 \text{ cm}$ ) und die halbe Winkelgeschwindigkeit würde einer langsameren Anstiegsgeschwindigkeit der GW-Spiegelhöhe (in 16 h anstatt 8 h) entsprechen. Des Weiteren kann es durch Regenperioden zu einem anhaltenden GW-Spiegelanstieg kommen bis zu einer maximalen Wasserspiegelhöhe. Dies wurde mit dem Drehstopp simuliert.

In *Abbildung 32* ist das Verhalten von Phenol unter den definierten Bedingungen dargestellt. Die Proben wurden jeweils an den Stellen entnommen, an denen sich auf der linken Seite und rechte Seite der CF und in der Mitte die WSZ gebildet hatte.

Unter abiotischen Bedingungen konnte keine Konzentrationsänderung in den drei ausgewählten Positionen nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass unter statischen, biotischen Bedingungen der Abbau im linken und rechten CF nahezu vollständig war und dies generell für eine hohe biologische Aktivität spricht. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus den Säulenversuchen. In der WSZ konnte eine Phenol Konzentration von ca. 0,6 nach 6 d bestimmt werden. Der Abbau war gehemmt aufgrund der O<sub>2</sub>-Limitierung.

Unter allen gewählten dynamischen Bedingungen zeigte sich, dass Phenol in dem CF nahezu vollständig abgebaut war. Für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  konnte in dem linken CF eine Phenolkonzentration von ca. 0,07 bestimmt werden, wobei dies auf Messfehler zurückzuführen ist. Für  $\Phi_{max} = 25^\circ$  zeigen die Ergebnisse, eine verbleibende Phenolkonzentration in beiden CF von ca. 0,1 nach 6 d vorhanden ist. Hier wurde aufgrund der geringeren Amplitude und der niedrigeren Wasserspiegellhöhe weniger O<sub>2</sub> in den CF eingetragen, was wie erwartet in einem geringeren Abbau resultierte. Außerdem zeigt sich, dass der Abbau im Vergleich zu statischen Versuchen schlechter ist. Somit muss nicht jede Dynamik auch schlussfolgernd eine Begünstigung des Abbaus haben.

Der positive Einfluss der SWS zeigt sich besonders in der WSZ. Im Vergleich zu dem Versuch unter statischen Bedingungen (aufgrund der O<sub>2</sub>-Limitierung in den tieferen Regionen), erhöhte sich der Abbau für alle gewählten Bedingungen. Für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  war der Abbau um ca. 24 % und für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  und halber Winkelgeschwindigkeit um 50 % höher im Vergleich zu den statischen Versuchen. Besonders durch die langsamere Winkelgeschwindigkeit und Begünstigung der Verweilzeit konnte mehr O<sub>2</sub> in die offenen Poren diffundieren. Auch Haberer et al. (2012) schlussfolgerten, dass eine langsame Anhebung und Absenkung des Wasserspiegels die O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit erhöht unter Berücksichtigung von eingeschlossenen Gasblasen in dem porösen Medium. Für  $\Phi_{max} = 25^\circ$  war der Abbau um ca. 16 % höher. Die Ergebnisse des „Stopp“ Versuches lassen sich mit denen von  $\Phi_{max} = 45^\circ$  vergleichen, wobei der Abbau bei ca. 32 % geringfügig höher war. Durch den Stopp nach 8 und 24 h usw. bildete sich örtlich aufgrund der Kapillarität und der langen Verweilzeit von 8 h ein breiterer CF im WMR aus. Die Wasserspiegellhöhe lag bei ca. 3 - 4 cm nach 6 d. Dadurch wurde die bewegte Wassermenge reduziert, da mehr Kapillar-

wasser in dem porösen Medium gebunden war. Zum einen bildeten sich neue Wassercluster aus, die den  $O_2$ -Eintrag örtlich behindern konnten und zum anderen fehlte durch die geringere bewegte Wassermenge der „Vakuumeffekt“, so dass weniger  $O_2$  in die tieferen Regionen diffundieren konnte. Dies führte auch zu dem großen Fehlerbalken von  $\beta_t/\beta_0 = \pm 0,38$ .

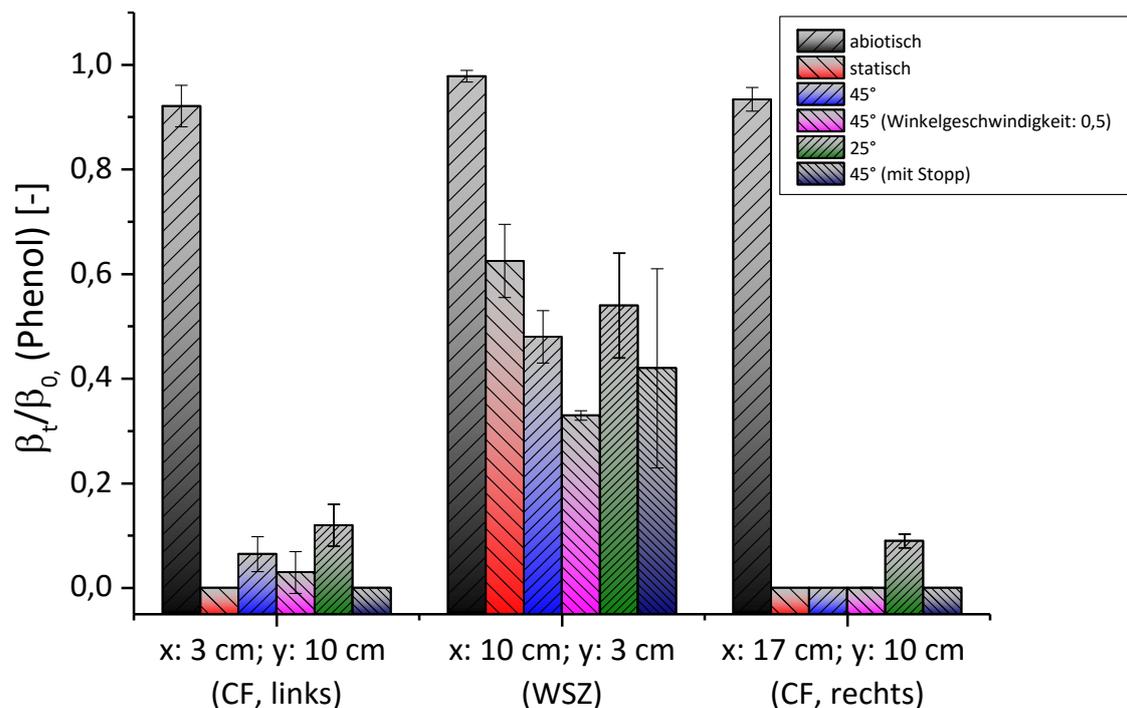


Abbildung 40: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d;  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

In *Abbildung 33* ist das Verhalten von Salicylsäure unter den definierten Bedingungen dargestellt. Die Proben wurden jeweils an den Stellen entnommen, an denen sich auf der linken Seite und rechte Seite der CF und in der Mitte die WSZ gebildet hatte.

Unter abiotischen Bedingungen konnte keine Konzentrationsänderung in den drei ausgewählten Positionen nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass unter statischen Bedingungen der Abbau im linken und rechten CF nicht vollständig war. Generell ist die biologische Aktivität mit Salicylsäure etwas geringer als mit Phenol. Die Salicylsäurekonzentration lag im linken CF bei ca. 0,1 und im rechten CF bei ca. 0,22. In der WSZ lag die Konzentration bei ca. 0,72 nach 6 d. Der

Abbau war gehemmt aufgrund der O<sub>2</sub>-Limitierung. Im Vergleich zum CF war der Abbau um maximal 86 % geringer, was für die hohe biologische Aktivität des CFs spricht.

Für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  konnte in dem linken und rechten CF keine Salicylsäure nachgewiesen werden. Somit lag der Abbau um ca. 10 bis 20 % höher im Vergleich zu den statischen Versuchen.

Auch für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  mit halber Winkelgeschwindigkeit war in dem linken und rechten CF Salicylsäure vollständig umgesetzt.

Für  $\Phi_{max} = 25^\circ$  zeigen die Ergebnisse, dass im linken und rechten CF eine Salicylsäurekonzentration von ca. 0,42 und von ca. 0,28 nach 6 d vorhanden ist. Nach den Erfahrungen aus den Versuchen mit Phenol, kann definiert werden, dass für  $\Phi_{max} = 25^\circ$  der Einfluss auf den Abbau eher negativ ist im Vergleich zu den statischen Versuchen. Durch die geringere Amplitude werden dementsprechend fast doppelt so viele SWS erzeugt. Die sehr schnelle Befeuchtung und Entfeuchtung könnte sich negativ auf die Zellteilung ausgewirkt haben. Auch Harris (1981) und Schimel et al. (2007) argumentierten, dass MOs mit ihrer semipermeablen Membran sich an den Feuchtegehalt ihrer Umgebung anpassen müssen. Durch Reduzierung ihres internen Wasserpotentials vermeiden sie die Austrocknung. In dieser Adaptierungsphase wird die Zellteilung verlangsamt und der gesamte biotische MC-Umsatz der MO-Kultur somit verringert.

Für  $\Phi_{max} = 45^\circ$  mit Stopp konnte eine Salicylsäurekonzentration im linken CF von 0,17 und im rechten CF von 0,1 nachgewiesen werden.

In der WSZ lag die Salicylsäurekonzentration deutlich über den Ergebnissen des CFs außer für  $45^\circ$ . Hier lag die Konzentration bei ca. 0,12, wobei dies auf Messungenauigkeiten oder ungenaue Probenentnahme zurückzuführen ist, welches sich auch in dem großen Fehlerbalken widerspiegelt. Die restlichen Ergebnisse verhalten sich ähnlich wie in den Versuchen mit Phenol und lassen den positiven Einfluss der Dynamik im Vergleich zu den statischen Ergebnissen erkennen.

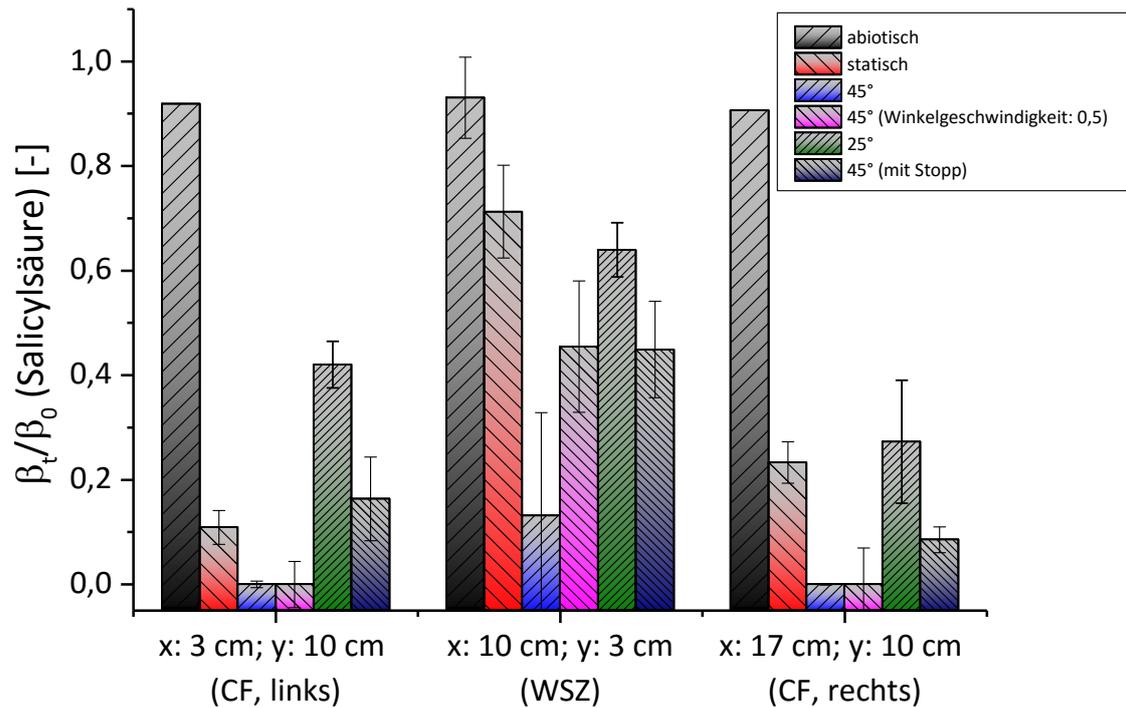


Abbildung 41: Abbau von Salicylsäure unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, links), an Position  $x = 10 \text{ cm}$  und  $y = 3 \text{ cm}$  (WSZ) und an Position  $x = 17 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $t = 6 \text{ d}$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

Im CF zeigen beide MCs, dass die Dynamik unter den gewählten Bedingungen für sehr gut bis gut abbaubare Substanzen einen eher marginalen Einfluss auf den Abbau hatte. Die Versuche wurden unter nahezu idealen Bedingungen durchgeführt z. B. optimale Substratverfügbarkeit, Temperaturanpassung usw., und entsprechen daher nicht den natürlichen Bedingungen mit variierender chemischer Zusammensetzung der Flüssigphase und der daraus resultierenden Änderung des Redoxpotentials. Der Einfluss der dynamischen Bedingungen wirkt sich mit den gewählten MCs eher auf den Abbau in der WSZ aus. Hier zeigte sich deutlich, dass jede gewählte dynamische Bedingung einen positiven Einfluss auf den Abbau hat aufgrund der Erhöhung der  $\text{O}_2$ -Verfügbarkeit.

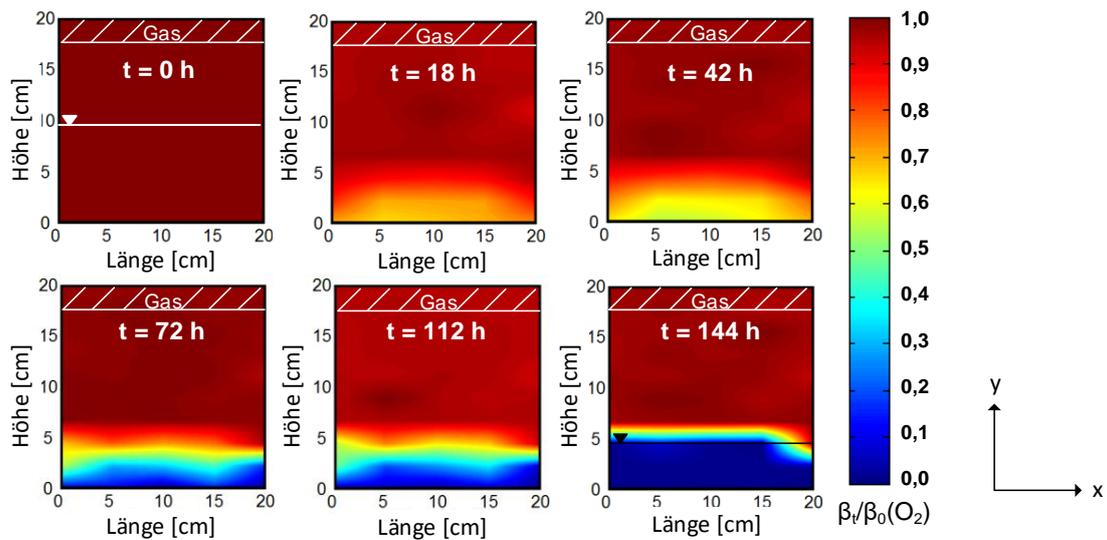
#### 4.6.2.1 Verhalten von $\text{O}_2$ unter statischen und dynamischen Bedingungen

Exemplarisch wird die normierte  $\text{O}_2$ -Konzentration für den Abbau von Phenol dargestellt in *Abbildung 34* unter statischen und dynamischen Bedingungen ( $\Phi_{\text{max}} = 45^\circ$ ). Das  $\text{O}_2$ -Profil von Iomeprol ist vernachlässigbar aufgrund der zu geringen biologischen Aktivität. Die  $\text{O}_2$ -Konzentration wurde durch die lineare Interpolation in  $x, y$ -Richtung zwischen den  $\text{O}_2$ -Sensorspots mittels Matlab bestimmt.

Unter statischen Bedingungen sank der Wasserspiegel von 10 auf ca. 5 bis 6 cm aufgrund der Kapillarkraft. Das  $O_2$  war bis zu dieser Grenzschicht vollständig biologisch verbraucht. Der Verbrauch an  $O_2$  ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus den Säulenversuchen, sowie mit der Bildung eines scharf ausgeprägten Profils bei  $y$  von 5 cm. Im  $x$ -Bereich von 16 bis 20 cm und  $y$ -Bereich von 4 bis 6 cm ist das  $O_2$ -Profil nicht homogen nach 6 d. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine unterschiedliche Schüttdichte des Sandes erzeugt durch falsche Befüllung oder Gaseinschlüsse zurückzuführen.

Unter dynamischen Bedingungen konnte der Einfluss von SWS auf die  $O_2$ -Verteilung nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den statischen Versuchen zeigen die Daten, dass mehr  $O_2$  verbraucht wurde, mit der Folge, dass der anoxische Bereich bis zu einer Höhe von 7,5 cm ausgeprägter war. In beiden unteren Eckbereichen ist eine  $O_2$ -Konzentration von 0,6 nachweisbar. Hier konnte  $O_2$  in tiefere Bereiche vordringen aufgrund der SWS. Die gesamte  $O_2$ -Konzentration war in  $y$ -Richtung von 7,5 bis 18 cm ca. 10 % geringer im Vergleich als in den statischen Versuchen.

### statisch



## dynamisch

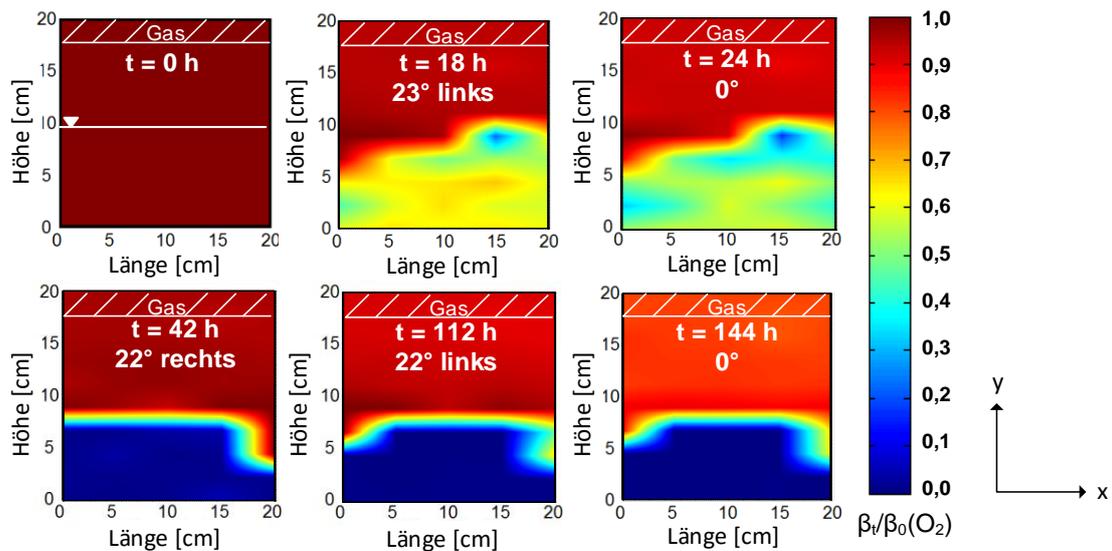


Abbildung 42:  $O_2$ -Konzentration unter statischen und dynamischen aeroben Bedingungen für den Abbau von Phenol,  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $t = 6 \text{ d}$  (144 h);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ;  $n = 3$ ;  $O_2$  wurde durch 46  $O_2$ -Sensorspots bestimmt und die Konzentration wurde dazwischen linear interpoliert; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

### 4.6.3 Abbau von Phenol unter anoxischen Bedingungen

In *Abbildung 37* ist das Verhalten von Phenol unter anoxischen Bedingungen mit Nitrat als Elektronakzeptor unter abiotischen, statischen und dynamischen Bedingungen ( $\Phi_{max} = 45^\circ$ ) dargestellt. Unter abiotischen Bedingungen konnte keine Änderung der Phenolkonzentration nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte in Versuchen unter statischen und dynamischen Bedingungen kein Unterschied im Abbau in dem CF und WSZ festgestellt werden. Da die biologische Aktivität unter anoxischen Bedingungen sehr gering war, weil kein  $O_2$  eingebracht wurde durch die Bewegung, was in den aeroben Versuchen zu einer Steigerung der Aktivität geführt hatte, ist das Ergebnis wie erwartet.

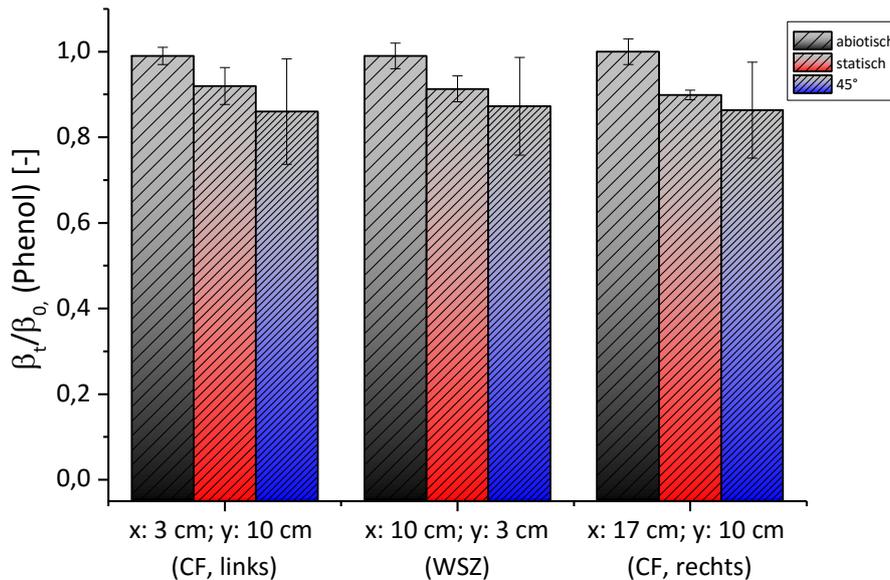


Abbildung 43: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen anoxischen Bedingungen an Position  $x = 3 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, links), an Position  $x = 10 \text{ cm}$  und  $y = 3 \text{ cm}$  (WSZ) und an Position  $x = 17 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $t = 6 \text{ d}$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

#### 4.6.4 Abbau von Phenol unter Zugabe von Fulvinsäure

In Abbildung 38 ist das Verhalten von Phenol mit Zugabe von  $\beta(\text{FA-DOC}) = 10 \text{ mg/L}$  unter abiotischen, statischen und dynamischen ( $\Phi_{\text{max}} = 45^\circ$ ) Bedingungen dargestellt. Die höhere Konzentration an FA-DOC wurde gewählt, da aus der Erfahrung aus den Batch- und Säulenversuchen der sichtbare Einfluss auf den Abbau stärker ist, als mit einer geringeren Konzentration von  $\beta(\text{FA-DOC}) = 1 \text{ mg/L}$ .

Unter abiotischen Bedingungen konnte keine Konzentrationsänderung bestimmt werden. Unter statischen Bedingungen lag die Endkonzentration bei allen drei Bereichen bei ca. 0,7 bis 0,8. Der Einfluss von FA-DOC lässt sich deutlich erkennen, da im CF der Abbau niedriger (bis zu 80 %) als in den statischen Versuchen ohne FA-DOC ist. Hier ist der Einfluss von FA-DOC besonders hoch. Die biologische Aktivität wird gehemmt durch Einschränkung der MO-Bewegungsfreiheit, der Substratdiffusion oder der Hinderung der Adhäsion der MOs an die Sandkörner durch FA-DOC. In der WSZ lag die Phenol Konzentration bei ca. 0,7, welche ca. 10 % höher ist als in den statischen Versuchen ohne FA-DOC.

Abschließend wurde die gegenseitige Beeinflussung der Dynamik auf die MO-Bewegungsfreiheit, auf die Substratdiffusion oder auf die Hinderung der Adhäsion der MOs an die Sandkörner untersucht. Die Daten zeigen, dass der Abbau mit ca. 50 bis 65 % im CF

und ca. 30 % in der WSZ höher ist, als unter statischen Bedingungen. Zum einen lässt sich erkennen, dass die SWS einen positiven Einfluss auf den Abbau im CF und in der WSZ hatte. Unter natürlichen Bedingungen ist anzunehmen, dass durch die SWS die an die Flüssigphase gebunden MOs in höhere Bereiche des CFs gelangen können. Prinzipiell wird der WMR durch die SWS durchmischt. Dadurch kann es zu neuen örtlichen Gegebenheiten kommen, in denen die MOs, die vorher keinen Zugang zu Phenol hatten, nun direkt in Kontakt gebracht werden. Der umgekehrte Fall ist auch möglich, wodurch sich der nicht vollständige Abbau im CF nach 6 d erklären lässt.

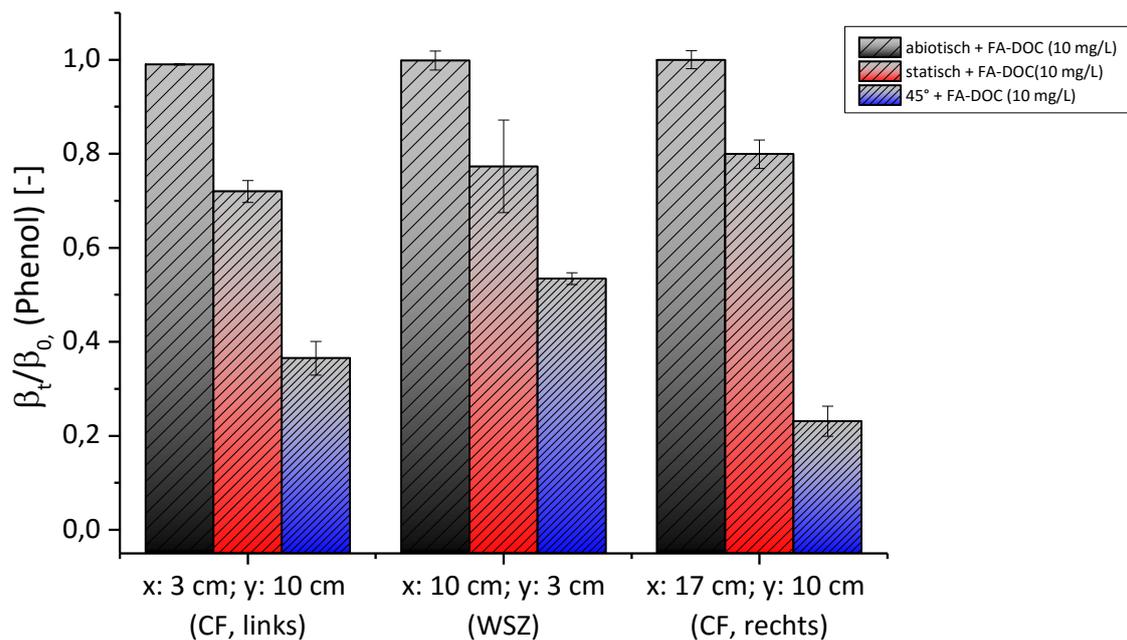


Abbildung 44: Abbau von Phenol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 10$  cm (CF, links), an Position  $x = 10$  cm und  $y = 3$  cm (WSZ) und an Position  $x = 17$  cm und  $y = 10$  cm (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $\beta(\text{FA-DOC}) = 10$  mg/L  $t = 6$  d;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

#### 4.6.5 Abbau von Iomeprol

Im folgenden Abschnitt wird das Verhalten von Iomeprol unter abiotischen, unter statischen und mit einem  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$  über einen Zeitraum von 60 d näher betrachtet. Die Ergebnisse der Versuche unter dynamischen Bedingung wurden mit den Ergebnissen aus dem statischen Versuch verglichen. Es zeigte sich, dass unter abiotischen Bedingungen keine Abnahme der Iomeprol Konzentration nachgewiesen werden konnte. Unter statischen Bedingungen zeigte sich ein Abbau nach 60 d von ca. 20 % im CF und ca. 10 % in der WSZ. Die SWS hatten kaum einen Einfluss auf den Abbau von Iomeprol.

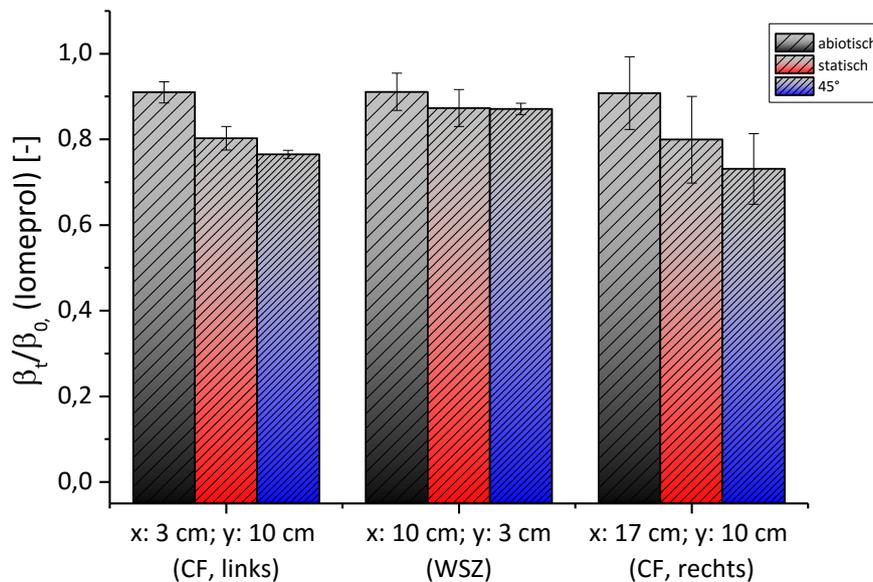


Abbildung 45: Abbau von Iomeprol unter abiotischen, statischen und dynamischen aeroben Bedingungen an Position  $x = 3 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, links), an Position  $x = 10 \text{ cm}$  und  $y = 3 \text{ cm}$  (WSZ) und an Position  $x = 17 \text{ cm}$  und  $y = 10 \text{ cm}$  (CF, rechts),  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $t = 6 \text{ d}$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; WSZ: Wassergesättigte Zone; Lichtausschluss.

## 4.7 Modellierung der sequentiellen Wasserspiegelschwankungen mit Hilfe des *agitated fringe models*

### 4.7.1 FLOW3D

Die Simulation der SWS mit Hilfe des AFMs wurde zuerst mit FLOW3D und den Parametern im Anhang 7.1 durchgeführt. Mit Hilfe von FLOW3D konnte erstmalig das SWS in einem WMR simuliert und die Bewegung der Flüssigphase durch das poröse Medium analysiert werden (Anhang, *Abbildung A 1*). In FLOW3D wird  $\theta$  als Volumenfraktion ausgegeben, d. h.  $\theta$  von 0,42 entspricht der Volumenfraktion von 1,0. Beim Vergleich mit dem entwickelten  $\theta$ -Modell (und den Versuchsdaten) fiel auf, dass es keinen kapillaren Aufstieg der Flüssigphase gab (siehe *Abbildung A 1*, z. B. für  $t = 32 \text{ h}$ ). Dadurch bildete sich eine sehr dünne Grenzschicht zwischen der feuchten und trockenen Umgebung aus. Prinzipiell entsprechen die Ergebnisse der idealen Wasserverteilung ohne kapillaren Aufstieg mit Haftwasser. Dies wurde versucht mit Datenanpassungen und der Anpassung des Kapillardruckes zu korrigieren. Leider konnte der kapillare Aufstieg nicht implementiert werden. Generell lieferte FLOW3D sehr gute Ergebnisse zur Analyse der Bewegung der Flüssigphase in porösen Medien. Die Wasserspiegelhöhe mit ca. 5 cm entspricht den Ergebnissen aus den Laborversuchen.

## 4.7.2 Abbau von Phenol unter statischen und dynamischen Bedingungen

### 1. $\theta$ -Modell

Mit Hilfe der experimentellen Daten aus den Laborversuchen und der linearen Interpolation wurde ein 2D- $\theta$ -Modell mit Matlab generiert mit  $\Phi_{max} = 45^\circ$  (Abbildung 38). Es bildet z. B. die Grundlage für die Substrat- und O<sub>2</sub>-Diffusion, sowie auch für die biologische Aktivität.

Unter dynamischen Bedingungen lässt sich erkennen, dass das poröse Medium abwechselnd nach Drehrichtung mit Wasser befeuchtet bzw. in umgekehrter Richtung wieder entfeuchtet wird. Die Ergebnisse ähneln denen der Simulation von FLOW3D mit dem wichtigen Unterschied, dass sich ein flächendeckender CF von ca. 5 bis 17 cm ausgebildet hatte. Trotzdem lässt sich dreiecksartige Ausbildung erkennen.

Unter statischen Bedingungen bildete sich der CF durch die Kapillarkraft von ca. 5 bis 14 cm aus.

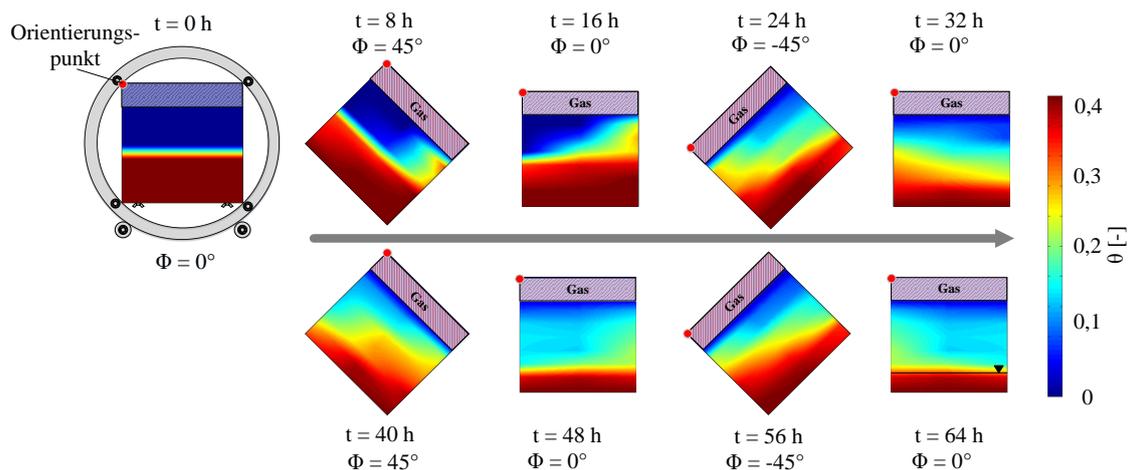


Abbildung 46: Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung des  $\theta$ -Modells nach  $t = 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$  und  $64$  h unter dynamischen Bedingungen; der WMR bewegt sich zuerst nach links und dann nach rechts und umgekehrt; roter Punkt dient als Orientierungshilfe.

### 2. Zweidimensionale Analyse des numerisch bestimmten Abbaus von Phenol, der O<sub>2</sub>-Verteilung, der Biomasse und der TP-Verteilung an einem Punkt x

Das Verhalten von Phenol wird unter statischen (Abbildung 47, Position  $x = 3$  cm) und dynamischen Bedingungen (Abbildung 48 und Abbildung 49, Position  $x = 3$  und  $17$  cm) verglichen. In den Abbildungen sind von links nach rechts  $\beta_i/\beta_0$  von Phenol und von O<sub>2</sub>, sowie  $\beta_i/\beta_{max}$  der Biomasse und der TP über die gesamte WMR-Höhe dargestellt.

Unter **statischen Bedingungen** liegt die minimale  $\beta_i/\beta_0$  (Phenol) bei ca.  $5$  cm bei  $0,6$  unterhalb des Wasserspiegels von  $5$  cm (WSZ). Etwas tiefer bei ca.  $3$  cm lag  $\beta_i/\beta_0$  (Phenol) bei  $0,7$ . Verglichen mit Ergebnissen aus den Laborversuchen (Abbildung 40) liegt hier

der Unterschied bei nur 14 % und zeigte, dass das Modell für die WSZ funktioniert. Mit zunehmender Höhe bis 8 cm nimmt die Phenolkonzentration langsam ab bis zum vollständigen Abbau bei einer Höhe von ca. 9 bis 12,5 cm. Oberhalb des CFs steigt die Phenolkonzentration wieder an. Die hohe biologische Aktivität im CF war sehr gut erkennbar, wobei auffiel, dass im unteren Teil des CFs (Höhe 5 bis 8 cm) der Abbau gehemmt war. Bei Betrachtung des scharf ausgebildeten O<sub>2</sub>-Profils lässt sich eindeutig erkennen, dass O<sub>2</sub> vollständig bis 8 cm verbraucht war und dies auch zur Hemmung des Abbaus führte. Im Vergleich zu den Laborversuchen (*Abbildung 42*) fällt auf, dass sich in dem Modell der anoxische Bereich um 3 cm höher ausgeprägt. Dies lässt sich damit erklären, dass in dem Modell der Porenraum komplett miteinander verbunden war (homogene Sandverteilung). Somit war die O<sub>2</sub>-Diffusion weniger stark durch „clogging (Blockierung)“ z. B. durch Sandkorn-Sandkorn-Kontakt oder inhomogene Wasserclusterverteilung beeinflusst. Die Bildung von X ist in der WSZ bis 5 cm und im CF bis 7 cm weniger stark ausgeprägt als im CF von ca. 7 cm. Die X-Produktion war direkt proportional zur Phenolabnahme und zum O<sub>2</sub>-Verbrauch ( $Y_{X,O}$  und  $Y_{X,Ph}$ ). Da sich ein anoxischer Bereich bis 8 cm ausgebildet hatte, war die X-Produktion bis zu einer Höhe von 7 cm gehemmt. Zum einen war die biologische Aktivität im CF höher als in der WSZ. Zum anderen stand zu Beginn im Bereich von 7 cm O<sub>2</sub> länger zur Verfügung aufgrund der O<sub>2</sub>-Diffusion. Bis 8 cm stieg die X-Bildung an, blieb konstant bis ca. 9 cm und fiel dann auf  $\beta_i/\beta_{max} = 1,0$ . Ab ca. 11 cm kommt es zu einem Modellproblem, welches sich bis dato nicht beheben ließ. Theoretisch müsste die X-Bildung abnehmen oder zumindest konstant bleiben bis ca. 14 cm, da hier der CF abschließt. Stattdessen steigt die X-Produktion weiter an  $\beta_i/\beta_{max} >= 1,6$ . Das Modellproblem entsteht dadurch, dass  $\theta$  in dem Bereich stark abnimmt und sich somit der Verdünnungsfaktor des Fest/flüssig-Verhältnisses stark erhöht. Hier müsste theoretisch ein adaptiver Faktor eingeführt werden, der diesen Verdünnungsfaktor „abfängt“ und „glättet“. Oberhalb des CFs ab ca. 14 cm bleibt die X-Bildung konstant, da die biologische Aktivität zu gering ist aufgrund der schlechten Wasserverfügbarkeit. Die Umwandlung von Phenol in TPs fand vor allem im CF statt. Ab einer Höhe von ca. 5 cm stieg die TP-Bildung stark an bis zu einer Höhe von ca. 7 cm. Aufgrund der O<sub>2</sub>-Limitierung lag nach 144 h noch eine hohe  $\sum$ TP-Konzentration von  $\beta_i/\beta_{max} = 0,6$  vor, da der Abbau gestoppt hatte. Bis zu einer Höhe von 9 cm fällt die  $\sum$ TP-Konzentration wieder ab, da die biologische Aktivität wieder stieg aufgrund der besseren O<sub>2</sub>-Verfügbarkeit. Der erneute Anstieg bis 13,5 cm (Schulterausbildung) lässt sich wieder mit dem Modellproblem erklären.

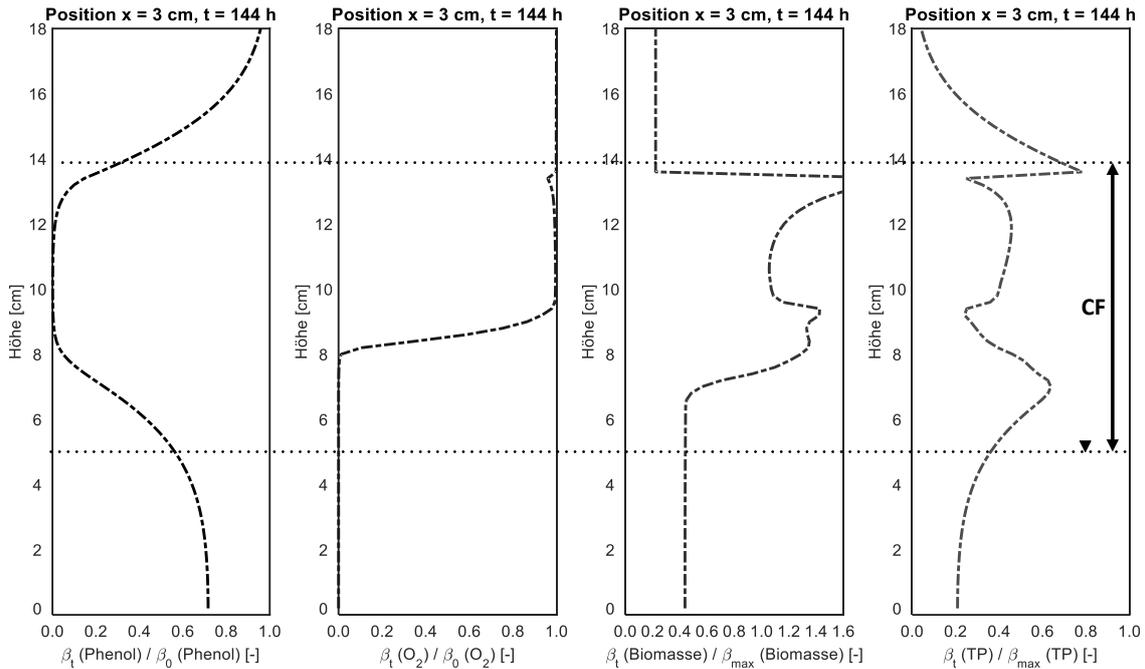


Abbildung 47: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse ( $X$ )- und TP-Verteilung unter aero-ben, biotischen und statischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_0(\text{DOC}) - \beta_i \beta_0(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum.

Unter **dynamischen Bedingungen** zeigte sich, dass sich, sowohl im linken ( $x = 3$  cm) als auch im rechten Bereich ( $x = 17$  cm) des WMRs, ein sehr viel breiterer CF bildete aufgrund der SWS. Der CF umfasste für beide Bereiche ca. 5 bis 17 cm. Die Phenolkonzentration lag in der WSZ für beide Bereiche um ca. 15 % niedriger, als in den statischen Versuchen. Im Vergleich zu den Laborversuchen war die Abnahme ähnlich. Im CF zeigte sich, dass zum einen Phenol breiter verteilt wurde und zum anderen, dass es vollständig abgebaut war zu TPs. Bis zu einer Höhe von ca. 6 bis 7 cm (linker und rechter CF) waren die WSZ und der untere Teil des CFs komplett anoxisch. Hierbei fällt auf, dass sich das scharfe  $O_2$ -Profil schon bei ca. 6 cm (linker CF) ausbildet. Dadurch war gegen Ende mehr  $O_2$  durch die SWS auch im unteren CF verfügbar. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs ( $t = 24, 48, 72$ ) (siehe Kap. 4.7.2; Teilabschnitt: „ $O_2$  und Vergleich zu den experimentellen Daten“), ließ sich ein weit höherer  $O_2$ -Verbrauch über der gesamten Höhe feststellen. Nach 144 h (6 d) zeigten die Modelldaten aber eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich des  $O_2$ -Profils und der Ausbildung der anoxischen Zone. Die X-Bildung ist im Modell homogen im CF verteilt und was insgesamt höher konzentriert als in der WSZ.  $\sum TP$  stieg in der WSZ bis zum Wasserspiegel an. Danach stieg  $\sum TP$  bis  $\beta_v/\beta_{max} = 0,6$  bis

zu einer Höhe von 7 bis 8 cm. Hier zeigte sich der Einfluss der  $O_2$ -Limitierung und dem langsameren Abbau der TP.

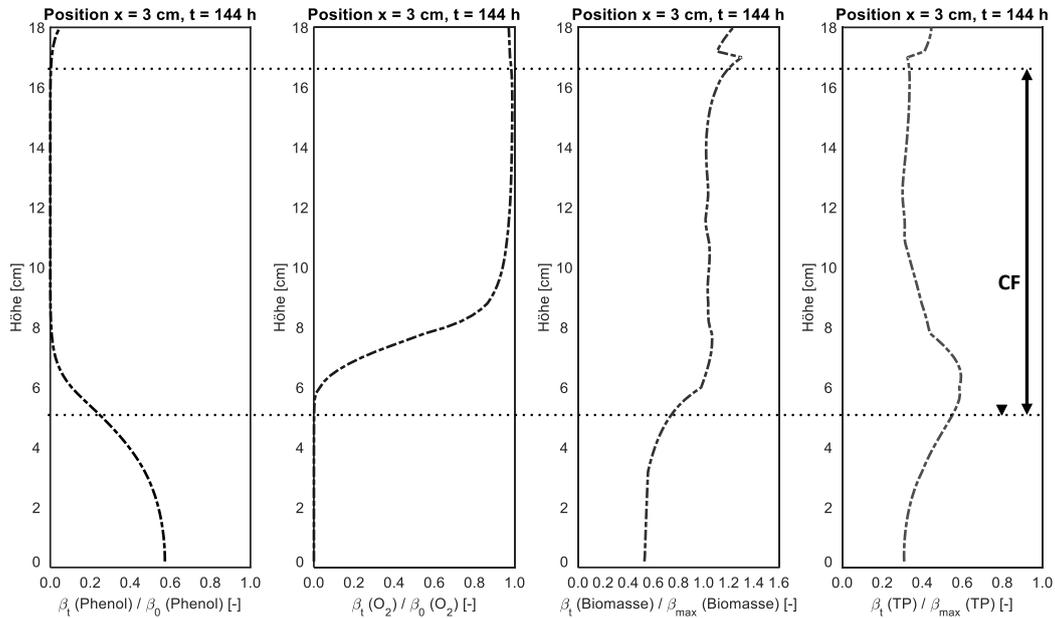


Abbildung 48: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse (X)- und TP-Verteilung unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_0(\text{DOC}) - \beta_i \beta_0(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum.

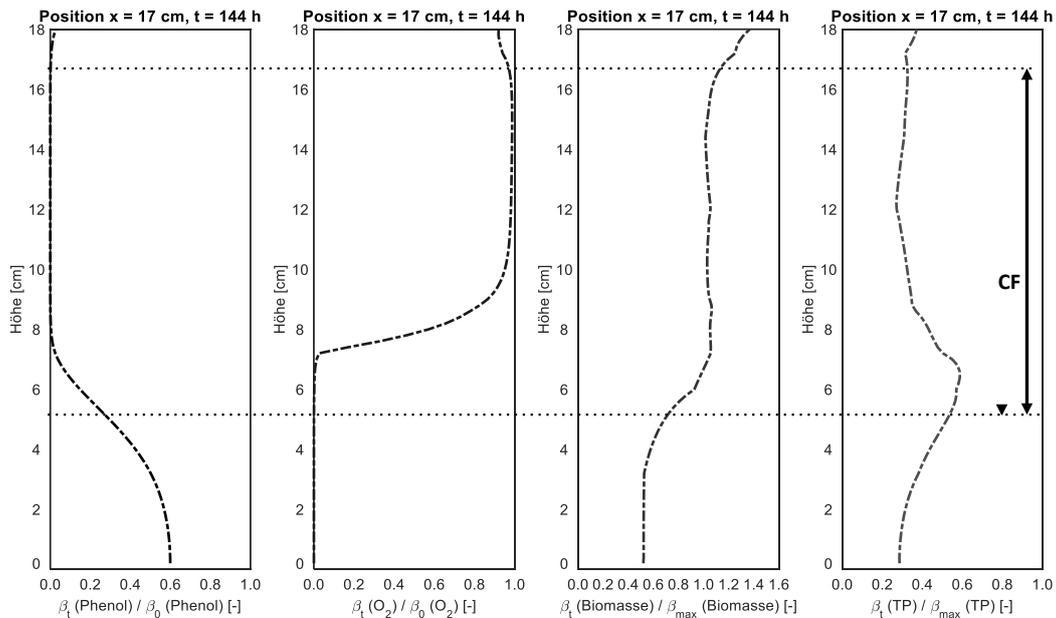
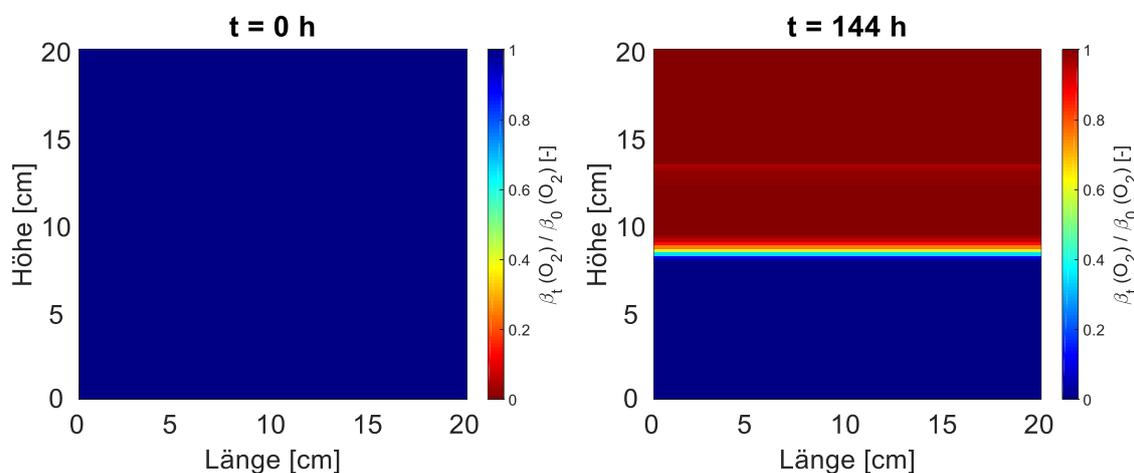


Abbildung 49: Numerisch bestimmte Phenol-,  $O_2$ -, Biomasse (X)- und TP-Verteilung unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 17$  cm nach  $t = 144$  h über die gesamte WMR-Höhe;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;

$T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55 \text{ mg/L}$ ;  $n = 1$ ;  $\sum TP(t) = \beta_i \beta_o(\text{DOC}) - \beta_i \beta_o(\text{Phenol})$ ; CF: Kapillarsaum.

### 3. Numerisch bestimmte O<sub>2</sub>-Änderung und Vergleich zu den experimentellen Daten

Im folgenden Teilabschnitt wird näher auf die O<sub>2</sub>-Verteilung über die gesamte Höhe und Länge des WMRs unter statischen und dynamischen Bedingungen eingegangen. In *Abbildung 50* ist die numerisch bestimmte homogene O<sub>2</sub>-Verteilung nach 0 und 144 h dargestellt. Das scharf ausgeprägte O<sub>2</sub>-Profil war höher (bei ca. 8 cm) als in den Laborversuchen (bei ca. 5 cm). Der helle Streifen (*Abbildung 50*, rechts) bei 14 cm ist ein Modellierungsartefakt, das durch die Definition der Grenzschicht (Gas-flüssig) und von  $\theta_r$  entstand und bisher noch nicht behoben werden konnte.



*Abbildung 50: Numerisch bestimmte O<sub>2</sub>-Verteilung für den WMR unter aeroben, biotischen und statischen Bedingungen nach  $t = 0 \text{ h}$  (links) und  $144 \text{ h}$  (rechts);  $c_o(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $t = 6 \text{ d}$ ;  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .*

In *Abbildung 51* ist die O<sub>2</sub>-Verteilung nach  $t = 0, 24, 48, 72, 96$  und  $144 \text{ h}$  dargestellt. Nach 24, 48 und 72 h lässt sich erkennen, dass der O<sub>2</sub>-Verbrauch bei den SWS höher ist als in den Laborversuchen in *Abbildung 42*. Nach 96 h wird durch die SWS wieder mehr O<sub>2</sub> in den linken, mittleren und rechten CF bei ca. 10 cm eingebracht. Nach 144 h ist die O<sub>2</sub>-Verteilung nahezu identisch mit den Ergebnissen aus *Abbildung 42* mit einer anoxisch-aeroben Grenzschicht bei ca. 7 bis 8 cm.

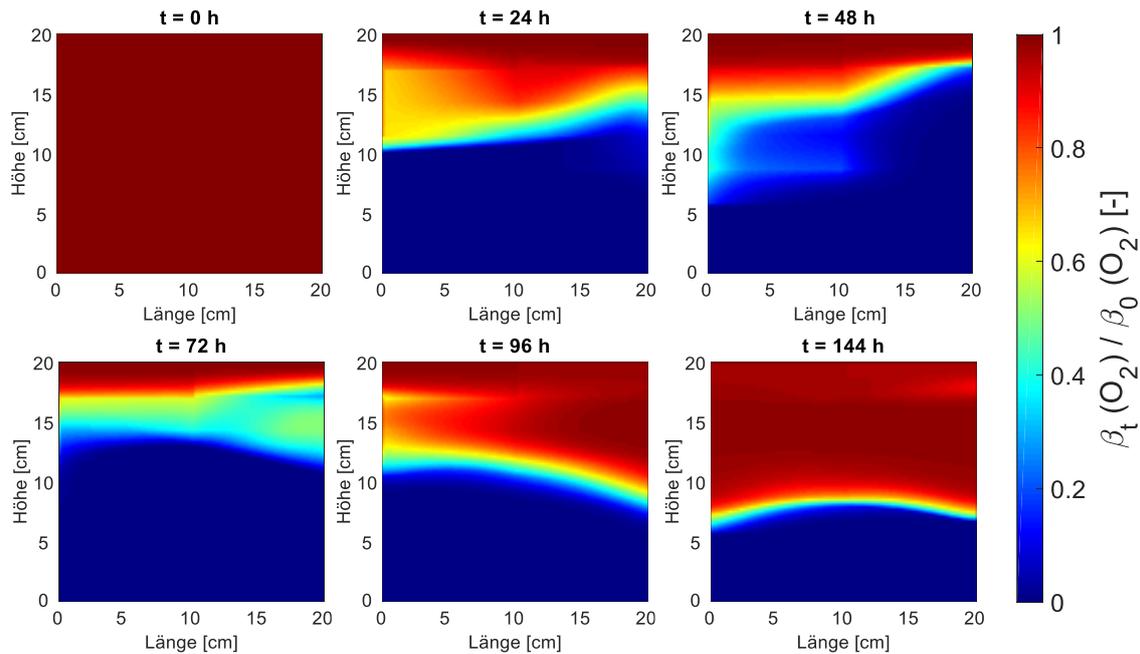


Abbildung 51: Numerisch bestimmte  $O_2$ -Verteilung für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen nach  $t = 0$  h (links) und 144 h (rechts);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 144$  h (6 d);  $pH = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

#### 4. TP-Verteilung an einem Punkt x unter statischen und dynamischen Bedingungen

In diesem Teilabschnitt wird der numerisch bestimmte zeitliche Verlauf von  $\beta_t/\beta_0$  (Phenol, TP) nach 0 bis 6 d (144 h) an Position  $x = 3$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und 10 cm (CF) unter statischen und dynamischen Bedingungen analysiert und mit denen aus den Ergebnissen aus den Laborversuchen verglichen.

In *Abbildung 52* ist der Verlauf des Phenolabbaus unter **statischen Bedingungen** dargestellt. In der WSZ war der Abbau von Phenol nach 24 h (1 d) gehemmt aufgrund der  $O_2$ -Limitierung. Danach verlief die Abbaukurve linear leicht abnehmend. Das zeigt sich auf für die TP-Bildung, die steil ansteigt und dann flach abfällt bis zu  $\beta_t/\beta_0$  (TP) von 0,2 nach 6 d. Im CF wird Phenol nach 6 d komplett abgebaut. Der TP-Verlauf zeigt, dass die  $\beta_t/\beta_0$  (TP) steigt bis 0,6 nach ca. 3,75 d und dann wieder abfällt, da auch die TPs weiter abgebaut werden bis zu  $\beta_t/\beta_0$  (TP) = 0,5 nach 6 d.

Die numerisch bestimmten Daten bilden sehr gut den Verlauf in der WSZ und in dem CF ab.

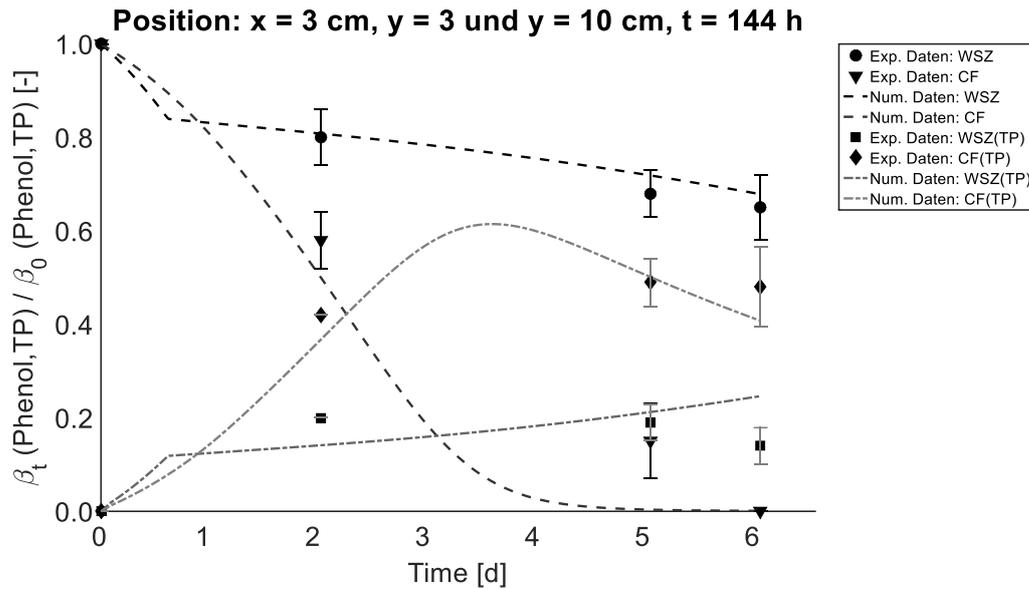


Abbildung 52: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und statischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und 10 cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone.

In Abbildung 53 ist der Verlauf des Phenolabbaus auf der linken Seite unter **dynamischen Bedingungen** dargestellt. In der WSZ lässt sich eindeutig der positive Einfluss auf den Abbau von Phenol feststellen. Nach 6 d sank  $\beta_t/\beta_0$  (Phenol) auf ca. 0,5 und die  $\beta_t/\beta_0$  (TP) steigt wie auch unter statischen Bedingungen erst steil und dann linear auf 0,3 an.

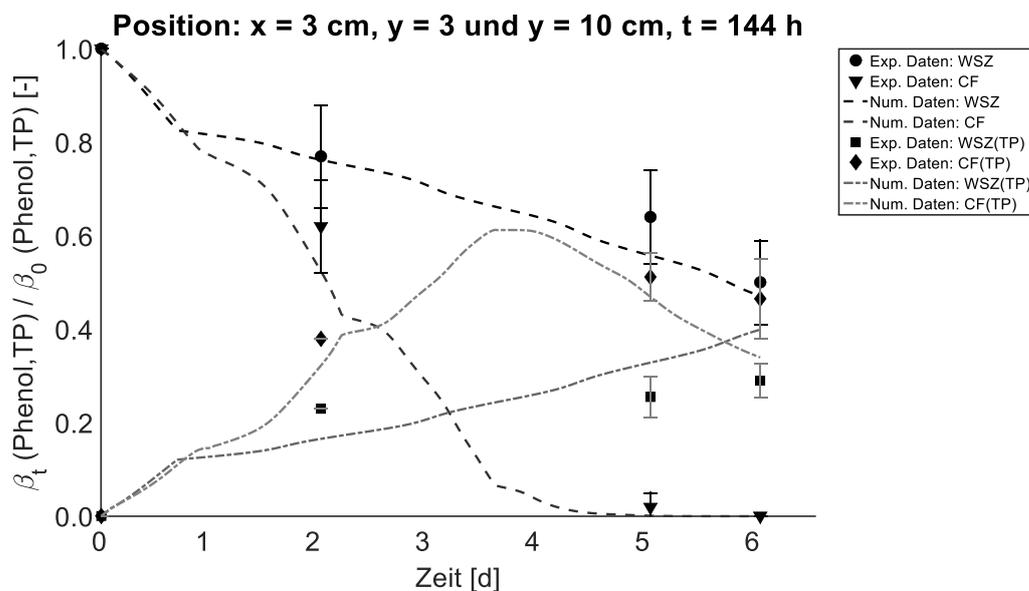
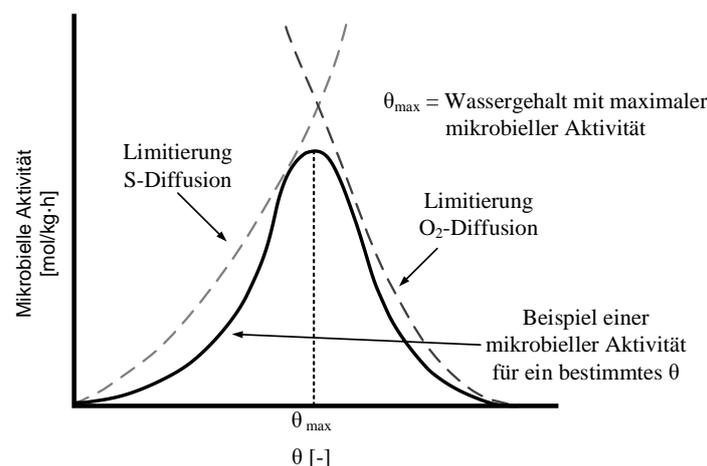


Abbildung 53: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 3$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und 10 cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone.

Im CF wurde Phenol nach 4,75 d komplett abgebaut. Unter statischen Bedingungen benötigte es insgesamt 6 d. Der stufenförmige Verlauf von  $\beta_t/\beta_0$  (Phenol) im CF lässt sich mit der Wasseraktivität (verfügbares Wasser zur Zellteilung von MOs) erklären. Die Hysterisis, hervorgerufen durch die SWS, hat einen positiven als auch negativen Einfluss auf das Zellwachstum und ist eine Funktion von z. B.  $\Phi_{max}$ . Die mikrobielle Aktivität ist eine Funktion von  $\theta$  (Skopp et al. 1990). In *Abbildung 54* ist die Substrat- und  $O_2$ -Diffusion in Abhängigkeit von  $\theta$  und dessen Einfluss auf mikrobielle Aktivität dargestellt ((Skopp et al. 1990)). Mit steigendem  $\theta$  sinkt die Limitierung der Substratdiffusion mit gleichzeitiger Abnahme der  $O_2$ -Verfügbarkeit. Die maximale mikrobielle Aktivität liegt im Bereich des Schnittpunktes der inhibierenden und aktivierenden Faktoren (Substrat- und  $O_2$ -Diffusionsgrenzen). Der stufenförmige Verlauf spiegelt sich auch für  $\beta_t/\beta_0$  (TP) im CF wieder. Die numerisch bestimmten Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit kleinen Abweichungen  $\beta_t/\beta_0$  (TP) in der WSZ.



*Abbildung 54: Abhängigkeit zwischen der mikrobiellen Aktivität und  $\theta$ ; die gestrichelten Linien stellen die Diffusionsgrenzen von Substrat (S) und  $O_2$  (bearbeitet nach Skopp et al. (1990)).*

In *Abbildung 55* ist der Verlauf des Phenolabbaus auf der rechten Seite unter **dynamischen Bedingungen** dargestellt. Prinzipiell ist der Verlauf von  $\beta_t/\beta_0$  (Phenol) und  $\beta_t/\beta_0$  (TP) ähnlich mit leichter zeitlich versetzter Verzögerung. Dies bedeutet, dass durch SWS und der ersten Bewegung zuerst nach links und der 1. Befeuchtung auf der rechten Seite, der Phenolabbau begünstigt wird. Dadurch war der Abbau von Phenol um 0,75 d schneller als in der linken Seite. Im Vergleich zu den statischen Versuchen würde das heißen, dass mit den SWS der Phenolabbau maximal um 2 d schneller wäre unter den gewählten Bedingungen.

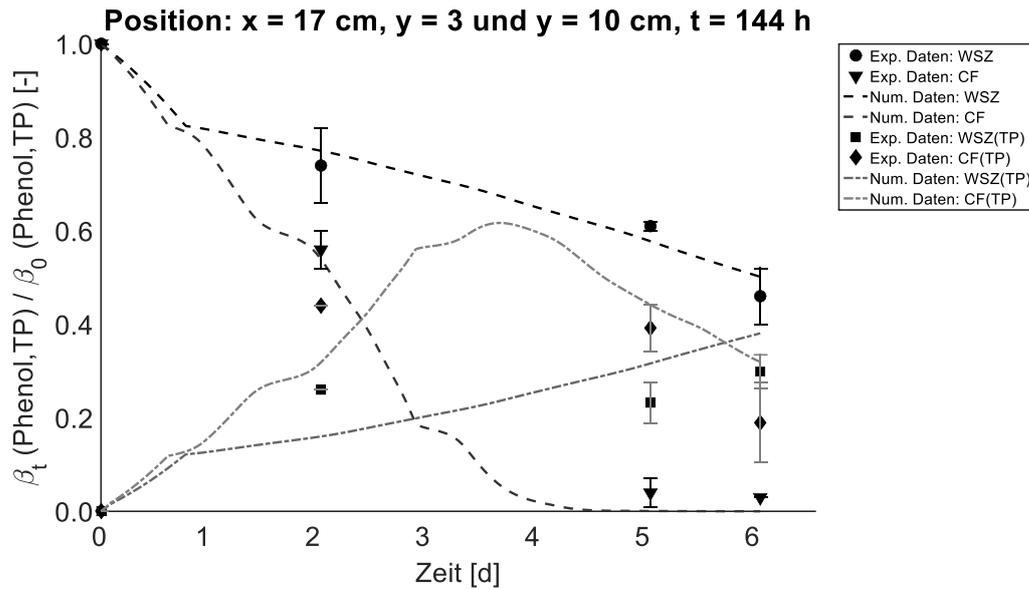


Abbildung 55: Experimentelle und numerische Daten für den WMR unter aeroben, biotischen und dynamischen Bedingungen an Position  $x = 17$  cm und  $y = 3$  (WSZ) und  $10$  cm (CF);  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5$  mmol/L,  $t = 6$  d (144 h);  $\text{pH} = 7$ ;  $\kappa = 0,8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $\beta(\text{KNO}_3) = 55$  mg/L;  $n = 3$ ; CF: Kapillarsaum; TP: Abbauprodukte; WSZ: Wassergesättigte Zone.

## 5. Schlussfolgerung

Das Modell bildet die Ergebnisse aus den Laborversuchen unter den gewählten Bedingungen und unter statischen und dynamischen Bedingungen sehr gut ab. Im Unterschied zu den örtlich begrenzten Ergebnissen aus *Abbildung 40* zeigte sich nun die hohe biologische Aktivität des CFs bei Betrachtung der gesamten Höhe an einer x-Position. Es ließ sich eindeutig erkennen, dass dynamische Bedingungen den Abbau von Phenol im CF begünstigen. Die numerisch bestimmten Ergebnisse und die Laborergebnisse der statischen Versuche wiesen geringe Unterschiede auf, die sich durch die Inhomogenität der Sandverteilung erklären lassen.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

In diesem Teilprojekt der Forschergruppe „**Der dynamische Kapillarsaum - ein multidisziplinärer Denkansatz (DyCap)**“ wurden vier verschiedene MCs (Phenol, Salicylsäure, Benzolsulfonsäure und Iomeprol) und deren **Dynamik, Gradienten und Reaktionen** im CF bestimmt. Der CF bildet den Übergangsbereich im Aquifer, zwischen den wassergesättigten und den wasserungesättigten Zonen eines Grundwasserleiters. Der CF ist beispielsweise bestimmt durch seine Bodenart und die Korngrößenverteilung. Die **Dynamik** im CF wird erzeugt durch Schwankungen der GW-Spiegelhöhe aufgrund von z. B. Dürre- oder Regenperioden. Die Schwankungen führen dazu, dass sich der horizontale GW-Strom mit dem vertikal fließenden Sickerwasser vermischt. Das Sickerwasser kann durch anthropogene (z. B. endokrine Stoffe, Pestizide oder Röntgenkontrastmittel) und andere Substanzen verunreinigt sein, die sich diffus in der wässrigen Phase durch den CF bewegen können. Dadurch ändern sich die biochemischen Bedingungen in der Bodenzone. Dies betrifft z. B. die Änderung des Redoxpotentials und die biologischen Aktivitäten, bestimmt durch den **O<sub>2</sub>-Gradienten**, der zu einem aeroben (CF), anoxischen (CF und GW) und anaeroben (GW) Lebensraum für frei bewegliche und sessile MOs führen kann. Der biologische Abbau und die **Reaktionen** der meist organischen Substanzen finden somit in einem höchst dynamischen Umfeld statt.

Doch wie dynamisch und reaktiv ist der CF in Bezug auf den Abbau von MCs wirklich und was sind hierbei die entscheidenden Parameter? Diese Frage sollte im Rahmen dieser Dissertation behandelt werden.

Es wurden Versuche in Batch-, Säulen- und DFZ-Versuchsständen durchgeführt, sowie SWS in einem mit Sand gefüllten WMR (AFM) untersucht. Detailliert werden die Versuchsstände nun separat betrachtet und die wesentlichen Einflussparameter auf die biologische Aktivität in den jeweiligen Modellen zusammengefasst.

## Batch Versuche

Es wurde in mit Sand teilweise gefüllten Steilbrustflaschen die biologische Abbaubarkeit der vier MCs mit *P. fluoerscens* untersucht. Gezielt wurde die Abhängigkeit des biologischen Abbaus von möglichen Einflussfaktoren ( $\theta$ ,  $O_2$ , Ionenstärke, FA), wie sie auch in einem natürlichen CF vorkommen, bestimmt. Alle Versuche zeigten, dass es ein hohes Abbaupotential für Phenol und Salicylsäure, kein Abbaupotential für Benzolsulfonsäure und ein sehr geringes bis nicht vorhandenes Abbaupotential für Iomeprol unter den gewählten Versuchsbedingungen gab. Das nicht vorhandene Abbaupotential bei Benzolsulfonsäure lässt sich zum einen auf die eventuell zu kurze Versuchszeit von max. 6 Tagen und den gewählten MOs zurückführen. Geringe FA-Konzentrationen ( $\beta(\text{FA-DOC}) = 1 \text{ mg/L}$ ) hatten keinen Effekt und hohe FA-Konzentrationen ( $\beta(\text{FA-DOC}) = 10 \text{ mg/L}$ ) hatten einen hohen Effekt auf den Abbau von Phenol und Salicylsäure. Geringe Ionenkonzentrationen hemmten den Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol.

Die Batchversuche stellen eine schnelle und einfache Methode dar, um isoliert Einflussfaktoren wie z. B. die  $O_2$ - und die Wasserverfügbarkeit in einem porösen Medium untersuchen zu können und erste Abhängigkeiten zu definieren. Dynamische oder wechselwirkende Bedingungen wie sie im natürlichen CF zu finden sind, können damit jedoch nicht abgebildet werden.

## Säulenversuche unter statischen Bedingungen

In statischen Versuchen wurde in mit Sand gefüllten Säulen der Einfluss des CFs auf den biochemischen Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol nach 6 Tagen bzw. nach 60 Tagen untersucht. Es bildete sich ein CF von ca. 25 cm aus, in dem eindeutig die hohe biologische Aktivität festgestellt werden konnte. Phenol und Salicylsäure zeigten nach 6 Tagen und Iomeprol nach 60 Tagen einen höheren Abbau im CF als in der WSZ. Es stellte sich ein  $O_2$ - Gradient für alle verwendeten MCs ein, der dazu führte dass die WSZ  $O_2$ -frei (Phenol, Salicylsäure) bzw.  $O_2$ -arm (Iomeprol) wurde. Des Weiteren wurden die Abhängigkeit von der Ionenstärke und der Anwesenheit von FA untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass niedrige und hohe Ionenstärken von  $1,2E-3M$  und  $2,4E-2M$  keinen Einfluss auf den Abbau von Phenol und Salicylsäure hatten. Iomeprol zeigte einen höheren Abbau bei höheren Ionenstärken. Dies lässt sich wahrscheinlich zurückführen auf eine bessere Adhäsion der MOs an den Sandkörnern aufgrund der höheren Ionenstärke (Mills et al. 1994).

Durch Zugabe von FA wurde der biologische Abbau von Phenol und Salicylsäure teilweise, der von Iomeprol sogar vollständig gehemmt. Die erhöhte biologische Aktivität im CF blieb, verglichen mit der WSZ jedoch auch unter FA Präsenz bestehen.

Mittels LC/MS-MS wurde zusätzlich eine qualitative Analyse möglicher TPs von Iomeprol durchgeführt. Die TPs konnten nicht auf ihre Konzentrationen untersucht werden, da keine Standards vorlagen. Abschließend konnten 5 TPs (TP791 ( $MS^2$  m/z 791,9), TP805 ( $MS^2$  m/z 805,8), TP775 ( $MS^2$  m/z 775,9), TP761 ( $MS^2$  m/z 761,9) und TP717 ( $MS^2$  m/z 717,8) in der kompletten Säule und 2 TPs (629 ( $MS^2$  m/z 629,9) und 687 ( $MS^2$  m/z 687,8)) im CF bestimmt werden. Dies spricht wiederum für eine höhere biologische Aktivität im CF als in der WSZ. Mittels ICP/MS konnte Iodid nicht nachgewiesen werden, was auf die hohe Stabilität des Benzolringes hindeutet.

Die Säulenversuche spiegeln sehr gut die Ausprägung eines CFs unter statischen Bedingungen wieder. Sie sind wie Batchversuche schnell und einfach durchführbar. Trotzdem zeigen sie nur den Einfluss in vertikaler Richtung. Sobald das jeweilige MC biologisch verbraucht ist, stoppt der Abbau, da es keinen Austausch von Substrat durch eine horizontale Strömung gibt. Außerdem kam es zur  $O_2$ -Limitierung, so dass die MOs in ihrer Aktivität gehemmt wurden.

## **DFZ-Versuche**

Der Einfluss einer horizontalen und einer vertikalen Strömung wurde in der DFZ1 und DFZ2 untersucht. In der DFZ1 wurden Vertiefungsversuche mit KBr zur Bestimmung der optimalen Strömungsgeschwindigkeit und Abbauversuche mit Phenol, Salicylsäure und Iomeprol durchgeführt. Die optimale Strömungsgeschwindigkeit lag bei 1,5 m/d. Außerdem wurden drei Szenarien gewählt, zur Injektion des jeweiligen MCs: a) in die WSZ, b) in die CF und c) in die luftgesättigte Zone. In allen Versuchen wurde die relative  $O_2$ -Konzentration mittels drei Messtreifen erfasst und aufgezeichnet. Der CF zeigte für die ersten beiden Szenarien eine hohe biologische Aktivität. Dennoch war im Vergleich zu den statischen Säulenversuchen die biologische Aktivität deutlich geringer. Dies lässt sich auf die vorhandene Strömung zurückführen und der daraus resultierenden geringen Adsorption der MOs an den Sandkörnern und der Austragung der MOs am Ablauf. Im dritten Szenario nahm die  $O_2$ -Konzentration nur geringfügig ab entlang der MC-Ausbreitung. Die biologische Aktivität lag hier auch unter den beiden anderen Fällen aufgrund der kurzen Verweilzeit in der DFZ1

Zusätzlich wurden von Iomeprol die TPs in der DFZ1 erfasst. Am Ablauf wurden über die gesamte Druckhöhe von 5 bis -20 cm 5 TPs (TP791 ( $MS^2$  m/z 792), TP805 ( $MS^2$  m/z 806), TP761 ( $MS^2$  m/z 762), TP717 ( $MS^2$  m/z 718), TP629 ( $MS^2$  m/z 630) und TP687 ( $MS^2$  m/z 688)) erfasst. Das zeigt, dass es einen Abbau im CF und auch in der WSZ gab und die TPs gebunden an die wässrige Phase, mittransportiert wurden in Richtung Ablauf. Letzteres erscheint realistischer aufgrund des Vergleiches zur statischen Säule, wo nur drei der 5 TPs in der WSZ gefunden wurden.

Die DFZ2 war eine Weiterentwicklung der DFZ1 mit größerem Innendurchmesser (10-mal höher). Mit der DFZ2 wurde erstmalig ein System entwickelt und getestet bei dem eine vollautomatische, nichtinvasive *on-line* Bestimmung von  $CO_2$ , von  $O_2$  und vom *pH*-Wert und über die gesamte 2D-Versuchsfläche über einen längeren Zeitraum von 6 Tagen möglich war. Im Gegensatz zur DFZ1 waren hier eine höhere Auflösung und die Erfassung einer größeren Fläche möglich. Die  $CO_2$ - und  $O_2$ -Daten wurden mit Hilfe eines selbst entwickelten Auswerteskripts (Matlab) erhoben und die unbekanntenen Werte durch lineare Interpolation erzeugt. Damit konnten selbst kleine dynamische Veränderungen über die Zeit beobachtet werden ohne selbst ins System einzugreifen. Mittels des Verhältnisses von  $CO_2/O_2$  konnte eine mögliche X-Produktion dargestellt werden und es zeigte sich, dass X direkt über dem Wasserspiegel, also im geschlossenen CF am höchsten war. Dies lässt sich auch mit dem  $O_2$ -Profil beweisen, da in diesem Bereich der  $O_2$  kontinuierlich über der gesamten Versuchszeit verbraucht war. Die *on-line* Aufzeichnung des *pH*-Wertes bot kein zufriedenstellendes Ergebnis, da die *pH*-Messstreifen für hohe  $\theta$  ausgelegt sind und die Messungen bei geringem  $\theta$  nicht mehr auswertbar waren.

## **SWS und die Simulierung von SWS mit Hilfe des AFM**

Die Versuche wurden in mit Sand gefüllten WMRs durchgeführt, in denen SWS durch Drehen der gesamten Versuchseinheit simuliert werden konnten. Drei WMR wurden unter dynamischen und drei WMR unter statischen Bedingungen betrieben. Die relative  $O_2$ -Konzentration wurde an einem WMR, ausgestattet mit einer Glasfront und  $O_2$ -Messpunkten, mehrmals täglich aufgezeichnet und mittels Matlab und linearer Interpolation bestimmt. Es wurde der Einfluss des maximalen Winkels aus der Wasserspiegelhöhenänderung, der Winkelgeschwindigkeit aus der Frequenz der SWS, der relativen  $O_2$ -Konzentration und der Anwesenheit von FA (nur bei Phenol) für eine Versuchsdauer von 6 bzw. 60 Tagen untersucht. Es zeigte sich, dass alle Versuche mit SWS einen erhöhten Abbau

von Phenol und Salicylsäure hatten im Vergleich zu den unbewegt betriebenen WMRs. Dagegen wies Iomeprol nur einen leicht erhöhten Abbau auf. Unter anoxischen Bedingungen war der Effekt der SWS eher gering, da der Stofftransport des alternativen Elektronenakzeptors nicht beeinflusst wurde. Am Beispiel von Phenol konnte die hemmende Wirkung von FA auf den biologischen Abbau nachgewiesen werden. Aber auch hier zeigte sich der Effekt der SWS mit dem höheren Abbau im Vergleich zu den statisch betriebenen WMR.

Um den Abbau unter dynamischen Bedingungen beurteilen zu können, wurde ein  $\theta$ -Modell zur Betrachtung der Bewegung der wässrigen Phase und die Doppel-Monod-Kinetik mittels Matlab implementiert. Mit Hilfe der Parameter aus der Doppel-Monod-Kinetik und dem ADI-Algorithmus, dem Thomas-Algorithmus, der  $O_2$ - und Substratdiffusion und den Daten aus der Literatur konnte der Abbau von Phenol mit SWS simuliert werden. Dazu wurden die  $\Sigma$ TPs implementiert.

Doch was sind nun **die entscheidenden Parameter** für den Abbau der untersuchten MCs im CF? Es ist aufgefallen, dass es bei allen Versuchsständen (Batch wird in diesem Abschnitt nicht betrachtet, da hier kein CF vorlag), eine enge Bindung zwischen  $O_2$ ,  $\theta$  und der Aktivität der MOs bestand. Detailliert bedeutet dies für den CF unter statischen und dynamischen Bedingungen:

- **$O_2$ -Verteilung** ist abhängig von  $\theta$  (beeinflusst die Diffusion und Dispersion), der Wasserclusterbildung im porösen Medium (kann zur  $O_2$ -Limitierung führen) und der Dynamik des CFs, erzeugt durch SWS und der Änderung der Wasserspiegellhöhe (Auf- und Abstiegsgeschwindigkeit).
- $\theta$  ist abhängig von der Bodenart und der Korngrößenverteilung; der Höhe des Wasserspiegels und der Dynamik des CFs.
- **Aktivität der MOs** ist abhängig von  $\theta$ ; der  $O_2$ -Verfügbarkeit (aerob, anoxisch, anaerobe Bedingungen) und der Präsenz von alternativen Elektronenakzeptoren (Nitrat); der Fließgeschwindigkeit der WSZ (Ausspülung der MOs, Vorliegen von hauptsächlich planktonischen MOs oder sessilen MO Kolonien, eventuell keine Adsorption und Biofilmproduktion möglich); MC (Adaptierung) und der MC-Konzentration; der Dynamik des CFs; den Wasserclustern und deren Vernetzung zueinander (Ortseinschränkung).

## Ausblick

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich weitere Fragestellungen hinsichtlich der Komplexität des CF und seiner Funktion als biologisch hoch aktive Zone:

- **Abbauprodukte**

Die Toxizität der TPs von Iomeprol (oder generell die TPs von Röntgenkontrastmitteln) auf MOs sollte unter Anwesenheit von z. B. *Pseudomonas* Kulturen untersucht werden. Außerdem muss der Transportweg von TPs untersucht werden, da es möglich ist, dass sie unter natürlichen Bedingungen den Aquifer erreichen.

- **Weitere MCs**

MCs wie Pestizide, LNAPL (*light non-aqueous phase liquid*) und DNAPL (*dense non-aqueous phase liquid*) und ihre Wirkung im CF wäre ein sehr interessanter Ansatzpunkt.

- **MOs**

Es stellte sich Frage, ob die MCs nur biologisch abgebaut/umgesetzt werden in TPs oder ob sie auch in die Zellstrukturen eingelagert werden und dort über längeren Zeitraum betrachtet die mikrobielle Aktivität beeinflussen? Weiterführende Literatur zum „*cell uptake*“ bzw. die Bioakkumulation ist vorhanden, behandelt aber nicht den Abbau von z. B. Röntgenkontrastmitteln (Gunina et al. 2014).

Des Weiteren wäre es interessant MO-Mischkulturen aus einem natürlichen Boden zu verwenden und damit Versuche in der DFZ und unter SWS-Bedingungen durchzuführen.

- **SWS und die Simulierung von SWS mit Hilfe des AFM**

Die TPs von Iomeprol wurden in Säulen- und Durchflusszellenversuchen untersucht. Es stellte sich die Frage, welche TPs von Iomeprol sich unter dynamischen Bedingungen bilden und wie deren Verteilung in der WSZ und CF ist. Zusätzlich sollten hier Standards zur Konzentrationsbestimmung beschafft werden.

- **Natürliche Bedingungen**

Laborversuche geben nur einen nahezu idealen Einblick in ein mögliches Abbauverhalten von organischen Substanzen im CF. Dies sollte in Versuchen mit vielfältigeren Bodenstrukturen und natürlich ausgebildeten MO-Mischkulturen/-stämmen mit z. B. Salicylsäure oder einem Röntgenkontrastmittel und ihre Wirkung auf den CF und über einen längeren Zeitraum untersucht werden.

## 6. Literaturverzeichnis

Abbt-Braun, G., F. H. Frimmel and P. Lipp (1991). "Isolation of organic substances from aquatic and terrestrial systems - comparison of some methods." Zeitschrift für Wasser-Abwasser Forschung **24**: 285-292.

Abbt-Braun, G., T. Glauner, T. Brinkmann, S. Hesse, P. Hörsch and F. H. Frimmel (2006). "Abwasser im Grundwasser? Identifizierung der Abwasserexfiltration aus Kanalleckagen mit chemischen Summenparametern und organischen Spurenstoffen." DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (Eds.): Undichte Kanäle-(k)ein Risiko?: 60-72.

Abbt-Braun, G., Glauner, T., Brinkmann, T., Hesse, S., Hörsch, P., Frimmel, F. H. (2006). "Abwasser im Grundwasser? Identifizierung der Abwasserexfiltration aus Kanalleckagen mit chemischen Summenparametern und organischen Spurenstoffen." DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (Eds.): Undichte Kanäle-(k)ein Risiko?: 60-72.

Abbt-Braun, G., U. Lankes and F. H. Frimmel (2004). "Structural characterization of aquatic humic substances – The need for a multiple method approach." Aquatic Sciences **66**(2): 151-170.

Abit Jr., S. M., A. Amoozegar, M. J. Vepraskas and C. P. Niewoehner (2012). "Soil and hydrologic effects on fate and horizontal transport in the capillary fringe of surface-applied nitrate." Geoderma **189–190**(0): 343-350.

Andrews, J. F. (1968). "A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates." Biotechnology and Bioengineering **10**(6): 707-723.

Auset, M., A. A. Keller, F. Brissaud and V. Lazarova (2005). "Intermittent filtration of bacteria and colloids in porous media." Water Resources Research **41**(9): n/a-n/a.

Barataud, F., C. Aubry, A. Wezel and P. Mundler (2014). "Management of drinking water catchment areas in cooperation with agriculture and the specific role of organic farming. Experiences from Germany and France." Land Use Policy **36**(0): 585-594.

Baveye, P., P. Vandevivere, B. L. Hoyle, P. C. DeLeo and D. S. de Lozada (1998). "Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **28**(2): 123-191.

Berkowitz, B., S. E. Silliman and A. M. Dunn (2004). "Impact of the capillary fringe on local flow, chemical migration, and microbiology." Vadose Zone Journal **3**(2): 534-548.

Beyenal, H., Ş. Şleker, A. Tanyolaç and B. Salih (1997). "Diffusion coefficients of phenol and oxygen in a biofilm of pseudomonas putida." AIChE Journal **43**(1): 243-250.

Black, A. S. and A. S. Campbell (1982). "Ionic strength of soil solution and its effect on charge properties of some New Zealand soils." Journal of Soil Science **33**(2): 249-262.

Brovelli, A., F. Malaguerra and D. A. Barry (2009). "Bioclogging in porous media: Model development and sensitivity to initial conditions." Environmental Modelling & Software **24**(5): 611-626.

Burges, A. and F. Raw (1967). *Soil Biology*. A. B. Raw, Academic Press.

- Busch, K.-F. and L. Luckner (1974). Geohydraulik. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Cammann, K. (2010). Instrumentelle Analytische Chemie : Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Cassidy, D. P., D. D. W. Jr., W. Sauck, E. Atekwana, S. Rossbach and J. Duris (2001). "The effects of LNAPL biodegradation products on electrical conductivity measurements." Journal of Environmental and Engineering Geophysics **6**(1): 47-52.
- Clement, T., T. Gautam, K. Lee, M. Truex and G. Davis (2004). "Modeling of DNAPL-dissolution, rate-limited sorption and biodegradation reactions in groundwater systems." Bioremediation Journal **8**(1-2): 47-64.
- Comte, A., P. Christen, S. Davidson, M. Pophillat, J. Lorquin, R. Auria, G. Simon and L. Casalot (2013). "Biochemical, transcriptional and translational evidences of the phenol-meta-degradation pathway by the hyperthermophilic *Sulfolobus solfataricus* 98/2."
- Crawford, J. J., S. J. Traina and O. H. Tuovinen (1998). "Biodegradation of benzoate with nitrate as electron acceptor at different redox potentials in sand column microcosms." Biology and Fertility of Soils **27**(1): 71-78.
- Deutsches Institut für Normung (2006). DIN ISO 15709: Bodenbeschaffenheit – Bodenwasser und die ungesättigte Zone – Begriffe, Symbole und theoretische Grundlagen(ISO 15709:2002).
- Deutsches Institut für Normung (2012). DIN ISO 16586: Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Wassergehaltes des Bodens als Volumenanteil auf der Grundlage der bekannten Trockenrohddichte – Gravimetrisches Verfahren (ISO 16586:2003 + Cor. 1:2009).
- Deutsches Institut für Normung e. V. (1994). DIN 4049-3: Hydrologie; Teil 3: Begriffe zur quantitativen Hydrologie.
- Deutsches Institut für Normung e. V. (1999). DIN EN ISO 9408, Water quality - evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in aqueous medium by determination of oxygen demand in a closed respirometer.
- Dobson, R., M. H. Schroth and J. Zeyer (2007). "Effect of water-table fluctuation on dissolution and biodegradation of a multi-component, light nonaqueous-phase liquid." Journal of Contaminant Hydrology **94**(3-4): 235-248.
- Dunn, J., Y. Lin, D. Miller, M. Rogic, W. Neumann, S. Woulfe and D. White (1990). "Stereoisomerism in contrast media Ioversol." Investigative radiology **25**: S102-S103.
- Falbe, J. and H. Römpp (1999). Römpp-Lexikon Chemie, Thieme.
- Farré, M. I., I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova and D. Barceló (2001). "Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*." Journal of Chromatography A **938**(1-2): 187-197.
- Feenstra, S., D. M. Mackay and J. A. Cherry (1991). "A method for assessing residual NAPL based on organic chemical concentrations in soil samples." Ground Water Monitoring & Remediation **11**(2): 128-136.
- Flow Science, I. (2012). FLOW-3D Documentation Release 10.1.0.
- Frimmel, F. and M. B. Müller (2006). Heil-Lasten: Arzneimittelrückstände in Gewässern, Springer.

- GESTIS-Substance-Database (2013). Institute for occupational safety and health of the German social accident insurance.
- Gey, M. H. (2015). Instrumentelle Analytik und Bioanalytik : Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen. Berlin, Heidelberg, Springer Spektrum.
- Gisi, U., R. Schenker, R. Schulin, F. X. Stadelmann and H. Sticher (1997). Bodenökologie : [mit] 56 Tabellen. Stuttgart [u.a.], Thieme.
- Grosser, R. J., M. Friedrich, D. M. Ward and W. P. Inskeep (2000). "Effect of model sorptive phases on phenanthrene biodegradation: different enrichment conditions influence bioavailability and selection of phenanthrene-degrading isolates." Applied and Environmental Microbiology **66**(7): 2695-2702.
- Gunina, A., M. A. Dippold, B. Glaser and Y. Kuzyakov (2014). "Fate of low molecular weight organic substances in an arable soil: From microbial uptake to utilisation and stabilisation." Soil Biology and Biochemistry **77**: 304-313.
- Haberer, C. M., M. Rolle, O. A. Cirpka and P. Grathwohl (2012). "Oxygen transfer in a fluctuating capillary fringe." gsvadzone **11**(3).
- Haberer, C. M., M. Rolle, O. A. Cirpka and P. Grathwohl (2015). "Impact of heterogeneity on oxygen transfer in a fluctuating capillary fringe." Groundwater **53**(1): 57-70.
- Haberer, C. M., M. Rolle, S. Liu, O. A. Cirpka and P. Grathwohl (2011). "A high-resolution non-invasive approach to quantify oxygen transport across the capillary fringe and within the underlying groundwater." Journal of Contaminant Hydrology **122**(1-4): 26-39.
- Hack, N., G. Abbt-Braun and F. H. Frimmel (2013). "Der biologische Abbau von Modellsubstanzen und anthropogenen Stoffen durch Mikroorganismen im Kapillarsaum." Vom Wasser **111**: 77-80.
- Hack, N., C. Reinwand, G. Abbt-Braun, H. Horn and F. H. Frimmel (2015). "Biodegradation of phenol, salicylic acid, benzenesulfonic acid, and iomeprol by *Pseudomonas fluorescens* in the capillary fringe." Journal of Contaminant Hydrology **183**: 40-54.
- Harris, R. (1981). "Effect of water potential on microbial growth and activity." Water potential relations in soil microbiology **9**: 23-95.
- Harter, T., H. Davis, M. C. Mathews and R. D. Meyer (2002). "Shallow groundwater quality on dairy farms with irrigated forage crops." Journal of Contaminant Hydrology **55**(3-4): 287-315.
- Hartge, K. H. and R. Horn (1999). Einführung in die Bodenphysik : 19 Tabellen. Stuttgart, Enke.
- Haynes, W. M. L. D. R. (2011). CRC handbook of chemistry and physics : A ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Fla., CRC Press.
- Heberer, T. (2002). "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data." Toxicology Letters **131**(1-2): 5-17.
- Henry, W. (1803). "Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures." Philosophical Transactions of the Royal Society of London **93**: 29-274.

- Hirsch, R., T. A. Ternes, A. Lindart, K. Haberer and R.-D. Wilken (2000). "A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection." Fresenius' journal of analytical chemistry **366**(8): 835-841.
- Hirt, C. W. and B. D. Nichols (1981). "Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries." Journal of Computational Physics **39**(1): 201-225.
- Höiting, B. (2013). Hydrogeologie : Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Höiting, B. and W. Coldewey (2013). Allgemeine Hydrogeologie. Hydrogeologie, Spektrum Akademischer Verlag: 7-238.
- Höiting, B. and W. G. Coldewey (2009). Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie; 90 Tabellen. Heidelberg, Spektrum Akad. Verl.: XXVIII, 383 S.
- Janjaroen, D., F. Ling, G. Monroy, N. Derlon, E. Mogenroth, S. A. Boppart, W.-T. Liu and T. H. Nguyen (2013). "Roles of ionic strength and biofilm roughness on adhesion kinetics of Escherichia coli onto groundwater biofilm grown on PVC surfaces." Water Research **47**(7): 2531-2542.
- Jia, J., T. Sogabe and S. Li (2015). "A generalized symbolic Thomas algorithm for the solution of opposite-bordered tridiagonal linear systems." Journal of Computational and Applied Mathematics **290**: 423-432.
- Jost, D., C. M. Haberer, P. Grathwohl, J. Winter and C. Gallert (2015a). "Oxygen transfer in a fluctuating capillary fringe: impact of microbial respiratory activity." Vadose Zone Journal **14**(5).
- Jost, D., J. Winter and C. Gallert (2010). "Distribution of aerobic motile and non-motile bacteria within the capillary fringe of silica sand." Water Research **44**(4): 1279-1287.
- Jost, D., J. Winter and C. Gallert (2015b). "Noninvasive quantification of green fluorescent protein labeled in a dynamic capillary fringe by fluorescence intensity." Vadose Zone Journal **14**(5).
- Kesserú, P., I. Kiss, Z. Bihari, K. Pál, P. Portörő and B. Polyák (2005). "Nitrate-dependent salicylate degradation by Pseudomonas butanovora under anaerobic conditions." Bioresource Technology **96**(7): 779-784.
- Knorrenschild, M. (2013). Numerische Mathematik: eine beispielorientierte Einführung. München, Hanser Verlag.
- Kolpin, D. W., E. M. Thurman and S. M. Linhart (1998). "The environmental occurrence of herbicides: the importance of degradates in ground water." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **35**(3): 385-390.
- Konopka, A. and R. Turco (1991). "Biodegradation of organic compounds in vadose zone and aquifer sediments." Applied and Environmental Microbiology **57**(8): 2260-2268.
- Kördel, W., M. Dassenakis, J. Lintemann and S. Padberg (1997). "The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils (Technical Report)." Pure and Applied Chemistry **69**(7): 1571-1600.
- Kormos, J. L. (2010). "Supportin Information - Biotransformation of selected iodinated X-Ray contrast media."

- Kormos, J. L., M. Schulz, H.-P. E. Kohler and T. A. Ternes (2010). "Biotransformation of Selected Iodinated X-ray Contrast Media and Characterization of Microbial Transformation Pathways." Environmental Science & Technology **44**(13): 4998-5007.
- Kornaros, M. and G. Lyberatos (1997). "Kinetics of aerobic growth of a denitrifying bacterium, *Pseudomonas denitrificans*, in the presence of nitrates and/or nitrites." Water Research **31**(3): 479-488.
- Kreitler, C. W. and D. C. Jones (1975). "Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels County, Texasa." Groundwater **13**(1): 53-62.
- Kuster, M., M. José López de Alda and D. Barceló (2004). "Analysis and distribution of estrogens and progestogens in sewage sludge, soils and sediments." TrAC Trends in Analytical Chemistry **23**(10–11): 790-798.
- Lahvis, M. A., A. L. Baehr and R. J. Baker (1999). "Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions." Water Resources Research **35**(3): 753-765.
- Laurien, E. (2013). Numerische Strömungsmechanik: Grundgleichungen und Modelle - Lösungsmethoden - Qualität und Genauigkeit. Wiesbaden, Springer Vieweg.
- Leelamanie, D. A. L. and J. Karube (2013). "Soil-water contact angle as affected by the aqueous electrolyte concentration." Soil Science and Plant Nutrition **59**(4): 501-508.
- Liu, S., R. Liedl and P. Grathwohl (2010). "Simple analytical solutions for oxygen transfer into anaerobic groundwater." Water Resources Research **46**(10): W10542.
- Lu, T. X., J. W. Biggar and D. R. Nielsen (1994a). "Water movement in glass bead porous media: 1. Experiments of capillary rise and hysteresis." Water Resources Research **30**(12): 3275-3281.
- Lu, T. X., J. W. Biggar and D. R. Nielsen (1994b). "Water movement in glass bead porous media: 2. Experiments of infiltration and finger flow." Water Resources Research **30**(12): 3283-3290.
- Madigan, M., J. Martinko, D. Stahl and D. Clark (2010). Brock biology of microorganisms (13th edition), Benjamin Cummings.
- Maier, U. and P. Grathwohl (2005). Natural attenuation in the unsaturated zone and shallow groundwater: coupled modeling of vapor phase diffusion, biogeochemical processes and transport across the capillary fringe. Reactive Transport in Soil and Groundwater. G. Nützmann, P. Viotti and P. Aagaard, Springer Berlin Heidelberg: 141-155.
- Martínez Vidal, J. L., P. Plaza-Bolaños, R. Romero-González and A. Garrido Frenich (2009). "Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods." Journal of Chromatography A **1216**(40): 6767-6788.
- Mathias, S. A., A. P. Butler and H. S. Wheeler (2008). "Modelling radioiodine transport across a capillary fringe." Journal of Environmental Radioactivity **99**(4): 716-729.
- Matthess, G. and K. Ubell (2003). Lehrbuch der Hydrogeologie: Allgemeine Hydrogeologie-Grundwasserhaushalt: mit 83 Tabellen. Berlin [u.a.], Borntraeger.
- Megee Iii, R. D., J. F. Drake, A. G. Fredrickson and H. M. Tsuchiya (1972). "Studies in intermicrobial symbiosis. *Saccharomyces cerevisiae* and *Lactobacillus casei*." Canadian Journal of Microbiology **18**(11): 1733-1742.
- MERCK (2012). Safety security datasheet. 25.09.2012, MERCK Millipore.

- Millington, R. J. and J. P. Quirk (1961). "Permeability of porous solids." Transactions of the Faraday Society **57**(0): 1200-1207.
- Mills, A. L., J. S. Herman, G. M. Hornberger and T. H. DeJesús (1994). "Effect of solution ionic strength and iron coatings on mineral grains on the sorption of bacterial cells to quartz sand." Applied and Environmental Microbiology **60**(9): 3300-3306.
- Moldrup, P., T. Olesen, J. Gamst, P. Schjønning, T. Yamaguchi and D. Rolston (2000). "Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil water-induced linear reduction model." Soil Science Society of America Journal **64**(5): 1588-1594.
- Monod, J. (1949). "The growth of bacterial cultures." Annual Review of Microbiology **3**(1): 371-394.
- Morton Iii, S. A., D. J. Keffer, A. N. Davis and R. M. Counce (2008). "Effect of low concentration salt on organic contact angle in ionic surfactant solutions: insight from theory and experiment." Separation Science and Technology **43**(2): 310-330.
- Mostofa, K. M. G., T. Yoshioka, A. Mottaleb and D. Vione (2012). Photobiogeochemistry of organic matter: principles and practices in water environments, Springer.
- Mualem, Y. (1976). "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media." Water Resources Research **12**(3): 513-522.
- Nair, C. I., K. Jayachandran and S. Shashidhar (2008). "Biodegradation of phenol." African Journal of Biotechnology **7**: 4951-4958.
- Nichols, B. D. and C. W. Hirt (1975). Methods for calculating multi-dimensional, transient free surface flows past bodies.
- Oppel, J., G. Broll, D. Löffler, M. Meller, J. Römbke and T. Ternes (2004). "Leaching behaviour of pharmaceuticals in soil-testing-systems: a part of an environmental risk assessment for groundwater protection." Science of The Total Environment **328**(1-3): 265-273.
- Or, D., B. F. Smets, J. M. Wraith, A. Dechesne and S. P. Friedman (2007). "Physical constraints affecting bacterial habitats and activity in unsaturated porous media – a review." Advances in Water Resources **30**(6-7): 1505-1527.
- Peaceman, D. W. and H. H. Rachford, Jr. (1955). "The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations." Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics **3**(1): 28-41.
- Peng, S. and M. L. Brusseau (2005). "Impact of soil texture on air-water interfacial areas in unsaturated sandy porous media." Water Resources Research **41**(3): W03021.
- Pérez, S. and D. Barceló (2007). "Fate and occurrence of X-ray contrast media in the environment." Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**(4): 1235-1246.
- Presens. (2015a). "CO2 sensor foils for imaging SF-CD1R & SF-MT1R." Retrieved 28.09.2015, 2015, from [http://www.presens.de/fileadmin/user\\_upload/downloads/manuals/IM\\_SF-CD1R-MT1R\\_dv2.pdf](http://www.presens.de/fileadmin/user_upload/downloads/manuals/IM_SF-CD1R-MT1R_dv2.pdf).
- Presens. (2015b). "Oxygen sensor foils for imaging SF-RPSu4." Retrieved 28.09.2015, 2015, from [http://www.presens.de/fileadmin/user\\_upload/downloads/manuals/IM\\_SF-RPSu4\\_dv3.pdf](http://www.presens.de/fileadmin/user_upload/downloads/manuals/IM_SF-RPSu4_dv3.pdf).
- Rainey, P. B. and M. J. Bailey (1996). "Physical and genetic Map of the Pseudomonas fluorescens SBW25 chromosome." Molecular Microbiology **19**(3): 521-533.

- Rappoport, Z. (1966). Handbook tables for organic compound identification, third edition, CRC Press.
- Ronen, D., H. Scher and M. Blunt (1997). "On the structure and flow processes in the capillary fringe of phreatic aquifers." Transport in Porous Media **28**(2): 159-180.
- Ronen, D., H. Scher and M. Blunt (2000). "Field observations of a capillary fringe before and after a rainy season." Journal of Contaminant Hydrology **44**(2): 103-118.
- Sacher, F., F. T. Lange, H.-J. Brauch and I. Blankenhorn (2001). "Pharmaceuticals in groundwaters: Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany." Journal of Chromatography A **938**(1-2): 199-210.
- Schaap, M. G. and M. T. van Genuchten (2006). "A modified Mualem-van Genuchten formulation for improved description of the hydraulic conductivity near saturation." Vadose Zone Journal **5**(1): 27-34.
- Scheffer, F. and P. Schachtschabel (2010). Lehrbuch der Bodenkunde. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.
- Schilling, K. E. (2007). "Water table fluctuations under three riparian land covers, Iowa (USA)." Hydrological Processes **21**(18): 2415-2424.
- Schimmel, J., T. C. Balser and M. Wallenstein (2007). "Microbial stress-response physiology and its implications for ecosystem function." Ecology **88**(6): 1386-1394.
- Schinner, F. and R. Sonnleitner (1996). Bodenökologie : Mikrobiologie und Bodenenzymatik. Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 450.
- Şeker, Ş., H. Beyenal, B. Salih and A. Tanyolaç (1997). "Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal." Applied Microbiology and Biotechnology **47**(5): 610-614.
- Sgountzos, I. N., S. Pavlou, C. A. Paraskeva and A. C. Payatakes (2006). "Growth kinetics of *Pseudomonas fluorescens* in sand beds during biodegradation of phenol." Biochemical Engineering Journal **30**(2): 164-173.
- Silliman, S. E., B. Berkowitz, J. Simunek and M. T. van Genuchten (2002). "Fluid flow and solute migration within the capillary fringe." Ground Water **40**(1): 76-84.
- Silva, T. R., E. Valdman, B. Valdman and S. G. F. Leite (2007). "Salicylic acid degradation from aqueous solutions using *Pseudomonas fluorescens* HK44: parameters studies and application tools." Brazilian Journal of Microbiology **38**: 39-44.
- Sinke, A. J. C., O. Dury and J. Zobrist (1998). "Effects of a fluctuating water table: column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants." Journal of Contaminant Hydrology **33**(1-2): 231-246.
- Skopp, J., M. D. Jawson and J. W. Doran (1990). "Steady-state aerobic microbial activity as a function of soil water content." Soil Sci. Soc. Am. J. **54**(6): 1619-1625.
- Staal, M., E. I. Prest, J. S. Vrouwenvelder, L. F. Rickelt and M. Kühl (2011). "A simple optode based method for imaging O<sub>2</sub> distribution and dynamics in tap water biofilms." Water Research **45**(16): 5027-5037.
- Tao, Y., A. Fishman, W. E. Bentley and T. K. Wood (2004). "Oxidation of benzene to phenol, catechol, and 1,2,3-trihydroxybenzene by toluene 4-monooxygenase of *Pseudomonas mendocina* KR1 and toluene 3-monooxygenase of *Ralstonia pickettii* PKO1." Applied and Environmental Microbiology **70**(7): 3814-3820.

- Ternes, T. A. and R. Hirsch (2000). "Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment." Environmental Science & Technology **34**(13): 2741-2748.
- Ternes, T. A., M. Meisenheimer, D. McDowell, F. Sacher, H. J. Brauch, B. Haist-Gulde, G. Preuss, U. Wilme and N. Zulei-Seibert (2002). "Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment." Environmental Science & Technology **36**(17): 3855-3863.
- Ternes, T. A., J. Stüber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann and B. Teiser (2003). "Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?" Water Research **37**(8): 1976-1982.
- Thomas, L. H. (1949). Elliptic problems in linear differential equations over a network. Watson Sci. Comput. Lab Report. New York.
- Thurnheer, T., A. Cook and T. Leisinger (1988). "Co-culture of defined bacteria to degrade seven sulfonated aromatic compounds: efficiency, rates and phenotypic variations." Applied Microbiology and Biotechnology **29**(6): 605-609.
- Thurnheer, T., D. Zürrer, O. Höglinger, T. Leisinger and A. Cook (1990). "Initial steps in the degradation of benzene sulfonic acid, 4-toluene sulfonic acids, and orthonilic acid in *Alcaligenes* sp. strain O-1." Biodegradation **1**(1): 55-64.
- Tschech, A. and G. Fuchs (1987). "Anaerobic degradation of phenol by pure cultures of newly isolated denitrifying pseudomonads." Archives of Microbiology **148**(3): 213-217.
- van Genuchten, M. T. (1980). "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." Soil Science Society of America Journal **44**(5): 892-898.
- van Loosdrecht, M. C., J. Lyklema, W. Norde and A. J. Zehnder (1990). "Influence of interfaces on microbial activity." Microbiological Reviews **54**(1): 75-87.
- van Schie, P. M. and L. Y. Young (2000). "Biodegradation of phenol: mechanisms and applications." Bioremediation Journal **4**(1): 1-18.
- Viggor, S., E. Heinaru, A. Künnapas and A. Heinaru (2008). "Evaluation of different phenol hydroxylase-possessing phenol-degrading pseudomonads by kinetic parameters." Biodegradation **19**(5): 759-769.
- Wang, G. and D. Or (2012). "A hydration-based biophysical index for the onset of soil microbial coexistence." Sci. Rep. **2**.
- Werner, A. D. and D. A. Lockington (2003). "Influence of hysteresis on tidal capillary fringe dynamics in a well-sorted sand." Advances in Water Resources **26**(11): 1199-1204.
- Westerhoff, P., Y. Yoon, S. Snyder and E. Wert (2005). "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes." Environmental Science & Technology **39**(17): 6649-6663.
- Wilson, L. P. and E. J. Bouwer (1997). "Biodegradation of aromatic compounds under mixed oxygen/denitrifying conditions: a review." Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology **18**(2-3): 116-130.
- Winkelmann, J. (2007). Diffusion in gases, liquids and electrolytes: gases in gases, liquids and their mixtures Gases in Gases, Liquids and their Mixtures. M. D. Lechner, Springer Berlin Heidelberg. **15A**: 750-750.
- Wolfgang, K. (1999). "Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide." Science of The Total Environment **225**(1-2): 143-153.

Young, T. (1805). "An essay on the cohesion of fluids." Philosophical Transactions of the Royal Society of London **95**: 65-87.

Zaidelman, F. R., A. P. Shvarov, E. B. Pavlova and S. N. Golovin (1997). Rate of biochemical decomposition of organic matter in drained peaty soils at different sanding modes. Birmingham, AL, ETATS-UNIS, Interperiodica.

Zunker, F. (1930). Das Verhalten des Bodens zum Wasser. Die Physikalische Beschaffenheit des Bodens. A. Densch, F. Giesecke, M. Helbig et al., Springer Berlin Heidelberg: 66-220.

Zürrer, D., A. M. Cook and T. Leisinger (1987). "Microbial desulfonation of substituted naphthalenesulfonic acids and benzenesulfonic acids." Applied and Environmental Microbiology **53**(7): 1459-1463.

## 7. Anhang

### 7.1 Kontaktwinkelbestimmung

Um einen möglichen Einfluss der ESG auf die Höhe des CFs in der Säule und der DFZ1 bzw. der DFZ2 zu bestimmen, wurde der Kontaktwinkel auf der blanken ESG, mit Sandkörnern und mit AM und AM mit Sandkörnern bestimmt. Für eine 10-fach Bestimmung ergab sich mit entionisiertem Wasser auf der ESG ein  $\varphi$  von  $22 \pm 3^\circ$  und mit Sandkörnern auf der ESG  $\varphi$  von  $25 \pm 3^\circ$ . Für AM auf der ESG ergab sich ein  $\varphi$  von  $36 \pm 7^\circ$  und mit AM und Sandkörnern ein  $\varphi$  von  $40 \pm 6^\circ$  (Abbildung A 1).

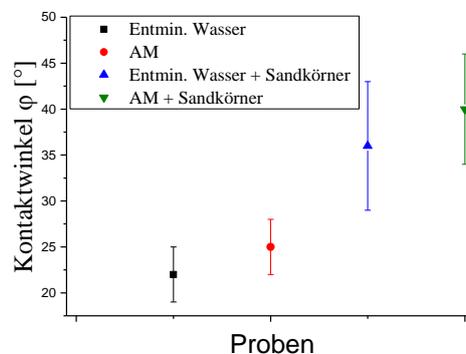


Abbildung A 1: Kontaktwinkel  $\varphi$  10-fach Bestimmung von entionisiertem Wasser auf der ESG und mit Sandkörnern, sowie AM auf der ESG und mit Sandkörnern.

Es lässt sich erkennen, dass das AM einen leicht höheren Kontaktwinkel auf der ESG aufweist als mit entionisiertem Wasser. Der Einfluss der Salzkonzentration des AMs scheint aber sehr gering zu sein und ist vernachlässigbar. Dies zeigten auch Morton Iii et al. (2008), die mit Hexadekan nur geringe Änderungen von  $\varphi$  festgestellt hatten für kleine Ionenstärken bis 2,5 mM. Dagegen zeigten Leelamania and Karube (2013), dass der Kontaktwinkel auf Sandkörnern abhängig ist von den verwendeten Kationen. Unter Anwesenheit von Sandkörnern steigt der Kontaktwinkel auf der ESG mit entionisiertem Wasser und auch mit AM deutlich. Es lässt sich ableiten, dass die Oberflächenspannung in entionisiertem Wasser und auch im AM durch den Sand gesunken ist. Der Einfluss des Kontaktwinkels auf die Steighöhe in Säulen und DFZ-Versuchen wird vernachlässigt.

## 7.2 Flow-3D-Daten und Auswertung

### Daten

*Tabelle A 1: Parameter mit Werten und der jeweiligen Bestimmung zur Simulation von SWS im WMR mit FLOW3D.*

Parameter	Wert	Bestimmung
$d_p$ (Mittelwert)	0,00045 [m]	Daten vom Sand
$\varepsilon$	0,42 [-]	Daten vom Sand
Widerstandskonstante $\alpha$	180 [-]	FLOW3D Manual*
Spezifische Oberfläche $S_v$	13333,3 [1/m]	Berechnet (Peng and Brusseau 2005)
Widerstandsbeiwert A	1701 [1/s]	FLOW3D Manual*
Widerstandsbeiwert B	3 [-]	FLOW3D Manual*
Vollsättigung $\theta_s$ [Fraktionen]	1 [-]	Daten vom Sand
Restsättigung $\theta_r$ [Fraktionen]	0,1 [-]	Daten vom Sand
Druckkurvenkoeffizient	3 [-]	FLOW3D Manual*
Befeuchtungskurve Koeffizient $\alpha_w$	1,8E+5 [dyn/cm <sup>2</sup> ]	FLOW3D Manual*
Befeuchtungskurve: Koeffizient $n_w$	3 [-]	FLOW3D Manual*
Befeuchtungskurve: Koeffizient $m_w$	0,67 [-]	FLOW3D Manual*
Entfeuchtungskurve: Koeffizient $\alpha_d$	3,8E+4 [dyn/cm <sup>2</sup> ]	FLOW3D Manual*
Entfeuchtungskurve: Koeffizient $n_d$	3 [-]	FLOW3D Manual*
Entfeuchtungskurve: Koeffizient $m_d$	0,67 [-]	FLOW3D Manual*
Auslenkung	0,95 [-]	berechnet
Frequenz (entspricht einem Lauf von 32 h)	5,90E-5 1/s]	berechnet
Phase (Winkel)	-1,57 [rad]	berechnet
Oberflächenspannung	0,073 [N/m]	Literatur
Kontaktwinkel	42 [°]	in dieser Arbeit bestimmt

\*FLOW3D Manual: (Flow Science 2012).

## Auswertung

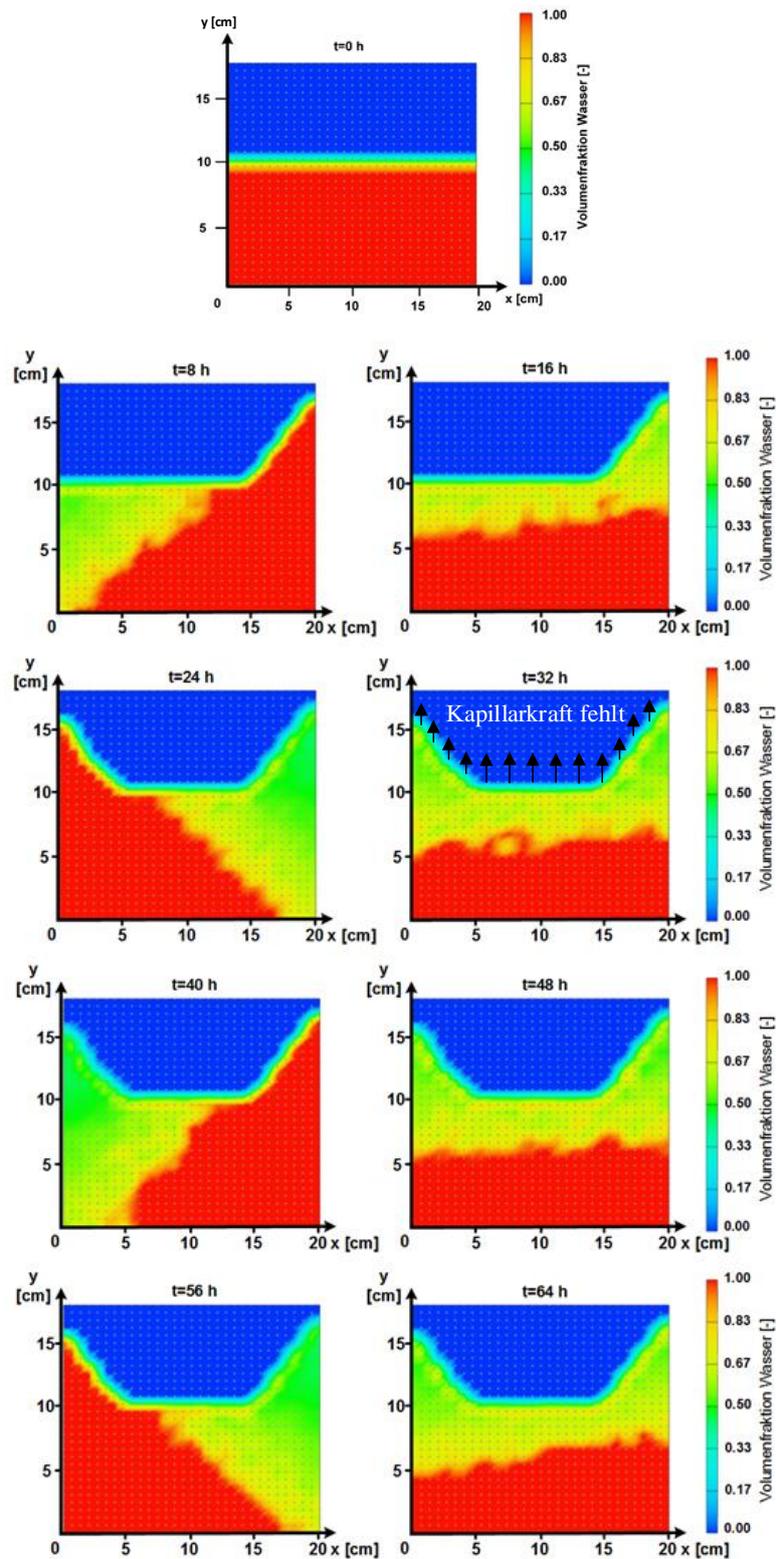


Abbildung A 2: Volumenfraktionen von Wasser im porösen Medium im WMR für  $\Phi_{max}$  von  $45^\circ$  nach  $t = 0, 8, 16, 24, 32, 40, 48, 56$  und  $64$  h unter aeroben Bedingungen;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 7.3 REM-Aufnahmen von Material aus den Batchversuchen

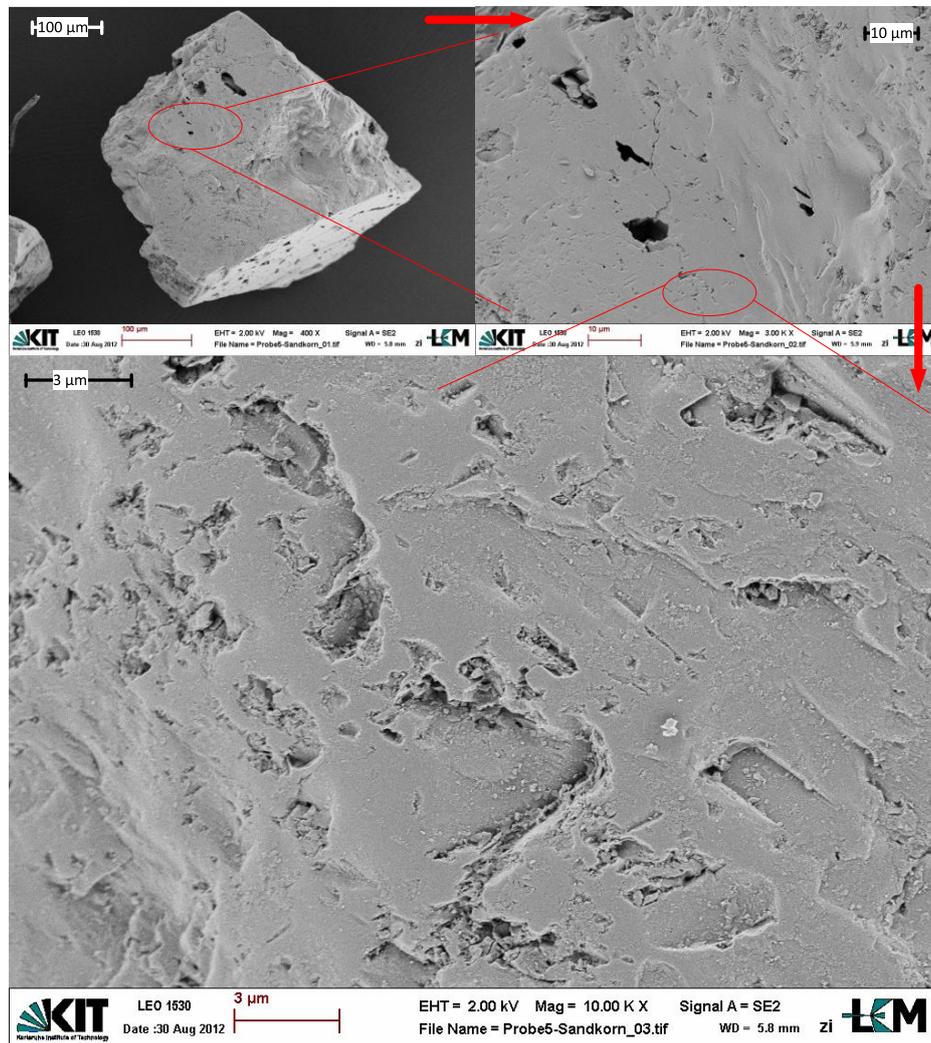


Abbildung A 3: REM-Aufnahmen eines Sandkorns. Batch Versuch mit Phenol nach 6 Tagen unter aeroben Bedingungen bei  $\theta$  von 37 %;  $c_0$  (Phenol) = 0,5mmol/L;  $pH = 7$ ,  $\kappa = 0.8$  mS/cm;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### 7.4 Berechnung der Gas-Flüssig-Grenzfläche

$$A_{\text{Gas-flüssig}} = s[1 + (\alpha(\theta - \theta_m))^n]^{-m^*} \quad \text{Gl. A. 1}$$

mit der Grenzfläche ( $A_{\text{Gas-flüssig}}$ ), der normierten Oberfläche  $s$ , der Widerstandskonstante  $\alpha$ , der Wassersättigung  $\theta$ , der Wassersättigung der Einzelschicht  $\theta_m = \theta_r$ , den Koeffizienten  $m^*$  und  $n$ .

## 7.5 Iomeprol und TPs

Tabelle A 2: Iomeprol und die TPs mit Vorläufer- und Produkt-Ionen (Kormos 2010).

<b>TP</b>	<b>Vorläufer-Ion (m/z)</b>	<b>Produkt-Ionen (m/z)</b>
<b>805</b>	805,8	700,9; 418,9
<b>791</b>	791,9	558,9; 572,6
<b>775</b>	775,9	670,7; 700,7
<b>761</b>	761,9	558,9; 670,8
<b>717</b>	717,8	330,9; 457,7
<b>687</b>	687,8	612,8; 457,9
<b>629</b>	629,9	330,8; 457,8

## 7.6 Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol in der DFZ1

Tabelle A 3: Abbau von Phenol, Salicylsäure und Iomeprol nach 7 und 60 d mit den drei gewählten Szenarien.

MC	t	$\theta$	Druck- höhe	$\beta_{MC}/\beta_{0,MC}$ nach t			$\beta_{O_2}/\beta_{0,O_2}$ nach t								
				[-]			[-]								
				Zone A			Zone B			Zone C					
				Szenario			Szenario			Szenario					
				A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Phenol	7	0,42	5 (WSZ)	0,81	0,08	0,92	0,1	0,0	1,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,9
		0,32	-2,5 (CF)	0,71	0,68	0,83	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,6
		0,20	-10 (CF)	0,83	0,72	0,89	1,0	0,8	1,0	1,0	0,8	1,0	1,0	0,8	0,7
Sa- licyl- säure	7	0,42	5 (WSZ)	0,83	0,11	0,90	0,2	0,0	1,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,9
		0,32	-2,5 (CF)	0,79	0,74	0,91	0,0	0,0	1,0	0,0	0,2	0,9	0,0	0,0	0,7
		0,20	-10 (CF)	0,80	0,79	0,91	1,0	0,8	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,7
Iome- prol	60	0,42	5 (WSZ)	0,95	0,91	0,99	0,2	0,9	1,0	0,1	1,0	1,0	0,1	0,9	0,9
		0,32	-2,5 (CF)	0,92	0,89	0,98	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,7	0,9
		0,20	-10 (CF)	0,97	0,94	0,97	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

## 7.7 pH-Wert Verteilung beim Abbau von Phenol in der DFZ2

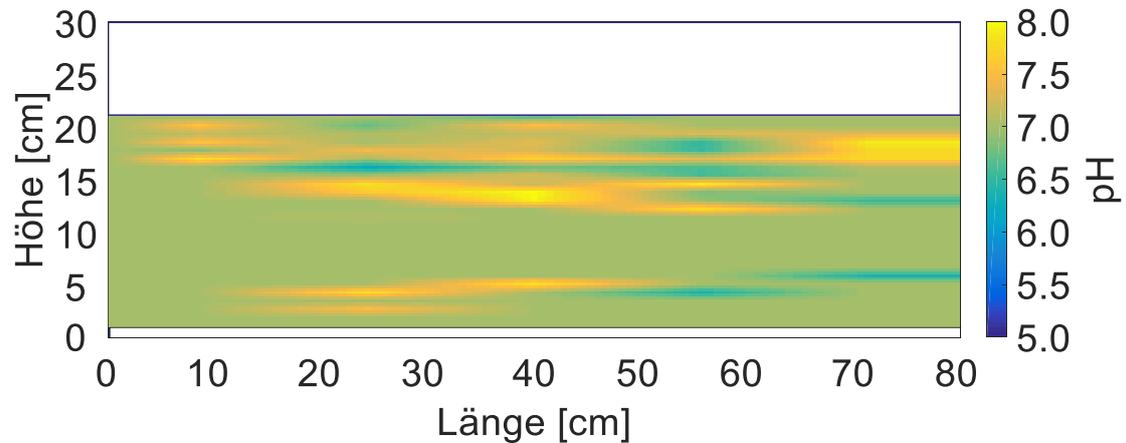


Abbildung A 4: pH-Wert Verteilung beim Abbau von Phenol von Zone A bis E; Phenol wurde mittels 2 Ports bei einer Druckhöhe von -10 cm und AM wurde mittels der beiden untersten Zulauf Ports in die DFZ2 geleitet  $v_{\text{Fließ}} = 1,5 \text{ m/d}$ ;  $c_0(\text{Phenol}) = 0,5 \text{ mmol/L}$  und  $\text{KBr} (\beta(\text{KBr}) = 40 \text{ mg/L})$  nach 2 d (Tagen) unter biotischen Bedingungen in Abhängigkeit der Druckhöhe;  $\kappa = 0,8 \text{ mS/cm}$ ;  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ ;  $n = 1$ ; CF: Kapillarsaum; Lichtausschluss; pH-Wert-Sensorstreifen.

## **Verzeichnis der Publikationen**

---

Hack, N., G. Abbt-Braun und F. H. Frimmel (2013): "Der biologische Abbau von Modellsubstanzen und anthropogenen Stoffen durch Mikroorganismen im Kapillarsaum." *Vom Wasser* 111: 77-80.

Hack, N., C. Reinwand, G. Abbt-Braun, H. Horn and F. H. Frimmel (2015). "Biodegradation of phenol, salicylic acid, benzenesulfonic acid, and iomeprol by *Pseudomonas fluorescens* in the capillary fringe." *Journal of Contaminant Hydrology* 183: 40-54.

## **Applikationsberichte**

Wagner, M., Hack, N., Abbt-Braun, G., Horn H., R. J. Meier and G. Liebsch (2015). "O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and pH Dynamics in the Capillary Fringe VisiSens combined with an automated linear positioning system provides complete analyte maps." DOI: 10.13140/RG.2.1.4079.6245.

Hack, N., Horn H., R. J. Meier and G. Liebsch (2015). "Oxygen Dynamics in the Capillary Fringe: Mapping Oxygen Consumption of *Pseudomonas fluorescens* with VisiSens." DOI:10.13140/RG.2.1.2260.4887

Hack, N., M. Wagner and H. Horn (2013). "Imaging CO<sub>2</sub> dynamics of *P. fluorescens* grown in the capillary fringe." <http://www.presens.de/lp/visisens-competition-2013/competition-participants-2013.html> (aufgerufen am 11.1.2016).

## **Verzeichnis der Konferenzbeiträge**

---

### **Vorträge**

Hack, N., Wagner, M., G. Abbt-Braun and F. H. Frimmel: Refractory organic substances in capillary fringes: dynamics, gradients and reactions. International DyCap Workshop, Karlsruhe, Februar 2014.

Hack, N., G. Abbt-Braun and F. H. Frimmel: Biodegradation in the Capillary Fringe - Summary and Further Plans. DyCap Workshop, Bad Herrenalb, Oktober 2012.

**Poster**

Hack, N., G. Abbt-Braun and F. H. Frimmel: Der biologische Abbau von Salicylsäure im Kapillarsaum unter Wasserspiegelschwankungen. Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Haltern am See, Mai 2014.

Hack, N., G. Abbt-Braun and F. H. Frimmel: Der biologische Abbau von Modellsubstanzen und anthropogenen Stoffen durch Mikroorganismen im Kapillarsaum. Jahrestagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Goslar, Mai 2013.