

Beobachtungen beim Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen bei Schadensfällen

Observations of Decomposition of Fuel Hydrocarbons in Cases of Spills

W. KÄSS¹⁾ & R. SCHWEISFURTH²⁾

Schadstoffe im Untergrund verhalten sich je nach ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedlich. Die Kenntnis der mikrobiologischen und chemischen Abbaubarkeit, der Wasserlöslichkeit und der Wechselwirkung der Schadstoffe mit dem Untergrund erlauben eine rohe Beurteilung ihrer Gefährlichkeit für das Grundwasser. Eine Übersicht über die in Frage stehenden Bewertungskriterien wurde an anderer Stelle vorgetragen (W. KÄSS, 1981 a).

Mineralölprodukte stellen mengenmäßig den größten Anteil aller Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Eine beträchtliche Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten befaßt sich seit vielen Jahren mit den Auswirkungen von Mineralölschadensfällen. Eine für die Praxis ausgerichtete Zusammenfassung aller bislang bekannten Erkenntnisse bei Mineralölschadensfällen stellt die 3. völlig neugestaltete Auflage des Leitfadens „Beurteilung und Behandlung von Mineralölschadensfällen im Hinblick auf den Grundwasserschutz“ des Beirates „Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe“ beim Bundesminister des Innern dar.

Viele Arbeiten befassen sich mit dem mikrobiologischen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen, der einige Zeit nach Schadenseintritt gut zu beobachten ist. Im Grundwasserbereich vermehren sich alsbald nach dem Schadenseintritt Bakterien und (seltener) Pilze, die Kohlenwasserstoffe abbauen. In manchen Fällen nehmen die dabei gebildeten Biomassen so überhand, daß der Betrieb von Abwehrbrunnen gestört ist (W. KÄSS, 1981 b). Durch die Tätigkeit der kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen wird auch die Beschaffenheit des Grundwassers verändert. Primäre Vorgänge, die unmittelbar durch den Stoffwechsel der Organismen verursacht werden, sind: Verminderung der Kohlenwasserstoffe, Verminderung des freien gelösten Sauerstoffgehaltes, Verminderung des Nitrat- und in einem fortgeschrittenen Stadium Verminderung des Sulfatgehaltes, Erhöhung des Ammonium-, Nitrit- und Kohlendioxidgehaltes sowie der Grundwassertemperatur bis zu 5° C. Als Folge dieser primären Grundwasseränderung sinkt das Redoxpotential; damit können beträchtliche Eisen- und Mangangehalte in Lösung gehen (F. SCHWILLE & C. VORREYER, 1969).

Im Randbereich der Schadstoffausbreitung sind es wieder Mikroorganismen, die die Eisenabscheidung bewerkstelligen.

¹⁾ Anschrift der Verfasser: Geologiedirektor Dr. W. KÄSS, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Albertstraße 5, D-7800 Freiburg/Brsg.

²⁾ Prof. Dr. R. SCHWEISFURTH, Universität des Saarlandes, Sektion Angewandte Mikrobiologie und Hygiene, Universitätskliniken im Landeskrankenhaus, Haus 45, D-6650 Homburg/Saar.

In Vaihingen an der Enz/Landkreis Ludwigsburg bestand im Jahr 1979 eine einmalige Gelegenheit, die Folgen eines Heizölschadensfalles im Grundwasserbereich zu beobachten. Auf einer Fachtagung wurde kurz darüber berichtet (W. KÄSS, 1981 a). Die anlässlich zweier Begehungen aufgenommenen Farbbilder sind jedoch so beeindruckend, daß die Möglichkeit einer Veröffentlichung mit Farbwiedergaben wahrgenommen wird, um ausführlicher darüber zu berichten.

Durch eine Baugrube an einem nach SW geneigten Hang zum Enztal am Ostrand der Stadt Vaihingen/Enz wurde ein mannshoher Stollen entdeckt (Fig. 1). Als die Bagger den Stollen anschnitten, floß Wasser aus, das mit Mineralöl verunreinigt war. Die Bauarbeiten wurden unterbrochen und die Behörden eingeschaltet. Bevor der Verfasser eine Begehung vornahm, befuhr die Höhlenforschergruppe BERG, Stuttgart, den Stollen und nahm Vermessungen vor. Diese Aufzeichnungen erleichterten die Beurteilung des Falles (Fig. 2). Gleichzeitig wurde die Suche nach dem Herd der Ölverunreinigung aufgenommen. Die Heizanlage eines größeren Wohnheims schräg oberhalb des Stollens erregte den Verdacht der Behördenvertreter. Undichtigkeiten an der Brenneranlage oder bei den Lagerbehältern waren jedoch nicht feststellbar. Erst als der Betonfußboden des Heizraums aufgerissen war, erkannte man ein Leck in der Rückflußleitung, das viele Jahre bestanden haben mußte. Ein Färbversuch erbrachte dann den Zusammenhang zwischen der Leckstelle und dem Stollenwasser innerhalb weniger Tage.

Die Stollenbefahrungen im August 1979 zeigten folgende Eindrücke:

Durch den Anschnitt ist der Stollen nur teilweise leergelaufen. An der Baugrubenwand war noch etwa 1,2 m Wassertiefe vorhanden, so daß ohne Schutzkleidung ein

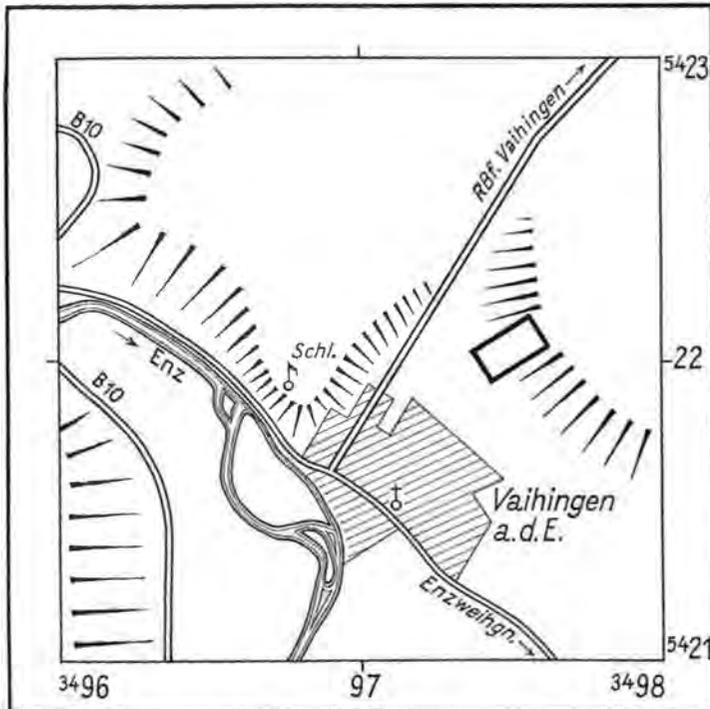


Fig. 1: Lageplan des Stollens. Ausschnitt Fig. 2 stark umrandet.

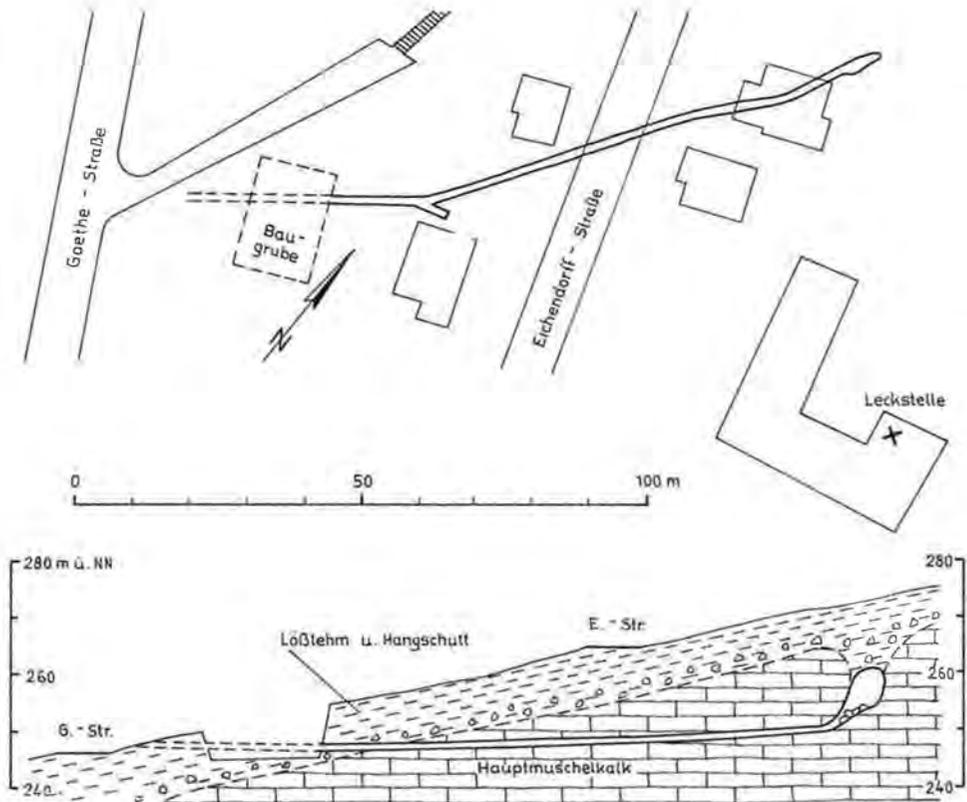


Fig. 2: Oben: Aufsicht auf den Stollen. Aufnahme durch Höhlenforschergruppen BERG/Stuttgart. Die Leckstelle = Heizlaustritt ist durch ein Kreuz gekennzeichnet. Der hauptsächlichste Ölzutritt im Stollen befand sich im Bereich unter der Eichendorff-Straße.
 Unten: Geologischer Schnitt (Entwurf H. WILD). Der ursprüngliche Stollenmund befand sich bei der Goethestraße. Durch den Baugrubenaushub wurde der Stollen in 6–7 m Tiefe im lehmigen Hangschutt angeschnitten. Der leicht bergwärts ansteigende Stollen endet unter einer plombierten Doline. Ursprüngliche Länge des Stollens 130–140 m.

Befahren nicht möglich war. Die Stadtwerke Vaihingen stellten dankenswerterweise Schutzkleidung und Grubenlampen zur Verfügung. Da der Stollen bergwärts schwach ansteigt, nahm der damalige Wasserstand stetig ab. Kurz hinter der Verzweigung (Fig. 2) war die Stollensohle trocken.

Der Stollen setzt bei der Baugrube im stark lehmigen Hangschutt an. Die überwiegenden Anteile bindiger Materialien erklären den Wasserstau im Stollen. Bei der Verzweigung standen die dünnbankigen Lagen des *Nodosus*-Kalkes an (Tafel I). In der Farbwiedergabe ist auch die schwachgrüne Färbung des Stollenwassers ersichtlich, die vom Färberversuch stammt. Außerdem sind auf der Wasseroberfläche kleine Rasen von kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen zu erkennen. Beim weiteren Vordringen in den Stollen fiel auf, daß der Mineralölgeruch nur schwach wahrnehmbar war. Etwa unter der Eichendorff-Straße tropfte noch Mineralöl von der Stollenwand. Sonst war die Stollenwand in wechselnder Stärke von organischer Substanz überzogen. Diese Biomassen boten ein farbenprächtiges Bild. Meist herrschte das

intensive Rostrot der Eisenverbindungen vor. Die roten organischen Substanzen hingen ähnlich Stalaktiten in Schnüren von der Stollendecke oder bildeten kleine schwimmende Inseln auf der Wasseroberfläche. Eine besondere Art von organischer Substanz waren die farblosen Überzüge der Wasseroberfläche. Durch das Anschneiden des Stollens lief das Wasser zum Teil aus. Die Überzüge hefteten sich dabei trommelfellartig an die Stollenwand (Tafel II). Überwiegend waren es die rostroten eisenabscheidenden Biomassen, die in schleimigen Überzügen das Gestein bedeckten (Tafel III). Bei den Einsickerungsstellen zum Stollen waren auch Farbabstufungen zu schwarz (durch vorherrschendes Mangandioxid) und durch farblose Biomassen (ohne Schwermetalle) zu beobachten (Tafel IV). Bei der Begehung hatte man den Eindruck, daß die Mikroorganismen sich durch den Heizölzutritt eines ungestörten Daseins erfreuten und daß der Mineralölzutritt zwar gering, aber konstant seit längerer Zeit vorstatten ging. Offenbar war unmittelbar unterhalb der Versickerungsstelle sauerstoffreiches Milieu, in dem die Eisen- und Mangan-Lösevorgänge stattfanden. Die Ausscheidung von Eisen- und Manganoxiden fand erst wieder im Kontakt mit der Stollenluft statt.

Es darf angenommen werden, daß es immer wieder dieselben Bakterien- und Pilzarten sind, die beim Kohlenwasserstoffabbau beobachtet werden. Eine chemische Analyse einiger Proben der Biomassen ergab neben hohen Wassergehalten bedeutende Eisen- und Mangananteile im Trockenrückstand.

Über den Zweck des Stollens, der nur durch Zufall angeschnitten worden ist, können nur Vermutungen angestellt werden. Da mit Vererzungen im Hauptmuschelkalk in der Vaihinger Gegend nicht zu rechnen ist, scheidet Erzabbau aus. Auch in alten Karten und Stadtplänen ist der Stollen nicht erwähnt. Wäre er in den vierziger Jahren für den Luftschutz angelegt worden, hätten die Behörden davon gewußt. Herr Oberbergrat DENNERT vom Landesbergamt ist der Auffassung, daß der Stollen durch Meißel-, nicht aber durch Sprengarbeit vorgetrieben und Ende des 18. Jahrhunderts angelegt worden ist. Sehr wahrscheinlich diente er der Wassererschließung für die Stadt Vaihingen/Enz im Freispiegelgefälle.

Eine Verzweigung wurde wohl in Richtung des stärksten Wasserzutritts angelegt. Das Stollendeckel befindet sich 110 m vom Eingang entfernt unter einem mit Hangschutt plombierten Erdwall. Möglicherweise sammelte dieser einsickerndes Niederschlagswasser und wies den Stollenbauern so den Weg. Offenbar war der Wasserzutritt zu gering, um eine Wassergewinnungsanlage einzurichten. Das lockere Material bei der plombierten Doline war wohl für ein weiteres Vortreiben des Stollens zu gefährlich.

Die Beobachtungen im Stollen bringen Erkenntnisse in mehrfacher Hinsicht. Zunächst kann gezeigt werden, daß Mineralölkohlenwasserstoffe durch Mikroorganismen verschiedener Art intensiv abgebaut werden können. Die ubiquitär vorhandenen Keime benötigen jedoch einige Zeit, bis abbauwirksame Massen gebildet werden. Der Fall zeigt ferner, daß zum mikrobiellen Abbau sowohl Wasser als auch Sauerstoff vorhanden sein müssen. Je größer die Kontaktfläche der drei Komponenten Mineralöl - Wasser - Luftsauerstoff ist, desto intensiver geht der Abbau vorstatten. Wechselnde Wasserstände stören den Abbauvorgang, da je nach Feuchtigkeitsgrad oder Wasserbedeckung andere Organismen vorherrschen. Der mikrobiologische Abbau kann so intensiv sein, daß die durch das verlustig gegangene Mineralölprodukt bewirkte Grundwasserschädigung örtlich begrenzt bleibt.

Über den mikrobiellen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen liegen seit vielen Jahren gesicherte Kenntnisse vor. Zahlreiche Bakterienarten- und -gattungen, z. B.

Pseudeomonaden oder Flavobakterien, nutzen die Kohlenwasserstoffe zum Aufbau ihrer Zellsubstanz und als Energiequellen mit der Folge ihrer Vermehrung. Von der im Untergrund in großer Zahl vorkommenden Bakterien sind etwa 10% oder mehr in der Lage, Kohlenwasserstoffe zu verwerten und damit auch abzubauen (Tafel V). Gelangen Kohlenwasserstoffe in den Boden und in den Untergrund, so vermehren sich diese Bakterien bevorzugt, so daß die Koloniezahlen insgesamt bis auf 10^8 pro Gramm Trockengewicht zunehmen.

Der Abbau geht nicht immer bis zum Kohlendioxid und Wasser, sondern es entstehen Zwischenprodukte, wie organische Säuren und Ester, die dann von anderen Bakterien weiter abgebaut werden. Der Abbau von Kohlenwasserstoffen (Rohöl, Benzin, Heizöl u. ä.) findet nur in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff statt. Ist der (geringe) Vorrat an Sauerstoff z. B. im Grundwasser erschöpft, so können bestimmte Bakterienarten Nitrat als Sauerstoffquelle (als Elektronenakzeptor) nutzen und letztlich N_2 bilden. Diese Nutzung von Nitrat beginnt bereits bei geringen Sauerstoffkonzentrationen (A. RISS, 1989) und endet mit der völligen Reduktion des Nitrates. Mangan⁴⁺-, Eisen³⁺- und Sulfatreduktion schließen sich in der Reihenfolge an. Kohlenwasserstoffe werden hierdurch nicht in nennenswertem Umfang abgebaut. Die ungesättigte und die gesättigte Zone kann durch die Reaktion $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + Fe^{2+} \rightarrow FeS$ sulfidisch werden; der Eh-Wert kann bis -200 mV absinken (F. SCHWILLE & Ch. VORREYER, 1969).

Der Zutritt von Sauerstoff, wie er in Abwehr- und Schluckbrunnen nicht zu vermeiden ist, führt zu einer massenhaften Bakterienvermehrung (W. KÄSS, 1981 b). Es treten schleimbildende Bakterien auf, bei deren Mikroskopie deutlich wird, daß durch mikrobiell gebildete Tenside Emulsionen entstanden sind (Tafel VI). Ein solcher Sauerstoffzutritt zu Brunnen kann zusätzlich zu einer mikrobiologischen und chemischen Eisen- und Manganoxidation führen.

Mit diesen Worten soll keinesfalls die Gefährlichkeit von Mineralöl für das Grundwasser verharmlost werden. Diese Beschreibung soll vielmehr anregen, bei der Beurteilung von Mineralölschäden die mikrobiologischen Vorgänge im Untergrund zu berücksichtigen.

Zusammenfassung

Anlässlich der Aufdeckung eines Heizölschadensfalles wurden Beobachtungen gemacht, die einmalige Einblicke in die Abbauvorgänge von Kohlenwasserstoffen erlauben. Im Schadensgebiet wurde ein massiver mikrobiologischer Abbau von Mineralöl beobachtet. Mikroskopische Aufnahmen belegen in auffälliger Weise den Kohlenwasserstoffabbau durch Bakterien.

Literatur

- Beirat Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe beim Bundesminister des Innern: Beurteilung und Behandlung von Mineralölschadensfällen im Hinblick auf den Grundwasserschutz. - Teil 1, Die wissenschaftlichen Grundlagen zum Verständnis des Verhaltens von Mineralöl im Untergrund, 412 S., 1986; Teil 2, Untersuchung von Mineralölnfällen sowie praktische Durchführung von Abwehr- und Sanierungsmaßnahmen, 60 S., 1984; Teil 3, Analytik, 45 S., 1979; Teil 4, Beschreibung von Mineralölnfällen, 117 S., 1981, Berlin.
- KASS, W. (1981 a): Neue Erkenntnisse über die Behandlung und Sanierung von Grundwasserschadensfällen unter besonderer Berücksichtigung von Mineralölschäden. - Bewertung chemischer Stoffe im Wasserkreislauf, 18-25, 6 Abb., 2 Tab., Berlin.
- KASS, W. (1981 b): Beschreibung eines Heizölschadensfalles in der Oberrheinischen Schotterebene. Sanierungsmaßnahmen und Bedeutung der Mikroorganismen beim Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen. - Münster. Forsch. Geol. Paläont., 54, 43-54, Münster.
- RISS, A. (1989): Untersuchungen zum Abbau von Heizöl und Benzin mit und ohne Sauerstoff in Gegenwart von Nitrat. - Diss., Univ. d. Saarlandes Saarbrücken, Math.-Naturwiss. Fakultät, Saarbrücken.
- SCHWEISFURTH, R. (1988): Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt; Kontakte und Studium. - 164 S., Expert-Verlag, Ehingen.
- SCHWILLE, F. & Ch. VORREYER (1969): Durch Mineralöl „reduzierte“ Grundwässer. - Das Gas- und Wasserfach, 110, 1225-1232, München.

Summary

On the occasion of the detection of a case of fuel spill in a tunnel experience was made which allows unprecedented insights into the reduction proceedings of hydrocarbons. In the damaged zone a heavy microbiological decrease of mineral oil was observed. Microscopic pictures show evidently the diminution of hydrocarbons by bacteria.



Tafel I:
Stollenverzweigung im *Nodositas*-Kalk rd. 20 m vom Stolleneingang entfernt. Der rechte Stollen endet nach 5 m. An den Wänden leicht rostrote Überzüge von eisenabscheidenden Bakterien. Auf der Wasseroberfläche Flusen und Blasen von Biomassen.



Tafel II:
Kahnhaut aus schleimbildenden Bakterien, ursprünglich die Wasseroberfläche bedeckend; durch Wasserspiegelabsenkung beim Anschneiden des Stollens jetzt an der Stollenwand herabhängend. Auf der Wasseroberfläche treiben Biomassen.



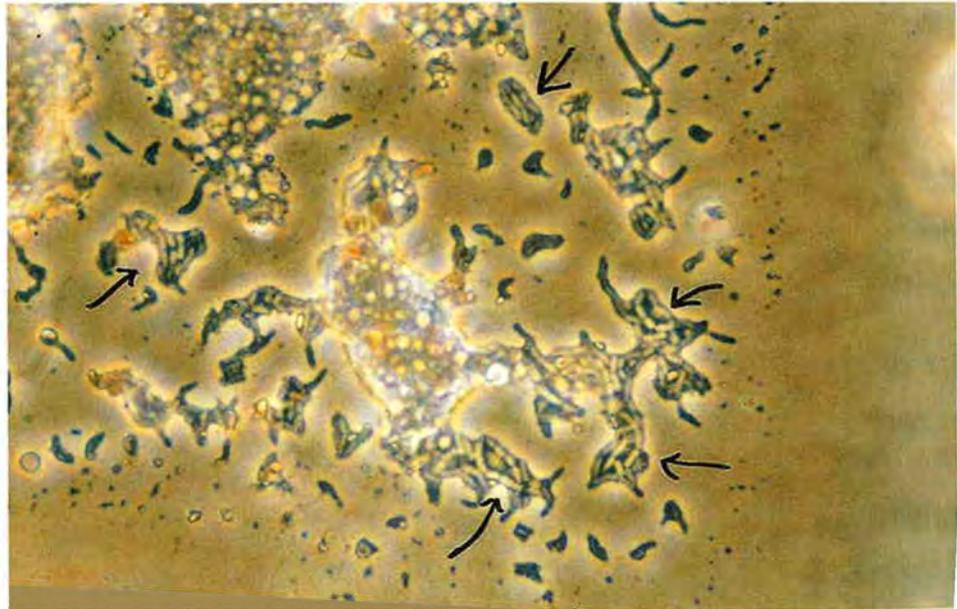
Tafel III:
Schleimige Überzüge von eisenabscheidenden Bakterien auf der Stollenwand, z. T. als Schnüre herabhängend. Wasseroberfläche dicht mit Fladen aus Abbauprodukten des Mineralöls bedeckt.



Tafel IV:
Mehrere cm-dicke Biomassen um einen stärkeren Wasserzutritt, aus dem neben Sickerwasser noch Heizöl tropft. Farbloses organisches Material an der Austrittsstelle. Darum herum vorwiegend eisenhaltige Massen hell und dunkel rostrot gefärbt. Weiter von der Austrittsstelle entfernt durch Mangandioxid schwärzlich gefärbte Substanz.



Tafel V: Heizöltröpfchen, durch Bakterientätigkeit bereits nicht mehr in abgerundeter Form, an der Oberfläche mit zahlreichen Bakterien besiedelt. Vergrößerung 100×10 , Interferenzphasenkontrast; nachvergrößert.



Tafel VI: Durch Bakterien anemulgiertes Öl. Bei den Pfeilen sind Bakterien auf den Ölfilmen zu erkennen. Vergrößerung 100×10 , Phasenkontrast; nachvergrößert.