

Untersuchungen zur Mangan-oxidation bei der In-situ-Aufbereitung von reduzierten Grundwässern

Angrid-Kathrin Henning, Ulrich Rott

Kurzfassung

In-situ-Aufbereitung von reduzierten Grundwässern zur Entfernung von Eisen, Mangan und weiteren Wasserinhaltstoffen hat sich bei einer Vielzahl von Anlagen im In- und Ausland bewährt. Bei der unterirdischen Enteisierung und Entmanganung wird der Untergrund als Festbettreaktor verwendet und es bildet sich ein Reaktionsraum, in dem die Oxidationsprozesse stattfinden. Für einen zuverlässigen Betrieb von In-situ-Aufbereitungsanlagen sind detaillierte Kenntnisse der Oxidationszonen, insbesondere der Mangan-Oxidationszone erforderlich, um eine optimale Aufbereitung zu gewährleisten. Eine theoretische Berechnung des Reaktionsraumes ist nur für die gesamte Oxidationszone mit Eisen und Mangan möglich und aufgrund der Inhomogenität des Aquifers sehr ungenau. Da Mangan im Aquifer hauptsächlich von Mikroorganismen oxidiert wird, wurden für die In-situ-Aufbereitung bodenbiologische Untersuchungsmethoden angepasst, mit denen sich die biologische Mangan-Oxidations-Aktivität ermitteln ließ. Diese wurden in verschiedenen Bodenproben bestimmt. Die Proben stammten aus verschiedenen Bohrkernen aus dem Oxidationsraum eines Brunnens. Mit dieser Methode konnte erstmals die Mangan-Oxidationszone einer In-situ-Aufbereitungsanlage abgeschätzt werden.

Abstract

Investigations into Manganese Oxidation during In-situ Treatment of Reduced Groundwater

In-situ treatment of reduced groundwater for the removal of iron, manganese and other compounds is an established technique for a large number of waterworks in Germany and other countries. In the subsurface iron and manganese removal the aquifer serves as a fixed bed reactor in which the oxidation processes can take place. For a reliable operation of in-situ plants detailed knowledge of the oxidation zones, in particular the manganese oxidation zone, is necessary to ensure an optimal process. Due to the inhomogeneous aquifer, a theoretical calculation of the reaction zone is very inaccurate and only possible for the common oxidation zone. Since manganese in groundwater will mainly be oxidised by microorganisms, a new biological soil research method was developed to analyse the biological manganese oxidation activity. Different soil samples were determined. The samples were taken from different drill cores of the reaction zone of a well. With this method the manganese oxidation zone of an in-situ treatment plant could be estimated for the first time.

Einführung

Das Verfahren der In-situ-Aufbereitung von Grundwasser ist seit 100 Jahren bekannt und wird seit den 1970er Jahren verstärkt eingesetzt. Bei der unterirdischen Aufbereitung wird der Aquifer als Festbettreaktor genutzt. Die gelösten Eisen- und Manganverbindungen werden zunächst wie auch bei herkömmlichen oberirdischen Aufbereitungsverfahren oxidiert und verbleiben anschließend im Untergrund. Es bildet sich nach einer gewissen Betriebsdauer eine Oxidationszone für Eisen- und Mangan aus. Die Oxidationszone stellt den Reaktionsraum der Anlage dar, in dem die zentralen Aufbereitungsprozesse stattfinden. Für einen optimalen Betrieb der In-situ-Anlagen ist eine genaue Kenntnis dieser Zone erforderlich, insbesondere für die Aufbereitung von Mangan, die aufgrund von biologischen Prozessen oft mehrere Monate benötigt. Da bislang keine geeigneten Methoden zur Beschreibung der Oxidationszone vorliegen, wurde eine neue bodenbiologische Methode einge-

Dipl.-Biol. A.-K. Henning, Prof. Dr. U. Rott,
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart,
Bandtäle 2, 70569 Stuttgart,
Telefon: 0711-685-3711, Telefax: 0711-685-3729,
E-Mail: henning@iswa.uni-stuttgart.de

*Eingang des Beitrages: 19.03.2003
Eingang des überarbeiteten Beitrages: 19.09.2003*

führt. Mithilfe dieser Untersuchungsmethode wurde Probenmaterial einer Versuchsanlage zur In-situ-Aufbereitung nach einer erfolgreichen Entmanganung analysiert, um die Oxidationszone erstmals näher zu beschreiben.

Verfahren der unterirdischen Enteisenung- und Entmanganung (UEE)

Bei der unterirdischen Aufbereitung findet als zentraler Prozess entsprechend der herkömmlichen oberirdischen Verfahren eine Oxidation der gelösten Eisen- und Manganverbindungen statt. Durch einen Verbleib der Oxidationsprodukte im Aquifer entfällt eine kostenintensive Entsorgung der Filterschlämme. Neben der klassischen Anwendung der unterirdischen Entmanganung und Enteisenung (UEE) bei reduzierten Grundwässern kann zusammen mit Eisen auch Arsen aus dem Grundwasser entfernt werden. Des Weiteren können auch Nitrifikations- und Denitrifikationsreaktionen stattfinden sowie ein Abbau von leicht oxidierbaren organischen Wasserinhaltsstoffen erfolgen. Ein Nachteil der In-situ-Aufbereitung besteht darin, dass trotz umfangreicher Voruntersuchungen insbesondere eine vollständige Entmanganung des Grundwassers je nach Standort erst nach drei bis zwölf Monaten erreicht werden kann (ROTT et al. 1996, ROTT & FRIEDE 2000).

Schematischer Aufbau von In-situ-Aufbereitungsanlagen

In-situ-Aufbereitungsanlagen bestehen je nach gewünschter Fördermenge und hydrogeologischen Randbedingungen in der Regel aus mindestens zwei Brunnen, die abwechselnd als Förder- und Infiltrationsbrunnen arbeiten (Abb. 1). Ein Teilstrom des entnommenen Grundwassers wird über Förderleitungen zur Infiltrationsstation transportiert und dort mit einem geeigne-

ten Oxidationsmittel versetzt. Für die Trinkwasseraufbereitung wird in der Regel Luftsauerstoff verwendet. Bei Sanierungsverfahren kann auch technischer Sauerstoff oder Ozon eingesetzt werden (FRIEDE 2003).

Das mit Sauerstoff angereicherte Wasser wird anschließend meist über getrennte Transportleitungen zum jeweiligen Brunnen transportiert, der sich in der Infiltrationsphase befindet. Entsprechend des Betriebsprogrammes findet ein stetiger Wechsel zwischen Infiltrations- und Förderphase mit einer zwischenzeitlichen Ruhephase von 30 bis 60 Minuten statt.

Ein Förderzyklus entspricht der Dauer einer Infiltration mit anschließender Förderung. Die Wirtschaftlichkeit einer Anlage lässt sich durch den Ergiebigkeitskoeffizienten (K_E) (Gl. 1) beschreiben. Er entspricht dem Quotienten aus Förder- (V_{FOE}) und Infiltrationsvolumen (V_{INF}):

$$[1] \quad K_E = V_{FOE} / V_{INF}$$

Insbesondere in der Einarbeitungsphase werden die Anlagen mit einem niedrigen Ergiebigkeitskoeffizienten von ≤ 2 betrieben, damit sich eine optimale Aufbereitungszone ausbilden kann. Grundwässer mit hoher Sauerstoffzehrung erfordern oft auch nach Beendigung der Einarbeitungsphase einen niedrigen K_E , der bei einer Grundwassersanierung zum Teil einen K_E von 1 nicht überschreitet. Bei vielen Anlagen kann der K_E bis auf 11 optimiert werden und auch höhere K_E sind stöchiometrisch vorstellbar (MEYERHOFF 1996).

Die wesentlichen Aufbereitungsvorgänge erfolgen an der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase. Dies gilt sowohl für Adsorptions- und Ionenaustauschprozesse als auch für mikrobiologische Vorgänge. Eine direkte Oxidation gelöster Wasserinhaltsstoffe ist unter den für Grundwasser üblichen pH- und Redoxbedingungen für Eisen unbedeutend und für Mangan nahezu ausgeschlossen (GHIORSE & EHRLICH 1992).

Manganoxidation

Reduzierte Grundwässer in kalkarmen Gesteinen enthalten oft erhöhte Konzentrationen an Eisen und Mangan. Ein Eintrag von Sauerstoff in den Aquifer kann in der Regel schon nach wenigen Aufbereitungszyklen zu einer vollständigen Oxidation des gelösten Eisens führen, nicht jedoch zu einer vollständigen Entmanganung. Bei den verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen, wie sie in natürlichen Gewässern nebeneinander stattfinden können, benötigt Mangan bei einem pH-Wert von 7 annähernd ein Redoxpotenzial von 600 mV (Abb. 2). Die Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen, Methan, zweiwertigem Eisen, Ammonium und Nitrit findet bereits bei niedrigeren Redoxpotenzialen statt. Zusätzlich können diese Inhaltsstoffe auch zu einer Reduktion von Manganoxid führen. Eine Entmanganung setzt deshalb eine vollständige Oxidation dieser Wasserinhaltsstoffe voraus.

Der Eintrag von sauerstoffhaltigem Wasser führt im Aquifer durch das Vorhandensein weiterer reduzierter Verbindungen in der Regel nicht zu einer konstanten Anhebung des Redoxpotenzials auf annähernd 600 mV. Bei der Manganoxidation stehen die mikrobiologischen Aufbereitungsprozesse im Vordergrund, die durch den Eintrag von Sauerstoff stimuliert werden können und auch bei niedrigen Redoxpotenzialen stattfinden. Die Generationszeit der Mangan oxidierenden Bakterien beträgt mehrere Wochen.

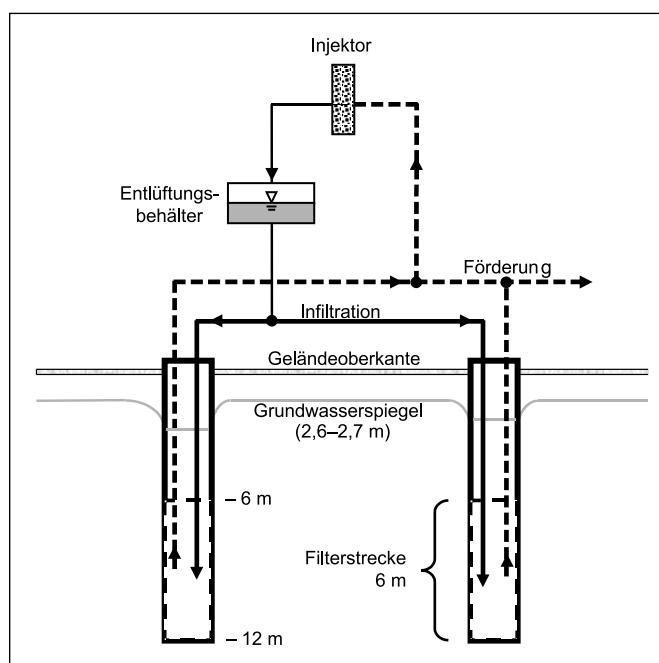
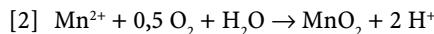


Abb. 1: Aufbau der Versuchsanlage

Die Manganoxidation besteht aus zwei Teilschritten, der Adsorption von zweiwertigem Mangan und der biologischen Oxidation (ROTT et al. 1978, RATHSACK 1994). Bei der Adsorption handelt es sich überwiegend um einen physikalisch-chemischen Prozess, die biologische Adsorption hat dabei einen Stellenwert von ca. 2 % und ist gegenüber der physikalischen Adsorption unbedeutend. Zweiwertiges Mangan ist reversibel an seine Adsorbentien gebunden und kann von anderen Kationen an den Adsorptionsplätzen ausgetauscht werden. Mangan bildet von allen Schwermetallen die am wenigsten stabilen Komplexe (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).

An die Adsorption von zweiwertigem Mangan schließt sich im zweiten Schritt die Oxidation des Mangans an. Die Oxidation von Mangan im Aquifer ist in der Regel ein biologischer Prozess. Bei pH-Werten im neutralen Bereich lässt sich eine physikalisch-chemische Oxidation ausschließen. Bei der In-situ-Aufbereitung stellt die biologische Oxidation den limitierenden Schritt der Aufbereitung im Gegensatz zur schnell verlaufenden Adsorption dar (ROTT et al. 1978, NEALSON et al. 1988, RATHSACK 1994).

Bakterien mit der Fähigkeit zur Manganoxidation kommen nahezu in allen bekannten Habitaten wie Meer, Süßwasser, Böden, Sedimenten, Wasserleitungen, Manganknollen und heißen Quellen vor (GHIORSE & EHRLICH 1992, FRANCIS et al. 2001). In der Wasseraufbereitung wird diese Fähigkeit in oberirdisch biologisch arbeitenden Schnellfiltern und bei der unterirdischen Grundwasseraufbereitung genutzt. Bei den Mangan-Oxidierern handelt es sich in der Regel um chemoorganotrophe Bakterien. Das Vorkommen von chemolithotrophen Mangan-Oxidierern, die ihre Stoffwechselenergie aus der Oxidation von zweiwertigem Mangan beziehen können, ist umstritten. Im Gegensatz zu anderen biologischen Prozessen im Boden verläuft die Manganoxidation nur sehr langsam und erfordert eine hohe Aktivierungsenergie (GOUNOT 1994). Die detaillierten Mechanismen der Manganoxidation sind bislang nicht hinreichend geklärt. Bei der unterirdischen Aufbereitung von Mangan steht wahrscheinlich die direkte Oxidation von Mangan(II) zu Mangan(IV) im Vordergrund (Gl. 2). Dabei werden gleichzeitig zwei Elektronen übertragen. Pro Mol Mangan(II) können damit zwei Mol ATP generiert werden (TEBO et al. 1997).



Die Oxidation von Mangan(II) findet entsprechend der Adsorption in der Regel außerhalb der Bakterienzelle statt (EMERSON & GHIORSE 1992, CASPI et al. 1998, DE VRIND et al. 1998, LARSEN et al. 1999).

Die Manganoxidation hat zahlreiche physiologische Vorteile für die Mangan-Oxidierer selbst und für die sie umgebende Umwelt. Manganoxid katalysiert die Umwandlung von Huminstoffen. Zahlreiche Huminstoffe liegen primär mit einem hohen Molekulargewicht vor und sind für die meisten Organismen nicht verwertbar. Mit Hilfe von Manganoxid können kleinere Spaltprodukte gebildet werden, die für zahlreiche Organismen verfügbar sind. Damit ist eine wichtige Kohlenstoffquelle erschlossen (SUNDA & KIEBER 1994, LÜNSDORF et al. 1997, BROUWERS et al. 1999). Die Oxidation verschiedener toxischer Metall-Ionen durch eine Reduktion von gebildetem Manganoxid führt zu einer Detoxifikation (LÜNSDORF et al. 1997). Manganoxid schützt zusätzlich vor freien Radikalen und vor freiem Sauerstoff bei streng anaeroben Bakterien (NEALSON 1988, SUNDA & KIEBER 1994). In oder an der Zellwand oder an Biofilm-Aggregaten stärkt Manganoxid die Kapselstruktur und bietet einen UV-Schutz (SUNDA & KIEBER 1994, BROUWERS et al. 1999). Zusätzlich adsorbieren an der Manganoxid-Oberfläche auch Nährstoffe, die für das Bio-Aggregat eine Nährstoffverbesserung darstellen. Manganoxid kann zusätzlich als Aufwuchsfläche für weitere Organismen dienen.

Bildung der Oxidationszonen

Vor Beginn der unterirdischen Aufbereitung, d. h. vor der ersten Infiltration mit sauerstoffhaltigem Wasser, befindet sich der reduzierte Grundwasserleiter im Gleichgewicht, Fe(II)- und Mangan(II)-Ionen liegen in gelöster Form vor.

Mit der Infiltration von Sauerstoff steigt das Redoxpotenzial im Aquifer und es kommt zunächst zur Oxidation von bereits adsorbiertem zweiwertigen Eisen zum Eisenhydroxid (Abb. 3). In der anschließenden Förderphase werden weitere Eisen und Mangan-Ionen an den Bodenkornoberflächen adsorbiert. Eine Oxidation des Mangans findet erst statt, wenn kein zweiwertiges Eisen mehr vorliegt. Im Laufe der Zeit bildet sich auf den Bodenkörnern eine Ummantelung aus den Oxidationsprodukten, vor allem Fe(OH)_3 und MnO_2 , welche sich durch hervorragende Adsorptionseigenschaften auszeichnet, sodass weitere

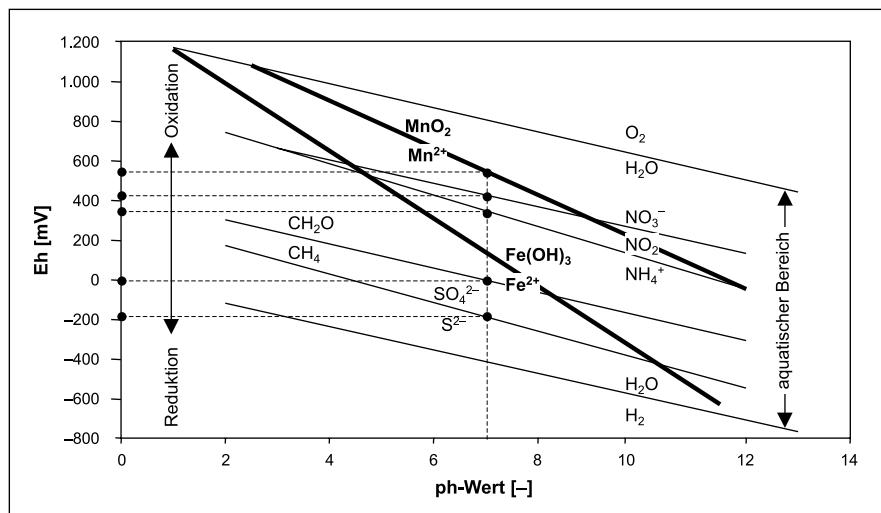


Abb. 2: Eh-pH-Diagramm für aquatische Systeme

im Grundwasser gelöste Kationen bzw. Anionen an den Oxid-Oberflächen adsorbiert werden können.

Der ständige Wechsel zwischen Förder- und Infiltrationsphase führt zur Adsorption und Oxidation von Eisen und Mangan. Es bilden sich die Oxidationszonen (Abb. 3). Verkleinert sich die Oxidationszone durch Störfälle oder zu große Ergiebigkeitskoeffizienten, kann gelöstes Eisen erneut in den brunnennahen Bereich gelangen. Damit reduziert sich die Zahl der Adsorptionsplätze für Mangan(II) und bereits oxidiertes Manganoxid kann reduziert werden. Unter Umständen kommt es dann zu einem erneuten Anstieg der Mangan-Konzentration im Förderwasser.

Bodenbiologische Untersuchungen

Im Zusammenhang mit der unterirdischen Aufbereitung wurden zahlreiche Mikroorganismen charakterisiert, die an der Umsetzung von Eisen und Mangan beteiligt sind (SCHWEISFURTH 1988, BARBIC & SAVIC 1994). Die Zusammensetzung dieser Arten variiert in Abhängigkeit der Beschaffenheit des Untergrundes (z. B. Bodenart, Bodendichte, Bodentiefe) und lieferte bislang keine Aussage über die tatsächliche Entmanganungsleistung der Aufbereitungszone. Mit den üblichen Routineuntersuchungen ließ sich ein Großteil der möglicherweise beteiligten Bakterien nicht erfassen. Erst mit neueren molekularbiologischen Untersuchungsmethoden lassen sich aufwändig neue Erkenntnisse über potenziell beteiligte Arten ermitteln. Eine Vielzahl der Arten ließ sich dennoch bislang nicht kultivieren.

Zur Beschreibung der Mangan-Oxidationszone wurde deshalb eine Methode von Kessick modifiziert und eingesetzt (SPRATT et al. 1994). Hierfür ist keine genaue Artenkenntnis der beteiligten Mikroorganismen erforderlich. In der ungestörten Bodenprobe kann auch die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen erfasst werden, die unter Laborbedingungen lebensfähig jedoch nicht zu kultivieren sind (VBNC – viable but not culturable) und deren Anteil bei entsprechenden Bodenproben annähernd 99 % betragen kann.

Messmethodik

Mit Hilfe der Mangan-Aktivität kann ermittelt werden, welche potentielle Fähigkeit das untersuchte Bodenmaterial zur Manganoxidation besitzt. Grundlage für diese Versuche sind Untersuchungen von Kessick (SPRATT et al. 1994). Probenmaterial mit einem definierten Anteil an Mangan(II) wird für 24 Stunden inkubiert. Das gebildete Manganoxid wird durch Zugabe von Leukokristallviolett (LCV) bestimmt. LCV ist zunächst farblos und bildet mit Manganoxid einen violetten Farbkomplex (Kristallviolett), der bei 591 nm photometrisch bestimmt werden kann. Durch die Zugabe von Natriumazid lässt sich das biologisch neu gebildete Manganoxid von bereits vorliegendem Manganoxid abgrenzen. Azide hemmen spezifisch Enzyme, welche Schwermetalle enthalten. Natriumazid hemmt dabei das Cytochrom-oxidase-System. Es wirkt weder adsorptiv, oxidativ noch reduktiv gegenüber Manganoxid und stellt damit die geeignete Chemikalie zur Abgrenzung der mikrobiologischen gegenüber den physikalisch-chemischen Reaktionen dar (BOHM 1992).

Für die Versuche wurde 10 g naturfeuchtes Bodenmaterial mit einem bekannten Trockensubstanzgehalt mit 50 ml einer 1,0 mg/l Mn(II)-Lösung ($MnSO_4$) versetzt. Anschließend wurde 5 ml NaN_3 (0,15 mol/l) bzw. 5 ml dest. H_2O hinzugefügt. Die Proben wurden für 24 Stunden bei 20 °C und Dunkelheit inkubiert. Zur Bestimmung des Gehaltes an Manganoxid wurde die Probe anschließend mit 2 ml LCV (100 mg LCV mit 5 ml Perchlorsäure in 100 ml dest. H_2O) versetzt. Manganoxid reagiert mit LCV zum Farbstoff Kristallviolett. Das Kristallviolett wird mit Ammoniumacetat-Puffer (230 g NH_4HAC mit 170 ml Eisessig in 500 ml dest. H_2O) vom Bodenmaterial gelöst und photometrisch bei 591 nm bestimmt. Die Auswertung erfolgt anhand einer Eichgeraden, die mit definierter Mangan(IV)-Konzentration unter Versuchsbedingungen erstellt wurde. Aus den ermittelten Mangan(IV)-Konzentrationen, bezogen auf die eingesetzte Bodensubstanz und die Inkubationszeit, lässt sich die Neubildung von Manganoxid bei einer bekannten Mn(II)-Ausgangskonzentrationen ermitteln.

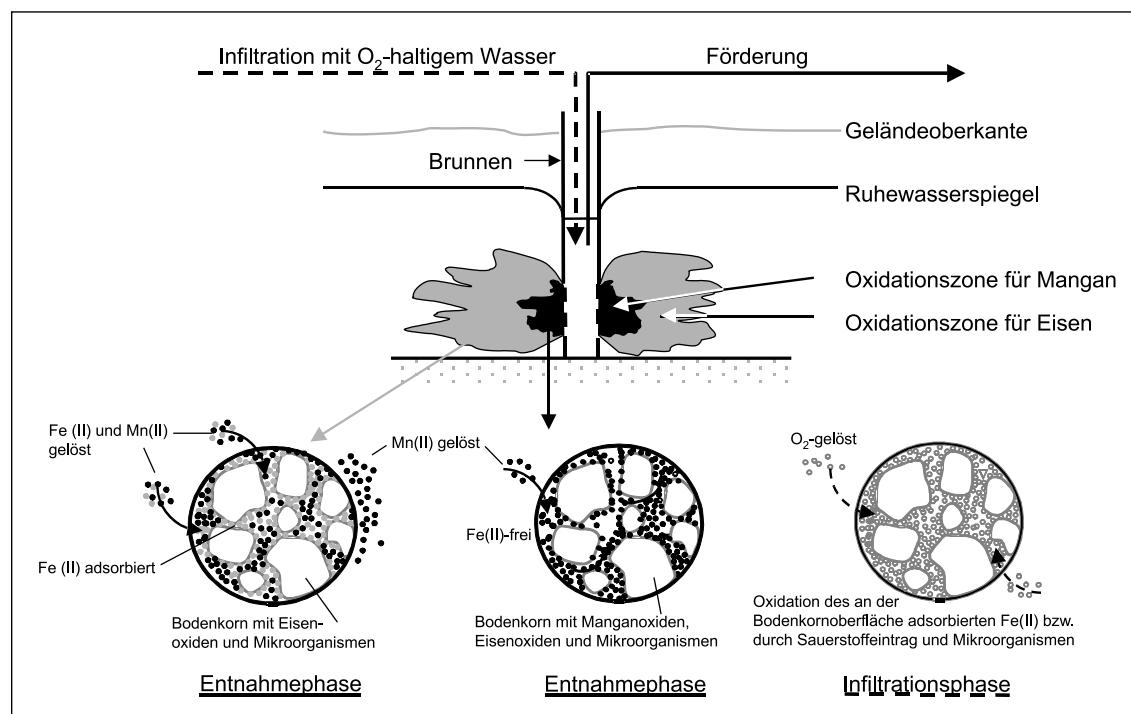


Abb. 3: Schema der unterirdischen Enteisenung und Entmanganung (MEYERHOFF 1996, verändert)

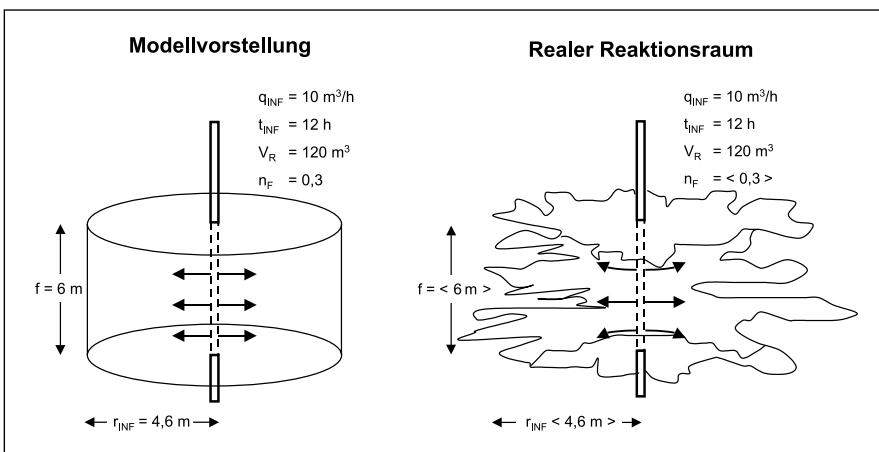


Abb. 4: Modell und realer Reaktionsraum

Bei dieser Versuchsdurchführung wird auch bereits im Bodenmaterial vorhandenes Manganoxid erfasst, welches die Grundaktivität des Probematerials wiederspiegelt. Die Grundaktivität lässt sich im Versuch durch die Zugabe von Natriumazid ermitteln. Da die biologische Neubildung von Manganoxid blockiert ist, wird nur das bereits vorliegende Manganoxid erfasst. Ohne die Zugabe von Natriumazid wird die Gesamtaktivität ermittelt. Die Differenz aus Gesamtaktivität und Grundaktivität beschreibt die biologische Aktivität.

Vergleichend zur spezifischen Bioaktivität wurden Proteinbestimmungen (SPERANDIO & PÜCHNER 1993) als Parameter für die allgemeine biologische Aktivität durchgeführt.

Feldversuch

Aufbau der Versuchsanlage

Auf dem Wasserwerksgelände „Boker Heide“ der Stadtwerke Paderborn wurde eine Versuchsanlage errichtet. Die Stadtwerke Paderborn setzen seit dem Jahr 1995 die In-situ-Aufbereitung des Grundwassers zur Trinkwassergewinnung erstmals in Kombination mit Horizontalfilterbrunnen ein. Die Versuchsanlage wurde außerhalb des Reaktionsraumes der Großanlage installiert und über einen Versuchszeitraum von dreizehn Monaten bis zu einer vollständigen Entmanganung betrieben.

Die Versuchsanlage bestand aus zwei Versuchsbrunnen, die intermittierend mit der Entnahme von Grundwasser und mit der Einleitung von sauerstoffangereichertem Grundwasser betrieben wurden. Die Filterstrecke der Vertikalbrunnen begann bei 6 m Flurabstand (Abb. 1).

Theoretischer Reaktionsraum

Der theoretische Reaktionsraum (V_R) im Aquifer lässt sich mithilfe der bekannten Infiltrationsrate (q_{INF}), der Infiltrationsdauer (t_{INF}) und einer theoretischen nutzbaren Porosität des Aquifers n_f (bei sandig-kiesigen Aquifern beträgt n_f ca. 0,3, berechnen (Gl. 3).

$$[3] \quad V_R = \frac{q_{INF} \cdot t_{INF}}{n_f}$$

Unter idealen Bedingungen bei konstanter Porosität und konstanter Wasserdurchlässigkeit kann sich um den Brunnen mit einer definierten Filtertiefe (f) ein zylindrischer Reaktionsraum (V_R) mit einem Radius (r_{INF}) bilden (Gl. 4) und (Gl. 5).

$$[4] \quad V_R = (r_{INF})^2 \cdot \pi \cdot f$$

$$[5] \quad r_{INF} = \sqrt{\frac{V_R}{\pi \cdot f}}$$

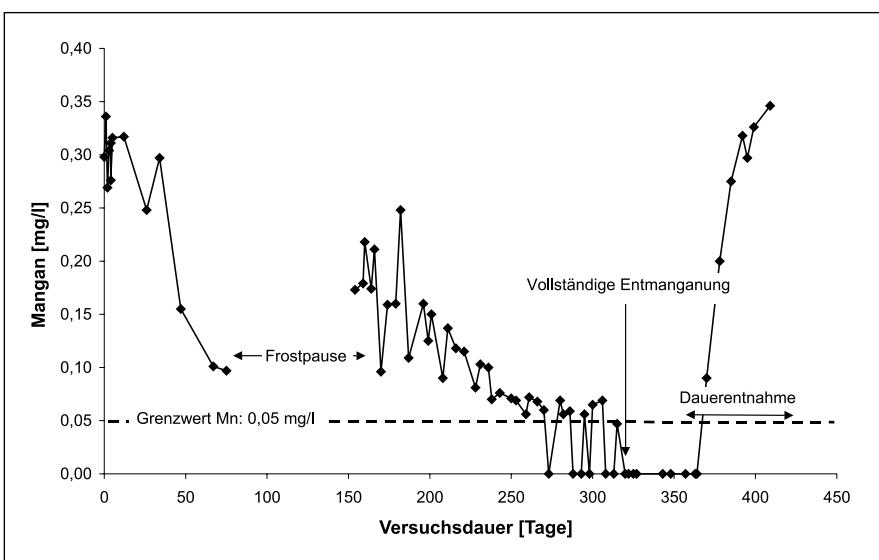


Abb. 5: Mangankonzentrationsverlauf im Feldversuch (MEYER 2002, geändert)

Bei einer Infiltrationsrate von $q_{\text{INF}} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$, einer Infiltrationsdauer $t_{\text{INF}} = 12 \text{ h}$ und einer theoretischen nutzbaren Porosität des Aquifers $n_p = 0,3$ ergibt sich ein Reaktionsraum $V_r = 400 \text{ m}^3$. Bei einer Filterstrecke von 6 m besitzt der Reaktionsraum einen theoretischen Radius von 4,6 m.

Der Reaktionsraum im Aquifer zeigt zwischen Modell und Realität bezeichnende Unterschiede auf (Abb. 4). Der Grundwasserleiter besitzt in der Regel keine einheitliche Porosität, damit variiert auch die Wasserdurchlässigkeit und die Strömungsgeschwindigkeit über den gesamten Reaktionsraum. Bei einem definierten Infiltrationsvolumen und einer konstanten Infiltrationsrate ergeben sich damit zum Teil sehr unterschiedliche Radien innerhalb des Reaktionsraumes. Da das Infiltrationswasser auch Bodenzonen ober- und unterhalb der Filterstrecke erreichen kann, variiert auch die Höhe des Reaktionsraumes insbesondere in den brunnenferneren Bereichen.

Versuchsverlauf

Über den gesamten Versuchszeitraum wurden in regelmäßigen Abständen Analysen des geförderten Wassers durchgeführt und dokumentiert.

Die Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Mangankonzentration in Abhängigkeit der Versuchszeit. Ein Rückgang der Mangankonzentration war schon nach knapp zwei Monaten zu beobachten. Eine vollständige Entmanganung setzte erst nach einer Betriebsdauer von gut zehn Monaten ein.

Der Dauerpumpversuch am Ende der Versuchsphase zeigte, dass auch nach dem Erreichen einer vollständigen Manganelimination weiterhin in regelmäßigen Abständen sauerstoffhaltiges Wasser in den Aquifer infiltriert werden muss, um ein mangenfreies Förderwasser zu gewährleisten.

Neben Mangan enthielt das Förderwasser auch erhöhte Konzentrationen an Eisen. Die Konzentrationen waren dabei zu Beginn der Aufbereitung um das Zehnfache des zulässigen Grenzwertes überschritten. Sie konnten aber schon nach wenigen Aufbereitungzyklen unterhalb des Grenzwertes gesenkt werden.

Weitere Parameter wie Ammonium lagen unterhalb der Grenzwerte der deutschen Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (TRINKWASSERVERORDNUNG – TrinkwV 2001).

Sondierungen der Oxidationszone

Die Sondierungen zur Ermittlung der Mangan-Oxidationszone wurden nach Abschluss des Feldversuches und einer vollständig eingesetzten Entmanganung in einer Distanz von 30 cm und 100 cm zum Versuchsbrunnen niedergebracht (Abb. 6). Sie befinden sich damit innerhalb der theoretisch berechneten Oxidationszone mit dem Radius von 4,6 m.

Die Sondierungen besaßen entsprechend der Tiefe der Versuchsbrunnen eine Tiefe von zehn bis zwölf Metern. Der Grundwasserspiegel lag bei ca. vier Metern Flurabstand. Beim Bodenmaterial der Rammkernsondierungen handelte es sich überwiegend um Mittelsand (Abb. 7).

Mikrobiologische Untersuchungen am Bodenmaterial des Feldversuches

Das Bodenmaterial aus den vier Bohrkernen, die nach Beendigung des Feldversuches in der Brunnenumgebung gewonnen werden konnten, wurde mit der oben beschriebenen Methode

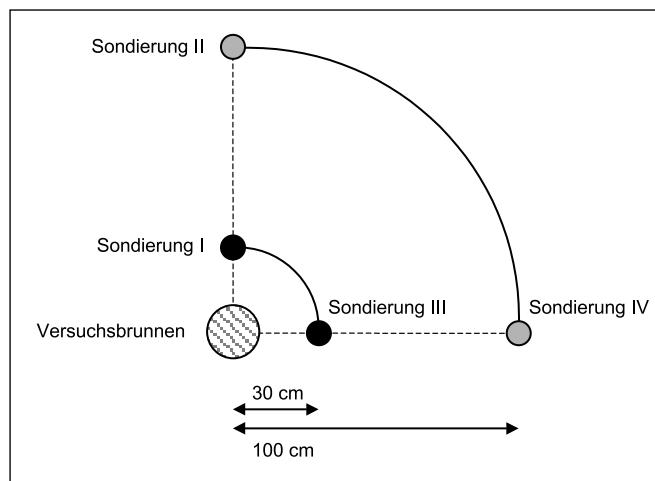


Abb. 6: Lage der Sondierungen I bis IV

zur Mangan-Aktivität bodenbiologisch untersucht. Verglichen wurden jeweils die Grund-, Gesamt- und die biologische Aktivität zur Manganoxidation. Gleichzeitig wurde der Proteingehalt ermittelt (Abb. 8).

Grundaktivität

Bei der Grundaktivität ist eine Neubildung von Manganoxid während der Inkubation durch die Zugabe des Hemmstoffes Natriumazid unterbunden. Damit bezieht sich die Grundaktivität auf das bereits vorliegende Manganoxid, bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz und die Inkubationszeit. Bei der Grundaktivität zeigte sich deutlich der Einfluss der In-situ-Aufbereitung, insbesondere im Bereich der Filterzone des Brunnens in der Bodentiefe von 6 m bis 12 m.

Während die Grundaktivität zur Manganoxidation bis zu einer Tiefe von sechs Metern in allen Aufschlussbohrungen zwischen 0,03 µg und 0,05 µg Mn/(gTS · d) liegt, zeigten Sondierung I und Sondierung III eine erhöhte Grundaktivität ab einer Bodentiefe von acht Metern. In Sondierung III lag bei elf Metern Tiefe über 0,12 µg Mn/(gTS · d) vor. Diese Konzentration entspricht dem Dreifachen der in Sondierung II ermittelten Menge. Bei Sondierung IV ist in zehn Metern Tiefe ebenfalls eine deutlich erhöhte Mangan-Aktivität sichtbar. Insbesondere im brunnennahen Bereich in einer Distanz von 30 cm zum Brunnen konnte sich durch den regelmäßigen Eintrag von Sauerstoff eine erhöhte Grundaktivität einstellen. Bereits in einer Distanz von 100 cm zum Brunnen ist die Mangan-Aktivität deutlich geringer. In diesem Bereich waren die Bedingungen für eine Manganoxidation demnach ungünstiger.

Biologische Aktivität

Die biologische Mangan-Aktivität beschreibt, wie viel zweitwertiges Mangan potenziell während der Inkubationszeit zu Manganoxid oxidiert werden kann. Die biologische Mangan-Aktivität kann dabei keine quantitative und qualitative Aussage über die Art und Zahl der beteiligten Bakterien geben, sondern dokumentiert die Umsetzungsleistung bei konstanten Bedingungen. Es zeigten sich deutliche Aktivitätsunterschiede bei den Bodenproben aus den brunnennahen und brunnenferneren Sondierungen. Bei niedrigen biologischen Aktivitäten kam es zum Teil während der Inkubation zu einer geringfügigen Reduktion des Manganoxids, sodass sich rechnerisch negative

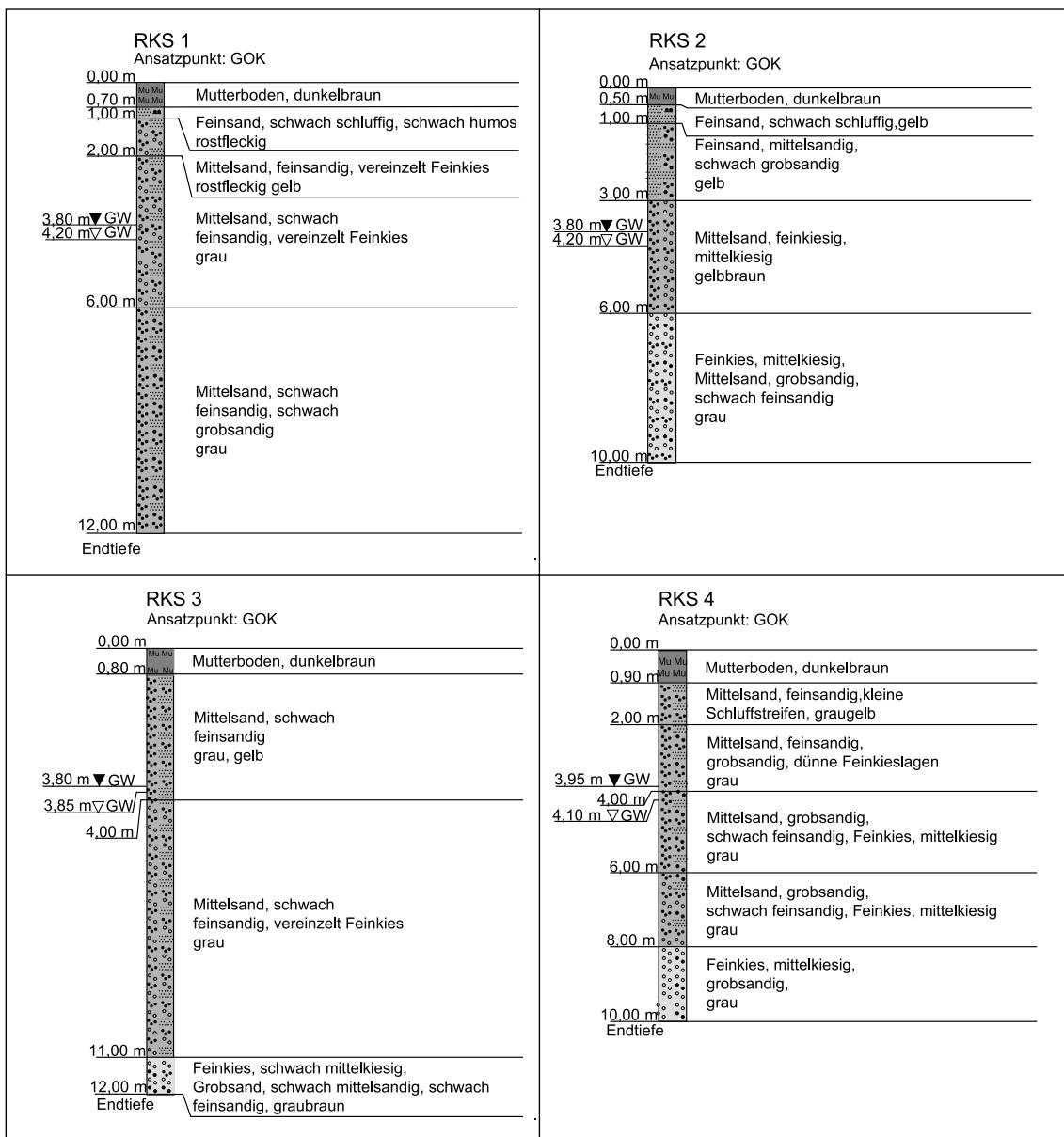


Abb. 7: Bodenprofile der Rammkern-sondierungen (Rott et al. 2001)

biologische Aktivitäten ergaben. Während bis zu einer Tiefe von vier Metern bei allen Sondierungen fast keine biologische Aktivität festzustellen war, nahm die biologische Aktivität ab einer Bodentiefe von fünf Metern deutlich zu. Dieser Bereich wird offensichtlich schon durch das Infiltrationswasser der Brunnen, deren Filterzone in einer Tiefe von 6 m beginnt, beeinflusst. Im brunnenferneren Bereich der Oxidationszone (Sondierung II und IV) kommt es dagegen auch beim Probenmaterial aus den tieferen Bodenschichten zu keiner signifikanten Zunahme der biologischen Mangan-Aktivität. Der Einfluss der Infiltration wirkt sich schon im Abstand von 100 cm zum Brunnen in dieser Versuchsanordnung nicht mehr eindeutig auf die Manganoxidation aus. Sowohl bei Sondierung I als auch bei Sondierung III ließen sich im Tiefenprofil sehr aktive von weniger aktiven Zonen unterscheiden. Besonders hohe Umsetzungsrationen wurden bei Sondierung I in zehn und zwölf Metern Bodentiefe gemessen. Bei Sondierung III befanden sich sehr aktive Bereiche in einer Bodentiefe von neun und elf Metern.

Gesamtaktivität

In der Gesamtaktivität spiegelt sich deutlich der große Einfluss der biologischen Mangan-Aktivität wieder. Während der 24stündigen Inkubationszeit konnte bis zu einem Zehnfachen des Ausgangsgehaltes von Manganoxid im Bodenmaterial mit hohen Umsatzraten neugebildet werden. In den brunnenferneren Sondierungen, in denen fast keine biologische Aktivität festzustellen war, entsprach die Gesamtaktivität der Grundaktivität.

Proteingehalt

Der Proteingehalt zwischen den brunnennahen (I und III) und brunnenferneren Sondierungen (II und IV) unterschied sich nur unwesentlich. Es zeigte sich, dass in den oberen drei Metern unterhalb der Geländeoberkante ein allgemein höherer Proteingehalt (100 µg bis 200 µg Protein pro Gramm trockenen Bodens) vorhanden war, der mit zunehmender Bodentiefe wieder abnahm (40 µg Protein pro gTS). Ab ca. neun Metern Bodentiefe war der Proteingehalt wieder erhöht (50 µg bis 110 µg

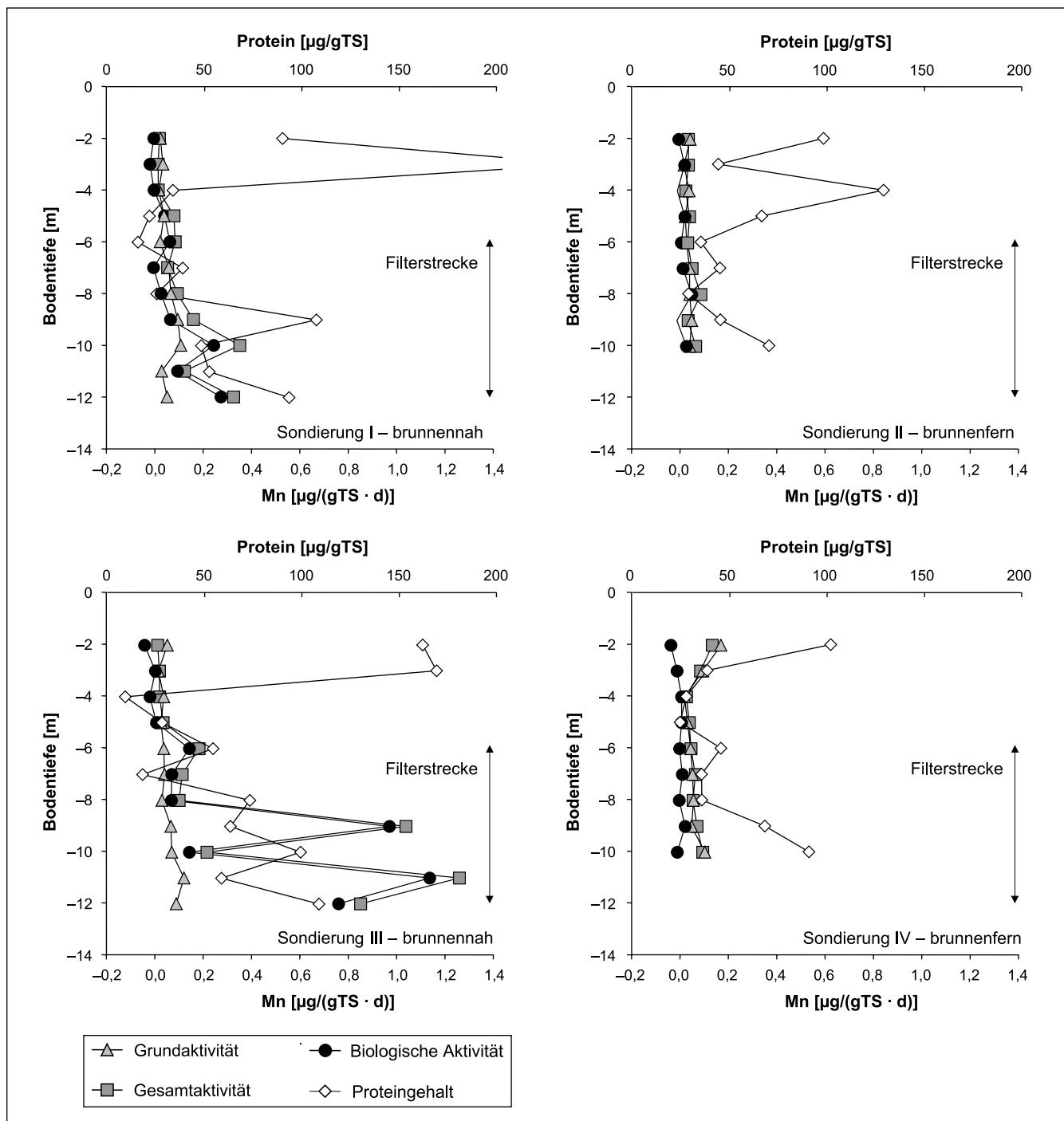


Abb. 8: Sondierungen I–IV: Grundaktivität, Gesamtaktivität, Biologische Aktivität und Proteingehalt

Protein/gTS). Das bessere Nährstoffangebot, welches meist in den humosen, oberen Bodenschichten vorliegt, ist verantwortlich für einen höheren Biomassebesatz gegenüber tieferen Bodenschichten (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Die In-situ-Aufbereitung im Aquifer führte ab einer Tiefe von neun Metern durch eine Bildung von Biofilmen und Oxiden ebenfalls zu einem verbesserten Nährstoffangebot und damit zu einer Erhöhung des Proteingehalts durch eine Biomassezunahme. Diese zeigte sich sowohl in unmittelbarer Brunnennähe, als auch in den brunnenweiteren Bodenzonen.

Der Anteil der Mikroorganismen, die an der Manganumsetzung beteiligt sind, ist gemessen an der Gesamtpopulation prozentual gering. Die deutlich erhöhte biologische Manganoxidation im brunnennahen Bereich zeigte sich nicht bei den entsprechenden Proteingehalten.

Biologisch aktives Bodenmaterial, hinsichtlich einer Manganelimination, weist damit nicht zwingend höhere Proteingehalte auf als weniger aktives Bodenmaterial. Die Oxidationszone lässt sich damit nicht anhand des Proteingehaltes darstellen.

Zusammenfassung

Die unterirdische Enteisenung- und Entmanganung von Grundwasser hat sich seit vielen Jahren in der Trinkwasseraufbereitung bewährt. Das Verfahren ist aus technischer Sicht ausgereift und individuell der gegebenen Problematik vor Ort angepasst. Dennoch gibt es viele offene Fragestellungen bezüglich der biologischen Prozesse, die während der Aufbereitung im Aquifer stattfinden. Die Entmanganung beruht hauptsächlich auf biologischen Prozessen, die im Gegensatz zur spontan einsetzenden Eisen-Oxidation eine gewisse Adoptionsphase benötigen. Die sich im Untergrund während der Einarbeitungsphase bildende Oxidationszone ist ein offenes System und gleicht vielfach einer „black box“.

Die Bedeutung der mikrobiellen Oxidation von Mangan ist seit langem bekannt. Die biologischen Vorgänge dieses Verfahrens wurden bislang nur wenig beachtet. Aufgrund der Adoptionsphase der Mangan-Oxidierer dauert die Einarbeitungszeit vieler Anlagen oft mehrere Monate. Für die Praxis fehlen schnelle, einfache und zielgerichtete Untersuchungsmöglichkeiten, mit denen sich der Zustand des Aquifers, insbesondere in der Einarbeitungszeit, feststellen lässt. Bislang sind zahlreiche Organismen in der Praxis bekannt, die in der Lage sind Mangan zu oxidieren. Da sich jedoch nicht alle dieser Arten kultivieren lassen, gibt es keine genauen Erkenntnisse über die Artenzusammensetzung im Aquifer. Es lassen sich ebenfalls keine qualitativen oder quantitativen Aussagen über eine Mangan-Oxidation treffen. Es wurden deshalb einfache bodenbiologische Methoden zur Beschreibung der unterirdischen Aufbereitung von Mangan entwickelt und unter anderem bei Bodenproben aus Schlauchkernbohrungen einer Feldversuchsanlage nach einer zwölfmonatigen Betriebsdauer angewendet.

Die biologische Mangan-Aktivität erwies sich als ein eindeutiger Indikator für den Einarbeitungsgrad des Bodenmaterials und war zur Beschreibung der Mangan-Oxidationszone im Aquifer geeignet. Nach einer zwölfmonatigen Einarbeitungszeit einer Feldversuchsanlage konnte nur in unmittelbarer Brunnennähe von 30 cm im Bereich der Filterstrecke eine signifikante Mangan-Oxidation nachgewiesen werden. Trotz der deutlich erhöhten biologischen Aktivität in unmittelbarer Brunnennähe und im Bereich der Filterstrecke konnte keine Zunahme des Proteingehaltes und damit eine Erhöhung der Biomasse gegenüber der unbeeinflussten Zone oberhalb der Filterstrecke festgestellt werden. Der Anteil der Mikroorganismen, der an der Manganumsetzung bei der unterirdischen Enteisenung und Entmanganung beteiligt ist, ist gemessen an der Gesamtpopulation prozentual gering und lässt sich deshalb nicht anhand einer Proteinbestimmung erfassen. Ähnliche Erkenntnisse liegen auch von GOTTFREUND & SCHWEISFURTH (1983) vor. Dennoch kommt es durch das Verfahren der In-situ-Aufbereitung insbesondere im brunnennahen Bereich zu einer vielfach höheren biologischen Mangan-Aktivität als im unbeeinflussten Bereich. Der Einfluss der In-situ-Aufbereitung ist jedoch in einer Distanz von 100 cm zum Brunnen schon nicht mehr nachzuweisen. Die eigentliche Mangan-Oxidationszone im Aquifer ist für diesen Anwendungsfall nach einer zwölfmonatigen Versuchsdauer demnach nur in absoluter Brunnennähe im Bereich der Filterstrecke lokalisiert. Im Betriebsprogramm der Aufbereitungsanlagen sollten deshalb das Infiltrations- und Fördervolumen nicht zu groß gewählt werden, um eine möglichst homogene Mangan-Oxidationszone zu erhalten.

Die bodenbiologischen Untersuchungsmethoden zur Mangan-Aktivität sind zur Erfassung der Mangan-Oxidationszone gut geeignet. Mit einer Weiterentwicklung der Methode ist auch eine Anwendung für Voruntersuchungen und zur Betriebsoptimierung bestehender Anlagen denkbar. Damit könnte die Einarbeitungszeit zukünftiger Anlagen verkürzt und die Effizienz bestehender In-situ-Anlagen erhöht werden.

Danksagung

Der Dank der Autoren gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung des Projektes zu „Untersuchungen der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Aufbereitungsprozesse zur Optimierung der In-situ-Aufbereitung reduzierter Grundwässer“ (RO 959/4-1 und RO 959/4-3).

Literatur

- BARBIC, F., SAVIC, I. (1994): Ecology of iron and manganese bacteria in potable groundwater springs. Review article. - *Mikrobiologija* **31**(2): 129–157.
- BOHM, L. (1992): Optimierung der chemikalienlosen Entmanganungsfiltration.- Dissertation der Technischen Universität Dresden.- 156 S., 55 S. Anhang, 40 Abb., 14 Tab.; Dresden.
- BROUWERS, G.-J., DE VRIND, J.P.M., CORSTJENS, P.L., CORNELIS, P., BAYSSE, C., DE VRIND-DE JONG, E.W. (1999): cumA, a gene encoding a multicopper oxidase is involved in Mn²⁺-oxidation in *pseudomonas putida* GB-1. -App. Environ. Microbiol. **65**(4): 1762–1768.
- CASPI, R., TEBO, B.M., HAYGOOD, M.G. (1998): c-type Cytochromes and manganese oxidation in *pseudomonas putida* MnB1. -App. Environ. Microbiol. **64**(10): 3549–3555
- DE VRIND, J.P.M., BROUWERS, G.J., CORSTJENS, P.L., DEN DULK, J., DE VRIND-DE JONG, E.W. (1998): The cytochrome c maturation operon is involved in manganese oxidation in *pseudomonas putida* GB-1. - App. Environ. Microbiol. **64**(10): 3556–3562
- EMERSON, D., GHIORSE, W. (1992): Isolation, cultural maintenance, and taxonomy of a sheath-forming strain of *leptothrix discophora* and characterization of manganese-oxidizing activity associated with the sheath. -App. Environ. Microbiol. **58**(12): 4001–4010
- FRIEDEL, M. (2003): Weiterentwicklung der unterirdischen Wasseraufbereitung zur In-situ-Behandlung von stark reduzierten Grundwässern. - Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft **171**.- 142 S., 50 Abb., 16 Tab.; Stuttgart.
- FRANCIS, C.A., CO, E.-M., TEBO, B.M. (2001): Enzymatic Manganese(II) Oxidation by a Marine a-Proteobacterium. -App. Environ. Microbiol. **67**(9): 4025–4029
- GHIORSE, W., EHRLICH, H. (1992): Microbial biomineralization of iron and manganese. In: Biominerization processes of iron and manganese.- In: FITZPATRICK, R.W., SKINNER, H.W.C.: Modern and ancient environments: S. 75–99; Cremlingen-Destedt.
- GOTTFREUND, J., SCHWEISFURTH, R. (1983): Mikrobiologische oxidation und reduktion von manganspecies. -Fresenius Z. Anal. Chem. **316**: 634–638
- GOUNOT, A.-M. (1994): Microbial oxidation and reduction of manganese: Consequences in groundwater and applications. -FEMS Microbiol. Rev. **14**: 339–350.
- LARSEN, E.I., SLY, L.I., McEWAN, A.G. (1999): Manganese(II) adsorption and oxidation by whole cells and membrane fraction of *Pedomicrobium* sp. ACM 3067. -Arch. Microbiol. **171**: 257–264.
- LÜNSDORF, H., BRÜMMER, I., TIMMIS, K.N., WAGNER-DÖBLER, I. (1997): Metal selectivity of in situ microcolonies in biofilms of Elbe river. - J. Bacteriol. **179**(1): 31–40.

- MEYER, C. (2002): Perspektiven der unterirdischen Grundwasseraufbereitung zur kostengünstigen und rückstandsfreien Trinkwassergewinnung.- In: Aktuelle Entwicklungen in der Wasserversorgung. 16. Trinkwasserkolloquium am 21. Februar 2002.- Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 167: 105–127.
- MEYERHOFF, R. (1996): Entwicklung von Planungs- und Anwendungskriterien für die In-situ-Aufbereitung eisen- und manganhaltiger Grundwässer.- Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 139: 232 S., 75 Abb., 33 Tab.; Stuttgart.
- NEALSON, K., TEBO, B.M., ROSSON, R.A. (1988): Occurrence and Mechanisms of Microbial Oxidation of Manganese. -Adv. Appl. Microbiol. 33: 279–318.
- RATHSACK, U. (1994): Ammoniumeliminierung bei der Entmangunngfiltration. -Vom Wasser 82: 201–208.
- ROTT, U., BOOCHS, P.W., BAROVIC, C. (1978): Unterirdische Grundwasseraufbereitung durch Einleitung von sauerstoffhaltigem Wasser in den Boden.- Wasser und Boden 8: 307–311.
- ROTT, U., FRIEDE, M. (2000): 25 Jahre unterirdische Wasseraufbereitung in Deutschland – Rückblick und Perspektiven.- gwf 141 (13): 99–107.
- ROTT, U., MEYER, C., HENNING, A.-K. (2001): Untersuchungen der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Aufbereitungsprozesse zur Optimierung der In-situ-Aufbereitung reduzierter Grundwässer. Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben RO 959/41 und RO 959/4-3 der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG)
- ROTT, U., MEYERHOFF, R., BAUER, T. (1996): In-situ-Aufbereitung von Grundwasser mit erhöhten Eisen-, Mangan- und Arsengehalten.- gwf Z: 358–363.
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde, 14.Aufl.- 494 S., 100 Tab.; Stuttgart.
- SCHWEISFURTH, R. (1988): Mikrobiologische Untersuchungen zur In-situ-Enteisenung und Entmanganung. -WaBoLu 80: 167–187.
- SPERANDIO, A., PÜCHNER, P. (1993): Bestimmung der Gesamtproteine als Biomasse-Parameter in wäßrigen Kulturen und auf Trägermaterial aus Bioreaktoren.- gwf 134 (8): 482–485.
- SPRATT, H.G., SIEKMANN, E.C., HODSON, R.E. (1994): Microbial manganese oxidation in saltmarsh surface sediments using a leuco crystal violet manganese oxide detection technique.- Estuar. Coastal Shelf Sci. 38 (1): 91–112.
- SUNDA, W.G., KIEBER, D.J. (1994): Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substances.- Nature 367: 62–64.
- TEBO, B.M., GHIORSE, W.C., VAN WAASBERGEN, L.G., SIERING, P.L., CASPI, R. (1997): Bacterially-mediated mineral formation: Insights into manganese(II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies.- In: Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals.- Mineralog. Soc. Am. 35: 225–266.
- TRINKWASSERVERORDNUNG (TrinkwV): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 21. Mai 2001.- GBI. I.

