

**NSO-Heterocyclen und verwandte Verbindungen
im Grundwasser von teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden
Fließgewässern**

-

Analytik, Vorkommen und Adsorption auf Aktivkohle

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

An der Leuphana Universität Lüneburg

Fakultät Nachhaltigkeit

Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie

vorgelegt von

Jan Sebastian Mänz

geb. am 04.09.1979

26. Juni 2012



LEUPHANA
UNIVERSITÄT LÜNEBURG

Tag der mündlichen Prüfung: 07.11.2012

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang K. L. Ruck
Zweitgutachter: Prof. Dr. Ralf Ebinghaus

Abstract

In the present thesis, results of an extensive study on groundwater pollution at tar-contaminated sites and the impact on adjacent rivers are described. Next to typical tar-compounds, such as BTEX, PAH and phenols, this research focused on NSO heterocycles (NSO-HET), which often differ from their parent homocyclic compounds by an increased water solubility. In the context of common remediation technologies, the adsorption behaviour of NSO-HET, BTEX, Phenols and PAH onto activated carbon was assessed in batch and column experiments. Adsorption isotherm parameters were calculated using the Freundlich equation and compared to experimental and modelled breakthrough behaviour from column runs. Furthermore, remediation efficiencies of two permeable reactive barriers were investigated.

Analytical methods using LC-DAD, headspace GC-FID, GC-MS and LC-MSMS for the quantification of 100 compounds, including 40 NSO-HET from aqueous and solid samples were developed and are described in detail. Quantification of river water samples at ng L^{-1} level was realized by solid-phase extraction and pH-fractionation.

High groundwater concentrations of aromatic compounds were found at all 4 sites investigated. This includes, in particular, NSO-HET species, such as 1-benzothiophene and dibenzofuran. With the exception of carbazole, only low concentrations of nitrogen heterocycles (N-HET) were found.

Measurements in two adjacent rivers showed an input of tar compounds from both contaminated sites. Main contaminants found are acenaphthene, naphthalene, 1-methylnaphthalene, 1-benzothiophene and dibenzofuran which also occurred in high concentrations in riverbank groundwater samples. At one site, the input was quantified to 5 kg/annum, which caused an increase of 50% in sum concentrations according to background levels of aromatic compounds in the aqueous phase.

Comparatively high concentrations of N-HET, especially for acridine and 2-methylquinoline, were found in the two river courses investigated. However, concentrations of these compounds were not affected by the adjacent tar-contaminated sites. In this context, first correlations between acridine and the well-known pharmaceutical carbamazepine in the aqueous phase were examined and discussed in exploratory measurements.

Adsorption isotherm parameters are described for a total of 24 compounds. For 2-methylquinoline, measurements were performed at various pH values. Results of the batch tests are in good agreement with data from column runs and thus prove the experimental setups and results. Besides artificial solutions, a column run was also performed with real groundwater from a contaminated site.

On comparison, N-HET and O-HET generally show a lower adsorbability than the related homocyclic compounds. Nevertheless, it was found that the lowest adsorption potential among the typical tar-compounds investigated was for monocyclic compounds, such as phenol and benzene.

For both Funnel & Gate Systems, excellent decontaminating performance of more than 99% could be confirmed.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine umfangreiche chemische Charakterisierung der Grundwasserbelastung an vier teerbelasteten Altlaststandorten und in angrenzenden Fließgewässern durchgeführt. Darüber hinaus wurde in diesem Zusammenhang auch die Reinigungsleistung von zwei Funnel & Gate Systemen mit Aktivkohle überprüft. Neben den typischen Verbindungen wie den BTEX, PAK und Phenolen lag der Fokus dabei auf der Analytik der NSO-Heterocyclen (NSO-HET), die sich durch eine zum Teil erheblich gesteigerte Wasserlöslichkeit von den homocyclischen Verbindungen unterscheiden. Weiterhin wurde die Adsorbierbarkeit der NSO-HET auf Aktivkohle in Form von Batch- und Säulenversuchen untersucht. Erhaltene Adsorptionsisothermen wurden nach Freundlich ausgewertet und zur Validierung mit Ergebnissen der Säulenversuche verglichen.

Insgesamt wurden analytische Verfahren zur Quantifizierung von 100 Verbindungen, darunter 40 NSO-HET, aus wässrigen und festen Proben über Headspace GC-FID, HPLC-DAD/FLD, GC-MS und LC-MSMS entwickelt. Zur Analyse im ng l^{-1} Bereich wurde ein SPE-Extraktionsverfahren angewendet, welches nach einer Fraktionierung des Probenextraktes die Vorteile der GC-MS und LC-MSMS Analytik kombiniert.

An allen vier untersuchten Standorten konnten sehr hohe Konzentrationen aromatischer Verbindungen nachgewiesen werden. Darunter sind im Besonderen auch Vertreter der NSO-HET wie z.B. 1-Benzothiophen und Dibenzofuran. Abgesehen von Carbazol konnten allgemein jedoch nur geringe Konzentrationen der N-HET quantifiziert werden. Nahezu alle Verbindungen des Substanzspektrums wurden im Grundwasser der Standorte gefunden.

In den angrenzenden Fließgewässern wurde ein eindeutiger Eintrag der Verbindungen erkannt, die auch im Uferbereich der Standorte in hohen Konzentrationen vorlagen. Hierzu gehören neben den PAK wie z.B. Acenaphthen, Naphthalin und 1-Methylnaphthalin auch die Heterocyclen 1-Benzothiophen und Dibenzofuran. Die Ergebnisse unterstreichen damit die Bedeutung von heterocyclischen Verbindungen an teerbelasteten Altlaststandorten. Der Eintrag wurde an einem Standort in Form von Frachtberechnungen quantifiziert und beträgt in Summe ca. 5 kg/Jahr. Gegenüber der Hintergrundbelastung wird damit in der wässrigen Phase eine Zunahme der Gesamtfracht an aromatischen Verbindungen in Höhe von ca. 50 % verursacht.

Vergleichsweise hohe Konzentrationen der N-HET und hier im Besonderen für Acridin und 2-Methylchinolin wurden in den zwei untersuchten Fließgewässern bestimmt. Die Altlaststandorte besitzen jedoch keinen Einfluss auf die Konzentrationen dieser Verbindungen und müssen demnach auf andere Quellen zurückzuführen sein. Diesbezüglich wurden Zusammenhänge zwischen Acridin und dem Arzneistoff Carbamazepin in explorativen Messungen untersucht und diskutiert.

Adsorptionsisothermenparameter sind für insgesamt 24 Verbindungen beschrieben und wurden für 2-Methylchinolin auch bei verschiedenen pH-Werten erfasst. Die Ergebnisse der Batchversuche stehen in guter Übereinstimmung mit den Säulenversuchsdaten. Neben artifiziellen Lösungen wurde hier auch ein Säulenlauf mit Realwasser eines Altlaststandortes durchgeführt. Im Allgemeinen zeigen die N-HET und O-HET im Vergleich mit den verwandten Homocyclen eine geringere Adsorbierbarkeit. Das geringste Adsorptionspotential unter den untersuchten Verbindungen wurde jedoch für monocyclische Verbindungen wie Phenol und Benzol gefunden.

Für beide Funnel & Gate Systeme konnte eine hervorragende Reinigungsleistung von über 99% bezüglich des erfassten Grundwassers bestätigt werden. Gegenüber den Zulaufkonzentrationen wurden im Ablauf keine nennenswerten Konzentrationen quantifiziert.