



Altlastenbewertung mit Isotopenanalysen

**Der Schlüssel zum Nachweis der natürlichen
Selbstreinigung in Altlasten (MNA)**

Isotopenanreicherung

**Schadstoffabbauende Organismen sensitiv und
direkt in der Altlast nachweisen**

BACTRAPS®

Schadstoffquellen orten

Isotopensignaturen



Anwendbarkeit von Isotopenmethoden für typische Schadstoffe in der Altlastensanierung

Schadstoff	Monitored Natural Attenuation (MNA)		Quellen- ortung
	Isotopen- fraktionierung	BACTRAP	Isotopen- signatur
allgemein >12 C- Atome	∅	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
MTBE Methyl- <i>tert</i> -butylether	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
TBA <i>Tert</i> -butylalkohol	<input checked="" type="checkbox"/> ○		
BTEX Benzol	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
BTEX Toluol	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
BTEX Ethylbenzol	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
BTEX <i>m/p/o</i> -Xylol	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
AKW <i>m/p</i> -Cresol	<input checked="" type="checkbox"/> ●		<input checked="" type="checkbox"/>
PAK Naphthalin	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
PAK 2-Methylnaphthalin	<input checked="" type="checkbox"/> ●		
PAK Phenanthren		<input checked="" type="checkbox"/>	
PAK andere		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
CKW Perchlorethen	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
CKW Trichlorethen	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>		
CKW <i>cis/trans</i> -Dichlorethen	<input checked="" type="checkbox"/> ● <input checked="" type="checkbox"/>		
CKW Vinylchlorid	<input checked="" type="checkbox"/> ● ○		
CKW 1,2-Dichlorethan	<input checked="" type="checkbox"/> ● ○		
CKW 1,1,2-Trichlorethan	<input checked="" type="checkbox"/> ●		
MCB Chlorbenzol	<input checked="" type="checkbox"/> ●	<input checked="" type="checkbox"/>	
TCB 1,2,4-Trichlorbenzol	<input checked="" type="checkbox"/> ○		

= Isotopenfraktionierung nachgewiesen

● = für anoxische Verhältnisse (einer oder mehrere Elektronenakzeptoren)

○ = für oxische Verhältnisse

= in der Sanierungspraxis erfolgreich

= anwendbar in bestimmten Fällen

∅ = derzeit keine Anwendung



Bemerkungen

1. Eine *In situ* Isotopenfraktionierung (Anreicherung schwerer Isotopen im verbleibenden Schadstoff) ist das unmittelbare Ergebnis eines Selbstreinigungsprozesses in der Altlast.

2. Isotopenanalysen zum MNA-Monitoring werden in einigen Leitfäden von Behörden und Fachverbänden empfohlen, z.B.

- DECHEMA (Ges. für Chemische Technik und Biotechnologie, in Vorbereitung)
- IAEA (International Atom Energy Agency, in Vorbereitung)
- Hessisches Landesamt für Umweltschutz und Gesundheit (in Vorbereitung)
- Bayrisches LA für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. 3.8/3, Anhang 3

3. Wichtige Vorinformationen zur Interpretation von Isotopendaten sind

- Schadstoffkonzentrationen
- Redoxverhältnisse, insbesondere aerob/anaerob
- hydrologische und geologische Verhältnisse
- Kontaminationsgeschichte.

4. Die biologische Isotopenfraktionierung ist abhängig von

- dem Schadstoff
- den Redoxverhältnissen (vor allem der Anwesenheit von Sauerstoff)
- den abbauenden Mikroorganismen (genauer deren Enzymsystem).

Der Schadstoffabbau wird deshalb schadstoffspezifisch auf Basis verschiedener Fraktionierungsfaktoren quantitativ abgeschätzt. Je nach Fraktionierungsfaktor (siehe www.isodetect.de) kann ein Abbau zwischen 40%-99% ermittelt werden.

5. Die biologische Isotopenfraktionierung ist nicht abhängig von

- der Schadstoffkonzentration.

Der Abbaunachweis ist deshalb unabhängig von der räumlichen Verteilung des Schadstoffs.

6. Eine verminderte Aussagekraft der Isotopenfraktionierung kann sich ergeben bei

- Mischkontaminationen (derselbe Schadstoff mit mehreren Isotopensignaturen).

In diesem Fall sind ergänzende Untersuchungen nötig.

7. Der Schadstoffabbau in BACTRAPS® ist ein Beweis für die Anwesenheit und Aktivität von Mikroorganismen, die potenziell den Schadstoff in der Altlast eliminieren können.

8. Eine Quellenortung mittels Isotopensignaturen bietet sich vor allem für Schadstoffe an, deren Isotopensignatur sich beim Abbau nicht ändert. Bestimmte Messergebnisse weisen jedoch auch bei fraktionierenden Schadstoffen eindeutig auf die Schadstoffquelle hin.



Mehrstufiges Untersuchungskonzept für *In situ* Isotopenuntersuchungen an Altlasten zum Monitoring von Natural Attenuation (MNA)

empfohlen für BTEX und Chlorbenzol

Kombination von Isotopenfraktionierung und Mikrokosmen (BACTRAPS®)

1. Voruntersuchung mit geringer Beprobungsdichte (Testmodul)

a - Messung der Isotopenfraktionierung (≥ 5 Stellen)

falls ja → Hauptuntersuchung

falls nein → Einsatz von sensitiveren BACTRAPS

b - Schadstoffabbau in BACTRAPS (1-3 Systeme)

falls ja → Hauptuntersuchung

falls nein → NA nicht nachweisbar → Abbruch

2. Hauptuntersuchung

a - Messung der Isotopenfraktionierung (10-20 Stellen)

falls ja → *eindeutiger und evtl. quantitativer
In Situ Nachweis von NA*

falls nein → Einsatz von sensitiveren BACTRAPS

b - Schadstoffabbau in BACTRAPS (2-7 Systeme)

falls ja → *eindeutiger qualitativer In Situ Nachweis von NA*

falls nein → kein eindeutiger Nachweis von NA
→ Abbruch oder Zusatzuntersuchung

3. Nachuntersuchung nach 1-3 Jahren

a - Messung der Isotopenfraktionierung an ausgewählten Messstellen

falls ja → NA weiter in Gang

falls nein → Einsatz von sensitiveren BACTRAPS

b - Schadstoffabbau in BACTRAPS (2-5 Systeme)

falls ja → NA weiter in Gang

falls nein → NA nicht mehr nachweisbar



Bemerkungen

1. Für das Monitoring von Altlasten erstellen wir nach einer kostenlosen Erstberatung individuelle Konzepte. Im Allgemeinen teilen wir unser Angebot in

- eine kostengünstige Voruntersuchung (Testmodul), bei der Indikatoren für eine erfolgreiche Untersuchung gesucht werden.
- Mit der Hauptuntersuchung werden zuverlässige Aussagen zu Selbstreinigungsprozessen im Grundwasserleiters bzw. zur Schadstoffquelle erbracht.
- Nach einigen Jahren kann eine Nachuntersuchung durchgeführt werden, um die Kontinuität der Selbstreinigung zu bestätigen (MNA, monitored natural attenuation).

2. Das umseitige Konzept ist empfehlenswert zum Nachweis von NA in Kontaminationen mit BTEX oder Chlorbenzol. Je nach Schadensfall sollte der Untersuchungsschwerpunkt auf Isotopenfraktionierung (z.B. für PCE) oder auf BACTRAPs (z.B. für PAK) gelegt werden.

3. Für das Monitoring von Altlasten erstellen wir individuelle Konzepte. Schadstofffahnen sind zeitlich und räumlich sehr heterogen, z.B. bezüglich

- hydrologischer, hydraulischer und geologischer Verhältnisse
- Redoxzonen
- der Schadstoffverteilung und der Kontaminationshistorie.

Aus diesem Grund ist die Zahl und Platzierung der notwendigen Messstellen für Isotopenmessungen bzw. der notwendigen BACTRAP-Systeme für verschiedene Schadensfälle sehr unterschiedlich.

4. Ein BACTRAP-System setzt sich zusammen aus 3 Mikrokosmen mit

- isotonenmarkiertem Substrat (z.B. ^{13}C -Toluol)
- Substrat ohne Isotopenmarkierung
- substratfreien Aufwuchskörpern.

5. Die Einzelleistungen von Isodetect für Untersuchungen zur Isotopenfraktionierung sind

- Probenahme
- Isotopenanalytik
- Gutachten.

6. Die Einzelleistungen von Isodetect für Untersuchungen mit BACTRAPs sind

- Isotopenmarkierung der Aufwuchskörper
- Ausbringung
- Entnahme
- Extraktion der Biomoleküle (Phospholipide)
- Isotopenanalytik der Biomoleküle
- Gutachten.



Erfolgreiche Felduntersuchungen

Untersuchungen des Schadstoffabbaus mittels Isotopenfraktionierung wurden in den letzten Jahren auf verschiedenen Testfeldern und für verschiedene Kontaminanten durchgeführt. Eine Auswahl verschiedener Studien mit einer kurzen Beschreibung des Schadstoffspektrums und den vorhandenen Milieubedingungen sind in der nachstehenden Zusammenfassung dargestellt.

- In der Schadstofffahne einer Hausmülldeponie, die aufgrund des hohen Eintrages an gelöstem organischen Kohlenstoff weitestgehend durch methanogene und sulfatreduzierende Bedingungen gekennzeichnet war, wurde der mikrobielle BTEX- und Naphthalinabbau untersucht (10).
- In einem typischen Gaswerksschadensfall wurde die anaerobe Biodegradation verschiedener BTEX-Verbindungen nachgewiesen und bestimmt (2, 9, 11).
- In einer BTEX-Schadstofffahne eines ehemaligen Hydrierwerkes, die durch überwiegend sulfatreduzierende Bedingungen geprägt war, wurde der *In situ* Abbau von Benzol und Toluol bestimmt (1, 12).
- Bei einem durch Tanklastzugunfall verursachten Benzinschadensfall wurde der anaerobe Toluolabbau berechnet (7).
- Die Isotopenfraktionierung von Tetrachlorethen wurde verwendet, um dessen mikrobiellen Abbau im Grundwasserleiter in der Nähe einer ehemaligen Trockenwaschanlage zu quantifizieren (13).
- Auf dem Gelände einer militärischen Fliegerbasis wurde die Dechlorierung von Trichlorethen unter anoxischen Milieubedingungen untersucht und quantifiziert (6).
- Auf einem anderen Gelände einer militärischen Fliegerbasis wurde die Berechnung der Biodegradation von cis-1,2-Dichlorethen nach Bioaugmentationversuchen anhand der Isotopenfraktionierung durchgeführt (8).
- Im Bereich eines ehemaligen Lagers für chlorierte Verbindungen wurden die Abbauewege für verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoff mit Hilfe der Isotopenfraktionierung untersucht (3).
- Für eine großflächige industrielle Kontamination wurde der anaerobe Abbau von Chlorbenzol, das unter diesen Bedingungen als relativ persistent gilt, untersucht (4).
- Anhand der Untersuchung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-isotopenfraktionierung konnte eine Unterscheidungsmöglichkeit für den anaeroben bzw. aeroben MTBE-Abbau im Bereich verschiedener Schadensfälle gezeigt werden (5, 14).



1. Fischer, A., A. Vieth, K. Knöller, T. Wachter, A. Dahmke, and H.-H. Richnow. 2004. Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit Hilfe von isotopenchemischen Methoden. *Grundwasser* 9:159-172.
2. Griebler, C., M. Safinowski, A. Vieth, H. H. Richnow, and R. U. Meckenstock. 2004. Combined application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology* 38:617-631.
3. Hunkeler, D., R. Aravena, K. Berry-Spark, and E. Cox. 2005. Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis. *Environmental Science & Technology* 39:5975-5981.
4. Kaschl, A., C. Vogt, S. Uhlig, I. Nijenhuis, H. Weiss, M. Kastner, and H. H. Richnow. 2005. Isotopic fractionation indicates anaerobic monochlorobenzene biodegradation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:1315-1324.
5. Kuder, T., J. T. Wilson, P. Kaiser, R. Kolhatkar, P. Philp, and J. Allen. 2005. Enrichment of stable carbon and hydrogen isotopes during anaerobic biodegradation of MTBE: Microcosm and field evidence. *Environmental Science & Technology* 39:213-220.
6. Lollar, B. S., G. F. Slater, B. Sleep, M. Witt, G. M. Klecka, M. Harkness, and J. Spivack. 2001. Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. *Environmental Science & Technology* 35:261-269.
7. Meckenstock, R. U., B. Morasch, M. Kästner, A. Vieth, and H. H. Richnow. 2002. Assessment of bacterial degradation of aromatic hydrocarbons in the environment by analysis of stable carbon isotope fractionation. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 2:141-152.
8. Morrill, P. L., G. Lacrampe-Couloume, G. F. Slater, B. E. Sleep, E. A. Edwards, M. L. McMaster, D. W. Major, and B. S. Lollar. 2005. Quantifying chlorinated ethene degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrology* 76:279-293.
9. Peter, A., A. Steinbach, R. Liedl, T. Ptak, W. Michaelis, and G. Teutsch. 2004. Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology* 71:127-154.
10. Richnow, H. H., and R. Meckenstock. 1999. Isotopen-geochemisches Konzept zur In-situ Erfassung des biologischen Abbaus in kontaminiertem Grundwasser. *TerraTech*:38-41.
11. Steinbach, A., R. Seifert, E. Annweiler, and W. Michaelis. 2004. Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons - A field study. *Environmental Science & Technology* 38:609-616.
12. Vieth, A., M. Kastner, M. Schirmer, H. Weiss, S. Godeke, R. U. Meckenstock, and H. H. Richnow. 2005. Monitoring in situ biodegradation of benzene and toluene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:51-60.
13. Vieth, A., J. Muller, G. Strauch, M. Kastner, M. Gehre, R. U. Meckenstock, and H. H. Richnow. 2003. In-situ biodegradation of tetrachloroethene and trichloroethene in contaminated aquifers monitored by stable isotope fractionation. *Isotopes in Environmental and Health Studies* 39:113-124.
14. Zwank, L., M. Berg, M. Elsner, T. C. Schmidt, R. P. Schwarzenbach, and S. B. Haderlein. 2005. New evaluation scheme for two-dimensional isotope analysis to decipher biodegradation processes: Application to groundwater contamination by MTBE. *Environmental Science & Technology* 39:1018-1029.



Isotopenanreicherung

BACTRAPS®

- *In situ* Nachweis für NA
- praxiserprobt für Benzol, Toluol, PCE, MTBE u.a.
- quantitativer Abbaunachweis möglich
- sensitiv für den Abbau >40%
- Zeitrahmen 1-6 Monate
- Kostenrahmen 2-10 T€
- Testmodul und Hauptuntersuchung

- *In situ* Nachweis für NA
- praxiserprobt für Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Naphthalin, u.a.
- in der Erprobung für MTBE, PAKs
- besonders sensitiv
- Zeitrahmen 3-9 Monate
- Kostenrahmen 2-15 T€
- Testmodul und Hauptuntersuchung



Preise

Preise für die Isotopenanalytik richten sich nach

- der nötigen Vorbehandlung der Proben (z.B. Aufkonzentrierung oder Reinigung)
- der Spezifität (z.B. komponentenspezifische Analyse mehrerer Schadstoffe oder Messung der Gesamtmenge eines Isotops in einer Probe)
- der Probenanzahl (Rabatt für größere Probenmengen).

Aus diesem Grund können lediglich Preisbereiche für Untersuchungen an Altlasten bzw. zur Grundwasserhydrologie genannt werden.

Altlasten

Typische ^{13}C -Isotopenuntersuchungen an Altlasten erfordern eine komponentenspezifische Analytik. Die Kosten betragen je nach Schadstoff zwischen 220 € und 580 € pro Probe (zzgl. MwSt.).

<u>Schadstoff (^{13}C)</u>	<u>Preisbereich pro Probe</u>
BTEX & Naphthalin	220 - 300€
Phenole	270 - 350 €
CKW (PCE, TCE, u.a.)	260 - 340 €
PLFA (für BACTRAPS)	480 - 580 €

Die Kosten für andere isotopenanalytische Leistungen (z.B. Deuterium oder ^{15}N in Schadstoffen oder PLFA) erfahren Sie auf Anfrage.

Der weitere gutachterliche Aufwand richtet sich nach der Komplexität des Schadensfalls sowie der Ausführlichkeit des Gutachtens und liegt im Bereich 500 - 10.000 €.

Hydrologie

Für hydrologische Gutachten an Grundwasser sind häufig Messungen der Gehalte an Deuterium ($^2\text{H} = \text{D}$), Tritium ($^3\text{H} = \text{T}$) und schwerem Sauerstoff (^{18}O) erforderlich.

<u>Isotop</u>	<u>Preisbereich pro Probe</u>
Deuterium (D)	35 - 50 €
Tritium (T)	140 - 160 €
^{18}O	35 - 50 €
D + ^{18}O	60 - 80 €

Kosten für weitere isotopenanalytische Leistungen (z.B. ^{14}C , Edelgase) können wir Ihnen bei Anfrage nennen.

Der weitere gutachterliche Aufwand richtet sich nach der Komplexität des Schadensfalls sowie der Ausführlichkeit des Gutachtens und liegt im Bereich 500 - 5.000 €.