

02.18

Lizenziert für Herrn Dr. Heinrich Eisenmann.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

27. Jahrgang
April 2018
Seiten 41 – 80

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENDigital.de



Organ des ITVA

Natural Attenuation – Monitoringverfahren und Sanierungskonzepte – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

H. Eisenmann, A. Fischer

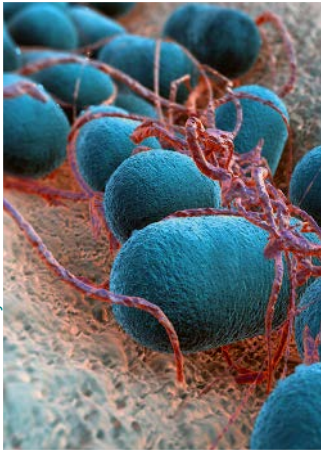
Einsatz mobiler Röntgen- fluoreszenzspektroskopie zur Altlastenuntersuchung in Vietnam

M. Kerth, S. Kovac, T. Mansfeldt



ESV ERICH
SCHMIDT
VERLAG

20565



© Gunmar Assmy/Fotolia

Natural Attenuation

Monitoringverfahren und Sanierungskonzepte – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

Heinrich Eisenmann, Anko Fischer

1. Einleitung

Die Berücksichtigung des biologischen Schadstoffabbaus von natürlichen Selbstreinigungsprozessen (*natural attenuation*) war in den vergangenen zwei Dekaden ein vielbeachtetes Thema in der Altlastensanierung [1–10]. Unterschiedliche Erkundungsmethoden ermöglichen eine orientierende oder detaillierte Bewertung des natürlichen Schadstoffabbaus, eine Erfolgskontrolle von *in situ* Sanierungsmaßnahmen zur Abbaustimulation oder die forensische Aufklärung von Schadensereignissen. Bis heute werden der Untersuchungsaufwand, die erforderlichen Monitoringverfahren und die Einbindung der gewonnenen Informationen in schlüssige und effiziente Sanierungskonzepte diskutiert.

Der folgende Übersichtsartikel fasst Praxiserfahrungen aus zwölf Jahren Altlastenmonitoring zusammen. Er stellt die Anwendungshäufigkeit und Praxisrelevanz von zehn wichtigen Untersuchungsverfahren des Schadstoffabbaus in verschiedenen Sanierungsphasen und -konzepten dar. Statistisch ausgewertet wurden Erkundungsmethoden, die zwischen 2006 und 2017 an 233 Standorten durchgeführt wurden. In der nächsten Ausgabe des *altlasten spektrums* (Juni 2018) folgt eine detailliertere Erklärung und Diskussion der einzelnen Methoden.

Die Schlüsselverfahren zur Untersuchung des Schadstoffabbaus sind für Schadensfälle mit LCKW-, BTEX- oder MTBE-Kontaminationen die komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalyse sowie für PAK-Kontaminationen Metabolitenanalysen bzw. BACTRAPs. Eine Kombination mit weiteren unabhängigen Nachweisverfahren (z. B. qPCR, Labortests mit ^{13}C -markierten Zielsubstanzen) oder ein wiederholtes Kohlenstoff-Isotopenmonitoring wurde dann durchgeführt, wenn der natürliche oder aktivierte Schadstoffabbau als wesentlicher Bestandteil eines Sanierungskonzepts berücksichtigt werden konnte. Dies traf für knapp die Hälfte der untersuchten Standorte zu. Fast immer wurden an den Standorten auch aktive Sanierungsmaßnahmen (oft eine *in situ* Stimulierung des vorhandenen Abbaupotenzials) durchgeführt.

Es zeigt sich eine konzeptuelle und methodische Entwicklung hin zu variablen und kombinierten Sanierungskonzepten (flexible *in situ* Verfahren, *treatment train*, verschiedene Sanierungszonen). Damit erhöht sich der Untersuchungsbedarf zum Verständnis der biologischen und hydrochemischen Prozesse in einer Schadstofffahne.

2. Historische Entwicklung von Sanierungsstrategien und Monitoringverfahren zum Schadstoffabbau

Die Nutzung des natürlichen oder stimulierten Schadstoffabbaus in der Altlastensanierung war in den vergangenen 20 Jahren mit Innovationen auf konzeptueller und methodischer Ebene verbunden [1–12]. Von der prinzipiellen Idee über die Entwicklung/Validierung von Monitoringmethoden bis zur regulatorischen Implementierung und schließlich zur erfahrungsbasierten, flexiblen Sanierungspraxis dauerte es etwa zwei Dekaden. Die Entwicklung von Sanierungsverfahren, die *in situ* Abbauprozesse nutzen, und Untersuchungsmethoden, mit denen diese Prozesse nachgewiesen werden können, lässt sich in vier Phasen einteilen (*Abbildung 1*). In der Pionierphase (um 2000) wurden auf wissenschaftlicher Ebene neue Sanierungskonzepte und Monitoringmethoden erarbeitet [z. B. 9–13]. Basierend auf diesen Ideen folgte etwa ab 2005 eine Periode intensiver Forschung, Entwicklung und Validierung [3, 14–17], deren Ergebnisse anschließend (~2010) mit Regelungen und Handlungsempfehlungen [4–6] in die Praxis [7–8, 18] umgesetzt wurden. In der Folge mündeten die gewonnenen Erfahrungen in eine diversifizierte, variable Anwendung des Know-hows, wobei bis heute weitere Entwicklungsfortschritte erzielt werden [19–21].

2.1 Von Natural Attenuation zum Treatment Train

Die Idee zur Nutzung des natürlichen Schadstoffabbaus bei Grundwassersanierungsfällen (*monitored natural attenuation*, MNA) wurde in den 1990er-Jahren in den USA mit der sog. OSWER directive [9] verbreitet,

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

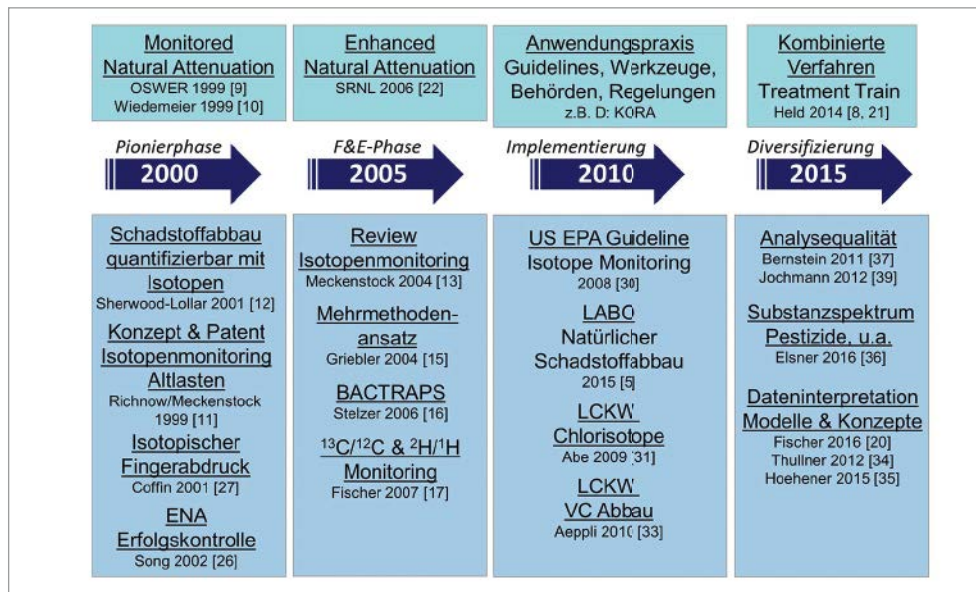


Abbildung 1: Entwicklungsperioden und Schlüsselpublikationen zu Sanierungskonzepten (oben) und Isotopenmethoden (unten) zum Schadstoffabbau in Altlasten.

welche auf den wissenschaftlichen Konzepten von Wiedemeier et al. 1999 [10] aufbaute. Bald kam der Ansatz hinzu, die Biodegradation durch die *in situ* Zugabe von stimulierenden Substanzen zu beschleunigen (*enhanced natural attenuation*, ENA; [22]). Hierfür ist ein stichhaltiges Monitoring zur Erfolgskontrolle der aktivierten Abbauprozesse erforderlich [23].

Natural Attenuation wurde in Deutschland zu einem Schlagwort, das heftige Diskussionen und Kontroversen („kontrolliertes Nichtstun“) auslöste [24]. Mit dem erfolgreichen Forschungsverbund KORA (2002–2008) wurden methodische und vor allem auch regulatorische Grundlagen zur Implementierung des *in situ* Schadstoffabbaus in der Altlastensanierung geschaffen [3–5]. Es entstanden Handlungsempfehlungen und Positionspapiere, die bis heute die wissenschaftliche und regulatorische Basis für die Implementierung vieler Sanierungskonzepte darstellen [z.B. 5–6]. Umstritten ist die damals eingeführte Bevorzugung sog. aktiver Sanierungsmaßnahmen gegenüber dem Nachweis des natürlichen Schadstoffabbaus. Das alleinige Monitoring der Abbauprozesse reicht nur dann aus, wenn die Kosten einer aktiven Sanierung wesentlich höher wären. Dadurch ist eine Verhältnismäßigkeitsprüfung der potenziell anfallenden Sanierungskosten nötig [5, 25]. KORA bewirkte einen erheblichen Entwicklungsschub für die Altlastensanierung in Deutschland und brachte eine Vielfalt neuer Sanierungsansätze. In jüngster Zeit beruhigt sich diese Dynamik zugunsten etablierter, diversifizierter Verfahrensweisen, die den Erfahrungsschatz der Vorjahre effizient nutzen. Heute werden die vorhandenen Sanierungs- und Monitoringmethoden oft geschickt miteinander kombiniert. Der sog. *Treatment Train*, d.h. die sukzessive oder parallele Anwendung von mehreren *in situ* Sanierungstechnologien (inkl. *natural attenuation*) an einem Standort [8, 21] beschreibt die vorläufig anspruchsvollste Entwicklungsphase in der Altlastensanierung.

2.2 Fortschritte bei Isotopenmethoden

Die Pionierideen zu Natural Attenuation bewirkten intensive Forschungsaktivitäten zu Monitoringverfahren, welche den Schadstoffabbau stichhaltig charakterisieren und möglichst quantitativ nachweisen können. Rasch wurden Isotopenanalysen als effizientes Werkzeug zum Nachweis und zur Quantifizierung von Abbauprozessen erkannt und entsprechende Monitoringverfahren entwickelt (Abbildung 1, [12, 26]), wobei auch die forensische Identifizierung von Schadensverursachern möglich wurde [27]. Den Wissensstand dieser Phase fassten Meckenstock et al. 2004 in einem Übersichtsartikel zusammen [13].

Im Rahmen von KORA gab es Weiterentwicklungen, welche z.B. die erstmalige Kombination von Isotopen- und Metabolitenanalysen umfassten [15]. Mit der Analyse mehrerer Isotopensignaturen ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ & $^2\text{H}/^1\text{H}$ [17]) wurden Möglichkeiten zur Unterscheidung von Abbauprozessen geschaffen. Erstmals wurden auch *in situ* Mikrokosmen mit isotopenmarkierten Schadstoffen eingesetzt (BACTRAPs [16]), die das Substanzspektrum des Abbaunachweises erheblich erweiterten (z.B. auf PAKs).

Die nun in mehreren Studien validierten Isotopenverfahren fanden Eingang in zahlreiche Handlungsempfehlungen, wo sie als Schlüsselinstrument zur Bewertung des Schadstoffabbaus hervorgehoben wurden [z.B. 3–6, 28–29]. Von großer Bedeutung im regulatorischen Kontext sind der (von weltweit führenden Isotopenexperten erstellte) Leitfaden der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA 2008, [30]) sowie das Positionspapier der deutschen Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO, [5]). Zugleich werden die Verfahren auf Forschungsebene weiter verbessert. Neuerungen gab es in jüngster Zeit insbesondere auf den Gebieten der Multielement-Isotopenanalyse [31–32], der quantitativen Interpretation von Isotopendaten [33–35], der Isotopenanalyse von Mikroschadstoff

fen [36] sowie der Chlorisotopenanalyse von LCKWs [31, 37]. Der Anwendung von Isotopenuntersuchungen zur Bewertung von Schadstoffabbauprozessen in der Umwelt widmen sich im Detail auch einige Fachbücher [38–39].

Die parallelen Innovationen in Sanierungskonzepten und Isotopenmethoden zum Schadstoffabbau in Altlasten erscheinen nahezu zwangsläufig. Beide Entwicklungsebenen haben sich gegenseitig immer wieder ergänzt (Abbildung 1) und schlussendlich zu erheblichen Fortschritten in der Altlastensanierung geführt.

3. Abbaumonitoring in verschiedenen Sanierungsphasen

In der Sanierungspraxis stellt sich häufig die Frage nach dem Erkundungsaufwand, der in verschiedenen Sanierungsphasen zur effizienten Nutzung des Schadstoffabbaus erforderlich ist. Insbesondere in der Anfangsphase werden Einsparungen gewünscht, die später jedoch oft kontraproduktiv sind (Abbildung 2). Genaue Kenntnisse der Schadstoffverteilung und der Transport- sowie Abbauprozesse in einer Schadstoff-fahne sind eine lohnende Investition in die spätere Auswahl und Dimensionierung von Sanierungsmaßnahmen. In der Regel kann dabei ein Mehrfaches der Erkundungskosten wieder eingespart werden [40–41]. Häufig wird bereits in der orientierenden Untersuchung kontaminierter Standorte (Abbildung 3, Stufe 2) das biologische Abbaupotenzial geprüft, um verschiedene Sanierungsoptionen im Rahmen der Gefährdungsabschätzung abzuklären. Ergänzend zu den Konzentrationen von Schadstoffen und Redoxindikatoren liefern punktuelle Untersuchungen zu Abbauprozessen wegweisende Informationen zu Standortgegeben-

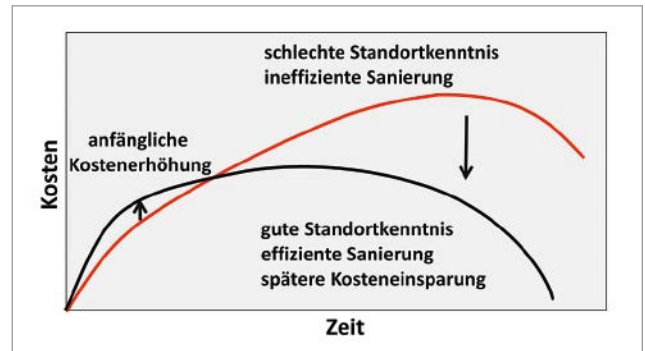


Abbildung 2: Investitionseffekt anfänglich kostenaufwendiger Erkundungsmaßnahmen (schwarze Linie) auf die späteren Sanierungsausgaben (vgl. rote Linie bei mäßiger Standortkenntnis).

heiten, die sich in ein Sanierungskonzept einbinden lassen.

An Standorten mit multiplen Schadstoffquellen sind Abbauprozesse in der Regel schwerer zu erkennen, da eine heterogene Verteilung der Kontaminanten und eine Überlagerung von Einträgen vorliegt. Um die Sanierungspflicht zu klären, ist hier zumeist die frühzeitige Differenzierung der Schadstoffquellen und die forensische Zuordnung der Schadensverursacher ein wichtiges Erkundungsziel. Die entsprechenden Untersuchungen (z. B. Isotopenanalysen oder GC/MS-Screening) können meist effizient mit einem Abbaumonitoring verknüpft werden.

Die Erstellung eines konzeptionellen Standortmodells und die Bewertung des Gefährdungspotenzials sind die Hauptziele der Detailuntersuchung einer Altlast (Stufe 3). Hier ist ein ortsbezogenes Verständnis der Transport- und Abbauprozesse unerlässlich. Ausschließlich frachtbezogene Untersuchungen wie Immissionspumpversuche oder Konzentrationsmessun-

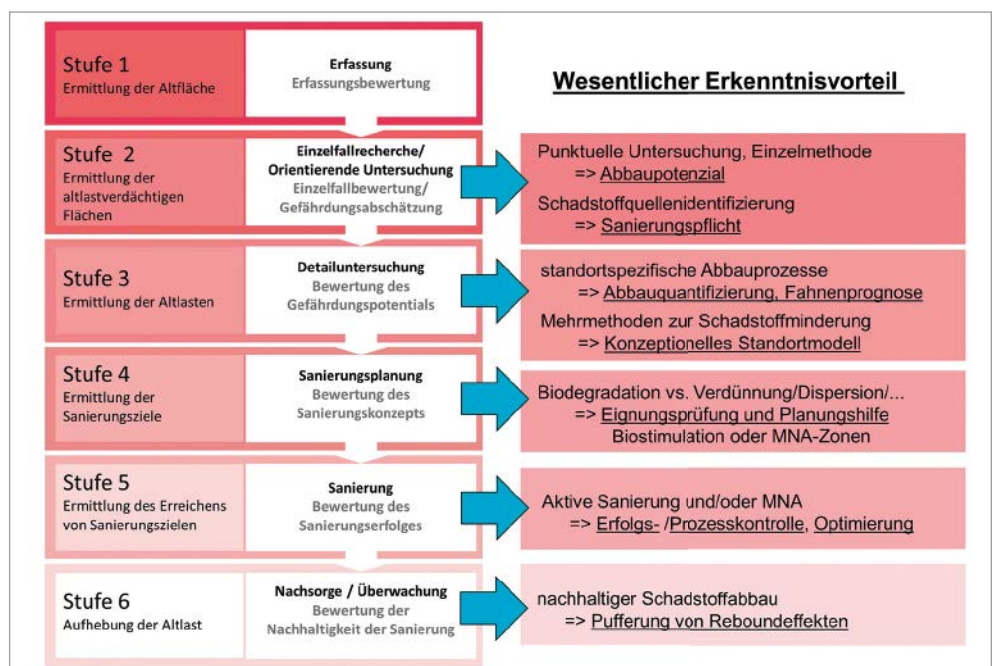


Abbildung 3: Vorteile von Kenntnissen zum Schadstoffabbau und zu Schadstoffquellen in verschiedenen Stufen der Altlastensanierung (Vorlage aus [44]).

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

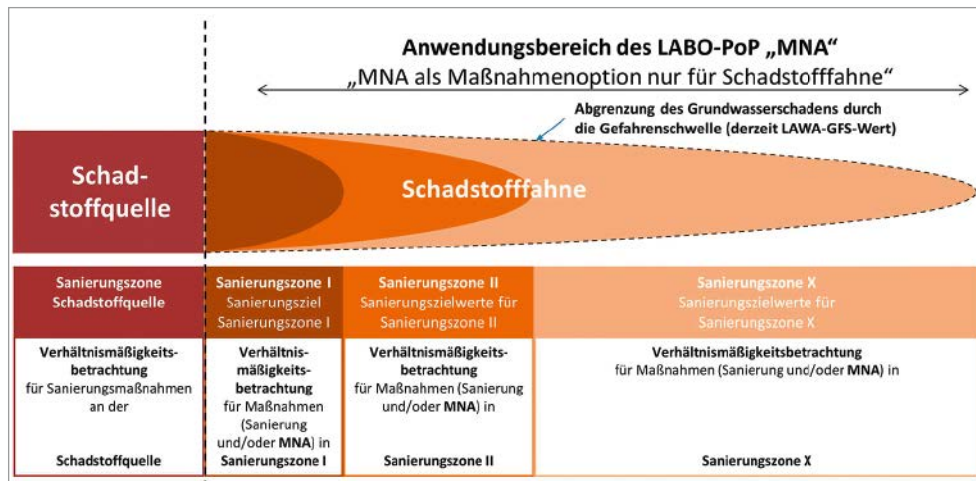


Abbildung 4: Mögliche Differenzierung einer Altlast in Zonen mit spezifischen Zielwerten und Sanierungskonzepten (aus LABO 2015 [5]).

gen entlang von Transekten reichen nicht aus, um verdünnende Prozesse von nachhaltigen, eliminierenden Abbauprozessen zu unterscheiden [5, 13]. Diese entscheidende Anforderung an MNA- wie auch ENA-Konzepte kann nur durch gezielte Abbauuntersuchungen erfüllt werden. Um eine hinreichende Prognose zur Entwicklung der Schadstofffahne zu erstellen (ausdehnend? stationär? schrumpfend?), sind belastbare, standort- und substanzspezifische Informationen zum Schadstoffabbau und -transport erforderlich. Inzwischen gibt es viele Erfolgsbeispiele, bei denen hierfür mehrere Monitoringmethoden kombiniert wurden [20, 23, 42–43]. Der Mehrmethodenansatz (*multiple-line-of-evidence*) überzeugt durch bestätigende und einander ergänzende Informationen aus mindestens zwei, voneinander unabhängigen Nachweisverfahren. Der detaillierten Standorterkundung folgt die Entscheidung für eine angemessene Sanierungstechnologie. Oft haben sich in den letzten Jahren *in situ* Maßnahmen (z.B. Air-Sparging, Injektion von Melasse oder Nanopartikeln, Grundwasserzirkulation) gegenüber den Reinigungsverfahren an der Oberfläche (z.B. *pump-and-treat*, Auskofferung) durchgesetzt. Inzwischen steht eine breite Reihe innovativer Maßnahmen zur Verfügung, die je nach Schadstoffspekt-

rum flexible Anwendungsvarianten ermöglichen [4, 21]. Die Herausforderung besteht unter anderem darin, den idealen Mix aus abbaustimulierenden, emulgierenden und stabilisierenden Substanzen zu finden, der schließlich injiziert werden soll. Es sollte nicht nur der erste Abbauschritt, sondern die vollständige Mineralisierung der Schadstoffe erreicht werden. Zur Planung dieser Ziele werden Labortests und manchmal lokal begrenzte Pilotversuche der großmaßstäblichen Sanierung vorgeschaltet.

Ein weiterer Aspekt der Sanierungsplanung ist die räumliche und zeitliche Dimensionierung aktiver Reinigungsmaßnahmen. In der großen Mehrzahl der Standorte wird der Schadensherd möglichst entfernt oder zumindest abgesichert. In ein Sanierungskonzept muss jedoch auch die – oft weit ausgedehnte – Schadstofffahne einbezogen werden. Zur flexibleren Konzeption können an einem Standort verschiedene Sanierungszonen definiert werden, für die jeweils eigene Vorgehensweisen und Zielwerte planbar sind (Abbildung 4). In der Praxis können so größere oder heterogene Grundwasserschäden effizient saniert werden, für die in bestimmten Bereichen ein intensiver Schadstoffabbau nachgewiesen wurde [5].

Die aktive Elimination von Schadstoffen im Schadensherd ist ein Prozess, der einer stichhaltigen Erfolgskontrolle bedarf. Insbesondere bei *in situ* Technologien ist es empfehlenswert, die erwarteten Abbauprozesse mit einer sorgfältigen Überwachung zu validieren. Ein sofortiger Rückgang von Schadstoffkonzentrationen nach Injektion abbaustimulierender Reagenzien ist oftmals auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Andererseits kann es durch die hydraulischen Effekte der Injektion zu einer Schadstofffreisetzung (Mobilisierung) kommen. Die Dynamik und kleinräumige Heterogenität der Schadstoffkonzentrationen bei *in situ* Sanierungsmaßnahmen wirkt deshalb manchmal verwirrend. Für die unmittelbare Überwachung wurden in den letzten Jahren schlüssige Monitoringkonzepte entwickelt, die vor allem auf qPCR- und Isotopenanalysen basieren [18, 20, 42–43].

Die Nachsorge ist eine oft vernachlässigte Phase der Altlastenbearbeitung, obwohl es zahlreiche Erfahrungen mit unerwünschten Rebound-Effekten nach der Beendigung von Sanierungsmaßnahmen gibt [21, 45]. Nachhaltige Sanierungskonzepte zeichnen sich durch eine umsichtige Rückfalloption aus. Dazu sollte der Beleg des Abbaupotenzials im Abstrom einer potenziell sanierten Schadstoffquelle gehören.

Zusammenfassend ist es empfehlenswert die biologische (oder chemische) Degradation von Schadstoffen in jeder Sanierungsphase zu beachten. Die frühzeitige Untersuchung der natürlichen Abbauprozesse in einer Schadstofffahne wird zu einer effizienten Auswahl, Dimensionierung und Kontrolle von aktiven Sanierungsmaßnahmen führen. Die Anwendung der Untersuchungsmethoden richtet sich vor allem nach dem Schadstoffspektrum (LCKW, BTEX, MTBE, PAK, MKW) und den Zielsetzungen der Erkundung (quantitativer/qualitativer Abbaunachweis, ausschließlich MNA oder MNA kombiniert mit aktiven Sanierungsmaßnahmen, Vorbereitung oder Erfolgskontrolle von ENA-Verfahren, Nachsorge).

4. Klassifizierung, Messstellenumfang und Kosten von Monitoringverfahren

4.1 Klassifizierung

Im Folgenden werden zehn Nachweisverfahren zum Schadstoffabbau statistisch ausgewertet, die von der Firma Isodetect in den Jahren 2006 bis 2017 bei der Erkundung von 233 Altlastenstandorten (*Abbildung 5*) angewendet wurden. Isodetect ist ein Dienstleister im Bereich der Altlastenerkundung und -bewertung, der auf Isotopenanalysen und mikrobiologische Untersuchungen spezialisiert ist (www.isodetect.de). Der Schwerpunkt der 281 Monitoringkampagnen (teils mehrfach an einem Standort) war Deutschland (159 Standorte), insgesamt fanden sie in 17 Ländern statt.

Die Nachweismethoden zum Schadstoffabbau können klassifiziert werden hinsichtlich der Quantifizierbarkeit des Abbaus sowie dessen Nachweis *in situ* oder *ex*

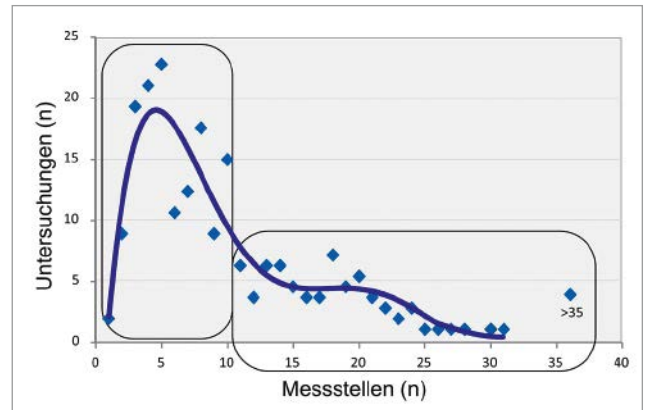


Abbildung 5: Zahl der beprobten Messstellen bei 281 Monitoringkampagnen zur Untersuchung von Schadstoffquellen/Schadstoffabbau.

situ (d. h. im Labor). Dementsprechend ergeben sich drei Gruppen:

- (I) Ein *quantitativer* (oder *semiquantitativer*) *Abbaunachweis in situ* ist möglich mit
 - Bestimmung der schadstoffspezifischen Isotopenfraktionierung (CSIA; $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)
 - Ausbringung isotopenmarkierter Mikrokosmen (BACTRAPs)
 - Bestimmung taxonomischer oder enzymespezifischer Genabundanz (qPCR).
- (II) In *Laboruntersuchungen* sind Abbaupotenziale quantifizierbar
 - durch Konzentrationsanalysen in Batchansätzen oder Durchflusssäulen
 - durch isotopenmarkierte Schadstoffe, die zu $^{13}\text{CO}_2$ mineralisiert werden.
- (III) Der *qualitative* Nachweis des Schadstoffabbaus oder zumindest ein verbessertes Verständnis der Abbauprozesse und des Abbaupotenzials ist möglich mit
 - Metabolitenanalysen
 - Analyse der Konzentrationen und Isotopenwerte von Enantiomeren
 - Bestimmung der Isotopenfraktionierung von Redoxindikatoren
 - der Elektronenbilanzierung von Redoxindikatoren
 - Konzentrationsverhältnissen bestimmter Komponenten (z. B. Pristan/Phyтан).

Das Substanzspektrum, die Grundprinzipien und die Vorteile dieser Methoden sind in *Tabelle 1* stichwortartig zusammengefasst. Sie werden in der nächsten Ausgabe des *altlasten spektrums* näher erklärt und diskutiert. Eine ähnliche Darstellung der Entwicklung von Monitoringverfahren und Sanierungskonzepten mit ausführlichen Literaturangaben findet sich im Handbuch der Altlastensanierung [46].

4.2 Messstellenumfang

Die Konzeption (insbesondere die Messstellenauswahl) einer Abbauerkundung ergibt sich aus der Sanierungs-

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

Tabelle 1: Stichwortartiger Überblick über Substanzspektrum, Anwendungsprinzip und Vorteile von Untersuchungsverfahren zum Schadstoffabbau in Altlasten.

Komponentenspezifische Isotopenanalyse e von Schadstoffen (¹³ C/ ¹² C, ² H/ ¹ H, ³⁷ Cl/ ³⁵ Cl)	
Schadstoffe:	u. a. LCKW, CB, BTEX, Naphthalin, MTBE/ETBE
Prinzip:	Schwere Isotope (¹³ C, ² H, ³⁷ Cl) reichern sich im noch nicht abgebauten Schadstoff proportional zum biologischen Abbau an.
Vorteile:	<ul style="list-style-type: none"> – Abbauproduktifizierung mittels Isotopenanreicherungsfaktor (Abbau in %, Abbauraten) – Prognose der künftigen Ausdehnung einer Schadstofffahne – Erfolgskontrolle von <i>in situ</i> Maßnahmen zur Abbaustimulation – Differenzierung dominierender Abbauprozesse (z.#B. aerob/anaerob) – Zuordnung von Kontaminationsereignissen durch isotopischen Fingerabdruck
BACTRAPS	
Schadstoffe:	Einzelkomponenten: BTEX, MTBE, TBA, PAK, Anilin, Aliphaten, Pestizide, etc.
Prinzip:	<i>In situ</i> Mikrokosmen mit adsorbiertem, isotonenmarkiertem Schadstoff; die Isotopenmarkierung lässt sich in aufwachsenden Mikroorganismen nachweisen.
Vorteile:	<ul style="list-style-type: none"> – Sensitiver <i>in situ</i> Abbaunachweis einzelner Zielkomponenten – Relativer Vergleich der Abbauintensität zwischen mehreren BACTRAPS
qPCR-Analyse genetischer Marker	
Schadstoffe:	LCKW, BTEX, bestimmte PAK
Prinzip:	Nachweis von schadstoffabbauenden Mikroorganismen durch Detektion taxonomischer oder funktioneller Gene.
Vorteile:	Quantitativer Vergleich, Abundanz und potenzielle Aktivität von Schadstoffabbauern.
Labormikrokosmen	
Schadstoffe:	BTEX, LCKW, PAK, MKW, Anilin, Phenol, Heterozyklen, Pestizide, etc.
Prinzip:	Der Schadstoffabbau wird in <i>in situ</i> ähnlichen Laboransätzen nachverfolgt.
Vorteile:	Gut definierte, kontrollierbare, variable Abbaubedingungen
Labormikrokosmen mit ¹³C-markierten Schadstoffen	
Schadstoffe:	BTEX, LCKW, PAK, MKW, Anilin, Phenol, Heterozyklen, etc.

Fortsetzung: Labormikrokosmen ...

Prinzip:	Die Mineralisierung eines ¹³ C-markierten Schadstoffs wird durch die ¹³ C-Anreicherung im CO ₂ nachgewiesen und quantifiziert.
Vorteile:	Sensitiver, quantitativer Nachweis des vollständigen Abbaus von Schadstoffen
Nachweis von Abbaumetaboliten	
Schadstoffe:	BTEX, PAK, LCKW
Prinzip:	Zwischenprodukte des Schadstoffabbaus werden nachgewiesen.
Vorteile:	Einfacher qualitativer Abbaunachweis
Enantiomer-Analyse	
Schadstoffe:	Pestizide (Phenoxycarbonsäuren, α-HCH), Pharmazeutika
Prinzip:	Enantiomere von Schadstoffen werden unterschiedlich schnell abgebaut.
Vorteile:	Aussagekräftiger, sensitiver, zukünftig quantitativer <i>in situ</i> Abbaunachweis
Isotopenanalyse von Redoxindikatoren	
Substanzen:	Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfat, Sulfid, Methan, DIC
Prinzip:	Schwere Isotope (¹³ C, ² H, ³⁷ Cl) reichern sich im noch nicht umgesetzten Redoxindikator proportional zum biologischen Abbau an.
Vorteile:	Erkundung und Nachweis von Denitrifizierung, Sulfatreduktion, Mineralisierung oder Methanogenese
Elektronenbilanzierung potenzieller Redoxreaktionen	
Substanzen:	Nitrat, Sulfat, Methan, Mangan-, Eisen-, Chlorionen
Prinzip:	Konzentrationsänderung von Redoxindikatoren könnte potenziellem Schadstoffabbau entsprechen.
Vorteile:	grundlegendes standortspezifisches Verständnis von Redoxprozessen
GC/MS-Screening von Raffinationsprodukten	
Schadstoffe:	BTEX, PAK, MKW
Prinzip:	Konzentrationsverhältnisse bestimmter Komponenten ändern sich durch Abbau, Spezifische Komponenten indizieren ungefähre Eintragszeiträume.
Vorteile:	Abbauindikation und Altersunterscheidung verschiedener Eintragsherde.

phase (vgl. *Abbildung 3*: punktuelle Beprobung in den Stufen 2 und 6, flächendeckende Beprobung in Stufen 3–5) sowie der Schadstoffausbreitung und des vorhandenen Messnetzes am Standort [30, 36]. Entscheidend ist außerdem die Zielstellung der Untersuchung. Während forensische Analysen lediglich die einmalige Beprobung hochkontaminierter, potenzieller Eintragsherde erfordern (möglichst jeweils 2–3 Proben), muss bei der Erfolgskontrolle von *in situ* Maßnahmen die zeitliche Prozessdynamik mit erfasst werden. Dies bedeutet mehrfache Beprobungen in zwei- bis zehnwöchentlichem Abstand.

In den ausgewerteten Monitoringkampagnen (n = 281; teils mehrmals an einem Standort) zeigten sich zwei

unterschiedliche Gruppen (*Abbildung 5*). Etwa 2/3 aller Kampagnen erfassten nicht mehr als 10 Messstellen, während in 1/3 der Fälle oft deutlich mehr Proben (max. 72) analysiert wurden. Diese Verteilung entspricht in etwa der Häufigkeit der orientierenden bzw. forensischen Erkundung gegenüber der detaillierten Abbaunachforschung, zu der auch die Erfolgskontrolle von ENA-Maßnahmen gehört.

4.3 Kosten

Eine Schwierigkeit bei der Planung von MNA-Konzepten ist die Verhältnismäßigkeitsprüfung der Kosten für den aktiven bzw. den passiven (überwachenden) Teil der Sanierung. Derartige Schätzungen haben grund-

sätzlich eine sehr große Unsicherheit, da sich der Monitoring- bzw. Sanierungsaufwand ebenso wie der schlussendliche Sanierungserfolg oft nur hypothetisch bewerten lässt. Als Hilfestellung zur Prognose von Monitoringkosten sind die ungefähren Preisspannen des Analyseaufwands (pro Probe) der wichtigsten Monitoringmethoden in *Tabelle 2* aufgelistet.

Tabelle 2: Preisspanne von Einzelanalysen/Einzelansätzen von Untersuchungsmethoden zum Schadstoffabbau in Altlasten.

Methode	Preisspanne pro Analyse
¹³ C/ ¹² C-Analyse von Schadstoffen	250 € – 350 €
² H/ ¹ H-Analyse von Schadstoffen	300 € – 450 €
³⁷ Cl/ ³⁵ Cl-Analyse von Schadstoffen	350 € – 480 €
Isotopenanalyse von SO ₄ , NO ₃ , Methan, DIC	150 € – 270 €
BACTRAPS	1.000 € – 2.500 €
Labormikrokosmen ohne ¹³ C-Markierung	900 € – 3.000 €
Labormikrokosmen mit ¹³ C-Markierung	1.000 € – 3.500 €
Analyse von Abbaumetaboliten	350 € – 480 €
qPCR von taxonomischen Genmarkern	250 € – 500 €
qPCR von enzymespezifischen Genmarkern	350 € – 600 €
GC-MS Screening an MKW	250 € – 600 €
Fraktionierung von Enantiomeren	800 € – 1.500 €

Hinzu kommt der Aufwand für gutachterliche Leistungen zu den ermittelten Analysedaten. Dazu gehört beispielsweise die Bewertung analytischer Unsicherheiten, die Quantifizierung des Abbaus, die Unterscheidung von Schadstoffquellen, die Berücksichtigung von Milieubedingungen, die Prognose der Fahnenentwicklung, die Identifizierung von Abbaumetaboliten oder die Einordnung von Genabundanz. Je nach Komplexität des Standorts kann dieser Zusatzaufwand 30 % bis 70 % des Analyseaufwands betragen.

In der Summe ist bei einem Standort mittlerer Dimension (ca. 10 Messstellen) ein Gesamtaufwand von 5 T€ bis 10 T€ für ein orientierendes Abbaumonitoring und von 10 T€ bis 25 T€ für ein Detailmonitoring mit Mehrmethodenansatz wahrscheinlich. Bei großen Flächen mit längerfristigen Sanierungskonzepten liegen die Monitoringkosten im niedrigen sechsstelligen Bereich.

5. Anwendungshäufigkeit der Untersuchungsmethoden

5.1 Schadstoffspektrum und Sanierungskonzepte

Chlorierte Ethene (LCKW) bzw. Benzole (CB) und aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (BTEX, PAK, MKW sowie MTBE, Hexachlorcyclohexan (HCH) sind die Schadstoffgruppen, die in Altlasten am häufigsten vorkommen [47–48]. Zugleich lassen sich ihre Abbauprozesse sehr gut nachweisen und charakterisieren. Dementsprechend waren fast alle seit 2006 durch Isodetect untersuchten Standorte (n = 233) mit mindes-

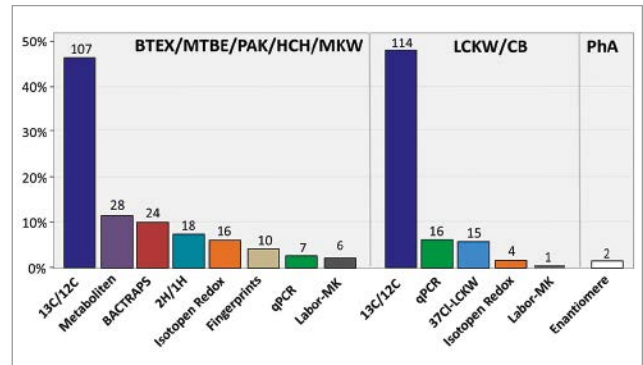


Abbildung 6: Dominierende Schadstoffgruppen (links) und sanierungsstrategische Ziele (rechts) von Abbau- und Forensikanalysen an 233 untersuchten Standorten.

tens einer dieser Kontaminanten belastet (*Abbildung 6*, links). Nur in wenigen Einzelfällen fokussierten sich die Abbauuntersuchungen auf exotischere Komponenten (Phenol, Anilin, Glykol, Pestizide, Phenoxyessigsäuren PhA, Thioharnstoff), für die manchmal spezifische Analysemethoden etabliert werden mussten.

Das sanierungsstrategische Hauptziel der Untersuchungen war an den meisten Standorten (79%; *Abbildung 6*, rechts) die Kombination der natürlichen Schadstoffminderung mit aktiven Sanierungsmaßnahmen, die am Schadensherd geplant waren oder bereits durchgeführt wurden (z. B. *in situ* Stimulation der vorhandenen

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

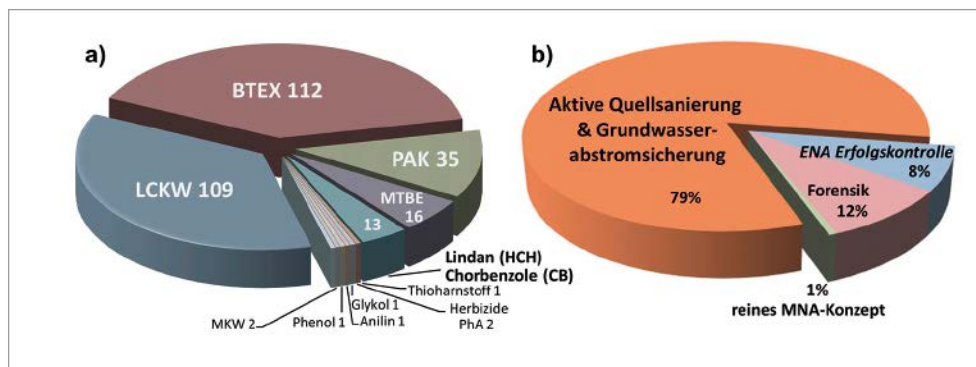


Abbildung 7: Anwendungshäufigkeit von Untersuchungsmethoden zum Abbau verschiedener Schadstoffgruppen an insgesamt 233 Altlastenstandorten.

Abbauaktivität, Einspundung, Pump-and-Treat, Auskoffnung). Die orientierende Erkundung der Abbauprozesse diente der räumlichen Eingrenzung bzw. Vorbereitung einer aktiven Sanierungstechnologie und wurde ggf. mit detaillierten Nachuntersuchungen ergänzt. Nur in zwei Fällen (u. a. Standort Rondenberg, [18]) wurde aus den Ergebnissen ein ausschließlich überwachendes Konzept abgeleitet (MNA; 1%). Häufiger war die Entscheidung für eine gezielte *in situ* Stimulierung des biologischen Schadstoffabbaus, deren Erfolg durch ein begleitendes Isotopenmonitoring verifiziert wurde (ENA, n = 19; 8%). Forensische Fragestellungen zur Identifizierung von Schadensverursachern standen an 12% der Standorte im Vordergrund.

5.2 Methodenspektrum

Die komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalyse von Schadstoffen wurde an den 233 untersuchten Standorten fast immer eingesetzt und für Kontaminationen mit BTEX, MTBE, HCH sowie für LCKW und Chlorbenzole als Standardmethode verwendet (Abbildung 7). Für Standorte mit hoher PAK-Belastung waren Metabolitenanalysen (insgesamt an 28 Standorten) sowie BACTRAPS (24) die bevorzugten Nachweismethoden.

Aufgrund der aktuellen analytischen Fortschritte werden bei LCKW-Kontaminationen inzwischen öfter auch Chlor-Isotopenanalysen eingesetzt [29, 31]. Dies ist insbesondere bei forensischen Fragestellungen vorteilhaft, da der isotopische Fingerabdruck dadurch doppelt aussagekräftig wird. Eine hervorragende Ergänzung zum $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenmonitoring von LCKW

bieten qPCR-Analysen, die an 19 Standorten eingesetzt wurden. Da sie mit der quantitativen Erfassung von potenziell schadstoffabbauenden Mikroorganismen einen völlig unabhängigen Untersuchungsansatz verfolgen, liefern sie Informationen, mit denen sich das Prozessverständnis zum Abbau komplementär verbessern lässt.

Für Standorte mit speziellen Kontaminationen (z. B. Anilin, Phenol, Thioharnstoff, Pestizide, Phenoxy-säuren PhA) sind meist keine Routineverfahren verfügbar. Laborversuche stellen dann einen gut definierten Ansatz dar, um zu zeigen, unter welchen Bedingungen ein Schadstoffabbau möglich oder auch stimulierbar ist.

5.3 Mehrmethodenansätze

Sobald der *in situ* Schadstoffabbau als wesentlicher Bestandteil eines Sanierungskonzepts etabliert werden soll, sind detaillierte Untersuchungen zum Prozessverständnis und zur Fahnenentwicklung erforderlich [5]. Hierfür werden in der Regel mehrere, voneinander unabhängige Untersuchungsverfahren verwendet (Mehrmethodenansatz, *multiple-line-of-evidence* [20, 42–43]). Dies war an knapp der Hälfte (111) der Standorte der Fall.

Die Kombination von Nachweismethoden richtete sich vor allem nach dem vorhandenen Schadstoffspektrum. Am häufigsten (31× bei BTEX-Kontaminationen, 16× bei LCKW-Kontaminationen) wurde die komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Analyse der Schadstoffe in erweitertem Umfang wiederholt, um die orientierende Untersuchung zu bestätigen (Abbildung 8).

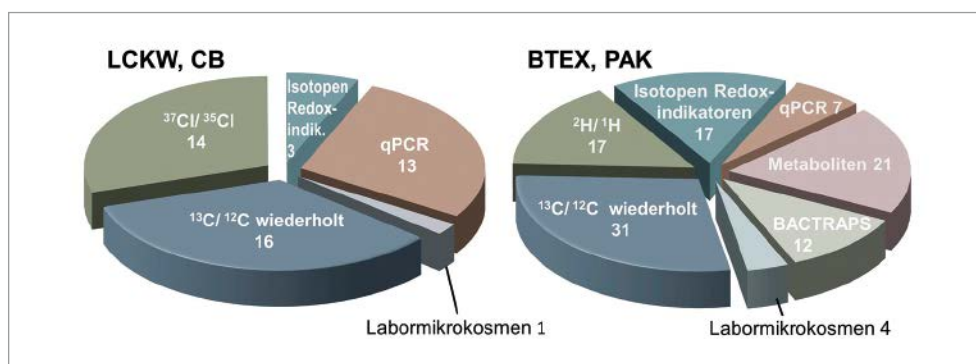
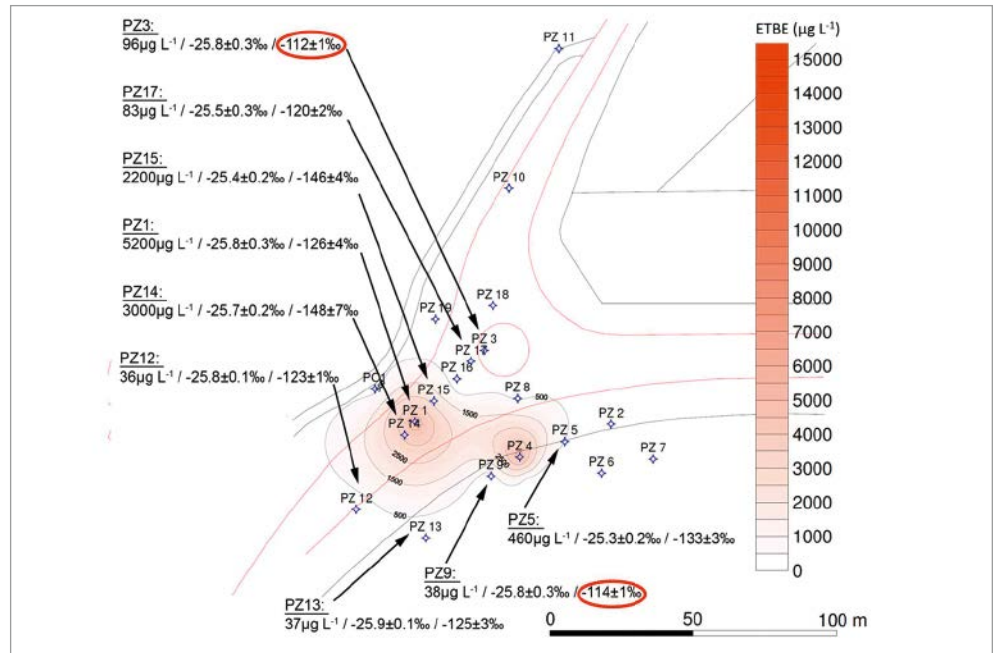


Abbildung 8: Ergänzend zur einmaligen komponentenspezifischen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Analyse eingesetzte Methoden zur Charakterisierung des Schadstoffabbaus von LCKW/CB und BTEX/PAK (Mehrmethodenansatz an insgesamt 111 von 233 Standorten).

Abbildung 9: Konzentrationen, Kohlenstoff- und Wasserstoff-Isotopensignaturen von ETBE im Grundwasser eines ETBE-belasteten Standorts. Die rotmarkierten $2\text{H}/1\text{H}$ -Isotopenwerte geben einen Hinweis auf Biodegradation



Bei LCKW-Kontaminationen wurden an 13 Standorten neben der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Bestimmung auch qPCR-Analysen durchgeführt. In jüngerer Zeit bewährte sich auch die Chlor-Isotopenanalyse ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ parallel zu $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; n = 14) vor allem für forensische Zielstellungen. Laborversuche (1) oder Isotopenanalysen von potenziellen Redoxindikatoren (SO_4 , NO_3 , CH_4 ; 3) wurden vereinzelt zur Vorbereitung von ENA-Maßnahmen oder zur Verbesserung des Prozessverständnisses in der Schadstofffahne durchgeführt.

Für BTEX-Kontaminationen steht eine breitere Methodenpalette zur Charakterisierung des Schadstoffabbaus zur Verfügung. Als unabhängiges Ergänzungsverfahren zum $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Monitoring wurde die Metabolitenanalyse bevorzugt (21 ×). Je nach spezieller Zielsetzung wurden BACTRAPS (12 × zum Abbaunachweis dominierender PAK-Komponenten), die Bestimmung der Wasserstoffisotopen ($^2\text{H}/^1\text{H}$; 17 × u. a. zur Unterscheidung aerober/anaerober Abbauprozesse) oder qPCR-Analysen (7 × zur Bestätigung des Abbaupotentials) eingesetzt. Die Isotopenanalyse potenzieller Elektronenakzeptoren (Sulfat, Nitrat) oder Mineralisierungsprodukte (Methan, DIC/ CO_2) wurde vorzugsweise dann verfolgt (17 ×), wenn ein Redoxprozess durch Substratzugaben stimuliert werden sollte.

6. Mehrmethodenansatz – zwei Fallbeispiele

6.1 Abbau von Kraftstoffadditiven (ETBE)

In Europa wird Ethyl-tert-butylether (ETBE) zunehmend als Kraftstoffadditiv in der Nachfolge von MTBE eingesetzt. Um den ETBE-Abbau an einem Standort in Spanien zu bewerten, wurden drei Monitoringverfahren angewendet: die komponentenspezifische Analyse der stabilen Isotope i) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und ii) $^2\text{H}/^1\text{H}$ sowie iii) *in situ* Mikrokosmen mit ^{13}C -markiertem ETBE (BACTRAPS) [49].

Die Kohlenstoff-Isotopensignaturen von ETBE waren an neun untersuchten Messstellen nahezu identisch (-25,9 ‰ bis 25,3 ‰; Abbildung 9) und gaben somit keinen Hinweis auf eine ETBE-Biodegradation. Die Wasserstoff-Isotopensignaturen von ETBE waren dagegen im Fahnenrandbereich teilweise positiver (-114 ‰ bis -112 ‰) als im Schadenszentrum (-148 ‰ bis -126 ‰), was eine geringe ETBE-Biodegradation indizierte. Da für die Wasserstoffisotopenfraktionierung von ETBE zum Zeitpunkt der Untersuchung keine geeigneten Isotopenanreicherungsfaktoren vorlagen, konnte der Schadstoffabbau nicht quantifiziert werden.

Um den Schadstoffabbau am Standort zu stimulieren, wurde Sauerstoff in verschiedene Bereiche der Schadstofffahne eingespeist. Während dieser Maßnahme wurde der ETBE-Abbau durch BACTRAPS mit ^{13}C -markiertem ETBE untersucht. Eine signifikante ^{13}C -Zunahme in spezifischen Bestandteilen der Biomasse (z. B. Fettsäuren) ist ein direkter und *besonders sensibler* Nachweis für eine *in situ* Biodegradation. Die BACTRAPS wurden in vier Messstellen mit unterschiedlichen Schadstoffmustern bzw. Stimulationsmaßnahmen eingebaut: (i) ETBE als Hauptschadstoff (Abbildung 10, PZ 12), (ii) ETBE als Hauptschadstoff im Bereich der Sauerstoffeinspeisung (PZ 17), (iii) ETBE und Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) in hohen Konzentrationen (PZ 8), (iv) ETBE und MKW mit hohen Konzentrationen im Bereich der Sauerstoffeinspeisung (PZ 1). Für alle BACTRAPS wurde eine signifikante Zunahme von ^{13}C in den extrahierten, mikrobiellen Fettsäuren festgestellt, was demzufolge die *in situ* Biodegradation von ETBE belegte. Der BACTRAP aus PZ 1 wies die höchste ^{13}C -Zunahme in den Fettsäuren auf (50,2 ng ^{13}C), wogegen sie in PZ 17 mit 1,7 ng ^{13}C relativ gering (jedoch signifikant) war.

Aus dem Vergleich der BACTRAPS wurde geschlossen, dass die Sauerstoffeinspeisung zu einer Stimula-

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

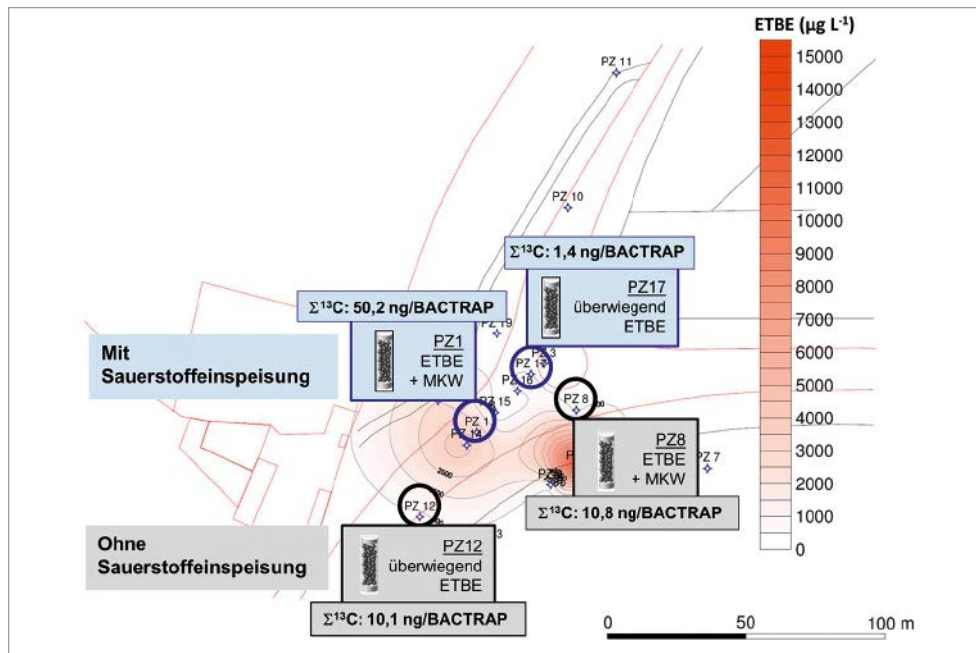


Abbildung 10: Lage und Charakteristik der Messstellen mit BACTRAPs und ^{13}C -Zunahme (ng/BACTRAP), der nach Entnahme in extrahierten Fettsäuren bestimmt wurde.

tion des aeroben ETBE-Abbaus im Bereich mit hohen MKW-Konzentrationen geführt hat. Eine Abbaustimulation bei niedrigen MKW-Gehalt erwies sich als wenig effektiv. Zugleich wurde gezeigt, dass auch ein natürlicher ETBE-Abbau erfolgt (PZ12, PZ8), der allerdings um ein Mehrfaches geringer ist als bei Sauerstoffeinspeisung in den Bereichen mit hohen MKW-Konzentrationen. Die Untersuchungen führten so zu einem wesentlich verbesserten Verständnis der Abbauprozesse, wodurch das Sanierungskonzept modifiziert wurde. Die Sauerstoffeinspeisung wurde vorzugsweise für Zonen mit hoher ETBE- und MKW-Belastung geplant. Zugleich war der doppelte Beleg des natürlichen ETBE-Abbaus (mittels $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Isotopenanalysen und BACTRAPs) eine ausreichende Grundlage für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung in Zonen ohne Sauerstoffeinspeisung.

6.2 Abbau chlorierter Ethene

Mehrere unabhängige Methoden zur komplementären Erfassung des LCKW-Abbaus wurden an einem kontaminierten Standort eingesetzt, an dem TCE zur Entölung und Entfettung von Metallteilen benutzt worden war. Zur Erstellung eines Sanierungskonzepts, das MNA-Prozesse berücksichtigt, sollten die hydrogeochemischen und biologischen Verhältnisse umfassend charakterisiert werden. Dafür wurden drei Monitoringverfahren eingesetzt:

- komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Analysen zum Nachweis und zur Quantifizierung des biologischen Abbaus von LCKW
- qPCR-Analyse von taxonomischen und enzym-spezifischen Genen potenzieller LCKW-Abbauer (*Dehalococoides*)
- Labormikrokosmenuntersuchungen mit ^{13}C -markierten Zielverbindungen zur Bestimmung des Mineralisierungspotenzials unter verschiedenen Mi-

lieubedingungen und zum Test der Abbaustimulation durch Sauerstoffzugabe.

Zur Erstbeurteilung des Abbaus chlorierter Ethene wurde eine komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Analyse durchgeführt und der Schadstoffabbau auf Basis der

Tabelle 3: Prozentuale Mindestbiodegradation chlorierter Ethene abgeleitet aus der komponentenspezifischen Isotopenanreicherung von ^{13}C . n.b.= nicht bestimmbar; n.s.= Isotopenanreicherung nicht signifikant; a. = Akkumulation/Anfangsphase der Metabolitenbildung nachgewiesen.

Messstelle	PCE [%]	TCE [%]	cis-DCE [%]	VC [%]
Schadenszentrum				
A	n.s.	n.s.	5	a.
B	n.s.	25	7	a.
Unmittelbarer Grundwasserabstrom				
C	n.b.	32	43	11
D-1	n.s.	63	24	n.s.-a.
D-2	n.b.	n.b.	30	a.
D-3	n.b.	n.b.	15	n.b.
Mittlerer Grundwasserabstrom				
E			28	11
F-1	n.s.		38	47
F-2	n.b.	n.b.	31	a.
F-3	n.b.	n.b.	31	a.
G	n.b.	n.b.	30	a.
Ferner Grundwasserabstrom				
H	n.s.	n.b.	69	8
I-1	n.b.	n.b.	32	10
I-2	n.b.	n.b.	34	12
I-3	n.b.	n.b.	59	10
I-4	n.b.	n.b.	39	a.

Isotopenanreicherung und entsprechender Isotopenanreicherungsfaktoren quantifiziert. Im Schadenszentrum war ein geringer Abbau von TCE und *cis*-DCE zu verzeichnen (Tabelle 3). Der VC-Isotopenwert war negativer als der Quellisotopenwert von TCE, wodurch eine VC-Akkumulation bzw. die Anfangsphase der VC-Bildung indiziert wurde. Im Grundwasserabstrom des Schadensherdes waren die Isotopenwerte von *cis*-DCE und VC dagegen positiver als der Quellisotopenwert von TCE, wodurch der Abbau der beiden Metaboliten belegt wurde. Anhand der jeweiligen Isotopenanreicherungsfaktoren wurde mit einem konservativen Ansatz die prozentuale Biodegradation berechnet. Die Biodegradation von VC war demnach wesentlich geringer (ca. 10 % mit Ausnahme von 47 % in F-1) als diejenige von TCE und *cis*-DCE (mehrfach > 50 %). Somit findet am Standort ein VC-Abbau statt, jedoch könnte das Abbaupotential höchstwahrscheinlich stimuliert werden.

Molekulargenetische Methoden (qPCR) zeigten an nur einer von acht untersuchten Grundwassermessstellen eine Präsenz von *Dehalococcoides* knapp an der Bestimmungsgrenze (nicht mehr als $3,0 \times 10^2$ Genkopien pro Milliliter Grundwasser). Parallel zur Erfassung von *Dehalococcoides*-Spezies wurden nachfolgend aufgeführte Gene, welche für Enzyme der reduktiven Dechlorierung (sog. Reduktasen) codieren, mittels qPCR quantifiziert:

Enzym (Gen)	katalysierter Schritt
TCE-Reduktase (<i>tceA</i>)	TCE→ <i>cis</i> -DCE→VC→Ethen
VC-Reduktasen (<i>vcrA</i> , <i>bvcA</i>)	<i>cis</i> -DCE→VC→Ethen

Übereinstimmend mit den Analyseergebnissen zur Zellzahlbestimmung von *Dehalococcoides* wurde an derselben Grundwassermessstelle das für die TCE-Reduktase codierende Gen *tceA* detektiert, jedoch ebenfalls nur knapp an der Bestimmungsgrenze (nicht mehr als $3,0 \times 10^2$ N/mL). Die Analyseergebnisse deuten darauf hin, dass Mikroorganismen der Gattung *Dehalococcoides*, die zum vollständigen Abbau von chlorierten Ethenen zu Ethen befähigt sind, nur in vernachlässigbaren Zahlen im Grundwasser vorhanden sind. Allerdings ist es möglich, dass die Abbauer vorrangig im Grundwassersediment zu finden sind und deshalb nur in Sedimentproben in ausreichender Zahl nachgewiesen werden können. Dies würde den Widerspruch zu den Isotopendaten, die einen verbreiteten VC-Abbau zeigen, erklären.

Labormikrokosmen-Untersuchungen mit ¹³C-markierten Zielverbindungen (TCE, *cis*-DCE, VC) und Inokulum aus vier Grundwassermessstellen mit verschiedenen LCKW-Belastungen zeigten, dass unter den gegebenen anoxischen Milieubedingungen am Standort anscheinend eine reduktive Dechlorierung von TCE und *cis*-DCE erfolgt. Eine mikrobielle Umsetzung von ¹³C-TCE zu ¹³C-*cis*-DCE und weiter zu ¹³C-VC sowie von ¹³C-*cis*-DCE zu ¹³C-VC wurde nachgewiesen (Tabelle 4). Die vollständige reduktive Dechlorierung von VC zu Ethen

war im Untersuchungszeitraum von 144 Tagen allerdings nicht feststellbar, was auf die Persistenz von VC unter den vorgegebenen Milieubedingungen deutet. Zur Beurteilung der Wirksamkeit einer möglichen Aerobisierungsmaßnahme wurde der durch Sauerstoffzugabe stimulierte mikrobielle Abbau von ¹³C-markiertem *cis*-DCE und ¹³C-markiertem VC über einen Versuchszeitraum von 144 Tagen untersucht. In den Labormikrokosmen mit O₂-Zugabe war eine Zunahme des ¹³C-Anteils im entstehenden CO₂ erkennbar und somit eine vollständige, jedoch noch sehr geringe Mineralisierung nachweisbar (Tabelle 4). Die stark verzögerte Mineralisierung war vermutlich auf die langsame Adaption der LCKW-Abbauer zurückzuführen. Die Ergebnisse demonstrierten, dass der aerobe Abbau von *cis*-DCE und VC am Standort prinzipiell stimuliert werden kann.

Das Sanierungskonzept wurde mit den Abbauuntersuchungen wesentlich konkretisiert. Es zeichnet sich ab, dass eine erfolgreiche aerobe *in situ* Stimulierung am Standort durchführbar ist. Dabei ist es allerdings möglich, dass sich die *in situ* Abbauraten nur langsam erhöhen. Der durch die ¹³C/¹²C-Analysen nachgewiesene, weitverbreitete VC-Abbau im anoxischen Bereich der Schadstofffahne stellt eine MNA-Option außerhalb des

Tabelle 4: LCKW-Abbauprodukte (erkennbar an der Zunahme des ¹³C-Gehalts) in Labormikrokosmen mit anoxischen und aerobisierten Bedingungen, deren Aufwuchsmaterial aus verschiedenen Fahnenbereichen stammte.

Bereich	Ausgangssubstanz	GWM	Anoxische Abbauprodukte	Aerobisierungs-Abbauprodukte
Schadenszentrum	¹³ C-TCE	A	<i>cis</i> -DCE und VC	kein Ansatz
Unmittelbarer Abstrom	¹³ C- <i>cis</i> -DCE	D-1	VC	CO ₂
Ferner Abstrom	¹³ C- <i>cis</i> -DCE	I-4	VC	CO ₂
Mittlerer Abstrom	¹³ C-VC	F-2	kein Abbau	CO ₂
Ferner Abstrom	¹³ C-VC	I-4	kein Abbau	CO ₂

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

in situ Maßnahmenbereichs dar. Hier bietet sich eine Zonierung der Schadstofffahne mit unterschiedlichen Zielvorgaben an.

7. Zusammenfassung und Zukunftsperspektiven

Der Untersuchungsaufwand zum Schadstoffabbau in Altlasten richtet sich nach der Bedeutung, die diesem Prozess von den Sanierungsverantwortlichen zugeschrieben wird. Von der pauschalen Bewertung des Konzentrationsrückgangs von Schadstoffen als ausreichendem Abbauparameter bis zur aufwendigen und differenzierten Aufklärung und Modellierung verschiedener Abbauprozesse in verschiedenen Zonen einer Schadstofffahne werden hier in der Praxis unterschiedlichste Kriterien angesetzt. In der Praxis wird oft versucht, beim Nachweis des Schadstoffabbaus den Weg des geringsten Widerstands zu gehen und Abbauprozesse allein mit dem Konzentrationsrückgang der Schadstoffe oder/und Redoxindikatoren (manchmal missverständlich als MNA-Parameter bezeichnet) zu belegen. Da Elektronenakzeptoren jedoch vielfältige Reaktionen eingehen können und die Abnahme von Schadstoffgehalten komplexen biologischen und physikalischen Prozessen (z. B. Sorption, Dispersion, Verflüchtigung) unterliegt, ermöglichen diese auf Konzentrationsmessungen basierenden Ansätze weder einen verlässlichen Nachweis noch eine Quantifizierung des biologischen Schadstoffabbaus. Die Erkundung der natürlichen Schadstoffminderung ist daher oft unzureichend, obwohl die detaillierte Kenntnis der Prozesse in der Regel zu einer erheblichen Reduzierung des Sanierungsaufwands führt [41–42].

Die erhobenen Daten zur Anwendungshäufigkeit, Zielsetzung und Methodenkombination von Abbauuntersuchungen in der Altlastenerkundung erheben keinen Anspruch auf statistische Sicherheit oder Repräsentanz in der Bearbeitungspraxis. Dennoch lässt sich klar erkennen, dass bei LCKW-, BTEX- und MTBE-Kontaminationen die schadstoffspezifische Kohlenstoff-Isotopenanalyse die Schlüsselmethode zur späteren Nutzung der Abbauprozesse ist. Ebenso wie bei anderen Isotopenmethoden wurden hier in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte bei den Bestimmungsgrenzen (1–10 µg/L), der Schnelligkeit (2–8 Wochen), der Reproduzierbarkeit und Präzision, dem Isotopen- und Substanzspektrum der Analysen und der Qualität der quantitativen Auswertung erzielt. Isotopenuntersuchungen werden somit auch in Zukunft einen erheblichen Informationsgewinn für die Entwicklung einer tragfähigen, kostengünstigen Sanierungsstrategie bedeuten.

Mit zunehmender Praxiserfahrung wird die komponentenspezifische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Bestimmung immer effizienter mit anderen Nachweisverfahren zum Schadstoffabbau kombiniert. Dies ist vor allem der Fall, wenn die natürliche oder stimulierte biologische Schadstoffminderung als Teil eines Sanierungskon-

zeptes etabliert werden soll. Die dann erforderlichen Detailuntersuchungen zum Prozessverständnis, zur Abbauquantifizierung und zur Fahnenprognose verwenden mindestens zwei voneinander unabhängige Untersuchungsmethoden (Mehrmethodenansatz). Je nach Schadstoffspektrum und Standortbedingungen sind dies in der Regel Metabolitenanalysen, BACTRAPs, qPCR-Analysen, weitere Isotopenanalysen oder Labormikroskopen.

In der Sanierungspraxis sind reine MNA-Konzepte Ausnahmefälle, dagegen wird sehr häufig eine aktive Sanierung des Schadensherds mit einem flächenorientierten Monitoring der natürlichen Schadstoffminderung verknüpft. Dieses kombinierte Sanierungskonzept wird immer häufiger umgesetzt. In Deutschland haben die regulierenden Behörden in jüngster Zeit die Berücksichtigung von Abbauprozessen in Sanierungskonzepten erleichtert, indem für einen Standort unterschiedliche Sanierungszonen (mit spezifischen Sanierungszielwerten) definiert werden können [5]. Die Nutzung mikrobieller Abbauprozesse in Sanierungskonzepten wird allerdings formal erschwert durch die geforderte hypothetische Verhältnismäßigkeitsprüfung des Monitorings- bzw. Sanierungsaufwands. Zur Abschätzung der Monitoringkosten kann bei einem Sanierungsstandort (bzw. einer Sanierungszone) mittlerer Dimension (ca. 10 Messstellen) ein Kostenaufwand von 5 T€ bis 10 T€ für ein orientierendes Abbaumonitoring und von 10 T€ bis 25 T€ für ein Detailmonitoring mit Mehrmethodenansatz angenommen werden.

In jeder Sanierungsphase wird die Charakterisierung der standortspezifischen Abbauprozesse die Planung, Auswahl, Dimensionierung, Erfolgskontrolle und Nachsorge von Sanierungsmaßnahmen verbessern. Um aussagekräftige, standortspezifische Erkenntnisse zum Schadstoffabbau zu erhalten, sollten die grundlegend unterschiedlichen Qualitäten verschiedener Nachweisverfahren zwischen den geologischen/mikrobiologischen Fachexperten und den Projektentscheidern intensiv kommuniziert werden.

Literatur

- [1] ITVA (2004): Arbeitshilfe - H1-12/04, Monitored Natural Attenuation. http://www.itv-altlasten.de/fileadmin/user_upload/_imported/H1-12_Monitored_Natural_Attenuation_02.pdf
- [2] Wöstmann, U. (2007): Natürliche Selbstreinigung und Immobilisierung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten. Erich Schmidt Verlag.
- [3] Michels, J., Stuhmann, M., Frey, C., Koschitzky, H. P. (2008): Handlungsempfehlung mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. Forschungsschwerpunkt KORA <http://www.natural-attenuation.de/download.html>
- [4] ITVA (2010): Arbeitshilfe - H 1 – 13, Innovative In-situ-Sanierungsverfahren. http://www.itv-altlasten.de/fileadmin/user_upload/_imported/H1-13_Innovative_in-Situ-Sanierungsverfahren.pdf

- [5] LABO (2015): Positionspapier - Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung. https://www.labo-deutschland.de/documents/2015_09_15-Endf_LABO-Pos-papier_Natuerl-Schadst.pdf
- [6] BLU (2015): Merkblatt Nr. 3.8/3. Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen – Monitored Natural Attenuation (MNA). https://www.stmuv.bayern.de/themen/boden/vollzug/doc/nr_383.pdf
- [7] Weindl, J., Huber, J. (2014): Auswertung von MNA-Konzepten in Deutschland. https://www.ufz.de/export/data/2/93337_ENDBERICHT%20-%20Auswertung%20von%20MNA-Konzepten%20in%20Deutschland.pdf
- [8] Held, T. (2010): Sanierung komplex kontaminierter heterogener Grundwasserleiter – Integrierte Sanierungskonzepte -. In: Franzius, V., Gerhold, F., Altenbockum, Z. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung, 60. Aktualisierung, 3. Aufl., C.F. Müller Verlag.
- [9] OSWER, Office of Solid Waste and Emergency Response US EPA (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Nr. 9200.4-17P. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-02/documents/d9200.4-17.pdf>
- [10] Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley and Sons.
- [11] Richnow, H.-H., Meckenstock, R.U. (1999): Isotopen-geochemisches Konzept zur In-situ Erfassung des biologischen Abbaus in kontaminiertem Grundwasser. TerraTech 8/1999, TT38-TT41.
- [12] Sherwood-Lollar, B., Slater, G.F., Sleep, B., Witt, M., Klecka, G.M., Harkness, M., Spivack, J. (2001): Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at area 6, Dover Air Force Base. Environ. Sci. Technol. 35, 261–269.
- [13] Meckenstock, R.U., Morasch, B., Griebler, C., Richnow, H.-H. (2004): Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. J. Contam. Hydrol. 75, 215–255.
- [14] Fischer, A., Vieth, A., Knöller, K., Wachter, T., Dahmke, A., Richnow, H.-H. (2004): Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit Hilfe von isotopechemischen Methoden. Grundwasser 9, 159–172.
- [15] Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.-H., Meckenstock, R.U. (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. Environ. Sci. Technol. 38, 617–631.
- [16] Stelzer, N., Fischer, A., Kästner, M., Richnow, H.H. (2006): Analyse des anaeroben in-situ Benzolabbaus anhand von Mikrokosmen (BACTRAPs) und Isotopenfraktionierungsprozessen. Grundwasser 11, 247–258.
- [17] Fischer, A., Theuerkorn, K., Stelzer, N., Gehre, M., Thullner, M., Richnow, H.-H. (2007): Applicability of stable isotope fractionation analysis for the characterization of benzene biodegradation in a BTEX contaminated aquifer. Environ. Sci. Technol. 41, 3689–3696.
- [18] Mäurer, D., Stupp, H.D., Heinrichs, D., Haupt, T., Eisenmann, H. (2009): Strategien zur Behandlung des CKW-BTEX-Grundwasserschadens Deponie Rondenbarg: Vergleich von Pump-and-Treat und MNA unter Berücksichtigung der Kosten. atlaslasten spektrum 18 (2009), 5, 225–231.
- [19] Meckenstock et al. (2015): Biodegradation: Updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers. Environ. Sci. Technol. 49, 7073–7081.
- [20] Fischer, A., Manefield, M., Bombach, P. (2016): Application of stable isotope tools for evaluating natural and stimulated biodegradation of organic pollutants in field studies. Curr. Opin. Biotechnol. 41, 99–107.
- [21] Held, T. (2014): In-situ-Verfahren zur Boden- und Grundwasser-sanierung – Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle. Wiley-VCH Verlag.
- [22] SRNL (2006): Enhanced attenuation: a reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. WSRC-TR-2005-00198. https://clu-in.org/download/contaminantfocus/tce/DOE_EA_doc.pdf
- [23] Illman, W.A., Alvarez P.J. (2009): Performance assessment of bioremediation and natural attenuation. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39, 209-270.
- [24] Wienberg, R. (1997): Nichtstun und beobachten – eine alternative Grundwasser-Sanierungstechnik? atlaslasten spektrum 6 (1997), 6, 55–56.
- [25] Stupp, H.D., Bakenhus, A., Staufer, R., Lorenz, D. (2006): Kosten zur Sanierung von Grundwasserverunreinigungen durch CKW und Ansätze zur Definition der Verhältnismäßigkeit von Sanierungsmaßnahmen. atlaslasten spektrum 15 (2006), 2, 84–92.
- [26] Song, D.L., Conrad, M.E., Sorenson, K.S., Alvarez-Cohen, L. (2002): Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. Environ. Sci. Technol. 36, 2262–2268.
- [27] Coffin, R.B., Miyares, P.H., Kelley, C.A., Cifuentes, L.A., Reynolds, C. M. (2001): Stable carbon and nitrogen isotope analysis of TNT: Two-dimensional source identification. Environ. Toxicol. Chem. 20, 2676–2680.
- [28] Eisenmann, H., Fischer, A. (2010): Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. In: Franzius, V., Gerhold, F., Altenbockum, Z. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung, 60. Aktualisierung, Artikel Nr. 3511, C.F. Müller Verlag.
- [29] Haderlein, S., Buchner, D. (2015): Leitfaden zur Ermittlung und Interpretation isotopischer Fingerabdrücke. http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/116355/leitfaden_istotopenanalysen_20151127_final.pdf?command=downloadContent&filename=leitfaden_istotopenanalysen_20151127_final.pdf&FIS=161
- [30] US EPA (2008): A Guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA). EPA-600/R-08/148. <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/vi/A%20Guide%20for%20Assessing%20Biodegradation.pdf>
- [31] Abe, Y., Aravena, R., Zopfi, J., Shouakar-Stash, O., Cox, E., Roberts, J.D., Hunkeler, D. (2009): Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and cis-1,2-dichloroethene. Environ. Sci. Technol. 43, 101–107.
- [32] Ivdrá, N., Fischer, A., Herrero-Martin, S., Giunta, T., Bonifacie, M., Richnow, H.-H. (2017): Carbon, hydrogen and chlorine stable isotope fingerprinting for forensic investigations of hexachlorocyclohexanes. Environ. Sci. Technol. 51, 446–454.
- [33] Aeppli, C., Hofstetter, T. B., Amaral, H. I., Kipfer, R., Schwarzenbach, R.P., Berg, M. (2010): Quantifying in situ transformation rates of chlorinated ethenes by combining compound-specific stable isotope analysis, groundwater dating, and carbon isotope mass balances. Environ. Sci. Technol. 44, 3705–3711.
- [34] Thullner, M., Centler, F., Richnow, H.-H., Fischer, A. (2012): Quantification of organic pollutant degradation in contaminated aquifers using compound specific stable isotope analysis – Review of recent developments. Org. Geochem. 42, 1440–1460.
- [35] Höhener, P., Elsner, M., Eisenmann, H., Atteia, O. (2015): Improved constraints on in situ rates and on quantification of

Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 1)

complete chloroethene degradation from stable carbon isotope mass balances in groundwater plumes. *J. Contam. Hydrol.* 182, 173–182.

- [36] Elsner, M., Imfeld, G. (2016): Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment – Current developments and future challenges. *Curr. Opin. Biotechnol.* 41, 60–72.
- [37] Bernstein, A., Shouakar-Stash, O., Ebert, K., Laskov, C., Hunkele, D., Jeannotat, S., Sakaguchi-Soder, K., Laaks, J., Jochmann, M. A., Cretnik, S., Jager, J., Haderlein, S.B., Schmidt, T. C., Aravena, R. and Elsner, M. (2011): Compound-specific chlorine isotope analysis: A comparison of gas chromatography/isotope ratio mass spectrometry and gas chromatography/quadrupole mass spectrometry methods in an interlaboratory study. *Anal. Chem.* 83(20), 7624–7634.
- [38] Aelion, C. M., Höhener, P., Hunkeler, D., Aravena, R. (2010): Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation. CRC Press.
- [39] Jochmann, M. A., Schmidt, T. C. (2012): Compound-specific stable isotope analysis. Royal Society of Chemistry.
- [40] Toussaint, B. (1998): 1 Erkundung von Grundwasserschäden, 1.2 Aufgabenstellung. In Toussaint, B., Rehner, G., Held, T. (Hrsg.): Sanierung von Grundwasserschäden, Defizite der Grundwassererkundung – Möglichkeiten und Grenzen konventioneller und neuer Sanierungsverfahren. Kontakt & Studium, Bd. 563. expert verlag.
- [41] NICOLE (2002): Report of the NICOLE workshop: Cost-effective site characterisation – Dealing with uncertainties, innovation, legislation constraints, Executive Summary. 4–6. <http://www.nicole.org/uploadedfiles/NICOLE-Pisa-April2002.pdf>
- [42] Bombach, P., Richnow, H.-H., Kästner, M., Fischer, A. (2010): Current approaches for the assessment of in situ biodegradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 86, 839–852.
- [43] Atashgahi, S., Lu, Y., Zheng, Y., Saccenti, E., Suarez-Diez, M., Ramiro-Garcia, J., Eisenmann, H., Elsner, M., Stams, A. J. M., Sprin-gael, D., Dejonghe, W., Smidt, H. (2017): Geochemical and microbial community determinants of reductive dechlorination at a site biostimulated with glycerol. *Environ. Microbiol.* 19, 968–981.
- [44] HLNUG (2015): Altlastenbearbeitung in Hessen. Handbuch Altlasten, Band 1, 2., überarbeitete Auflage 2014. https://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/altlasten/handbuch/Handbuch_Altlasten_Band_1_Auflage_2_web.pdf
- [45] US EPA, Office of Research and Development (1996): Pump-and-treat ground-water remediation: a guide for decision makers and practitioners. EPA/625/R-95/005. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=22618
- [46] Eisenmann, H., Fischer, A. (2018) Nachweismethoden zum Schadstoffabbau in Altlasten – Erfahrungen aus 12 Jahren Praxisanwendung. In: Franzius, V., Gerhold, F., Altenbockum, Z. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung, 60. Aktualisierung, C. F. Müller Verlag.
- [47] Stupp, H. D., Bakenhus, A., Gass, M., Lorenz, D., Schwaar, I. (2007): MNA als Strategie zur Bearbeitung von CKW-Grundwasserschäden – Grundlagen und Kriterien zur Anwendung. *altlasten spektrum* 16 (2007), 6, 263–274.
- [48] Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L. (2013): Contaminated sites in Europe: Review of the current situation based on data collected through a European network. *J. Environ. Public Health* Article ID 158764, 1–11.
- [49] Bombach, P., Nägele, N., Rosell, M., Richnow, H.H., Fischer, A. (2015): Evaluation of ethyl tert-butyl ether biodegradation in a contaminated aquifer by compound-specific isotope analysis and in situ microcosms. *J. Hazard. Mater.* 286, 100–106.

Autorenschaft

Dr. Heinrich Eisenmann

Isodetect GmbH
Richard-Wagner-Str. 15, 80333 München
E-Mail: eisenmann@isodetect.de

Dr. Anko Fischer

Isodetect GmbH
Deutscher Platz 5b, 04103 Leipzig
E-Mail: fischer@isodetect.de

English Summary

The proof and characterization of natural attenuation processes is one of the most important aspects in the development of nature based remediation strategies. Remediation concepts as well as monitoring tools have advanced to complex practice within the last 20 years. However, stakeholders require better know-how in the application of adequate monitoring of biological activity at contaminated sites.

For this purpose, we present a statistical overview on innovative monitoring tools for the assessment of biodegradation that were applied at 233 contaminant sites throughout Europe within the last 12 years. The investigations targeted the validation of long-term self purification (MNA, 80 % of cases) or success control of stimulated biodegradation (ENA, 8 %) sometimes in combination with forensic objectives (source identification, 12 %). Compound-specific isotope analysis ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA) of pollutants evolved as the key method to quantify degradation of chlorinated ethenes (CE), BTEX or MTBE (within 221 monitoring campaigns), while in situ microcosms (24 ×) and metabolite analysis (28 ×) were the major tools to prove PAH degradation. Further methods such as qPCR analysis of gene markers (19 ×), CSIA analysis of redox compounds (20 ×), GC/MS-screening (10 ×) or enantiomer analysis (2 ×) were used for more detailed and specific objectives (e.g. environmental forensic or proof of pesticide degradation). Laboratory experiments (7 ×) are recently used to evaluate an efficient enhancement of biodegradation by specific reagent mixtures.

When natural attenuation is accepted as a relevant option for remediation, detailed studies on biodegradation processes and plume development are mandatory. At 111 sites, multiple-line-of-evidence approaches provided independent and differentiated information on the microbial elimination of contaminants. The combination of methods depended mainly on dominant pollutants and optional use of in situ treatment. As a case study, we describe that CSIA, qPCR and laboratory microcosms improved the application of MNA at a TCE contaminated site. Moreover, a multi-method-approach is presented for the evaluation of natural and stimulated ETBE biodegradation based on carbon and hydrogen CSIA as well as in situ microcosms (BACTRAPs) at a fuel contaminated field site. In a nutshell, nature based remediation will only be viable by understanding biological, chemical and hydrogeological processes at a contaminant site. Adequate and cost-efficient monitoring tools are available to fulfil this challenge and they are still considerably improved by research efforts. Though recent and future remediation strategies are highly complex, they will be facilitated by process-oriented investigations.