

# 03.18

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

27. Jahrgang  
Juni 2018  
Seiten 81 – 128

# altlasten spektrum

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

[www.ALTLASTENDigital.de](http://www.ALTLASTENDigital.de)



Organ des ITVA

## Natural Attenuation – Monitoringverfahren und Sanierungskonzepte – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

H. Eisenmann, A. Fischer

## Auswirkungen von Stahlwerksschlacken im ländlichen Wegebau auf umliegende naturnahe Böden

B. Steinweg, M. Dohlen

## Prognose der Grundwasserbelastung nach einer thermischen Quellensanierung

L. Bieber

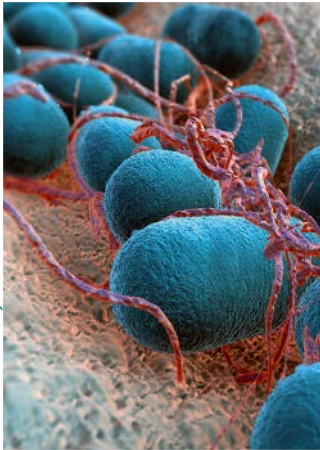
## Energiesparende, nachhaltige Grundwassersanierung – Erfahrungen mit einer thermischen In-situ-Sanierung (TISS)

U. Hiester, L. Bieber, M. Müller

**ESV** ERICH  
SCHMIDT  
VERLAG



20565



© Gunnar Assmy/Fotolia

# Natural Attenuation

## Monitoringverfahren und Sanierungskonzepte – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

Heinrich Eisenmann, Anko Fischer

### 1. Einleitung

Der Nachweis des natürlichen Schadstoffabbaus im Grundwasser ist ein wesentlicher Bestandteil der Altlastenuntersuchung, denn mikrobiologische Reinigungsprozesse sind bei vielen Sanierungsverfahren von entscheidender Bedeutung [1, 2, 3, 4, 5]. Mit der Etablierung ineinandergreifender, variabler Sanierungsverfahren (*treatment train*) erhöht sich der Bedarf zur Aufklärung der biologischen und hydrogeologischen Prozesse, die während und nach den technischen Anwendungen erfolgen. Das Ziel vieler Abbauuntersuchungen ist deshalb nicht nur die Charakterisierung und Quantifizierung der natürlichen Biodegradation, sondern auch die Vorbereitung, Erfolgskontrolle und Nachsorge abbaustimulierender *in situ* Maßnahmen. Die historische Entwicklung und regulatorische Umsetzung entsprechender Sanierungs- und Monitoringkonzepte wurde im ersten Teil dieses Übersichtsartikels dargestellt [6]. Anhand der Anwendungshäufigkeit verschiedener Methoden wurden typische Untersuchungsstrategien für bestimmte Schadstoffgruppen

### 2. Klassifizierung von Untersuchungsmethoden zum Schadstoffabbau

Untersuchungsmethoden zum Schadstoffabbau unterscheiden sich hinsichtlich seiner Quantifizierbarkeit (quantitativ, semiquantitativ, qualitativ; [5]) sowie der Datenerhebung *in situ* oder in Labormikrokosmen (Tabelle 1). Die Bestimmung von Abbauratenkonstanten *in situ* kann allein die komponentenspezifische Isotopenanalyse von Schadstoffen (CSIA) leisten. Ein relativer, semiquantitativer Vergleich der *in situ* Abbauaktivität an mehreren Messstellen ist anhand von BACTRAPs (*in situ* Mikrokosmen mit einem isotope markierten Schadstoff) oder qPCR-Analysen (Abundanzbestimmung potenziell schadstoffabbauender Mikroorganismen) möglich.

Absolute Angaben zur Abbauintensität unter klar definierten Bedingungen liefern Labormikrokosmen mit originärem Sediment- oder Aufwuchsmaterial, wobei hier der erste Abbauschritt (Konzentrationsrückgang der Kontaminanten) oder die vollständige Mineralisierung (Bildung von  $^{13}\text{C-CO}_2$  nach Zugabe isotope mar-

Tabelle 1: Klassifizierung von Untersuchungsmethoden zum Schadstoffabbau in Altlasten

| (Semi-)Quantitativ<br><i>In situ</i>  | Quantitativ<br>Labor  | Qualitativ<br><i>In situ</i>  |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Isotopenfraktionierung Schadstoffe<br/><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math>, <math>^2\text{H}/^1\text{H}</math>, <math>^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}</math></li> <li>➤ BACTRAPs<br/><math>^{13}\text{C}</math> Mikrokosmen</li> <li>➤ qPCR<br/>Molekulargenetik</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Abbauversuche Durchflusssäulen Batchansätze</li> <li>➤ Mineralisierung von <math>^{13}\text{C}</math>-markierten Schadstoffen</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Elektronenbilanzierung</li> <li>➤ Isotopenfraktionierung Redoxindikatoren</li> <li>➤ Metabolitenanalysen</li> <li>➤ Enantiomere Fraktionierung</li> <li>➤ GC/MS-Screening Konzentrationsprofile</li> </ul> |

(LCKW, BTEX, MTBE, PAK, Pestizide, etc.) und Sanierungsphasen (z.B. orientierende oder Detailuntersuchung) abgeleitet. Im hier vorliegenden Teil 2 werden zehn Methoden zur Untersuchung des Schadstoffabbaus in Altlasten näher beschrieben und diskutiert.

kierter Schadstoffe) präzise quantifiziert werden können. Die meisten qualitativen Untersuchungsmethoden zum *in situ* Abbau von Kontaminanten umfassen spezielle Analysemethoden und erfordern ein erhebliches Vorwissen. Sie können einen eindeutigen Ab-

## Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

baunachweis liefern (Metabolitenanalyse, Enantiomereanalyse, GC/MS-Screening) oder wichtige Hinweise zu den bio- und geochemischen Rahmenbedingungen der Schadstoffabbauprozesse geben (Isotopenanalyse von Redoxindikatoren, Elektronenbilanzierung).

### 3. Quantitatives und semiquantitatives Abbaumonitoring *in situ*

#### 3.1 Isotopenfraktionierung von Schadstoffen ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , $^2\text{H}/^1\text{H}$ , $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ )

Die komponentenspezifische Isotopenanalyse von Schadstoffen (CSIA, *compound-specific isotope analysis*) ist das einzige Monitoringverfahren, welches eine direkte und quantitative Aussage zum *in situ* Schadstoffabbau ermöglicht [7, 8, 9]. Der Abbaunachweis mittels CSIA erfordert lediglich eine Probenahme, ist unabhängig von Konzentrationsparametern und ermöglicht die Unterscheidung der Biodegradation von anderen konzentrationsmindernden Prozessen (Sorptions, Verdünnung, Dispersion, Verflüchtigung).

Der Untersuchungsansatz beruht auf dem Prinzip der Isotopenfraktionierung. Moleküle, die schwere Isotopen (z.B.  $^{13}\text{C}$ ) enthalten, sind etwas stabiler (höhere Bindungsenergie) als Moleküle, die ausschließlich leichte Isotopen (z.B.  $^{12}\text{C}$ ) enthalten. Erstere reichern sich deshalb im Abstrom einer Schadstoffquelle an, sobald ein biologischer oder chemischer Abbau der Kontaminanten stattfindet. Das Ausmaß der Isotopenanreicherung ist proportional zur Intensität des Abbaus. Der entsprechende Proportionalitätsfaktor – der sog. Isotopenanreicherungsfaktor  $\epsilon$  – ist spezifisch für i) jedes Isotopenverhältnis ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ,  $^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ), ii) jede Substanz und iii) jeden Abbauprozess und iv) unterschiedliche mikrobielle Populationen. Er wird für die Quantifizierung des *in situ* Schadstoffabbaus an kontaminierten Standorten verwendet und kann nur unter kontrollierten Bedingungen im Labor ermittelt werden. Die größte Datenbank für Isotopenanreicherungsfaktoren ( $n=788$ ) von Schadstoffen ( $n=60$ ) findet sich unter: [www.isodetect.de/forschung/isofrac](http://www.isodetect.de/forschung/isofrac).

Gewöhnungsbedürftig ist die Angabe von Isotopenwerten in der sogenannten delta-Notation ( $\delta\text{‰}$ ). Das Isotopenverhältnis der analysierten Substanz wird dividiert durch das Isotopenverhältnis eines weltweit definierten Referenzstandards (z.B. VPDB für  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  oder

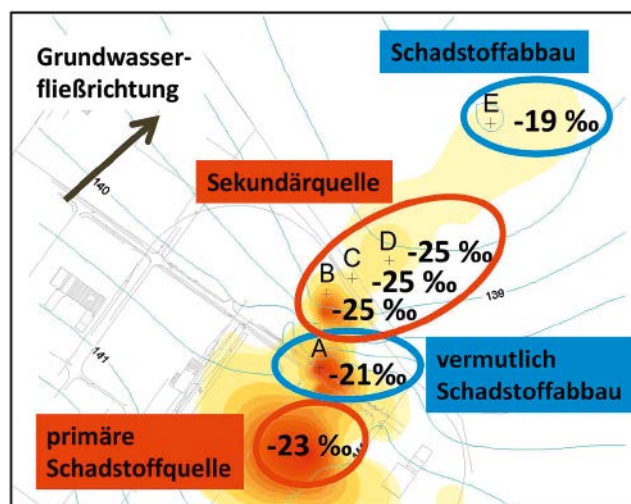


Abbildung 1: Qualitative Bewertung von Schadstoffquellen und Bio-degradation in einer Schadstofffahne.

VSMOW für  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ). Die Formel für die Angabe von Kohlenstoff-Isotopenwerten (-Isotopensignaturen) lautet

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Referenzstandard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

Da dieser Wert sehr klein ist, wird er in Promille ( $\text{‰}$ ) angegeben. Eine Zunahme der Isotopensignatur um  $+1\text{‰}$  bedeutet eine Veränderung des absoluten Isotopenverhältnisses von  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  um  $+0,0000112$ .

Als eindeutiger Nachweis für den Schadstoffabbau zwischen zwei Messstellen gilt eine Veränderung des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenwerts um  $+2,0\text{‰}$ , was der vierfachen, gewöhnlichen Messunsicherheit entspricht [9]. Für fast alle organischen Schadstoffe sind die primären Kohlenstoff-Isotopenwerte (zumeist die Quellisotopenwerte) negativer als  $-22,0\text{‰}$ . Signifikant positivere Isotopenwerte (z.B.  $19\text{‰}$ ) im Abstrom sind deshalb als eindeutiger Abbaunachweis zu werten (Abbildung 1). Dagegen sind plötzlich negativer werdende Isotopenwerte im Abstrom einer Grundwassermessstelle (z.B.  $-25\text{‰}$  ggü. oberstromig  $-21\text{‰}$ ) in der Regel auf eine sekundäre Schadstoffquelle zurückzuführen [10].

Die Hauptvorteile der komponentenspezifischen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalyse sind

- die einmalige und unkomplizierte Probenahme sowie der einfache Probentransport
- der *in situ* Nachweis des Abbaus direkt am Schadstoff



Abbildung 2: Abbauquantifizierung (prozentualer Schadstoffabbau B) im Abstrom einer Schadstoffquelle anhand von Isotopenwerten ( $\delta_0$ ,  $\delta_{\text{abstromig}}$ ) und dem Isotopenanreicherungsfaktor ( $\epsilon$ ).

- die Unabhängigkeit des Abbaunachweises von der Schadstoffkonzentration
- die einfache qualitative Bewertung
- die vielfach erprobte Praxisanwendung
- die Quantifizierbarkeit des Schadstoffabbaus anhand von nur drei Parametern (Abbildung 2).

Die Abbauquantifizierung anhand von Isotopendaten ermöglicht zuerst die Bestimmung der prozentualen Degradation  $B$  im Abstrom einer Schadstoffquelle. Zu ihrer Berechnung reicht es aus, die Isotopenwerte von zwei Grundwassermessstellen zu ermitteln und den geeigneten Isotopenanreicherungsfaktor aus der Literatur zu entnehmen [9, 11]. Daraus können bei bekannter Distanz zwischen den beiden Messstellen, gut eingegrenzter Fließrichtung und bekannter Abstandsgeschwindigkeit räumliche und zeitliche Abbauratenkonstanten (pro Meter bzw. pro Tag) oder die Fahnenausdehnung bis zum Erreichen eines Schadstoffgrenzwerts abgeleitet werden. Die entsprechenden Gleichungen finden sich in Handlungsempfehlungen [9, 10] wie auch im Internet ([www.isodetect.de/forschung/grundlagen](http://www.isodetect.de/forschung/grundlagen)). Mit den ermittelten *in situ* Abbauraten können reaktive Transportmodelle zur Prognose von Schadstofffahnen validiert und wesentlich verbessert werden.

Die Variabilität der Isotopenanreicherungsfaktoren führt zu Unschärfen und unterschiedlichen Sensitivitäten bei der Abbauquantifizierung [11]. So kann für LCKW mit der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalyse bereits ein anaerober Abbau von ca. 10–15 % mit einer Unschärfe von ca.  $\pm 5\%$  nachgewiesen werden, während der Sensitivitätsbereich für BTEX höher liegt (ca. 40 %) und eine größere Unschärfe aufweist [10]. Je stärker die Isotopenanreicherung ausgeprägt ist, desto präziser ist die Abbauquantifizierung. Die Interpretation von Isotopendaten kann erschwert werden durch variierende Quellisotopensignaturen (multiple Schadstoffquellen) sowie komplexe hydrogeologische Verhältnisse. Die Fließwege an einem Standort werden andererseits gerade über die Isotopenanreicherung deutlich. Erfahrungsgemäß stellt fast jeder Standort spezifische Herausforderungen an die fachliche Bewertung von Isotopendaten. Entsprechende Gutachten sollten deshalb nur von ausgewiesenen Experten erstellt werden.

Eine besonders häufige Zielstellung für komponentenspezifische Isotopenuntersuchungen ist der Nachweis des VC-Abbaus an LCKW-kontaminierten Standorten, der aufgrund der hohen Toxizität von VC und dessen potenzieller Akkumulation eine Schlüsselanforderung an entsprechende Sanierungsverfahren ist. Mit der Definition eines konzentrationsgewichteten LCKW-Summenisotopenwerts haben Aeppli et al. (2010) ein erfolgreiches Nachweiskonzept entwickelt [12]. Eine vollständige Dehalogenierung der chlorierten Ethene ist dann evident (und quantifizierbar), wenn der LCKW-Summenisotopenwert oder der VC-Isotopenwert signifikant positiver ist als der Quellisotopenwert der Primärkontaminanten.

Die quantitative Erfassung des *in situ* Abbaus anhand der Isotopenanreicherung von Schadstoffen ist inzwischen für mehr als 60 Grundwasserkontaminanten anwendbar. Die wichtigsten Zielsubstanzen sind leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW, z.B. Tetrachlorethen PCE, Trichlorethen TCE, Dichlorethen DCE, Vinylchlorid VC), monoaromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole; BTEX), Benzinadditive (z.B. Methyl-tert-butylether MTBE, Ethyl-tert-butylether ETBE), einige sprengstofftypische Verbindungen und Hexachlorcyclohexane (HCH, Lindan) [12]. In den letzten Jahren wurde das Substanzspektrum insbesondere für Mikroschadstoffe wie Pestizide und Arzneimittel erweitert [13].

Limitationen des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenmonitorings ergeben sich durch die Bestimmungsgrenze (in der Regel 1–10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) und die Zahl der C-Atome im Schadstoffmolekül. Bei Komponenten mit mehr als 10 C-Atomen (z.B. bei länger-kettigen MKW oder PAK) ist die Isotopenfraktionierung analytisch nicht mehr erfassbar. Wenn diese Schadstoffe in einer Kontaminationsfahne unterschiedliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, so ist dies eindeutig auf unterschiedliche Schadstoffquellen zurückzuführen.

Neben der komponentenspezifische  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenanalyse von Schadstoffen werden in jüngerer Zeit auch andere stabile Isotope berücksichtigt, besonders wenn Schadensverursacher oder dominierende Abbauprozesse (aerob oder anaerob) identifiziert werden sollen [14–15]. Die Chlor-Isotopenanalyse ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ -CSIA) von LCKW kann entscheidende Hinweise für diese Zielstellungen liefern, zumal sie ebenso sensitiv (Bestimmungsgrenze 1–10  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) und sogar etwas präziser ist ( $\text{sd} \pm 0,1\%$  bis  $\pm 0,5\%$ ) als die Kohlenstoff-Isotopenanalyse. Demgegenüber ist die Bestimmungsgrenze der von Wasserstoff-Isotopenanalyse ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA) bei den wichtigsten Schadstoffgruppen (BTEX, PAK) um etwa eine Größenordnung höher (ca. 50  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) und daher als Abbaunachweis meist wenig praktikabel. Die  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Isotopenanalyse kann jedoch Schlüsselinformationen zur Dominanz bzw. Erfolgskontrolle bestimmter Abbauprozesse liefern [14].

Die Isotopenanalyse mehrerer Elemente ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) im Bereich von Schadstoffquellen liefert einen isotopischen Fingerabdruck, mit dem sich Kontaminationsereignisse in der Regel sehr gut unterscheiden lassen [15–16]. Je nach den historischen Kenntnissen über den Standort ist damit oft eine forensische Zuordnung von Schadensverursachern möglich.

### 3.2 BACTRAPs (*in situ* Mikrokosmen)

BACTRAPs sind *in situ* Mikrokosmen, die mit einem  $^{13}\text{C}$ -markierten Schadstoff beladen werden [17–18]. Nach der Exposition in einer Grundwassermessstelle (6–12 Wochen) dient das Aufwuchsmaterial als Besiedlungsoberfläche für Mikroorganismen, welche die adsorbierte,  $^{13}\text{C}$ -markierte Zielkomponente abbauen und assimilieren. Nach Entnahme der BACTRAPs werden bestimmte Biomoleküle (sog. Biomarker) der angesie-

## Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

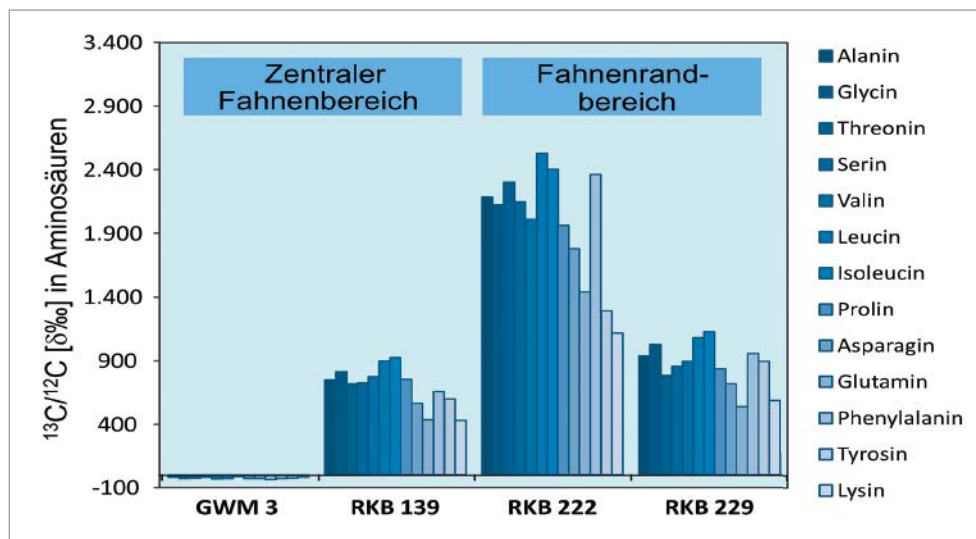


Abbildung 3:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenwerte von extrahierten Aminosäuren aus BACTRAPs mit  $^{13}\text{C}$ -markiertem Fluoren, die in vier Messstellen einer PAK-Schadstofffahne exponiert waren. Die natürlichen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte von Biomarkern sind meist negativer als 0 ‰ (GWM3: kein Fluorenabbau erkennbar). Deutlich positivere  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte sind auf einen  $^{13}\text{C}$ -Einbau in die Biomarker durch die Assimilation von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Fluoren zurückzuführen.

delten Mikroorganismen extrahiert (meist Fettsäuren oder Aminosäuren) und deren  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte ermittelt. Der signifikante  $^{13}\text{C}$ -Einbau in den Biomarkern zeigt eindeutig die *in situ* Biodegradation der  $^{13}\text{C}$ -markierten Zielsubstanz an (Abbildung 3), auch eine hohe mikrobielle Besiedlungsdichte auf den BACTRAPs ist bereits ein Indiz. Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Gehalte in den standardisierten Mikrokosmen an verschiedenen Messstellen erlaubt eine relative, semiquantitative Bewertung der jeweiligen Abbauintensität.

Mit BACTRAPs kann ein *in situ* Abbau für alle Schadstoffe nachgewiesen werden, die mit  $^{13}\text{C}$  markierbar sind und deren C-Atome beim mikrobiellen Wachstum in die Biomasse eingebaut werden. Die *in situ* Mikrokosmen sind im Vergleich zur Isotopenfraktionierung eine aufwändigere Methode, sie ermöglichen jedoch eine besonders sensitive Bestimmung des Abbaus ausgewählter Zielkomponenten, z. B. für PAK, BTEX, MTBE, chlorierte Benzole, Mikroschadstoffe, Anilin oder Phenole.

### 3.3 Molekulargenetische Analysen (qPCR)

Die Abundanz und biologische Aktivität von schadstoffabbauenden Mikroorganismen lässt sich in Grundwasser- oder Sedimentproben anhand bestimmter Markergene ermitteln. Insbesondere für LCKW- und BTEX-Abbauer wurden in den vergangenen Jahren Markergene gefunden [19], die mit einer qPCR-Analyse (*quantitative polymerase chain reaction*) quantifiziert werden können (in der Einheit Genkopien pro mL Grundwasser oder pro  $\text{cm}^3$  Sediment).

Zu unterscheiden ist die Bestimmung taxonomischer Gene, welche die Abundanz spezifischer Schadstoffabbauer repräsentieren. Hierfür gibt es Marker insbesondere für die Gruppe der *Dehalococcoides* (*dhc*), die bisher als einzige zur vollständigen reduktiven Dechlorierung von LCKW (d. h. zum VC-Abbau) fähig zu sein scheint [20]. An allen Zonen, in denen *Dehalococcoides* auftreten, ist ein etabliertes, intrinsisches Abbaupotenzial für chlorierte Ethene anzunehmen. Ein direk-

ter Zusammenhang zwischen der *Dehalococcoides*-Abundanz und den Abbauraten der reduktiven Dechlorierung wird jedoch nur gelegentlich hergestellt [21], ähnliches gilt für die Abundanz von aeroben Naphthalinabbauern (*nahAc* Gene) und einem entsprechenden Naphthalinabbau [22]. Auch die mikrobielle Gesamt-abundanz sowie die Zusammensetzung der bakteriellen Populationen können mit molekulargenetischen Methoden bestimmt werden. Beide Parameter zeigen charakteristische Potenziale und Veränderungen der mikrobiellen Gemeinschaft an einem Standort an [23]. In jüngerer Zeit werden qPCR-Analysen auch zum Nachweis funktioneller, enzymespezifischer Schadstoff-Abbauezyme eingesetzt. Damit sind bestimmte Abbauezyme charakterisierbar. Beispielsweise zeigen hohe Abundanzen der Markergene *vcrA*, *bvcA* und *tceA* eine vollständige reduktive Dechlorierung von LCKW an [24], während die Markergene *etnC* oder *etnE* auf einen aeroben DCE- und VC-Abbau verweisen [25]. Auch die mikrobiellen Abbauer von BTEX- und PAK-Komponenten sind mittels qPCR quantifizierbar, indem ihre funktionellen Gene für die aerobe (z. B. *tmo*) und anaerobe (*bssA*, *bamA*) Degradation bestimmt werden [23].

Die grundsätzliche Limitation von qPCR-Methoden in Bezug auf eine Abbaubewertung ist immer der indirekte Ansatz über die Genabundanzen. Letztlich stellt die auf Basis von DNA-Analysen ermittelte Anzahl schadstoffabbauender Bakterien lediglich ein Abbaupotenzial dar und sagt nichts über deren wirkliche metabolische Aktivität. Die Bestimmung enzymespezifischer, funktioneller Gene an der DNA kommt diesem Anspruch näher, da die enzymatische Genexpression nur zum Zweck des Schadstoffabbaus erfolgt. Weitere Unsicherheitsfaktoren bei der Interpretation von qPCR-Daten sind analytische Unschärfen insbesondere bei verschmutzten Proben. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass Mikroorganismen detektiert werden, die nicht zum Schadstoffabbau befähigt sind. Umgekehrt decken die Markergene nicht alle potenziellen Schadstoffabbauer ab. Auf wissenschaftlicher Ebene werden

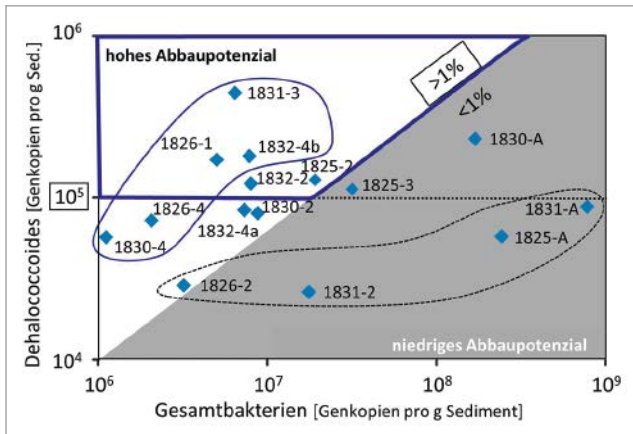


Abbildung 4: Genabundanz von *Dehalococoides* vs. mikrobielle Gesamtabundanz an einem LCKW-kontaminierten Standort. Die Messwerte im blauen Viereck verweisen auf ein hohes Abbaupotenzial. Die fallspezifische Bewertung anhand weiterer Hintergrundinformationen ergab 5 Messstellen mit sehr hohem (blau markiert) und 4 GWM mit sehr niedrigem Abbaupotenzial (gestrichelt).

immer neue schadstoffdegradierende Mikroorganismen entdeckt, für die oft keine Markergene bekannt sind. In der Praxis des Abbaumonitorings scheinen die etablierten qPCR-Methoden das wirkliche Abbaupotenzial deshalb eher zu unterschätzen.

Die qPCR-Analyse kann an Grundwasser- oder Sedimentproben durchgeführt werden. Erstere haben den Nachteil, dass in ihnen nur ein geringer Teil (1–10 %) der gesamten mikrobiellen Besiedlung enthalten ist, welche hauptsächlich als Biofilm auf den Sedimentoberflächen festliegt [26]. Somit ist die Gewinnung von Sedimentproben vorzuziehen, die jedoch aufwändig und nicht immer praktikabel ist. Eine Kompromisslösung ist die Ausbringung von standardisiertem Aufwuchsmaterial, das einfach verarbeitet und dessen Besiedlung gut miteinander verglichen werden kann.

Trotz der methodischen Limitationen liefern qPCR-Analysen oft erstaunlich klare Hinweise auf einen vorhandenen oder einsetzenden Schadstoffabbau. Die Genabundanzen in Bereichen mit Schadstoffabbau können oft um mehrere Größenordnungen höher sein als in Kontrollzonen und sind deshalb auch semiquantitativ interpretierbar. Überraschenderweise gibt es trotz einer Vielzahl von Publikationen mit qPCR-Daten jedoch kein befriedigendes Gesamtkonzept zur quantitativen Einordnung von Genabundanzen in Bezug

auf die Abbauintensität. Bewährt hat sich nach eigener Erfahrung der Vergleich der absoluten Werte (z. B.  $>10^5$  Genkopien pro Sediment) sowie auch der prozentuale Anteil ( $>1\%$ ) an der mikrobiellen Gesamtabundanz (Abbildung 4). Für eine fallspezifische Datenbewertung sind jedoch Hintergrundinformationen (z. B. Milieubedingungen, Analysequalität, Gesamtbakterienzahl, hydrologische Dynamik) erforderlich.

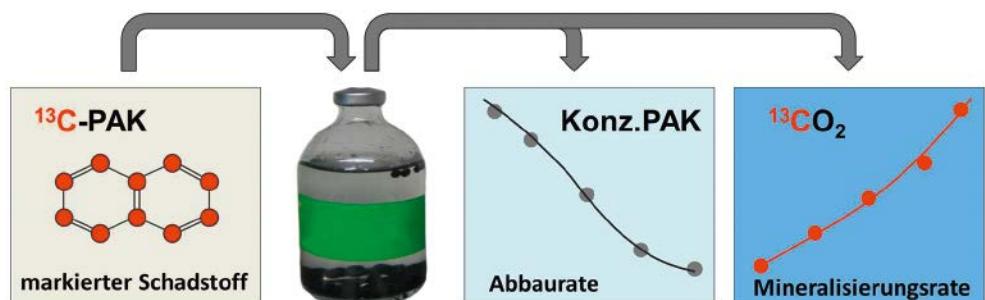
#### 4. Laboruntersuchungen

##### 4.1 Abbauversuche zur Vorbereitung von *in situ* Sanierungsmaßnahmen

Einfache, kontrollierte Abbauntersuchungen in hydrostatischen Ansätzen (Batchversuche, Abbildung 5) oder Durchflusssäulen erleben in der Altlastensanierung seit einiger Zeit einen Neuaufschwung. Im Gegensatz zu früher dienen sie jedoch nicht mehr zur Ermittlung von vermeintlichen *in situ* Abbauratenkonstanten, sondern zur Vorbereitung von *in situ* Sanierungsmaßnahmen [3, 27]. Verschiedene Mixturen von Abbaustimulanzien (aktivierende, emulgierende, lösende, stabilisierende, mobilisierende Substanzen) werden unter verschiedenen Milieubedingungen (Redoxverhältnisse, Temperatur, hydraulische Verhältnisse etc.) im Hinblick auf die Aktivierung des Schadstoffabbaus getestet. Die Ergebnisse liefern Grundlagen für die Zusammensetzung abbaustimulierender Gemische und die spätere Steuerung der Injektion (Konzentrationen, Dauer, Pulshäufigkeit etc.).

Da im Labor eine Vielzahl von Umwelteinflüssen auf den Schadstoffabbau untersucht werden kann, besteht die Herausforderung bei der Planung von Laborversuchen in der Festlegung der zu untersuchenden Schlüsselparameter. In der Regel wird die Wirkung verschiedener Injektionscocktails und Redoxbedingungen im Vergleich zu einem unbehandelten Kontrollansatz beobachtet. Sollen weitere Umweltparameter wie Temperatur, Fließgeschwindigkeit, Konzentrationsverhältnisse oder hydraulische Faktoren berücksichtigt werden, so ergibt sich ein erheblicher Untersuchungsbedarf. In der Praxis wird der Aufwand jedoch meist auf 5–30 verschiedene Ansätze (Duplikate oder Triplikate) beschränkt, die in einer Zeitreihe (meist über Monate) analysiert werden. Routinemäßig wird dafür Grundwasser bzw. Sediment- oder Aufwuchsmaterial vom Standort verwendet.

Abbildung 5: Quantitative Batchversuche zum Schadstoffabbau können die Ermittlung der Abbauraten (Konzentrationsrückgang) oder der Mineralisierungsrate (Bildung von  $^{13}\text{CO}_2$  aus  $^{13}\text{C}$ -markiertem Schadstoff) zum Ziel haben.



## Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

Tests mit Durchflusssäulen sind Batchansätzen vorzuziehen, wenn die hydraulischen Bedingungen der Stimulationsmaßnahme ein entscheidender Faktor sind. Laborsäulen sind jedoch aufwändig und ihre Ergebnisse manchmal schwer reproduzierbar [28]. Dies gilt auch für Durchflusssysteme, die vor Ort mit intrinsischem Grundwasser gefahren werden. Dagegen liefern Batchansätze gut vergleichbare Resultate für die Abbaustimulation bei verschiedensten Milieubedingungen. Für beide Systeme gilt, dass die ermittelten Abbauratenkonstanten nur sehr bedingt auf die Feldbedingungen übertragbar sind.

Im Gesamtergebnis liefern Laboruntersuchungen ein differenziertes Prozessverständnis der Abbaudynamik an einem Standort, das für die erfolgreiche Durchführung von *in situ* Stimulationsverfahren von entscheidender Bedeutung ist. Da *in situ* Maßnahmen aufwändig und irreversibel sind, bedürfen sie einer guten Informations- und Steuerungsgrundlage. Allein die Bewertung verschiedener *in situ* Standortparameter (pH, T, Redoxparameter, Fließgeschwindigkeit) reicht hierfür nicht aus.

### 4.2 Mineralisierung von Schadstoffen zu CO<sub>2</sub>

Die vollständige Umsetzung von Schadstoffen zu CO<sub>2</sub> (Mineralisierung) lässt sich im Feld nicht eindeutig bestimmen, da CO<sub>2</sub> durch verschiedenste Prozesse gebildet werden kann. Dieser Nachweis ist jedoch wichtig für Schadstoffe, bei denen die Akkumulation eines persistenten oder toxischen Zwischenprodukts befürchtet wird. In Labor-Abbauversuchen gibt es ebenso wie im Feld mehrere Kohlenstoff-Pools (z. B. Biomasse, Bicarbonat, Schadstoff, DOC), die jeweils zur CO<sub>2</sub>-Bildung beitragen können. Eine steigende CO<sub>2</sub>-Konzentration bedeutet deshalb nicht immer eine Schadstoffmineralisierung.

Die Mineralisierung eines <sup>13</sup>C-markierten Schadstoffs kann dagegen in einer Massenbilanz exakt nachvollzogen werden, da sich die Markierung als <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> wiederfindet (Abbildung 5). Die Methode besteht durch ihre hohe Sensitivität und die quantitative Ermittlung der Mineralisierungsrate [29–30]. Prinzipiell können alle

Schadstoffe untersucht werden, die mit <sup>13</sup>C markierbar sind. Unter Umständen kann ein erheblicher Unterschied zwischen der Abbauraten und der (grundsätzlich langsameren) Mineralisierungsrate deutlich werden, welcher durch eine zeitweise Akkumulation von Zwischenprodukten bedingt ist.

## 5. Qualitative Nachweisverfahren

Qualitative Untersuchungsmethoden zum Schadstoffabbau sind analytisch und konzeptionell ebenso anspruchsvoll wie die quantitativen Verfahren. Sie umfassen spezielle Analysemethoden (Metabolitenanalyse, Enantiomeranalyse, Isotopenanalyse von Redoxindikatoren, GC/MS-Screening) und erfordern ein erhebliches Vorwissen. Die Metabolitenanalyse liefert einen klaren Abbaunachweis, während andere Methoden vor allem das Verständnis dominierender Redoxprozesse verbessern. Der einfachste Untersuchungsansatz, die Elektronenbilanzierung von Redoxindikatoren, verbessert das Verständnis der bio- und geochemischen Rahmenbedingungen von Schadstoffabbauprozessen; sie ist jedoch kein Nachweis für die Degradation eines spezifischen Schadstoffs und liefert daher potenziell ein täuschendes Bild der wirklichen Abbauprozesse.

### 5.1 Elektronenbilanzierung potenzieller Redoxreaktionen

Der erste Ansatz zur Berücksichtigung von Abbauprozessen in Sanierungskonzepten beginnt mit der Charakterisierung der Milieubedingungen und der Redoxprozesse. Anhand der Konzentrationen von Redoxindikatoren (Sauerstoff, Redoxpotenzial, Nitrat/Nitrit/Ammonium, Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> (ggf. Fe<sub>gesamt</sub>), Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>2+</sup> (ggf. Mn<sub>gesamt</sub>), Sulfat/Sulfid, Methan, DIC (dissolved inorganic carbon), DOC (dissolved organic carbon) lässt sich das oxidative bzw. reduktive Potenzial (d. h. die Elektronenverfügbarkeit) in verschiedenen Fahnenbereichen bilanzieren [31].

Die Bilanzierung potenzieller Redoxreaktionen beruht auf der Konzentrationsabnahme bzw. Zunahme von Redoxindikatoren. Dabei können jedoch wichtige

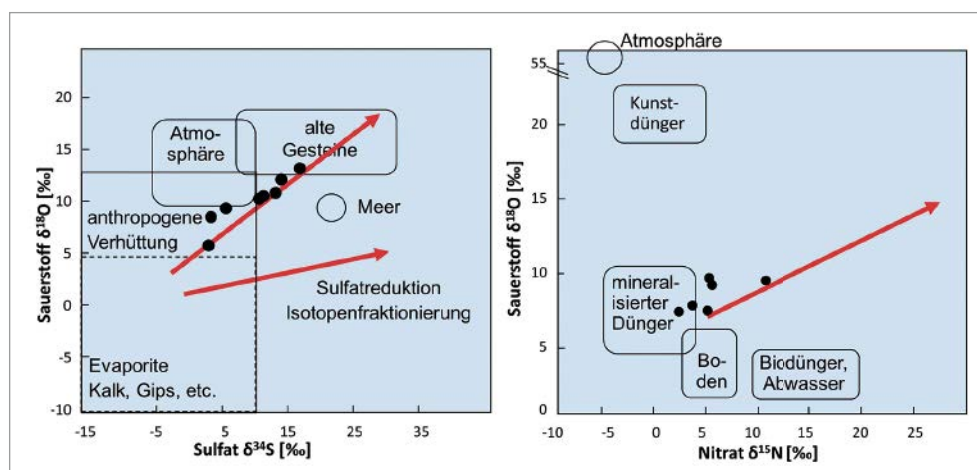


Abbildung 6: Herkunftsspezifische Isotopenwerte der Redoxindikatoren SO<sub>4</sub> und NO<sub>3</sub> mit exemplarischen Messwerten, die jeweils eine Isotopenanreicherung durch den reduktiven Abbau anzeigen (nach [35] modifiziert).

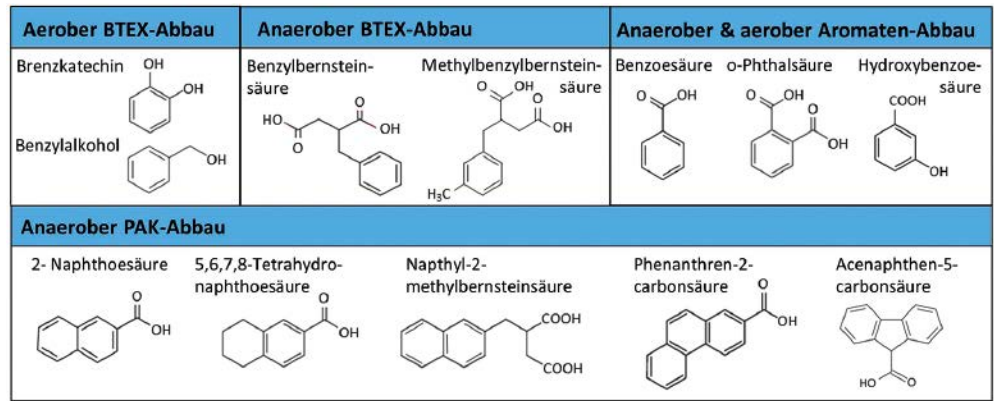


Abbildung 7: Einige Metaboliten, die den aeroben bzw. anaeroben Abbau von BTEX, Aromaten oder PAKs indizieren.

Parameter und Prozesse nicht ausreichend berücksichtigt werden (z.B. Umsetzungen mit DOC). Die Hochrechnung des Schadstoffabbaus aus der Veränderung bestimmter Kationen und Anionen ist in Anbetracht zahlreicher, alternativ möglicher Redoxprozesse deshalb meist eine erhebliche Überschätzung. Somit liefert die Elektronenbilanzierung eher eine ungefähre Darstellung der möglichen Abbaupotenzialität. Kritisch betrachtet ist sie ein Zahlenspiel, für das konkrete Belege erforderlich sind.

Trotz der geringen Aussagekraft im Hinblick auf den wirklichen Schadstoffabbau ist die ausführliche Interpretation der vorherrschenden Milieubedingungen und Redoxverhältnisse an einem Standort ein unerlässliches Routineverfahren zur Einleitung weiterer Untersuchungsschritte. Als alleiniger Beleg für die Bewertung des Abbaupotenzials reicht es allerdings nicht aus.

## 5.2 Isotopenfraktionierung von Redoxindikatoren

Während eines Schadstoffabbaus ändern sich nicht nur die Isotopenwerte der Kontaminanten, sondern auch der beteiligten Redoxkomponenten. Je nach vorherrschender Redoxreaktion findet sich in einer Schadstofffahne deshalb eine Anreicherung der schweren Isotopen von Nitrat ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) oder Sulfat ( $^{34}\text{S}$ , evtl. auch  $^{18}\text{O}$ ; [32–33]; *Abbildung 6*). Daraus lässt sich die Dominanz der jeweiligen Redoxreaktion in bestimmten Fahnenbereichen ableiten. Auch die Kohlenstoff-Isotopenwerte von DIC ermöglichen Rückschlüsse auf Mineralisierungsprozesse [34]. Mit Isotopenanalysen ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) von Methan können die Bildungs- und Abbauprozesse von Methan identifiziert werden (acetoklastische vs. hydrogenotrophe Methanogenese). Alle genannten Redoxkomponenten weisen zudem spezifische Isotopenwerte auf, die auf ihre Herkunft hinweisen. So lassen sich beispielsweise Nitratquellen aus Kunstdünger, Mineraldünger oder Gülle ebenso unterscheiden wie Sulfatquellen aus Evaporiten oder anthropogenen Einträgen [35].

Isotopenuntersuchungen an Redoxindikatoren werden nicht nur zur Detailuntersuchung im Rahmen von MNA-Konzepten, sondern immer häufiger zur Vor-

bereitung bzw. Kontrolle von *in situ* Stimulationsmaßnahmen eingesetzt. Eine erfolgreiche Stimulierung des BTEX-Abbaus durch Sulfatzugabe ist an der Anreicherung von  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4$  allerdings nur erkennbar, wenn sulfatreduzierende Nebenreaktionen vernachlässigbar sind.

Redoxprozesse, die mit Isotopenanalysen aufgeklärt werden können, sind

- Nitratreduktion, ggf. parallele Ammoniumoxidation (Anammox-Prozess)
- Sulfatreduktion, ggf. Bildung von Sulfid oder elementarem Schwefel sowie Sulfidoxidation



## Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

- Methanogenese: acetoklastische vs. hydrogenotrophe Methanoxidation, Schadstoffmineralisierung.

### 5.3 Metabolitenanalysen

Der Nachweis spezifischer Abbauprodukte eines Schadstoffs ist ein klarer qualitativer Beleg für seine Biodegradation. Für BTEX und PAKs sind bisher etwa 20 Abbaumetaboliten beschrieben (z.B. aromatische Carbonsäuren und Alkohole, Bernsteinsäuren), die auch Hinweise auf dominierende Abbauprozesse (aerob oder anaerob) geben [30, 36; *Abbildung 7*]. Sie lassen sich noch bei einer Konzentration unter 1 µg/L nachweisen.

Mit Metabolitenanalysen ist ein Schadstoffabbau nachweisbar für PAK, BTEX, MTBE/ETBE (→TBA, TBF), LCKW (→Ethen) und einige Mikroschadstoffe. Die Konzentration eines Metaboliten gibt jedoch grundsätzlich keinen Hinweis auf die Intensität der Biodegradation. Der Schadstoffabbau einer Komponente kann beispielsweise mit einer hohen Abbaurrate der Zwischenprodukte verbunden sein, wodurch diese trotz hoher Abbauintensität nicht nachweisbar sind.

### 5.4 Enantiomeranalysen

Einige Schadstoffe haben einen Molekülaufbau, der spiegelverkehrte räumliche Strukturen ermöglicht. Die beiden strukturgleichen Enantiomere eines sog. chiralen Moleküls unterscheiden sich dann nur räumlich voneinander (ähnlich wie die rechte und linke Hand). Beim enzymatischen Abbau chiraler Schadstoffe wird häufig eines der beiden Enantiomere bevorzugt umgesetzt. Somit kommt es zu einer Enantiomer-Fraktionierung (analog zur Isotopenfraktionierung): mit zunehmender Abbauintensität verändert sich das Verhältnis der Enantiomere.

Obwohl die Untersuchungsmethode exotisch anmutet, ist sie für einige Pestizide (Phenoxysäuren: 2,4-D; 2,4-DB; Dichlorprop, Fenoprop, MCPA, MCPB; 2,4,5-T; α-Hexacyclohexan, Heptachlor, Bromacil;) und Arzneimittelrückstände (z.B. Ibuprofen, Naproxen, Metoprolol, Venlafaxin, Salbutamol;) die Methode der Wahl, um eine Biodegradation nachzuweisen [37–38].

### 5.5 GC/MS-Screening

Bei einer *Mineralöl-Kontamination* handelt es sich um ein Gemisch aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen, die in erster Linie aus der Erdölraffination stammen. Die MKW-Zusammensetzung von Raffinationsprodukten unterscheidet sich meist signifikant und wird daher als Fingerprint (Fingerabdruck) bezeichnet. Er kann mit spezifischen Analysen auf Grundlage von Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS-Screening) ermittelt werden.

Neben physikalischen Prozessen (Evaporation der leichter flüchtigen Inhaltsstoffe in die Bodenluft bzw. Atmosphäre; Auswaschung leichter löslicher Inhaltsstoffe durch Niederschlags- und/oder Grundwasser) führt vor allem der natürliche, mikrobielle Schadstoffabbau zu charakteristischen Veränderungen in

der Zusammensetzung von Raffinationsprodukten. Zuerst werden die homologen *n*-Alkane selektiv aus Mineralölgemischen wie Benzin, Diesel und Heizöl entfernt. Die verzweigten Verbindungen sind dagegen vielfach schlechter mikrobiell abbaubar. Die Biodegradation alicyclischer und aromatischer Verbindungen verläuft noch langsamer. Diese Effekte können zur Bewertung des Alters eines MKW-Schadens anhand diagnostischer Konzentrationsverhältnisse bestimmter Komponenten genutzt werden. Die Biodegradation von Benzinschadensfällen kann durch folgende diagnostische Verhältnisse nachgewiesen werden [39]: C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> (*n* + *iso*) Alkane vs. C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> Olefine; 3-Methylhexan vs. *n*-Heptan, Methylcyclohexan vs. *n*-Heptan; ΣTri-methylpentane vs. *n*-Octan. Zur Altersbewertung von Benzinschadensfällen wurde eine Methode auf Basis von BTEX-Verhältnissen ( $R_b = (B+T) / (E+X)$ ) an Grundwasserproben abgeleitet [40]. Für Diesel- oder Heizölkontaminationen ist beispielsweise das Eintragsalter anhand des Verhältnisses von *n*-Heptadecan (*n*-C<sub>17</sub>) zu Pristan (Pr) abschätzbar [41]. Die auf diagnostischen Konzentrationsverhältnissen basierenden Untersuchungen zur Altersbewertung von MKW-Kontaminationen beruhen allerdings auf empirischen Zusammenhängen für spezifische Boden- und Grundwasserkompartimente und sollten deshalb nur für die jeweiligen Rahmenbedingungen angewandt werden [42].

Eine weitere Möglichkeit zur zeitlichen Eingrenzung eines Mineralölschadens ist die Erfassung von Additiven oder Inhaltsstoffen, die für bestimmte Zeiträume typisch sind. Zur Altersdatierung von Benzinschadensfällen werden hauptsächlich bleiorganische Verbindungen sowie Oxygenate (MTBE, ETBE) herangezogen [43–44]. Außerdem können die Gehalte an Schwefel, Benzol, Aromaten und Olefinen Hinweise auf bestimmte Eintragszeiträume geben, da ihre Anteile zu bestimmten Zeitpunkten regulatorisch begrenzt wurden [39–40].

Die hohe Variabilität der Ausgangsgemische, der Raffinerieverfahren und die vielen möglichen Wechselwirkungen mit der Umwelt (z.B. Evaporation, Auswaschung, Einkapselung, Phasenbildung, biologischer Abbau) lassen jedoch in der Regel nur sehr unscharfe Altersangaben zu. Es ist deshalb vorteilhaft, die ursprünglichen Reinphasen als Referenzmaterial zur Verfügung zu haben.

## 6. Präferenz und Kombination von Untersuchungsmethoden für verschiedene Zielstellungen

Die hier vorgestellten Methoden zum quantitativen und qualitativen Abbaunachweis von Schadstoffen können für verschiedene Zielstellungen eingesetzt werden. Bereits in der orientierenden Untersuchungsphase kann die komponentenspezifische <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenanalyse wertvolle Grundlagen für die weitere Sanierungsplanung liefern (*Abbildung 8*). Spätestens nach der Detailuntersuchung wird die fundierte Kenntnis

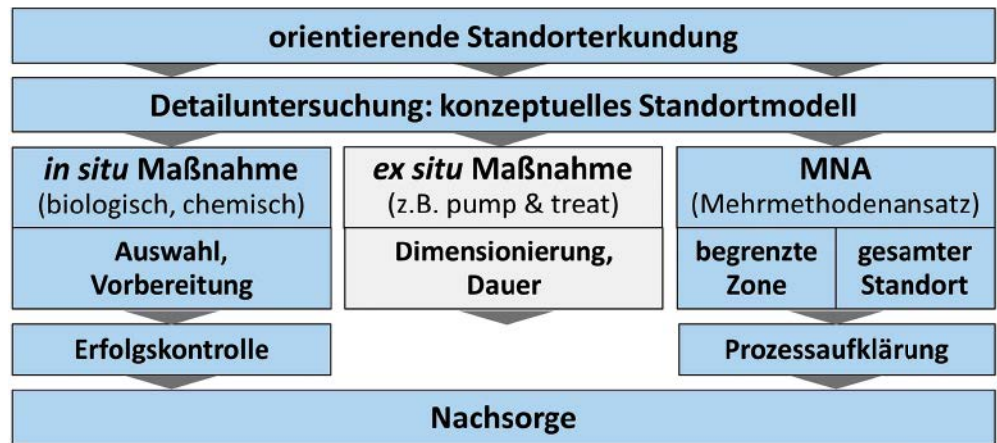


Abbildung 8: Zielstellungen (blaue Felder) von Schadstoffabbauuntersuchungen in verschiedenen Phasen der Altlastensanierung.

des Schadstoffabbaus entscheidend zu einem konzeptuellen Standortmodell beitragen, das die Auswahl und Zonierung geeigneter Sanierungsmaßnahmen ermöglicht. Sofern biologische oder chemische *in situ* Maßnahmen durchgeführt werden, müssen diese mit geeigneten Methoden vorbereitet und kontrolliert werden. In Bereichen mit MNA-Überwachung ist eine detaillierte Aufklärung der Abbauprozesse erforderlich. Schließlich kann auch im Rahmen der allgemeinen Nachsorge (z.B. nach dem Abstellen einer Pump-and-Treat-Maßnahme) der Nachweis einer nachhaltigen natürlichen Selbstreinigung gefordert sein. Die <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenanalyse ist das aussagekräftigste und häufigste Nachweisverfahren, da sie mit wenig Aufwand eine absolute *in situ* Abbauquantifizierung

ermöglicht. Die Methode ist für die wichtigsten Schadstoffgruppen anwendbar mit Ausnahme der meisten PAK, MKW und Mikroschadstoffe (Tabelle 2). Für diese Komponenten sind die Metabolitenanalysen (auch zur Unterscheidung aerober/anaerober Abbauprozesse), BACTRAPs (für ausgewählte Zielkomponenten) oder ein GC/MS-Screening (für MKW) als primäre Untersuchungsmethoden vorzuziehen. Die drei Methoden sind zusammen mit qPCR-Analysen und der Analyse anderer Schadstoffisotope (<sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H- bzw. <sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl-CSIA) hervorragende *in situ* Ergänzungsverfahren für die Bewertung des Schadstoffabbaus auf Grundlage von Mehrmethodenansätzen [6]. Labormikrokosmen zur kontrollierten, milieuspezifischen Bestimmung von Abbau- und Mineralisierungsraten sind sinnvoll, wenn ein umfangreiches MNA-Konzept etabliert wird oder wenn der Schadstoffabbau *in situ* durch eine Substratzugabe stimuliert werden soll. Im letzteren Fall liefert die Isotopenanalyse von Redoxindikatoren (Sulfat, Nitrat) oder Mineralisierungsprodukten (Methan, DIC/CO<sub>2</sub>) bessere Entscheidungsgrundlagen als die Elektronenbilanzierung. Für viele Schadstoffe (Phenole, Heterozyklen, Pestizide, Arzneimittel, polyfluorierte Tenside) sind spezifische Methoden zur Abbauuntersuchung verfügbar oder in der Entwicklung (z.B. Enantiomer-Analysen). In der praxisorientierten Literatur werden weitere Untersuchungsansätze beschrieben (z.B. DAPI-oder FISH-Färbung, most-probable-number-Kultivierung, Keimzahlbestimmung [2]), die jedoch im Vergleich zu den hier vorgestellten Methoden sehr deskriptiv sind und eine hohe Anfälligkeit für Artefakte haben.

In der Sanierungspraxis dreht sich die Diskussion oft um den Aufwand, der für Abbauuntersuchungen notwendig ist. Die Komplexität vieler Methoden und potenzielle Unsicherheiten der schlussendlichen Ergebnisse wirken auf manche Sanierungsbeteiligte abschreckend. Aus diesen Gründen gibt man sich in der Planung häufig mit allzu vereinfachenden Rückschlüssen auf potenzielle Abbauprozesse (Konzentrationsrückgang, Elektronenbilanzierung) zufrieden. Dies bedeutet ein hohes Risiko und schöpft die Möglichkeiten für effiziente Sanierungskonzepte nicht aus. Viele Anwender

| Methode  | LCKW  | BTEX  | MTBE/ETBE | PAK/MKW | Chlorbenzole | Mikroschadstoffe | Sonstige |
|--|-------|-------|-----------|---------|--------------|------------------|----------|
| CSIA <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C<br>( <sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> H, <sup>37</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl) | ***** | ***** | *****     | ***     | *****        | ***              | ***      |
| BACTRAPs   | *     | ***   | ***       | *****   | ***          | ***              | ***      |
| qPCR   | ***** | ***   | ***       |         |              |                  | ***      |
| Laborversuche<br>Abbau   | ***   | ***   | ***       | ***     | ***          | ***              | ***      |
| Laborversuche<br>Mineralisierung   | ***   | ***   | ***       | ***     | ***          | ***              | ***      |
| Elektronenbilanzierung   | *     | *     | *         | *       | *            | *                | *        |
| CSIA<br>Redoxindikatoren   | *     | ***   | ***       | ***     | ***          | *                | *        |
| Metaboliten  | ***   | ***** | ***       | *****   |              |                  | ***      |
| Enantiomere  |       |       |           |         |              | *****            | ***      |
| GC/MS-Screening  |       | ***   |           | *****   |              |                  |          |

Tabelle 2: Eignung von Untersuchungsmethoden zum Abbau bestimmter Schadstoffgruppen:

- \*\*\*\*\* = besonders empfehlenswert
- \*\*\* = evtl. gute Sekundärmethode
- \* = für das Prozessverständnis sinnvoll.

## Natural Attenuation – ein Fortschrittsbericht (Teil 2)

haben seit dem Abschluss von KORA (2008 [2]) wertvolle praktische Erfahrungen bei der Untersuchung und Nutzung des Schadstoffabbaus in Altlasten gewonnen. Für die kostensparende Einbindung natürlicher oder stimulierter Reinigungsprozesse in das Gesamtkonzept einer Sanierung reichen wenige Kernaussagen aus, die jedoch gut belegt sein müssen.

### Literatur

- [1] Held, T. (2007): Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden. Förderschwerpunkt KORA. ISBN 978-3-89746-086-7.
- [2] Michels, J., Stuhmann, M., Frey, C., Koschitzky, H. P. (2008): Handlungsempfehlung mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. Förderschwerpunkt KORA <http://www.natural-attenuation.de/download.html>
- [3] Held, T. (2014): In-situ-Verfahren zur Boden- und Grundwasser-sanieung – Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle. Wiley-VCH Verlag.
- [4] 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](https://www.labo-deutschland.de/documents/2015_09_15-Endf-LABO-Pos-papier_Natuerl-Schadst.pdf)
- [5] 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 und Flächenmanagement, 83. Aktualisierung, Rehm-Verlag.
- [6] Eisenmann H, Fischer A (2018) Natural Attenuation – Monitoringverfahren und Sanierungskonzepte – ein Fortschrittsbericht (Teil 1). *altlasten spektrum* 27 (2018), 2, S. 45–57.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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>
- [10] Eisenmann, H., Fischer, A. (2010): Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. In: Franzius, V., Gerhold, F., Altenbockum, Z. (Hrsg.): Handbuch der Altlastensanierung und Flächenmanagement, 60. Aktualisierung, C. F. Müller Verlag.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Ivdra, 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.
- [16] Mancini, S. A., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood-Lollar, B. (2008): Source differentiation for benzene and chlorobenzene groundwater contamination: A field application of stable carbon and hydrogen isotope analyses. *Environ. For.* 9, 177–186.
- [17] Büning, C., Pfeifer, F., Podwojewski, E., Quecke, W., Dohrmann, A. B., Tebbe, C. C., Kästner, M., Richnow, H.-H. (2005): In situ Mikrokosmenuntersuchungen mit <sup>13</sup>C-markiertem Benzol und Toluol zum Nachweis des natürlichen biologischen Abbaus im Grundwasser und zur molekularbiologischen Analyse der abbauaktiven Mikroflora. *altlasten spektrum* 14 (2005), 3, S. 137–146.
- [18] 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.
- [19] ITCR (2011): Quantitative polymerase chain reaction – EMD Team Fact Sheet. [https://www.itrcweb.org/documents/team\\_emd/qPCR\\_Fact\\_Sheet.pdf](https://www.itrcweb.org/documents/team_emd/qPCR_Fact_Sheet.pdf)
- [20] US-EPA, Office of Research and Development (2006): Evaluation of the role of *Dehalococcoides* organisms in the natural attenuation of chlorinated ethylenes in ground water.

- EPA/600/R-06/029. [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_Report.cfm?dirEntryId=150983](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=150983)
- [21] Lu, X., Wilson, J. T., Kampbell, D. H. (2006): 3131–3140. Relationship between *Dehalococcoides* DNA in ground water and rates of reductive dechlorination at field scale. *Water Res.* 40, 3131–3140.
- [22] Park, J. W., Crowley, D. E. (2006): Dynamic changes in nahAc gene copy numbers during degradation of naphthalene in PAH-contaminated soils. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 72, 1322–1329.
- [23] Winderl, C., Anneser, B., Griebler, C., Meckenstock, R. U., and Lueders, T. (2008) Depth-resolved quantification of anaerobic toluene degraders and aquifer microbial community patterns in distinct redox zones of a tar oil contaminant plume. *Appl. Environ. Microbiol.* 74, 792–801.
- [24] Hug, L. A., Maphosa, F., Leys, D., Löffler, F. E., Smidt, H., Edwards, E. A., Adrian, L. (2013): Overview of organohalide-respiring bacteria and a proposal for a classification system for reductive dehalogenases. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 368, 20120322.
- [25] Jin, Y. O., Mattes, T. E. (2010): A quantitative PCR assay for aerobic, vinyl chloride- and ethene-assimilating microorganisms in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 44, 9036–9041.
- [26] Griebler, C., Mindl, B., Slezak, D., Geiger-Kaiser M. (2002): Distribution patterns of attached and suspended bacteria in pristine and contaminated shallow aquifers studied with an in situ sediment exposure microcosm. *Aquat. Microb. Ecol.* 28, 117–129.
- [27] US-EPA. Office of Solid Waste and Emergency Response (2013): Introduction to in situ bioremediation of groundwater. EPA 542-R-13-018. [https://cluoin.org/download/remed/introduction-to-in-situ-bioremediation-of-groundwater\\_dec2013.pdf](https://cluoin.org/download/remed/introduction-to-in-situ-bioremediation-of-groundwater_dec2013.pdf)
- [28] Banzhaf, S., Hebig, K. H. (2016): Use of column experiments to investigate the fate of organic micropollutants – a review. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 20, 3719–3737.
- [29] Bahr, A., Fischer, A., Vogt, C., Bombach, P. (2015): Evidence of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in a contaminated aquifer by combined application of in situ and laboratory microcosms using <sup>13</sup>C-labelled target compounds. *Water Res.* 69, 100–109.
- [30] Morasch, B., Hunkeler, D., Zopfi, J., Temime, B., Höhener, P. (2011): Intrinsic biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in an alluvial aquifer – potentials and limits of signature metabolite analysis and two stable isotope-based techniques. *Water Res.* 45, 4459–4469.
- [31] Chapelle, F. H. (2000): The significance of microbial processes in hydrogeology and geochemistry. *Hydrol. J.* 8, 41–46.
- [32] Böhlke, J. K., Smith, R. L., Miller, D. N. (2006): Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: Application of isotope tracers and isotope fractionation studies. *Water Resour. Res.* 42, W05411, 1–19.
- [33] Knöller, K., Vogt, C., Feisthauer, S., Weise, S. M., Weiss, H., Richnow, H.-H. (2008): Sulfur cycling and biodegradation in contaminated aquifers: insights from stable isotope investigations. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7807–7812.
- [34] 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.
- [35] Mayer, B., Aravena, R. (2010): Chapter 7 – Isotopes and Processes in the nitrogen and sulfur cycles. In Aelion, C. M., Höhener, P., Hunkeler, D., Aravena, R. (Hrsg.): *Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation*. CRC Press.
- [36] 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.
- [37] Hühnerfuss, H., Shah, M. R. (2009): Enantioselective chromatography – A powerful tool for the discrimination of biotic and abiotic transformation processes of chiral environmental pollutants. *J. Chrom. A* 1216, 481–502.
- [38] Brienza, M., Chiron, S. (2017): Enantioselective reductive transformation of climbazole: A concept towards quantitative biodegradation assessment in anaerobic biological treatment processes. *Water Res.* 116, 203–210.
- [39] Stout, S. A., Douglas, G. S., Uhler, A. D. (2006): Automotive Gasoline. In: Morrison, R. D., Murphy, B. L. (Hrsg.): *Environmental Forensics – Contaminant Specific Guide*, Academic Press.
- [40] Kaplan, I. R., Galperin, Y., Lu, S.-T., Lee, R.-P. (1997): Forensic environmental Geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. *Org. Geochem.* 27, 289–317.
- [41] Galperin, Y., Kaplan, I. R. (2008): Zero-order kinetics model for the Christensen-Larsen method for fugitive fuel age estimates. *Groundwater Monit. R.* 28, 94–97.
- [42] Wade, M. J. (2016): From Ockham's razor to Rube Goldberg: Don't rely on forensic age-dating miracles. *Environ. For.* 17, 131–135.
- [43] Oudijk, G. (2010): The rise and fall of organometallic additives in automotive gasoline. *Env. For.* 11, 17–49.
- [44] Petrisor, I. G. (2006): Use of oxygenates to date a gasoline release. *Env. For.* 7, 103–104.

### Autorenschaft

#### Dr. Heinrich Eisenmann

Isodetect GmbH  
Richard-Wagner-Str. 15, 80333 München  
E-Mail: [eisenmann@isodetect.de](mailto:eisenmann@isodetect.de)

#### Dr. Anko Fischer

Isodetect GmbH  
Deutscher Platz 5b, 04103 Leipzig  
E-Mail: [fischer@isodetect.de](mailto:fischer@isodetect.de)

### English Summary

*Natural or enhanced attenuation have a key function in many remediation technologies. Consequently, the monitoring of contaminant degradation is crucial for specific tasks of remediation (e.g. site exploration, preparation and success control of stimulated biodegradation, aftercare). However, nature based remediation will only be viable by understanding biological, chemical and hydrogeological processes within a contaminant plume. Appropriate monitoring tools are available to fulfil this challenge. In the past decade, adequate and cost-efficient methods to prove degradation were successfully applied and developed for specific groups of contaminants (e.g. chlorinated ethenes, BTEX, PAH, PHC, micropollutants). Depending on the stage and development of remediation concepts, some methods are more applicable for quantification and characterization of degradation processes. Here, we describe and discuss ten tools such as isotope monitoring (CSIA), qPCR, in situ microcosms (BACTRAPs), laboratory assays, metabolite or enantiomer analysis, and GC/MS Screening.*