

Technische Arbeitshilfe

**Biologische Sanierung von MKW und PAK in der
gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung
von mikrobiologischen Abbauprozessen**

erstellt im Forschungsprojekt
NUTZRAUM

November 2011

Technische Arbeitshilfe

Biologische Sanierung von MKW und PAK in der gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung von mikrobiologischen Abbauprozessen

Marion Hasinger¹, Björn Tobias Bogolte², Gerhard Soja³, Dragana Todorovic¹, Andreas Paul Loibner¹ und Kerstin E. Scherr¹



¹Universität für Bodenkultur Wien, Department IFA-Tulln, Institut für Umweltbiotechnologie, 3430-Tulln, Österreich



²TERRA Umwelttechnik GmbH, 1230-Wien, Österreich



³AIT, Austrian Institute of Technology, 3430-Tulln, Österreich

Gefördert aus Mitteln des
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH



lebensministerium.at



Vorwort

Die vorliegende Arbeitshilfe beruht einerseits auf den Ergebnissen des Forschungsprojektes NUTZRAUM (Innovative in-situ Methoden zur Sanierung von Altablagerungen und kontaminierten Standorten) und andererseits auf dem Papier das im Zuge des vorangegangenen Projektes INTERLAND (INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils; <http://interland.arcs.ac.at>) erarbeitet worden war. Im Rahmen des Projektes NUTZRAUM wurden ausgewählte „INTERLAND-Leitfäden“ auf Basis der neu erarbeiteten Daten und vorhandenen internationalen Erfahrungen aktualisiert. Zugleich wurde die bisher als „Leitfäden“ bezeichneten Schriften der Nomenklatur des ÖVA (Österreichischer Verein für Altlastenmanagement, www.altlastenmanagement.at) angepasst bei der zwischen den folgenden Bezeichnungen unterschieden wird:

- Wissenschaftlich-technische Grundlagen
- Arbeitshilfe
- Technischer Leitfaden

Diese Bezeichnungen spiegeln den Entwicklungsgrad der beschriebenen Methode und die Detailtiefe des Regelwerkes wider und geben somit einen Hinweis, was der/die LeserIn von der jeweiligen Schrift erwarten kann. Unverändert geblieben ist der Anspruch der jeweiligen Autoren mit diesen Arbeiten eine Hilfestellung für die praktische Anwendung von in-situ Methoden zu geben, die auf dem derzeitigen internationalen Erkenntnisstand inklusive den im Projekt NUTZRAUM gewonnen Erkenntnissen beruht.

Damit soll ein weiterer Beitrag zur Etablierung der dargestellten Methoden als „Stand der Technik“ geleistet werden. Die vorliegende Arbeitshilfe soll daher vor allem Amtssachverständigen und Zivilingenieuren als Entscheidungshilfe dienen, ob eine bestimmte Methode für einen aktuellen Sanierungsfall prinzipiell geeignet ist. Diese Information wird vor allem in den Kapiteln „Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen (ERB)“ sowie „Vorversuche“ gegeben. Darüber hinaus gibt die Arbeitshilfe Informationen zu den Qualitätsanforderungen an die jeweilige Methode in den Kapiteln „Qualitätssicherung des Verfahrens“ und „Monitoring“. Schlussendlich werden als Entscheidungshilfe Informationen zur „Erreichbaren Restkontamination“, zu den „Kosten“ und zu „Nutzung/Nachnutzung“ gegeben.

Thomas G. Reichenauer

Tulln, im Dezember 2011

Die vorliegende technische Arbeitshilfe wurde im Rahmen des Forschungsprojektes NUTZRAUM (*INnovative in-situ MeThoden Zur SanieRung von Altablagerungen Und kontaMinierten Standorten*; 2007-2010) erstellt. Sie stellt eine Erweiterung der bereits im Rahmen der Forschungsprojekte INTERLAND (*INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils*) und *InnoSan* (Innovative Biologische Sanierung von CKW-belastetem Grundwasser), erstellten Leitfäden 09: *Biosparging* [Lit.1]¹ und *Anaerobe biologische In Situ Sanierung (ABIS) von LCKW-belastetem Grundwasser* [Lit.4]² dar und bezieht sich auf die im Rahmen des Projektes NUTZRAUM getesteten Verfahren.

Um der Limitation des mikrobiologischen Abbaues von reduzierten organischen Schadstoffen durch Sauerstoffmangel in der gesättigten Bodenzone zu begegnen, wurden im vorliegenden Projekt drei Ansätze untersucht. Diese wurden unter realen Bedingungen auf ihre prinzipielle Eignung als *in-situ* Sanierungsstrategien hin überprüft: (i) Förderung des anaeroben Schadstoffabbaues durch alternative Elektronenakzeptoren (Universität für Bodenkultur / IFA-Tulln), (ii) Sauerstoffanreicherung der gesättigten Zone durch Eintrag von chemisch gebundenem Sauerstoff in Form von Peroxiden (AIT) und (iii) Förderung des aeroben Schadstoffabbaues durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration über den Eintrag von Reinsauerstoff (Terra Umwelttechnik GmbH).

Im Rahmen des gegenständlichen Projektes wurden die Grundvoraussetzungen für das Funktionieren der geplanten Verfahren zuerst in Labor- und Großgefäßversuchen erforscht und in weiterer Folge für eine Feldanwendung optimiert. Umfassende Versuchsreihen im Vorfeld ermöglichten eine effiziente und ergebnisorientierte Umsetzung im Pilotmaßstab an mehreren Standorten in Österreich.

Die Rahmen dieser mehrjährigen Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse stehen nun in anwendungsorientierter Form in dieser technischen Arbeitshilfe zur Verfügung. Dadurch soll ein Beitrag zur Etablierung dieser Methoden als „Stand der Technik“ geleistet werden. Diese Arbeitshilfe richtet sich daher vor allem als Entscheidungshilfe an Amtssachverständige und Zivilingenieure, ob eine bestimmte Methode für einen aktuellen Sanierungsfall prinzipiell geeignet ist. Diese Information wird vor allem in den Kapiteln *Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen (ERB)* sowie *Vorkenntnisse und Vorversuche* gegeben. Darüber hinaus gibt die Arbeitshilfe Informationen zu den Qualitätsanforderungen an die jeweilige Methode in den Kapiteln „Monitoring“. Schlussendlich werden als Entscheidungshilfe Informationen zur *erreichbaren Restkontamination* sowie zu den erwartbaren *Kosten* gegeben.

Der Inhalt gibt ausschließlich die fachliche Meinung der Autoren wieder. Eine allgemeine technische oder rechtliche Gültigkeit oder ein diesbezüglicher Meinungsstand des Förderungsgebers kann daraus nicht abgeleitet werden.

die AutorInnen

¹ abrufbar unter: <http://interland.arcs.ac.at>

² abrufbar unter:

http://www.publicconsulting.at/uploads/2011_07_ta_biologische_sanierung_von_lckw_im_grundwasser_boku_gut.pdf

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	6
1 Grundlagen	7
1.1 Schadensbild	7
1.2 Wirkungsweise von <i>in situ</i> Verfahren	7
1.3 Vorgestellte Verfahrensvarianten	8
1.3.1 Biologische Sanierung in der gesättigten Bodenzone durch Zusatz alternativer Elektronenakzeptoren (AEA)	8
1.3.2 <i>In situ</i> Reinsauerstoff-Applikation	8
1.3.3 <i>In situ</i> Applikation von Sauerstoff-freisetzenden Additiven	9
1.4 Gesetzliche Grundlagen und Normen	9
1.5 Sanierungsziel	10
2 Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen (ERB)	10
2.1 Kontaminationsprofil	11
2.2 Bodenphysikalische ERB	11
2.3 Bodenchemische ERB	12
2.4 ERB aus Vorversuchen	12
3 Vorkenntnisse und Vorversuche	14
3.1 Standortparameter	14
3.2 Vorversuche	15
3.2.1 Bestimmung der bioverfügbaren Schadstofffraktion	15
3.2.2 Abbauversuche	15
3.2.3 Säulenversuche	15
3.2.4 Pumpversuche	15
3.2.5 Grundwassermarkierungsversuch	16
3.3 Allgemeine, verfahrensunabhängige Kosten	16
4 Variantenauswahl	17
4.1 Auswahlkriterien für biologische Sanierungsverfahren	17
4.2 Verfahrensauswahl anhand von Standorteigenschaften und Anwendungszielen	18
5 Biologische Sanierung in der gesättigten Bodenzone durch Zusatz alternativer Elektronenakzeptoren (AEA)	19
5.1 Verfahrensbeschreibung	19
5.1.1 Auswahl des alternativen Elektronenakzeptors	19
5.1.2 Berechnung der Zusatzmengen: Gesamtmenge und Einzeldosierung	19
5.2 Qualitätssicherung	20
5.2.1 Chemische Kontrollparameter	20
5.2.2 Ökologische Kontrollparameter (Ökotoxizitätstests)	21
5.2.3 Kontrollintervall	21
5.3 Erreichbare Restkontamination	21
5.4 Kosten	21
6 <i>in Situ</i> Reinsauerstoff-applikation	23
6.1 Verfahrensbeschreibung	23
6.1.1 Technische Einrichtungen	23
6.1.2 Dimensionierung	24
6.2 Monitoring	24
6.2.1 Chemisch-Physikalische Kontrollparameter	24
6.2.2 Kontrollintervall	25
6.3 Sanierungsdauer	25
6.4 Erreichbare Restkontaminationen	25
6.5 Limitierung des Einsatzes	26
6.6 Kosten	26
7 Sauerstoff-freisetzende Additive (ORC)	27
7.1 Verfahrensbeschreibung	27
7.1.1 Verfahrensspezifische Standort Parameter	27
7.1.2 Technische Einrichtungen	27
7.1.3 Betriebsweisen	27
7.1.4 Dimensionierung	28
7.1.5 Monitoring	28
7.2 Sanierungsdauer	29
7.3 Erreichbare Restkontaminationen	29
7.4 Limitierung des Einsatzes	29
7.5 Kosten	29
Literatur	30
Alternative Elektronenakzeptoren	30
Reinsauerstoff	30
Oxygen releasing compounds (ORC)	31

ABKÜRZUNGEN

AEA	alternativer Elektronenakzeptor
ADF	additional demand factor: zusätzlicher-Bedarfs-Faktor
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BOD (BOD ₅)	biological oxygen demand: biologischer Sauerstoffbedarf (innerhalb von 5 Tagen)
CKW	chlorierte Kohlenwasserstoffe
COD	chemical oxygen demand: chemischer Sauerstoffbedarf
DIC	dissolved inorganic carbon: gelöster inorganischer Kohlenstoff
DOC	dissolved organic carbon: gelöster organischer Kohlenstoff
EA	Elektronenakzeptor
ERB	Einsatzrandbedingungen
GC-FID	Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor
GW	Grundwasser
HPLC-DAD / 3dFLD	Hochdruckflüssigchromatographie mit Diodenarraydetektor / 3d-Fluoreszenzdetektor
i	Gradient einer GW Strömung
K _f	Durchlässigkeitsbeiwert (m s ⁻¹)
K _v	k-Wert in vertikaler Richtung
K _h	k-Wert in horizontaler Richtung
KW	Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
N	Stickstoff
ORC	oxygen releasing compounds: Sauerstoff freisetzende Additive
ORP	oxidation-reduction potential: RedOx-Potential
P	Phosphor
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Q _{spez}	spezifische Schüttung eines Brunnens oder einer Filterstrecke als Q lfm ⁻¹ Absenkung
ROI	radius of influence: Wirkradius
TOC	total organic carbon: organischer Kohlenstoff (Festphase)
VOC	volatile organic compounds: flüchtige organische Verbindungen
Wk _{max}	maximale Wasserhaltekapazität

1 GRUNDLAGEN

1.1 Schadensbild

Über (mikro-)biologische Sanierungsverfahren können prinzipiell alle biologisch abbaubaren Kontaminanten entfernt werden. Dazu gehören unter anderem Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW; z.B.: Rohöle, Kraftstoffe) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), welche an einer Vielzahl von Standorten in Österreich präsent sind. Mineralölkohlenwasserstoffe sind laut dem Altlastenatlas 2011 [Lit.2] die zweithäufigste Schadstoffart an Altlasten in Österreich, während PAK auf Platz vier rangieren.

Diese Schadstoffe gelangen durch Unfälle bei Manipulation oder Transport ins Grundwasser. Da sie schlecht wasserlöslich sind, bildet sich häufig an der Grundwasseroberfläche bzw. im Kapillarsaum eine eigene Schadstoffphase aus. In Abbildung 1 ist beispielhaft ein typischer Schadensfall mit Mineralöl mit einem Schnitt durch das sich ausbildende Schadensbild schematisch dargestellt. Im Falle einer Schwerölkontamination kann es zum Absinken der schweren Ölfractionen kommen, die dann als Öllinsen am Aquitard aufliegen.

Dadurch wird das Schutzgut Grundwasser nachhaltig gefährdet.

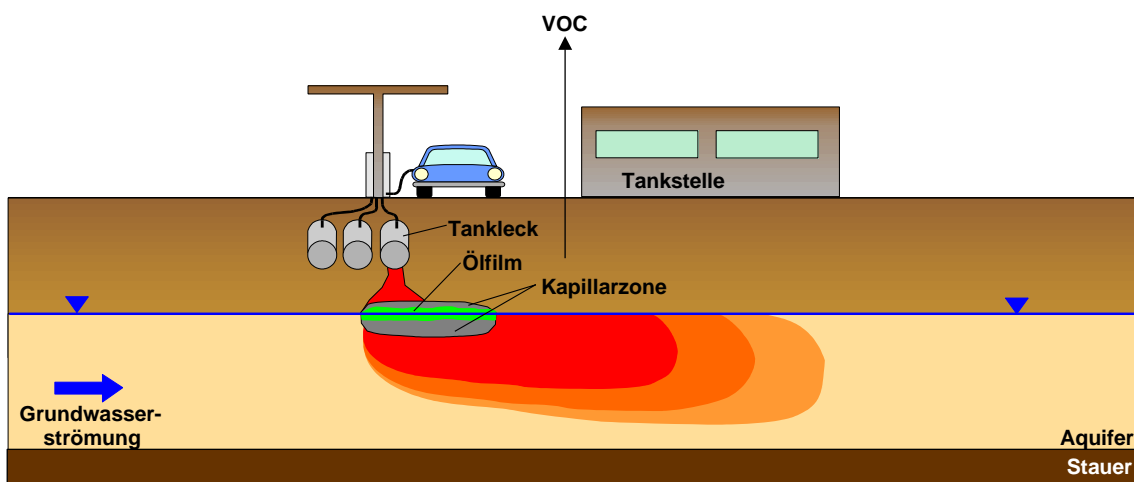


Abbildung 1: Schema Schadensbild eines undichten unterirdischen Tanks (aus Interland Leitfaden *Biosparging* [Lit.1])

1.2 Wirkungsweise von *in situ* Verfahren

In situ Verfahren stellen eine nachhaltige und kostengünstige Alternative für die Sanierung von mit organischen Schadstoffen in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone kontaminierten Standorten dar. Im Gegensatz zur *ex situ* Sanierung bleibt bei den *in situ* Sanierungen der kontaminierte Boden in unausgehobenem Zustand bzw. wird das Grundwasser im verunreinigten Bereich gereinigt.

Beim **biologischen Schadstoffabbau** werden durch mikrobielle Vorgänge reduzierte organische Schadstoffe die Endprodukte Kohlendioxid und Wasser umgewandelt (Mineralisation). Für diese Reaktion werden geeignete Untergrundbedingungen (z.B.: ausreichende Nährstoffversorgung, pH-Wert, Temperatur) sowie ein Elektronenakzeptor (z.B. Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) benötigt, wobei die meisten Kohlenwasserstoffe am effektivsten im Beisein von Sauerstoff abgebaut werden können. Jedoch können die für den Abbau notwendigen Sauerstoffmengen nicht ausreichend über die Sauerstoff-Gleichgewichtskonzentration im Grundwasser zur Verfügung gestellt werden (Löslichkeit von Luftsauerstoff im Grundwasser: ca. 9 mg L⁻¹) beziehungsweise nachgeliefert werden.

Um der Abbaulimitation durch Sauerstoffmangel zu begegnen, wurden in dem Projekt NUTZRAUM drei Ansätze untersucht und unter realen Bedingungen auf ihre prinzipielle Eignung als *in-situ* Sanierungsstrategien hin überprüft.

1.3 Vorgestellte Verfahrensvarianten

1.3.1 Biologische Sanierung in der gesättigten Bodenzone durch Zusatz alternativer Elektronenakzeptoren (AEA)

Gelangen organische Schadstoffe in den Untergrund, wird eine Kette von Prozessen initiiert, die der natürlichen Abreicherung der Schadstoffe (*natural attenuation*, NA) dienen. Hierbei werden je nach Verfügbarkeit die vorhandenen Elektronenakzeptoren im Zuge mikrobieller Prozesse verbraucht. Hierbei laufen Reduktions/Oxidationprozesse in der Reihenfolge von höherem zu niedrigerem mikrobiellem Energiegewinn ab. Dadurch werden nach-, teilweise auch nebeneinander Luftsauerstoff, Nitrat, Mangan(IV), Eisen (III) und Sulfat verbraucht. Mikrobiologische *in situ* Sanierungsverfahren nutzen die naturgegebenen Reaktionsräume im Untergrund durch Einbringung von abbaufördernden Substanzen.

Hier stellt die Zugabe der meist schon verbrauchten, zu Sauerstoff „alternativen“ Elektronenakzeptoren (Nitrat und Sulfat), eine vielversprechende, kostengünstige Variante der *in-situ* Sanierung dar. Diese weisen eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit als Luftsauerstoff auf. Hierbei kommen zB. Kalium- oder Natriumnitrat oder unterschiedliche Sulfate zum Einsatz. Diese werden im Zuge mikrobieller Prozesse zu Stickstoff bzw. Schwefel oder Sulfiden reduziert. Die Löslichkeiten liegen hier im Bereich von 170 g/L (Natriumsulfat) bis 874 g/L (Natriumnitrat) bei 20°C. Diese Salze werden weniger schnell als Luftsauerstoff im Rahmen der Schadstoffoxidation verbraucht, und können somit über größere Distanzen mit dem Grundwasserstrom transportiert und besser verteilt werden. Dadurch können bei punktueller Zugabe größere Reichweiten erzielt werden, was die kostenintensive Errichtung von Einbringungsmeßstellen reduziert.

Für eine erfolgreiche Umsetzung muss die Altlast zunächst hinsichtlich ihrer prinzipiellen Eignung erkundet und beurteilt werden. Im Folgenden wird näher auf die nötigen Vorkenntnisse und Voruntersuchungen sowie die Umsetzungsparameter eingegangen.

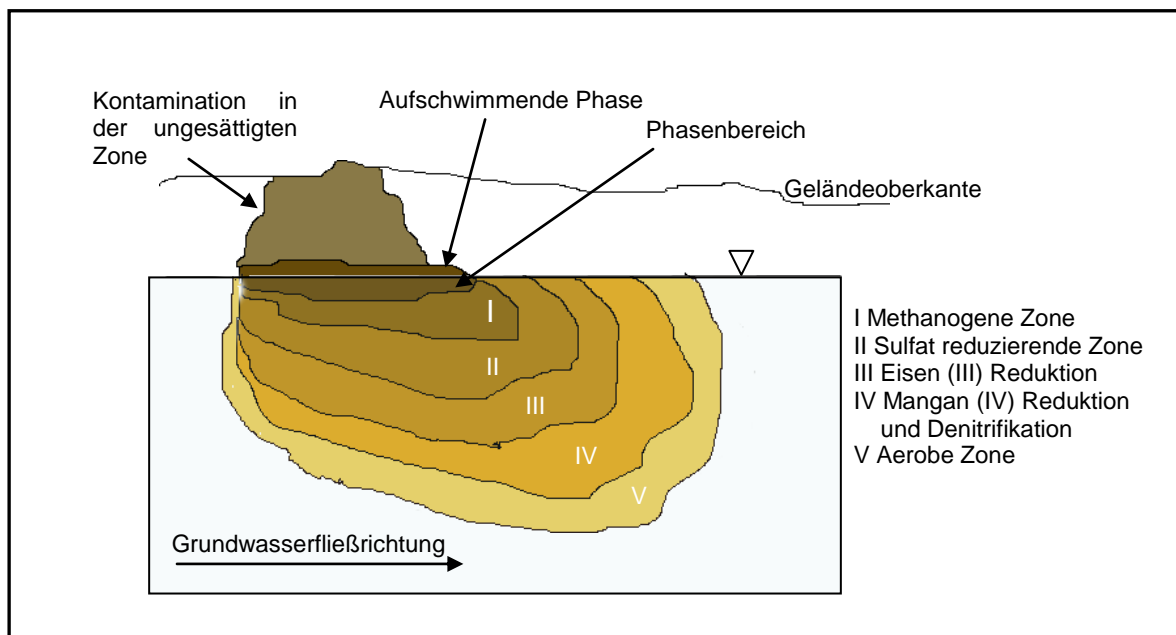


Bild 1: Schematische Darstellung der Fahnenausbreitung und der vorherrschenden Bedingungen nach Meckenstock, GSF München

1.3.2 *In situ* Reinsauerstoff-Applikation

Der mikrobiologische Abbau von organischen Schadstoffen im Untergrund verläuft zeitlich gesehen am effektivsten unter aeroben Bedingungen, wenn also genügend Sauerstoff für die mikrobielle Atmung zur Verfügung steht. Allerdings ist der Versorgung des Untergrunds mit Sauerstoff aufgrund der eingeschränkten Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser von ca. 10 mg/L eine natürliche Grenze gesetzt. Hinzu kommt, dass durch

sonstige mikrobiologische Umsetzungsprozesse in der gesättigten Bodenzone ebenfalls Sauerstoff verbraucht wird und die Nachlieferung durch Diffusion aus der ungesättigten Zone für den großen Sauerstoffbedarf des mikrobiellen Schadstoffabbaus (ca. 3,5 g für den Abbau von einem Gramm Kohlenwasserstoff) nicht ausreicht für eine effiziente Dekontamination. Diese Limitierung kann weitgehend überwunden werden, mit der direkten Anreicherung von gasförmigem Reinsauerstoff im Grundwasser. Im Vergleich mit der Verwendung von Luftsauerstoff - z.B. im Zuge von Spargingverfahren - erhöht sich dadurch der Partialdruck des Sauerstoffs von etwa 0,2 bar (ca. 20% Luftsauerstoff) auf ca. 1 bar. Dies führt bei Phasengleichgewicht zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser auf etwa 50 mg/L. Mit dieser theoretisch erreichbaren Verfünffachung der Sauerstoffkonzentrationen kann der aerobe Kohlenwasserstoffabbau auch in sehr sauerstoffarmen bzw. sauerstoffzehrenden Grundwasserleitern erfolgen sowie die Abbauleistung in Rahmen der in-situ-Sanierung organischer Schadstoffe insgesamt erhöht werden.

1.3.3 *In situ* Applikation von Sauerstoff-freisetzenden Additiven

Die Einbringung von Additiven, welche über längeren Zeitraum langsam Sauerstoff freisetzen, sind Alternativen zur Einbringung von Luft oder Reinsauerstoff, um den aeroben Abbau zu fördern. Diese auf Basis von Ca- oder Mg-Peroxiden basierenden Produkte müssen nur ein- oder wenige Male eingebracht werden, um sodann über Monate Sauerstoff zu produzieren. Die Einbringung erfolgt in die gesättigte Zone – entweder durch Druckinjektion einer wässrigen Suspension oder in Form von austauschbaren Gewebetaschen, welche in Brunnen oder Messstellen eingebracht und wieder entfernt werden können. Die freizusetzende O₂-Menge ist durch die Additivmenge begrenzt – gewichtsmäßig sind etwa 10-18 % des eingebrachten Produkts als gasförmiger Sauerstoff verfügbar. Die Produkte setzen sich in unterschiedlichen Mengen aus Ca-Peroxid, Ca-Carbonat, Ca-Hydroxid und Zeoliten, aber auch aus Mg-Oxiden, Mg-Peroxiden, Mg-Hydroxiden und Mono- bzw. Di-Kalium-Phosphaten zusammen.

1.4 Gesetzliche Grundlagen und Normen

Maßnahmen zum Schutz des Bodens (Gesetzgebung und Vollziehung) in Österreich fallen in die Zuständigkeit der Bundesländer. Boden auf Bundesebene wird somit als Querschnittsmaterie in folgenden Bundesgesetzen behandelt (Raschauer, 2002 [Lit.3]; (siehe auch Technische Arbeitshilfe „Phytoextraktion“).

- Wasserrechtsgesetz (Boden als Grundwasserfilter)
- Forstgesetz (Waldböden)

Die Sanierung verunreinigter Böden fällt in den Kompetenzbereich des Bundes bei

- Verunreinigungen durch gefährliche Abfälle
- Waldböden
- Grundwassergefährdung

Zugrundeliegende Regelwerke im Falle der Sanierung verunreinigter Böden sind

- das Altlastensanierungsgesetz ALSAG
- das Wasserrechtsgesetz WRG
- sowie die bundes- und landesrechtlichen Instrumente des Abfallrechtes

Die dreiteilige Serie **ÖNORM S 2088** *Altlasten - Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser* (2004) / *Boden* (2000) / *Luft* (2003) enthält Richtlinien zur Bewertung von Altlasten. Jeder Teil dieser Serie umfasst eines der Schutzgüter *Grundwasser* (S2088-1), *Boden* (S2088-2) und *Luft* (S2088-3). Die in den Normen angeführten Prüfwerte bzw. Massnahmenswellenwerte werden als Orientierungswerte für die Praxis herangezogen.

Derzeit sind folgende Normen für die Bestimmung des Gehalts an Mineralöl- und Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in Umweltproben relevant:

Boden

DIN ISO 16703:2005 *Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ (ISO 16703:2004)*

Untergrundverunreinigungen durch Mineralölprodukte hoher Mobilität (Siedebereich von ca. 30 °C bis 180 °C; Ottokraftstoffe, Benzinschäden) können nicht über das normgemäß angewandte GC-Verfahren nach ISO 16703 beurteilt werden. Im Einzelfall sind geeignete Verfahren zur Identifikation belasteter Bereiche festzulegen. Die Untersuchung von Proben kann dabei beispielsweise durch Dampfzuchtanalyse erfolgen.

ÖNORM L 1200:2003 01 01 *Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden, Klärschlämmen und Komposten*

Wasser

DIN EN ISO 9377-2:2001 *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie (ISO 9377-2:2000); Deutsche Fassung EN ISO 9377-2:2000*

ÖNORM EN ISO 17993: 2004 01 01 *Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 17993: 2002)*

Abfall

ÖNORM EN 14039:2005 *Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ mittels Gaschromatographie*

ÖNORM S 2115:1997 *Bestimmung der Eluierbarkeit von Abfällen mit Wasser*

ÖNORM EN 15527:2008 09 01 *Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)*

Zur biologischen Sanierung von Böden existiert die **ÖNORM S 2028:2004** *Biologische Behandlung kontaminierter Böden*. Diese Norm regelt die *ex situ* Sanierung in Mieten, enthält aber auch Grundlagen des biologischen Schadstoffabbaus, die auch für die angeführten Verfahren relevant sind.

1.5 Sanierungsziel

Das Ziel von biologischen Sanierungsverfahren ist die Verringerung des Schadstoffgehaltes im Untergrund unter den Maßnahmschwellenwert des/der jeweiligen Schadstoffe/s gemäß ÖNORM S-2088-2 bzw. unter den von der Behörde im Einzelfall festgelegten Sanierungswert durch biologischen Abbau der Schadstoffe im Boden. Sanierungsziele werden jeweils für einen kontaminierten Standort gemäß dem gängigen Prozedere festgelegt.

2 EINSATZBEREICHE UND EINSATZRANDBEDINGUNGEN (ERB)

Durch Einbringung von Sauerstoff in Form von Reinsauerstoff, mittels Sauerstoff freisetzender Additive oder durch Zusatz alternativer EA in den Untergrund wird der Schadstoffabbau durch im Boden vorhandene Mikroorganismen initiiert bzw. beschleunigt. Biologisch abbaubare Kohlenwasserstoffe werden im Idealfall gänzlich zu Kohlendioxid und Wasser mineralisiert.

Insgesamt erfordern die Wirkungsvielfalt und die Komplexität der Strömungsvorgänge im Umfeld einer biologischen Sanierung grundsätzlich eine besonders gründliche Vorerkundung des Untergrundaufbaues und des dreidimensionalen Schadstoffbildes sowie eine sorgfältige Überwachung des Sanierungsablaufes.

Im Folgenden werden die Einsatzrandbedingungen für biologische Sanierungsverfahren ausgeführt:

2.1 Kontaminationsprofil

Art der Kontamination

Die hier behandelten biologischen Sanierungsverfahren sind prinzipiell bei MKW, PAK sowie BTEX-Kontaminationen einsetzbar. In Abhängigkeit von der vorherrschenden Kettenlänge bzw. Ringzahl der Kontamination kann sich eine verbesserte Einsetzbarkeit eines der behandelten Verfahren ergeben. Näheres dazu in Kapitel 4.2 *Verfahrensauswahl*.

Das Vorhandensein einer Schadstoffphase am Grundwasser behindert die beschriebenen Verfahren nicht in ihrer Umsetzung, verlängert aber sehr wohl die Behandlungsdauer. Daher sollte eine vorhandene Phase soweit als möglich vor Sanierungsbeginn entfernt werden.

Schadstoffverfügbarkeit

Hydrophobe Schadstoffe neigen dazu, mit dem Boden bzw. seiner organischen Substanz unterschiedlich starke **Bindungen** einzugehen. Die stark gebundenen Substanzen sind für Mikroorganismen nicht oder nur eingeschränkt verfügbar, wodurch der biologische Abbau verzögert bzw. unterbunden werden kann. Im Normalfall ist allerdings in der gesättigten Zone der Gehalt an natürlicher organischer Bodensubstanz (TOC) relativ gering und die damit verbundene Sorptionskapazität des Bodens vernachlässigbar.

Bei geringen Schadstoffkonzentrationen, lange zurückliegenden Schadensfällen sowie bei hohem oder anthropogen erhöhtem TOC-Gehalt (z.B. durch Ruß oder Kohle bei MGP-Standorten) des Bodens müssen die durch biologischen Abbau erreichbaren Restkonzentrationen in einem Vorversuch abgeklärt werden (Kapitel 3.2).

Begleitkontaminationen

Biologische Abbauvorgänge können durch unterschiedliche, am Standort vorherrschende Bedingungen gehemmt werden. So können **Begleitkontaminationen** (z.B. Schwermetalle in sehr hohen Konzentrationen) oder hohe Salzkonzentrationen unter Umständen die mikrobiologische Aktivität an einem Standort behindern. Bei Verdacht auf eine solche Begleitkontamination sollten daher durch chemische Analyse bzw. Messung biologischer Parameter (z.B. Bodenatmung als AT4 oder BSB5) hemmende Umstände ausgeschlossen werden. Eine sehr hohe Schadstoffkonzentration kann ebenfalls hemmend wirken. Mit einer derartigen Hemmung ist allerdings nicht unter einem MKW-Gehalt von 30.000 - 50.000 mg kg⁻¹ zu rechnen.

2.2 Bodenphysikalische ERB

Durchlässigkeit

Als untere Grenze der Durchlässigkeit für biologische Sanierungsverfahren gelten **Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f) von 10⁻⁵ m s⁻¹** (Feinsand/Schluff). Bei sehr heterogenem Untergrund ist darauf insbesondere zu achten, dass der gesamte kontaminierte Bodenkörper mit Sauerstoff, alternativen EA oder Sauerstoff spendenden Additiven versorgt werden kann.

Stauende Zwischenlagen (k -Werte zumindest eine Zehnerpotenz schlechter als der zu behandelnde Untergrund) wirken sich nachteilig aus, da solche Zwischenlagen die Vorhersage der Ausbreitung der Zusätze auch bei einer sehr guten Vorerkundung annähernd unmöglich machen. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung der Zusätze im Untergrund erschwert. Der Einfluss von stauenden Zwischenlagen auf die Untergrundausbreitung von Schadstoffen muss ebenso berücksichtigt werden.

Bei asymmetrischer Verteilung der Bodenkennwerte um den (die) Brunnen kommt es zu einer einseitigen Wirkung der biologischen Sanierungsverfahren, weshalb die Untergrunderkundung sehr sorgfältig und genau auszuführen ist.

Mächtigkeit der kontaminierten Zone

Neben der Durchlässigkeit spielt auch die **Mächtigkeit der kontaminierten Zone** eine wesentliche Rolle. Da die Zusätze über gebohrte Grundwassermessstellen eingebracht werden, beeinflusst dieser Faktor hauptsächlich die Kosten für die biologischen Sanierungsverfahren. Eine Veränderung der Dichte des Grundwassers und somit eine Veränderung insbesondere der vertikalen Ausbreitungseigenschaften von Grundwasservolumina durch Dotation mit Zusätzen muss ebenso berücksichtigt werden.

Temperatur

Der biologische Abbau ist temperaturabhängig. Obwohl auch in Gebieten bei + 5°C signifikanter biologischer Abbau beobachtet werden kann, ist dieser langsamer als bei höheren Temperaturen. Mit steigender Temperatur steigt die Effektivität des Abbaus, wobei sich die Abbaurrate pro 10°C ungefähr verdoppelt

Bei den in Österreich „üblichen“ Grundwassertemperaturen von 10-14°C sind zufrieden stellende stabile Abbauraten zu erwarten, sofern kein anderer Parameter limitierend wirkt.

Auch die Löslichkeit der hier untersuchten Zusätze im Grundwasser ist temperaturabhängig.

2.3 Bodenchemische ERB

pH-Wert des Bodens

Die meisten Bodenmikroorganismen bevorzugen einen **pH-Wert im Bereich von 4 bis 9**, wobei eine Anpassung an extremere Verhältnisse möglich ist. Extreme pH-Verhältnisse können gegebenenfalls durch Zusätze (z.B. Kalk) ausgeglichen werden, wobei zu starke Schwankungen des pH-Wertes der bereits adaptierten Bodenfauna schaden können. Im Regelfall wird auch dieser Parameter bei österreichischen Böden keinen limitierenden Faktor darstellen. Ausnahmefälle, in denen der Kontaminant selbst den pH Wert beeinflusst (wie z.B. Säureteerschäden) sind bekannt.

Makr- und Mikronährstoffe

Mikroorganismen benötigen für ihren Stoffwechsel **Nährstoffe** (vor allem **Stickstoff, Phosphor** sowie **Kalium**) sowie Spurenelemente. Die Menge an benötigten Nährstoffen in verfügbarer Form wird häufig im Verhältnis zum abzubauenen Substrat (hier Kohlenstoff aus der Mineralöl- bzw. PAK-Kontamination) angegeben. Als Richtwert gilt ein stöchiometrisches Verhältnis von C:N:P:K von 100:10:1:1 bei aeroben Prozessen und 150:5:1:1 bei anaeroben Prozessen, allerdings ist es empfehlenswert, das tatsächliche optimale Verhältnis in Vorversuchen zu bestimmen. Die real benötigten Nährstoffmengen können deutlich geringer ausfallen. Spurenelemente sind im Normalfall im Boden in ausreichender Konzentration vorhanden.

Eine vor allem beim effizienten aeroben Abbau gesteigerte Biomasseproduktion kann zu einem so genannten *Bioclogging* (Bio-Verstopfung) der Poren bei gering durchlässigen Böden führen. Dies kann in weiterer Folge zu einem Stillstand der Sanierung bis zur nicht möglichen *in situ* Sanierung führen. Diese Möglichkeit ist durch das ingenieurmäßige Abwiegen der vor Ort herrschenden Bedingungen zu berücksichtigen. Im Zweifel sollten hierzu Technikumsversuche vor Fertigstellung der Detailplanung durchgeführt werden. Im Falle eines anaeroben Abbaus mit alternativen EA kommt es zu einer deutlich geringeren Bildung von Biomasse, wodurch die Gefahr des *Biocloggings* großteils vermieden wird.

2.4 ERB aus Vorversuchen

In Vorversuchen werden folgende Parameter bestimmt und für die Beurteilung der Eignung biologischer Sanierungsverfahren herangezogen:

Vorversuche (Kapitel 3.2.1. bis 3.2.3.)

Biologische Sanierung der gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung von Abbauprozessen

- Mikrobiologische Abbauraten
- Restkonzentrationen
- Nährstoffzugabe

In situ Respirationsversuch (Kapitel 6.2.2.)

- Sanierungsrelevante Sauerstoffzehrung (nur für aerobe Verfahren)

Grundwassermarkierungsversuch (Kapitel 3.2.5.)

- Ausbreitungsverhalten und Ausbreitungsgeschwindigkeit von Zusätzen
- Verdünnungsfaktoren

Die in den Kapiteln 2.1 bis 2.4 diskutierten Einsatzrandbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 1: Einsatzrandbedingungen von biologischen Sanierungsverfahren

Einsatzrandbedingung	Bedingungen	Kommentar
Kontaminationsprofil <ul style="list-style-type: none"> • Schadstoffinventar • Schadstoffphase • Begleitkontamination 	MKW, Kraftstoffe, BTEX, PAK, Rohöl, gealterte Zustandsformen; niedermolekular oder hochmolekular Zusammenhängende Ölphase die am Grundwasser aufschwimmt (LNAPL) (Schwer-) Öllinsen, die am Stauer aufliegen (DNAPL) Schwermetalle	Leichte Unterschiede in der Abbaueffizienz mit AEA bezüglich nieder- und hochmolekularer Verbindungen Wenn möglich entfernen, da das Vorhandensein von in Phase vorliegenden Schadstoffen den Abbaunachweis erschwert bzw. die Behandlungsdauer erhöht Massive Schwermetallkontaminationen ebenso wie hohe Salzgehalte können sich hemmend auf die im Boden vorhandenen Mikroorganismen auswirken – im Vorversuch feststellen.
Geomorphologische ERB <ul style="list-style-type: none"> • Durchlässigkeitsbeiwert (k_f) • Außentemperatur 	$10^{-5} - 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ min. 0°C	Starker Frost erschwert die Einbringung flüssiger Medien
Bodenchemische ERB <ul style="list-style-type: none"> • pH Wert 	4-9	

<ul style="list-style-type: none">• Verfügbare Nährstoffe	Stöchiometrisches Verhältnis C:N:P:K=100:10:1:1 aerober Abbau C:N:P:K=150:5:1:1 anaerober Abbau	Stöchiometrische Näherung; Verhältnis kann auch höher sein. Optimaler Nährstoffzusatz kann in den Vorversuchen ermittelt werden. Bei Zusatz von Sulfat muss die N-Quelle eine andere sein als Nitrat (zB. Ammonium-Salz)
---	---	--

3 VORKENNTNISSE UND VORVERSUCHE

3.1 Standortparameter

Neben dem kontaminierten Bereich sind die nachfolgenden Parameter auch unmittelbar außerhalb des kontaminierten Bereiches zu erheben, um eine Abschätzung der Auswirkungen der biologischen Sanierungsmassnahmen zu ermöglichen.

Folgende Parameter sind in Anlehnung an die technische Arbeitshilfe: Anaerobe biologische *in situ* Sanierung (ABIS) von LCKW-belastetem Grundwasser. [Lit4.] aus Feststoff- bzw. Grundwasserproben zu erheben:

Schadstoffinventar (Konzentration und dreidimensionale Verteilung) im Untergrund in Bezug auf

- Art (PAK, MKW; Siedebereich) und Höhe der organischen Kontamination
- Schwermetalle
- Summenparameter TOC (Feststoff) bzw. DOC (Grundwasser)
- sonstige Kontaminanten

Hydrogeologie, insbesondere

- Durchlässigkeit
- Abstandsgeschwindigkeit
- Bodenart, Sedimenteigenschaften
- Inhomogenitäten
- Effektives Porenvolumen

Standorthydrologie

- Natürlicher Wasserhaushalt (Zustrom, Abstrom; Wasserstand; Jahresgang)
- Einflüsse durch Oberflächengewässer
- Einflüsse durch unterirdische Einbauten wie Leitungen und Kanäle

Geochemie, insbesondere

- pH-Wert, Alkalinität, Sauerstoffgehalt, RedOx-Potential, elektrische Leitfähigkeit und Temperatur des Grundwassers
- Gehalte an Elektronenakzeptoren in Grundwasser und ggf. Feststoffproben (Nitrat, Nitrit, zwei- und dreiwertiges Eisen, Manganoxide und Sulfat)
- Gehalte an verfügbaren Nährstoffen (Stickstoff, Phosphor, Kalium) in Festphase und Grundwasser

Bioverfügbarkeit, notwendig im Falle einer Limitationsindikation aufgrund der Zusammensetzung der vorhandenen Kontamination wie

- PAK-Kontamination im hoch siedenden Bereich (hauptsächlich 5- und 6-Ring PAK)
- MKW-Kontamination im hoch siedenden Bereich (C₄₀₊)
- Hoher Gehalt an natürlichem TOC

Eventuell Mikrobiologie, aus Grundwasser oder Festphase

- Vorkommen diverser anaerober Mikroorganismen, z.B.: aus dem Phylum Proteobacteria

Da Grundwasserparameter standortspezifisch bedingt durch den Jahresgang oder Niederschlagsereignisse eine teilweise beträchtliche, natürliche Schwankungsbreite aufweisen, ist eine Beobachtung der obigen Parameter

über einen längeren Zeitraum schon vor dem Einsatz eines biologischen Sanierungsverfahrens erforderlich. Erst aufgrund detaillierter Kenntnis der Standortparameter im natürlichen zeitlichen Verlauf ist eine Unterscheidung von natürlichen und verfahrensbedingten Schwankungen möglich.

Empfohlene Mindestdauer: 1 Jahr, besser 2 Jahre. Intervall: 1mal pro Monate bis vierteljährlich, unter Erfassung hydrologischer Maxima und Minima. Messstellenverteilung: anstromig, im kontaminierten Bereich und abstromig des kontaminierten Bereiches in Abhängigkeit der hydrogeologischen Standortparameter (Abstandsgeschwindigkeit) zur Erfassung der Verteilung der zugesetzten Stoffe.

Weiters stellen sie erhobenen Standortparameter eine Vergleichsdatenbasis für die Abschätzung der Auswirkungen des eingesetzten Verfahrens dar.

3.2 Vorversuche

3.2.1 Bestimmung der bioverfügbaren Schadstofffraktion

Vor allem bei PAK-Schäden im hoch kondensierten Bereich stellt die Verfügbarkeit der Schadstoffe für den biologischen Abbau einen bedeutenden Einflussfaktor dar. Zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit von PAK eignet sich z.B. die Contaminant Trap [Lit.5]. Mit diesem Verfahren kann der verfügbare (=desorbierbare) Anteil der Schadstoffe bestimmt werden, wodurch eine Abschätzung der erreichbaren Endkonzentrationen ermöglicht wird.

3.2.2 Abbauprobieren

Labor-basierte Vorarbeiten sollen vor Beginn der Feldarbeiten klären, in welchem Ausmaß die Schadstoff-Belastung der gesättigten Zone durch den Einsatz welchen Additivs (Sauerstoff, AEA, Sauerstoff freisetzende Additive, ggf. Nährstoffe) zur Unterstützung der biologischen Abbautätigkeit verringert werden kann. Insbesondere ist zu untersuchen, inwieweit limitierende Faktoren vorhanden sind, welche den biologischen Abbau behindern.

3.2.3 Säulenversuche

Nach Analyse der unter 3.1 beschriebenen Parameter kann beispielsweise ein Säulenversuch installiert werden, bei welchem unter Luftausschluss eine Grundwasser-Zirkulation mit Fließgeschwindigkeiten, welche für den zu sanierenden Standort typisch sind, erzeugt wird. Es können Additive zugesetzt sowie der Verlauf der Sauerstoffsättigung oder die Ausbreitung von AEA untersucht werden. Zusätzlich wird der Schadstoffgehalt für die Dauer des Abbauprobierens überwacht. Im Zuge dieser Versuche können auch Auswirkungen des eingesetzten Verfahrens auf die Untergrunddurchlässigkeit (Clogging) festgestellt werden. Optimale Einsatzkonzentrationen der AEA bzw. Zugabeintervalle können mit den Ergebnissen dieser Versuche vorab abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Versuche können auch die optimalen Einsatzkonzentrationen in Hinblick auf die Produktion von Intermediärprodukten im Zuge der biochemischen Reduktion von alternativen Elektronenakzeptoren bestimmt werden.

3.2.4 Pumpversuche

Pumpversuche dienen zur Untersuchung der hydrogeologischen Eigenschaften des Grundwasserkörpers im Nahbereich einer Grundwassermessstelle. Hierzu wird Grundwasser aus einer Messstelle gefördert und dabei die Absenkung des Grundwassers in der Messstelle aufgezeichnet. Die Fördermengen werden dabei nach definierten Zeitabständen stufenweise erhöht. Aus dem sich daraus ergebenden Absenkungstrichter des Grundwassers lässt sich der Durchlässigkeitsbeiwert des Aquifers, die Förderrate und etwaige Wirkungsradien späterer Sanierungsmaßnahmen ableiten.

3.2.5 Grundwassermarkierungsversuch

Vor Zusatz von Sauerstoff, Sauerstoff freisetzenden Additiven oder den Abbau fördernden Elektronenakzeptoren muss ein Grundwassermarkierungsversuch zur Bestimmung der Ausbreitung im Untergrund durchgeführt werden. Dabei verwendet man Substanzen wie den Farbstoff Uranin (Na-Fluorescein), um die Verdünnung und die dreidimensionale Verteilung zugesetzter Lösungen zu bestimmen. Basierend auf den Ergebnissen des Grundwassermarkierungsversuches können in weiterer Folge die Zusatzmengen und schliesslich im Laufe der Sanierung Zehrungsraten berechnet werden.

3.3 Allgemeine, verfahrensunabhängige Kosten

Durch die Standorterkundung sowie im Rahmen der Vorversuche anfallende Kosten sind bei der Planung eines biologischen Sanierungsverfahrens zusätzlich zu berücksichtigen. Weiters kommen in allen Verfahren unterschiedliche Infrastruktureinrichtungen hinzu. Zu berücksichtigen sind:

- Untersuchungen zur Beurteilung der Ausgangssituation im Feld
- Vorversuche zur Beurteilung der Schadstoff-Bioverfügbarkeit und Effektivität der geplanten Maßnahmen
Herstellung von Grundwassermessstellen zur Überwachung und Infiltration der Zusätze. Für die Errichtung von z.B. einer 30 m tiefen Grundwassermessstelle sind dabei ca. 10.000 bis 15.000 € pro Messstelle zu rechnen.
- Analytikprogramm zur Überwachung maßgeblicher Parameter vor und während des Versuches / der Sanierung sowie Nachbeobachtung
- Monitoring nach Abschluss des Verfahrens in Absprache mit den Behörden

4 VARIANTENAUSWAHL

4.1 Auswahlkriterien für biologische Sanierungsverfahren

In Abbildung 2 ist ein Entscheidungsbaum zur grundsätzlichen Beurteilung der Einsatzfähigkeit der beschriebenen Verfahren an einem Standort dargestellt.

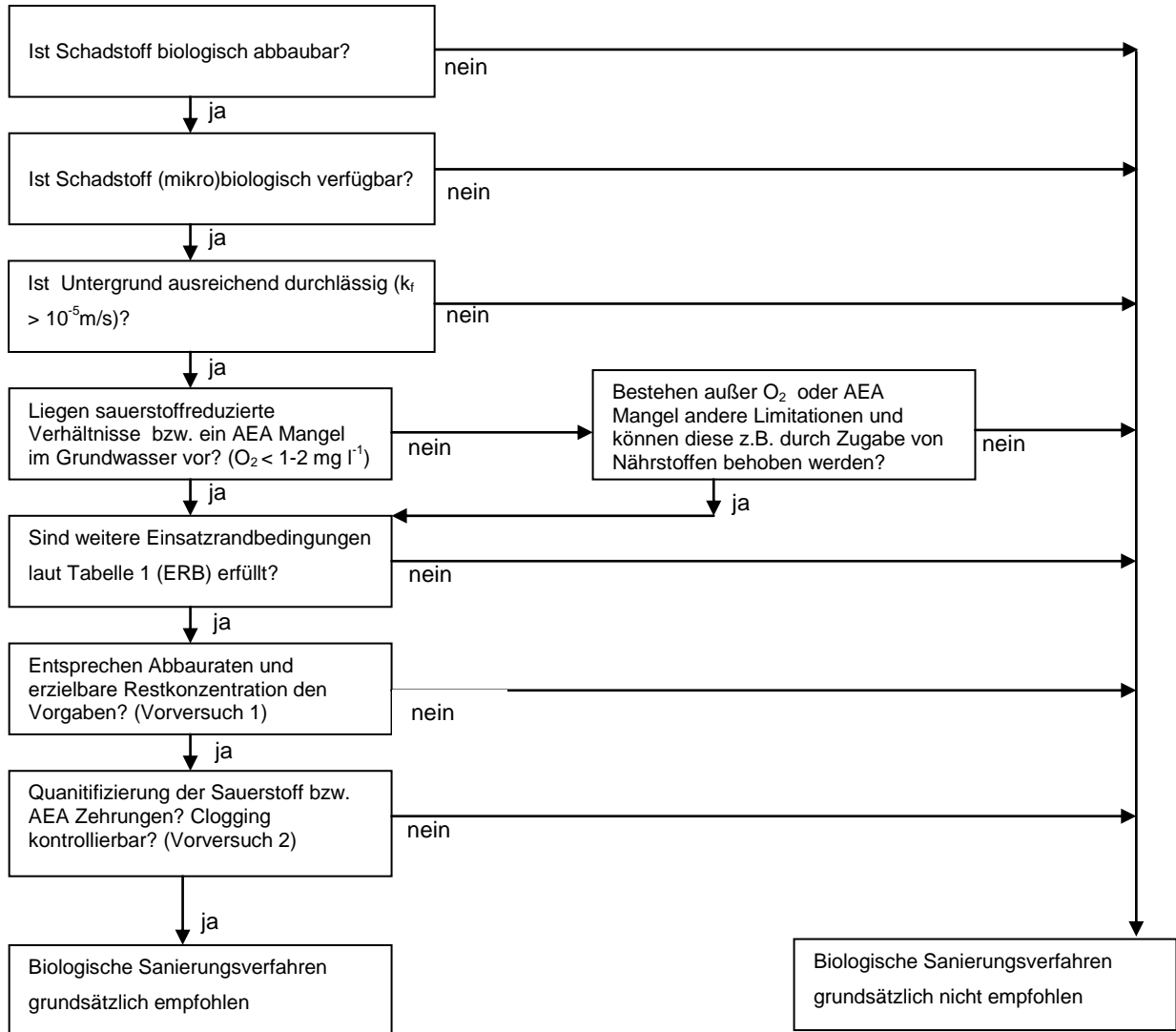


Abbildung 2: Einsatz von biologischen Sanierungsverfahren in Abhängigkeit des Schadstoffes sowie der Untergrundeigenschaften.

4.2 Verfahrensauswahl anhand von Standorteigenschaften und Anwendungszielen

In Tabelle 2 werden die verfahrensspezifischen Einsatzbereiche in Abhängigkeit der Standorteigenschaften und Anwendungsziele näher definiert.

Tabelle 2: Vergleich der Anwendungsmöglichkeiten der in dieser Arbeitshilfe vorgestellten Verfahren

Standorteigenschaften / Ziel der Anwendung	Reinsauerstoff	ORC	Alternative Elektronen-akzeptoren
Gelöster Sauerstoff im GW vorhanden	++	++	o
Schwach reduzierende Verhältnisse (ORP positiv bis -150 mV)	++	++	++
Stark reduzierende Verhältnisse (ORP < -150 mV)	o	o	++
Kontamination: MKW	++	++	++
Kontamination: PAK	++	+	++
Gelände stark verbaut	++	++	++
Ziel: Fahnenabreicherung	++	++	++
Ziel: Abreicherung der Kernkontamination	o	o	++

- ++ Anwendung empfohlen
- + Anwendung nur mit Einschränkung empfohlen
- o Anwendung nicht empfohlen

5 BIOLOGISCHE SANIERUNG IN DER GESÄTTIGTEN BODENZONE DURCH ZUSATZ ALTERNATIVER ELEKTRONENAKZEPTOREN (AEA)

5.1 Verfahrensbeschreibung

5.1.1 Auswahl des alternativen Elektronenakzeptors

Die Auswahl des alternativen Elektronenakzeptors sollte einerseits in Bezug zum Schadstoffinventar, sowie andererseits zu den Untergrundbedingungen getroffen werden. Nitrat eignet sich vor allem für leicht flüchtige, kurzkettige Substanzen, die dadurch auch eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Unter Sulfat reduzierenden Bedingungen werden bevorzugt komplexere, höhere siedende Substanzen abgebaut. Dieser Prozess weist jedoch geringere Umsatzraten und dadurch bedingt längere Laufzeiten auf. Für eine fundierte Entscheidungsgrundlage sind Vorversuche mit Standortmaterial durchzuführen.

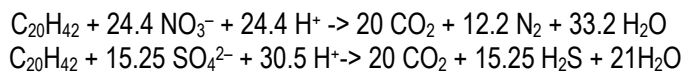
5.1.2 Berechnung der Zusatzmengen: Gesamtmenge und Einzeldosierung

Generelle Bedingung ist die Vermeidung einer negativen Beeinflussung des umliegenden Grundwassers. Dahingehend muss die Konzentration der zugesetzten Lösung so gewählt werden, dass beim Verlassen des Feldes die mit der zuständigen Behörde vereinbarten Qualitätskriterien eingehalten werden. Aus dem Grundwassermarkierungsversuch mit einem konservativen Tracer ergibt sich hierbei die theoretische maximale Konzentration an einsetzbarem EA unter Annahme der Abwesenheit von Abbauprozessen. Im Zuge der real eintretenden mikrobiellen Zehrungsprozesse verringert sich jedoch die Konzentration des EA beim Passieren der Fließstrecke. Der Grundwassermarkierungsversuch ist also eine unabhkömmliche Ausgangsbasis für eine Verfahrensanwendung im Felde.

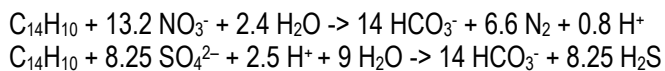
Weiters ist auf die Bildung von Intermediärprodukten aus Schadstoff bzw. alternativem Elektronenakzeptor mit eventuell niedrigerem Grenzwert zu achten. Um eine Adaptation der Mikroorganismenpopulation zu ermöglichen, sollten zunächst geringere Mengen an AEA zum Einsatz kommen. Die initialen Einsatzmengen sollten, basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche, unter den aus dem Grundwassermarkierungsversuch berechneten Mengen liegen. Bei Stattfinden von Abbauprozessen und Erfüllung der geforderten Qualitätsparameter können die Zusatzmengen in weiterer Folge schrittweise gesteigert werden. Jedoch sollte auch hierbei ein Sicherheitsspielraum zu den Mindestansprüchen an die Grundwasserqualität eingehalten werden.

Die laut Stöchiometrie theoretisch benötigte Menge an EA ergibt sich aus folgenden Gleichungen am Beispiel von *n*-Eicosan (C₂₀H₄₂) und Phenanthren (C₁₄H₁₀):

Für Eicosan (aus: Aichberger et al., 2007 [Lit.6]):



Für Phenanthren (aus: Spormann & Widdel, 2000 [Lit.7]):



Aus obigen Gleichungen ergibt sich ein Bedarf³ von 5,4 g Nitrat bzw. 5,2 g Sulfat pro Gramm *n*-Eicosan und 4,6 g Nitrat bzw. 4,4 g Sulfat pro Gramm Phenanthren jeweils für die vollständige Mineralisierung des Schadstoffes. Da die real benötigte Menge jedoch meist unter diesen Werten liegt, lässt sich die benötigte Gesamtmenge aus den Ergebnissen der Vorversuche 3.2.2. oder 3.2.3. abschätzen. Hier spielen auch im Boden bereits vorhandene alternative EA eine Rolle, die im Zuge der Prozesse ebenfalls gezehrt werden.

³ Gegenionen (Na⁺, K⁺ etc.) in der Salzverbindung müssen gesondert berücksichtigt werden.

5.2 Qualitätssicherung

5.2.1 Chemische Kontrollparameter

Die Qualitäts- bzw. Kontrollparameter für das Grundwasser sind in Abhängigkeit vom ausgewählten alternativen EA und in Absprache mit der Behörde festzulegen. Es müssen sowohl der zugesetzte EA (Nitrat bzw. Sulfat) sowie intermediäre Abbauprodukte (Nitrit, Sulfit, Sulfid) in adäquaten Abständen quantifiziert werden. Außerdem muss die Verbreitung eventuell zugesetzter Nährstoffe sowie der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) als Summenparameter für schwer quantifizierbare PAK- und MKW-Abbauprodukte überprüft werden. Im Zuge der Probenahme können einige Parameter mittels Sondenmessung vor Ort bestimmt werden. Tabelle 3 bietet eine Auswahl der möglichen Kontrollparameter (aus: Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 20 Leistungsbuch Altlasten & Flächenentwicklung, 2004/2005, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen [Lit.8])

Tabelle 3: Auswahl möglicher Kontrollparameter im Zuge eines anaeroben biologischen Sanierungsverfahrens mit AEA und deren Relevanz

Kontrollparameter	Relevanz in Bezug auf Untergrundprozesse
Sondenparameter	
RedOx-Potential	Indikator für das vorliegende RedOx-Milieu (Nitrat-, Sulfat-reduzierend etc.)
pH-Wert	Standardparameter, optimaler Bereich für Mikroorganismen 4-9
Temperatur	beeinflusst die mikrobielle Aktivität
Leitfähigkeit	Standardparameter, Salzbelastung
Grundwasserparameter	
Nitrat	im Falle von Nitratzusatz zur Abschätzung der Zehrung
Nitrit	erstes Intermediärprodukt der Nitratreduktion
Sulfat	im Falle von Sulfatzusatz zur Abschätzung der Zehrung; im Falle von Nitratzusatz können im Boden vorhandene Sulfide unter mikrobieller Reduktion von Nitrat zu Sulfat oxidiert werden
Sulfit	erstes Intermediärprodukt der Sulfatreduktion
Sulfid	Bei Sulfatzusatz: Produkt der Sulfatreduktion; reagiert mit Metallen im Boden unter Bildung schwerlöslicher Salze oder geht als H ₂ S tw. im Grundwasser in Lösung und in die Bodenluft
Phosphat-P	Makronährstoff, Abwesenheit bewirkt Abbaulimitierung
Ammonium-N	Bei Zusatz von Ammonium-Salzen als N-Quelle bzw. Produkt der Nitratammonifikation in reduzierendem Milieu
Mangan	Optional; Anstieg an Mangan im Grundwasser deutet auf die Reduktion von schwerlöslichen Mn(IV)-Salzen aus der Bodenmatrix hin
Eisen (Fe(III) bzw. Fe(II))	Optional; Anstieg an Eisen im Grundwasser deutet auf die Reduktion von schwerlöslichen Fe(III)-Salzen aus der Bodenmatrix hin
DOC (gelöster organischer Kohlenstoff)	gelöster organischer Kohlenstoff; Zunahme deutet auf lösliche Abbauprodukte hin
DIC (gelöster inorganischer Kohlenstoff)	Optional; gelöster anorganischer Kohlenstoff; eine Erhöhung deutet auf Abbauprozesse im Untergrund hin

Biologische Sanierung der gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung von Abbauprozessen

Schadstoffanalytik	In Abhängigkeit der vorliegenden Kontamination
MKW (GC-FID)	Geringe Wasserlöslichkeit; ein Absinken der gelösten Konzentration deutet auf mikrobielle Abbauprozesse hin. Bodenanalysen geben umfassender Aufschluss über das Ausmaß der mikrobiellen Untergrundprozesse
PAK (HPLC-FLD/DAD oder GC-MS)	Teilweise geringe Wasserlöslichkeit; ein Absinken der gelösten Konzentration deutet auf mikrobielle Abbauprozesse hin. Bodenanalysen geben umfassender Aufschluss über das Ausmaß der mikrobiellen Untergrundprozesse

5.2.2 Ökologische Kontrollparameter (Ökotoxizitätstests)

Um eine durch die stattfindenden mikrobiellen Prozesse verursachte tatsächliche Dekontamination nachzuweisen, ist die Durchführung von Ökotoxizitätstests zu empfehlen. Dabei kann für Grundwasser und auch Bodeneluat z.B. der Lumistox ®Test zum Einsatz kommen.

5.2.3 Kontrollintervall

Die Probenahmeintervalle sind in Abhängigkeit von den Ergebnissen des Grundwassermarkierungsversuches, den Vorversuchen sowie der Fließgeschwindigkeit zu wählen. Eine Vorbeobachtungsphase unter Einbeziehung hydrologischer Minima und Maxima ist zu empfehlen, um eine Abschätzung der natürlich bedingten, nicht verfahrensinduzierten Schwankungen der Grundwasserparameter zu erhalten (vgl. Lit [3]).

In der initialen Phase des Verfahrens sollte das Kontrollintervall zu Generierung einer verlässlichen Datenbasis relativ dicht gewählt werden (täglich bis wöchentlich). In Abhängigkeit von Fließgeschwindigkeit und Grundwassermarkierungsversuch ist die Probenahme so zu terminieren, dass die erste Dosierung des EA bereits in der ersten abstromigen Kontrollmessstelle durchgehend erfasst wird. Eine große Rolle spielt auch die Überwachung des Einflussbereiches im Abstrom des kontrollierten Bereiches für eine möglichst lückenlose Dokumentation der Anwendung.

Bei stabilem Verlauf der Untergrundprozesse kann das Probenahmeintervall verlängert werden (monatlich bis vierteljährlich).

5.3 Erreichbare Restkontamination

Nach Abschluss von biologischen Sanierungsverfahren ist mit einer im Untergrund verbleibenden residualen Kontamination zu rechnen. Diese ist abhängig von Verfügbarkeit und Abbaubarkeit der Schadstoffe sowie der Betriebszeit des Sanierungsverfahrens. Die Höhe der verbleibenden Restkontamination kann basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche (3.2.1 bis 3.2.3) abgeschätzt werden. Deren Akzeptanz ist ein wesentlicher Einflussparameter in der Entscheidungsfindung zur Durchführung eines biologischen Sanierungsverfahrens.

5.4 Kosten

Die Kosten einer *in situ* Sanierung sind grundsätzlich stark von den Gegebenheiten am Standort abhängig. Insbesondere die dreidimensionale Ausdehnung und das Schadstoffinventar der Kontamination sowie hydrogeologische Parameter wie Durchlässigkeit und Abstandsgeschwindigkeit beeinflussen die Sanierungskosten. Aus den Vorversuchen lassen sich die benötigten Mengen an AEA berechnen.

Mit folgenden Kosten ist im Zuge einer Umsetzung zu rechnen:

- Infrastrukturmaßnahmen für die Infiltration der geplanten Zusätze wie: Anmischtank und Möglichkeiten der Begasung, Batterien für den Betrieb der Pumpe, Pumpe; Kosten gesamt etwa 500,- €
- Pumpe pro Messstelle für die Probenahme: Kosten etwa 30,- € (fix installiert, PVC-Pumpe, begrenzt wieder verwendbar)

Biologische Sanierung der gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung von Abbauprozessen

- Zusätze, wie: alternativer EA in Salzform, Makronährstoffe; Kosten im Bereich von 15,-€ bis 30,-€ / kg, je nach Abnahmemenge auch niedriger
- Mannstunden für den Betrieb (Zusatz und Probenahme): Zusatz und Probenahme je nach Messstellenanzahl zwischen 2 bis 4 Stunden
- Ggf. Installation und Ausbau von zusätzlichen Meßstellen: i.A. der Gegebenheiten

6 IN SITU REINSAUERSTOFF-APPLIKATION

6.1 Verfahrensbeschreibung

6.1.1 Technische Einrichtungen

Für die Einbringung von Reinsauerstoff in den Grundwasserkörper steht mittlerweile eine breite Reihe verschiedener Methoden zur Verfügung. Unterschieden werden können hierbei zum einen die Technologien mittels derer der Sauerstoff im Grundwasser gelöst wird (Applikationstechniken) und zum anderen in welcher Art er im Aquifer verteilt wird (Verteilungstechniken), um zu den kontaminierten Bodenbereichen transportiert zu werden.

Im Bereich der Applikationstechniken kamen in der Praxis bisher weitestgehend die Direktgasinjektion, dispersive und diffusive Sauerstofflöser sowie Anreicherungsreaktoren zum Einsatz. Bei der Direktgasinjektion wird der Reinsauerstoff ähnlich dem Biosparging, nur mit viel geringeren Durchflussmengen, über dünne Lanzen direkt in das Grundwasser eingeblasen. Die dispersiven Sauerstofflöser funktionieren nach einem ähnlichen Prinzip, allerdings wird hierbei eine möglichst effiziente Sauerstofflösung über feinporige Keramikausströmer erzeugt, welche nur sehr kleine Gasbläschen abgeben, wodurch sich ein hoher Mischungsgrad zwischen Gas- und Flüssigphase einstellt. In Gegensatz hierzu wird bei den diffusiven Techniken der Sauerstoff durch Membranen geleitet - meist Polymerschläuche (Silikon) - welche in das Grundwasser eingetaucht werden. Die Sauerstofflösung erfolgt hierbei infolge des Konzentrationsgradienten über die Membranwand in die flüssige Phase, wodurch größere Sauerstoffverluste vermieden werden können. Anreicherungsreaktoren sind ebenfalls sehr Sauerstoff sparende und die insgesamt kontrollierbarsten Techniken, jedoch erfordern sie auch einen hohen regeltechnischen Aufwand und oberirdische Anlageteile. Im Wesentlichen werden hierbei zuvor geförderte Grundwasser oberirdisch im Reaktionen mit Sauerstoff gesättigt - z.B. durch Verwirbler oder unter Einsatz von Jetpumpen - und anschließend wieder ins Grundwasser infiltriert, wobei der unverbrauchte Sauerstoff im Kreislauf geführt werden kann.

Die Verteilungstechniken können in passive und aktive unterschieden werden. Die passive Verteilung des gelösten Sauerstoffs in der gesättigten Bodenzone basiert auf Konvektion mit dem natürlichen Grundwasserstrom. Bei aktiven Verteilungstechniken werden kontrollierte Strömungsverhältnisse erzeugt z.B. durch Grundwasserzirkulationsbrunnen oder hydraulische Dipole, so dass der gelöste Sauerstoff mit dieser künstlichen Grundwasserströmung im Sanierungsbereich verteilt wird.

In Abhängigkeit der jeweiligen Standortvoraussetzungen können die Applikations- und Verteilungstechniken bedarfsgerecht kombiniert werden. So sind z.B. bei sehr hohen natürlichen Grundwassergeschwindigkeiten dispersive Applikationstechniken bzw. die Direktgasinjektion in Verbindung mit einer passiven Verteilung von Vorteil, da sich hierbei innerhalb kurzer Zeit eine große Menge Sauerstoff in Lösung bringen lässt unter Nutzung der günstigen Grundwasserströmungsverhältnisse. Hingegen bei sehr langsamen natürlichen Grundwassergeschwindigkeiten oder im Bereich von gesicherten Altlasten empfiehlt sich die Anwendung aktiver Verteilungstechniken. Entsprechend der jeweiligen Oberflächennutzung eignen sich dabei Anreicherungsreaktoren - bei ausreichenden Freiraum - oder platzsparende diffusive Techniken, wenn z.B. Gebäude auf der Kontaminationszone errichtet sind, die weiterhin in Nutzung bleiben.

Als Grundaufbau wird in der Regel für alle Applikations- und Verteilungstechniken eine Grundwassermessstellenreihe errichtet, bestehend aus meist mehreren - abhängig vom räumlichen Ausmaß der kontaminierten Bodenzone - nebeneinander bzw. auch hintereinander liegende Grundwassermessstellen. Zur Prozeßkontrolle sollte die Sauerstoffanreicherung nicht in allen Messstellen stattfinden, sondern alternierend zwischen den Applikationsmessstellen oder nachfolgend in Richtung der angelegten oder natürlichen Grundwasserströmungsrichtung einzelne Messstellen zum Grundwassermonitoring genutzt werden. Die Aufnahme der entsprechenden chemischen/physikalischen Parameter kann sowohl manuell erfolgen oder mittels eines automatisierten Probenahmesystems, welches den Vorteil einer lückenlosen Überwachung der Sanierung ermöglicht.

6.1.2 Dimensionierung

Bei der Dimensionierung der Grundwassermessstellen ist darauf zu achten, dass der Durchmesser der Messstellenrohre ausreichend groß angesetzt wird, um Probenahme- und Applikationsinstallationen nebeneinander in den einzelnen Messstellen betreiben zu können. In der Praxis stellten sich für die meisten Anwendungen Messstellendurchmesser von ca. 150mm als geeignet heraus. Die Tiefe der Grundwassermessstellen sowie ihre Filterbereiche richten sich nach der Lage der zu behandelnden kontaminierten Bodenzone. Grundsätzlich ist die gesamte kontaminierte Bodenzone wie sie aus der Vorerkundung bekannt sein sollte abzudecken sowie zu verfiltern. Bei Kohlenwasserstoffschäden betrifft dies zumeist den oberer Aquifer vom Grundwasserschwankungsbereich an. Hingegen erfordern Schadstoffe mit höheren spezifischen Dichten wie z.B. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe des Öfteren auch eine Behandlung bis zum Aquiclude. Der Abstand zwischen den Messstellen ist in Abhängigkeit wahrscheinlicher Wirkungsreichweite der einzelnen Messstellen zu gestalten, welche zuvor anhand einer Modellierung des Verhaltens *in situ* bestimmt werden kann.

Eine Modellierung des *in situ*-Verhaltens erfolgt zweckmäßigerweise in zwei Phasen. Zunächst werden Grundwasserströmungsdaten (Durchlässigkeitswerte, Strömungsgeschwindigkeiten, Strömungsrichtungen, Saisonalitäten) erhoben und ein Grobmodell erstellt, welches der Vorplanungen der vorgesehene Verfahrensweise bezüglich der zu erwartenden Reichweiten bzw. auch Grundwasserabsenkungen und Förderraten dient. Auf dieser Grundlage erfolgte die Dimensionierung der Anlagekomponenten und Grundwassermessstellen. In der zweiten Phase erfolgte im Rahmen von Pump- und Tracerversuches an ersten bereits errichteten Messstellen die Modellverfeinerung und –Kalibrierung.

6.2 Monitoring

6.2.1 Chemisch-Physikalische Kontrollparameter

Konzentrationen des gelösten Sauerstoffs:

Die Verfolgung der Konzentrationen an gelösten Sauerstoff im Grundwasser stellt den wichtigsten Parameter dar. Hierüber kann die Effizienz der Anreicherung, die Reichweite der Verteilung und in weiterer Folge auch die biologische Zehrung direkt beobachtet werden.

Redox-Potential:

Das Redox-Potential gibt Informationen über den Aerobisierungszustand des Grundwassers und somit indirekt auch über die Effizienz der Anreicherung und ihre Verteilungsreichweite, was insbesondere bei hohen Zehrungen, wenn der gelöste Sauerstoff selbst nur noch schwierig detektierbar ist, von Vorteil ist.

Konzentration des gelösten Schadstoffes:

Über die Konzentrationen des gelösten Schadstoffes lässt sich der Behandlungserfolg abschätzen, insbesondere bei der Sanierung von Schadstofffahnen. Vorsicht ist jedoch bei der Sanierung von Kernkontaminationen geboten, da hier der Abbau von steter Nachlösung aus kontaminierten Bodenbereichen maskiert werden kann.

pH-Wert:

Der pH-Wert solle zwischen 6-8 liegen, um ideale Bedingungen für den mikrobiellen Abbau zu gewährleisten.

Nährstoffe:

Für den Aufbau von mikrobieller Biomasse bzw. zur Enzymexpression werden ebenfalls Nährstoffe benötigt. Es empfiehlt sich auch, in regelmäßigen Abständen die Parameter verfügbarer Stickstoff, Phosphor und Kalium sowie Spurenelement zu untersuchen.

Ökologische Kontrollparameter:

Im Rahmen von *in situ* Respirationstest kann die mikrobiologische Aktivität bzw. deren Steigerung über die Sanierungsdauer anhand der Sauerstoffzehrung nach Deaktivierung der Applikation beobachtet werden.

Beim einfachsten *in situ* Respirationsversuch (bzw. beim Referenzversuch) wird nur ein Applikations- und ein Monitoringmessstelle in den kontaminierten Untergrund beobachtet. Vor dem Einschalten der

Sauerstoffapplikation werden die im Grundwasser vorhandenen O_2 und CO_2 -Konzentration gemessen. Daraufhin wird je nach Grundwasserbeschaffenheit etwa 2-4 Wochen das Grundwasser aerobisiert bis wieder stabile Verhältnisse eingetreten sind. In diesem Zeitraum ist der Verlauf der Sauerstoffkonzentration in allen Monitoringmessstellen anfangs täglich bis später wöchentlich zu verfolgen. Aus den Zunahmen des Sauerstoffgehalts kann Rückschluss auf die Dauer der Vorbelüftung gezogen werden. Diese muss jedenfalls so lange andauern, bis keine Änderung der Sauerstoffgehalte mehr beobachtet werden kann. Nach der Aerobisierung wird das System abgeschaltet und die Abnahme des Sauerstoffs bzw. die Zunahme des CO_2 in den Monitoringmessstellen gemessen. Erste Messungen werden im Abstand von 2 Stunden, spätere Messungen im Abstand von 4 bis 8 Stunden durchgeführt. Das Experiment ist abgeschlossen, wenn ein Sauerstoffgehalt von $< 1-2 \text{ mg l}^{-1}$ im Zentrum erreicht wird und der CO_2 Gehalt einen stabilen Wert erreicht hat.

Mit einer gleichartigen Versuchsanordnung wird im benachbarten, unkontaminierten Untergrund der Hintergrundwert der Sauerstoffzehrung gemessen (nicht sanierungsbedingte Sauerstoffzehrung). Dies ist notwendig um sicherzustellen, dass die Sauerstoffzehrung auf mikrobiellen Schadstoffabbau und nicht auf abiotische oder biotische nicht sanierungsrelevante Vorgänge und Reaktionen zurückzuführen ist.

Für die Auswertung trägt man die Sauerstoffkonzentration über die Zeit auf, so kann typischerweise eine initial starke, lineare Abnahme des Sauerstoffgehaltes beobachten werden, die ab einer Sauerstoffkonzentration von $1-2 \text{ mg l}^{-1}$ abflacht. Aus dem linearen Bereich der Kurve wird die Sauerstoffzehrungsrate berechnet, wobei der Hintergrundwert aus dem unkontaminierten Versuch abgezogen wird. Sauerstoffzehrungsraten über 1 mg pro Tag deuten darauf hin, dass der Standort für eine Aerobisierung geeignet ist. Geringere Raten sind ein Hinweis auf andere Limitierungen am Standort und hier würde Sauerstoffzufuhr allein nicht zum Erfolg führen.

6.2.2 Kontrollintervall

Die Grundparameter gelöster Sauerstoff, pH und Redox-Potential sollten anfänglich in kurzen Messintervallen aufgenommen werden, um wichtige Veränderungen in Grundwasserregime im Zuge der Behandlung zeitnah mitverfolgen zu können. Händische Beprobung sollten daher täglich bzw. alle zwei Tage durchgeführt, bei automatisierten Probenahmesystemen können mehrere Messwerte pro Tag erhoben werden. Insofern die Behandlung einen stabilen Verlauf annimmt, kann zu größeren Probenahmeintervallen übergegangen werden (wöchentlich).

Zur Bestimmung der Konzentration des gelösten Schadstoffs sowie der Nährstoffe haben sich Probenahmeintervalle als geeignet erwiesen, die sich an einer geometrischen Reihe orientieren. Da in den meisten Fällen mit einem starken Schadstoffabbau am Ende der Lag-Phase zu rechnen ist, wird daher zunächst ein enges Intervall angesetzt, welche mit fortschreitender Behandlungsdauer sukzessive verlängert und schließlich bei einem langfristigen Intervall fixiert wird (z.B. nach 1, 2, 4 und 8 Wochen sowie alle weitere 8 Wochen).

Die ökologischen Kontrollparameter sind diese jeweils zu Beginn der Behandlung sowie nach längeren Behandlungszeiträumen (etwa alles zwei bis drei Monate) durchzuführen.

6.3 Sanierungsdauer

Aufgrund der theoretisch hohen Abbaugeschwindigkeit unter aeroben Grundwasserbedingungen sind bei der Sanierung von Kernkontaminationen oftmals schon merklich Reduktionen der Schadstoffeintragung und Verbreitung im Grundwasser nach einer Behandlungsdauer von ca. 6-12 Monaten festzustellen, zumal wenn es sich um leicht abbaubare Schadstoffe wie z.B. Kohlenwasserstoffe handelt.

Diese gilt ebenfalls für die Sanierung von Kontaminationsfahnen, allerdings ist diese ggf. langfristiger anzulegen sollte eine vorgelagerte Kernkontamination nicht beseitigt worden sein, wodurch mit steter Nachlösung der Schadstoffe zu rechnen wäre.

6.4 Erreichbare Restkontaminationen

Mit fortschreitender Behandlungsdauer verlangsamt sich aufgrund der Verfügbarkeit und Abbaubarkeit der Schadstoffe der mikrobiellen Schadstoffabbau erheblich, wodurch eine rückstandlose Sanierung eine sehr lange Zeitdauer benötigen würde, welche aus wirtschaftlichen Gründen nicht tragbar wäre. Daher ist mit dem Verbleib

von Restkontaminationen zu rechnen. Das Ausmaß einer solchen etwaigen Restkontamination kann im Vorhinein anhand von Abbaubarkeitsstudien im Rahmen der Vorversuche prognostiziert werden.

6.5 Limitierung des Einsatzes

Mögliche Limitierungen des Einsatzes von Reinsauerstoff sind zum einen durch die grundwasserchemischen Standortbedingungen sowie zum anderen durch die Schadstoffart gegeben. Bei sehr anoxischen Grundwässern entziehen konkurrierende Oxidationsreaktionen dem mikrobiellen Schadstoffabbau den Sauerstoff und tragen somit zu einer wesentlichen Herabsetzung der Abbaueffizienz bei. Des Weiteren sind schwer abbaubare Schadstoffe wie z.B. höhere Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe im Feststoff auch unter Einsatz von Reinsauerstoff nur mäßig abbaubar, weshalb eine Sanierung von PAK-Kernkontaminationen nur langsam voranschreiten kann. Hingegen scheinen gelöste PAK im Grundwasser eine gute Abbaubarkeit aufzuweisen, wodurch sich in diesen Fällen eine Sanierung der Schadstofffahne anbietet.

6.6 Kosten

Die Kosten für die *in situ* Sanierung mittels Reinsauerstoffapplikation sind maßgeblich beeinflusst von der Applikationstechnologie, dem räumlichen Ausmaß der Kontamination sowie von der Dimensionierung und von den schadstoff- bzw. grundwasserchemischen Eigenschaften.

Einen großen Kostenfaktor stellen bei diesem Verfahren die Anlageteile, also die Grundwassermessstellen und die Applikations- und Verteilungstechnik dar. Für die Errichtung von z.B. 30 m tiefen Grundwassermessstellen sind dabei ca. 10.000 bis 15.000 € pro Messstelle zu rechnen. Die Kosten für die regel- und messtechnischen Einrichtungen variieren stark mit der gewählten Applikations- und Verteilungstechnologie und liegen etwa im Bereich zwischen 50.000 und 150.000 €.

Für den biologischen Schadstoffabbau in der grundwassergesättigten Bodenzone werden theoretisch 15-20 g Sauerstoff pro Kubikmeter kontaminierten Bodens benötigt. Bei einer beispielhaften Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers von 3 m/d und einer Behandlungszone des Aquifers von 10 m Tiefe müssen pro Behandlungsmessstelle demzufolge in Abhängigkeit der Applikationstechnologie in etwa 5 bis 25 € Sauerstoffkosten veranschlagt werden.

Weitere Kosten fallen in Form von Personalkosten für die Bereiche Prozessführung und Wartung sowie für das Monitoring an.

7 SAUERSTOFF-FREISETZENDE ADDITIVE (ORC)

7.1 Verfahrensbeschreibung

7.1.1 Verfahrensspezifische Standort Parameter

Vor der Anwendung von Sauerstoff freisetzenden Additiven müssen Ausdehnung und Konzentrationsbereich der Schadstofffahne bekannt sein. Weiters ist die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD) erforderlich, der auch zur Berechnung des ADF (additional demand factor) verwendet wird ($ADF = COD$ in ppm / gelöste Schadstoffe in ppm). Zur Bestimmung und Interpretation des natürlichen Sauerstoffbedarfs sollten auch der standort-typisch vorkommende organische Kohlenstoffgehalt (TOC im Boden sowie DOC), reduzierte Metalle (z.B. Fe, Mn), Nitrite und Sulfide bekannt sein. Bei Vorkommen von Fe sollten der ADF um 1-2 erhöht werden, da die Reaktion $2 Fe^{2+} + O_2 \rightarrow 2 FeO$ eine signifikante Rolle spielen kann.

Der pH sollte im Bereich 6-8 liegen (jedenfalls nicht außerhalb von 5,5-9) und Nährstoffe sollten für die Mikroorganismen nicht der limitierende Faktor sein. Widrigenfalls sind Additive auszuwählen, welche zusätzlich zu Sauerstoff auch Nährstoffe freisetzen. Weiters ist die hydraulische Leitfähigkeit zu berücksichtigen, da sehr geringe Leitfähigkeit die Wanderung des Sauerstoffs im Aquifer behindert, sehr hohe Leitfähigkeit hingegen den Sauerstoff zu schnell durch die umgebende Schadstofffahne leitet. Bei der Anwendung von passiven Langzeit-Applikationen wie das Einhängen von Textilsäcken ist eine höhere Leitfähigkeit vorteilhaft.

Zusammengefasst sind folgende Parameter zu bestimmen:

Mindestumfang:

- pH-Wert
- RedOx-Potential
- gelöster Sauerstoff
- Gesamt-Erdöl-Kohlenwasserstoffe

Optional:

- VOC
- semi-VOC
- niedermolekulare PAK
- COD in Boden und Grundwasser
- BOD in Boden und Grundwasser
- reduzierte Metalle
- reduzierte Anionen
- Nitrat

7.1.2 Technische Einrichtungen

Die für die Anwendung des Verfahrens erforderlichen technischen Einrichtungen hängen von der Anwendungsform ab. Bei Verwendung fester Peroxide (CaO_2 , MgO_2) müssen Einrichtungen zur Herstellung einer Suspension von 30-50 % sowie Pumpen zum Einbringen in den Untergrund vorhanden sein. Dies entfällt bei der Verwendung von Additiv-befüllten Textiltaschen ("Socks"), welche in existierende Messstellen eingehängt und nach der Reaktionszeit von einigen Wochen – Monaten wieder entfernt werden. Dadurch verbleiben feste Abbauprodukte des Additivs (z.B. Mg- oder $Ca(OH)_2$) nicht im Untergrund, sondern können wieder entfernt werden.

7.1.3 Betriebsweisen

Zur Anwendung der Sauerstoffspender stehen mehrere Verfahren zur Verfügung:

- a) Ausgrab-Verfüllmethode: nach dem Ausgraben der Quellkontamination wird unterhalb des Grundwasserspiegels einmalig das Additiv ausgebracht.

Biologische Sanierung der gesättigten Bodenzone – Selektive Unterstützung von Abbauprozessen

- b) Bohrloch-Injektionsmethode: eine Suspension des Additivs von 30-40 % wird unter Druck in den Aquifer injiziert. Bei Sand werden zwischen den Injektionspunkten Abstände von 3-6 m, bei Schluff 1,5-3 m und bei Ton 1-2 m empfohlen.
- c) Bohrloch-Verfüllmethode: Im Unterschied zur Methode b) wird die Suspension nicht unter Druck, sondern mit dem Kontraktor-Verfahren passiv in ein Bohrloch eingebracht. Der Wirkungsradius ist geringer als bei der Injektionsmethode.
- d) Textiltaschen-Methode: kann in Ergänzung zu Injektionsverfahren verwendet werden oder um Restkontaminationen durch Förderung des natürlichen Abbaus (enhanced natural remediation) zu entschärfen. Die Reichweite ist selten weiter als 0,5 m, sodass eine hohe Zahl von Einbringungspunkten erforderlich ist. Die Vorteile der Textiltaschen sind die Wiederholbarkeit der Applikation, wenn das Additiv erschöpft ist, sowie die genaue vertikale Positionierungsmöglichkeit, um die Sauerstoff-Freisetzung direkter in der Schadstofffahne platzieren zu können.

Jedenfalls ist bei der Platzierung der Einbringungspunkte darauf zu achten, dass abstromig noch Überwachungsmessstellen zur Verfügung stehen.

7.1.4 Dimensionierung

Die Anzahl und Platzierung der Injektionsstellen bzw. Einbringmessstelle hängen von den Bodenbedingungen, der Schadstoff-Situation bezüglich Konzentration und räumlicher Verteilung und der Betriebsweise ab (siehe 7.2.2).

7.1.5 Monitoring

- a) Schadstoff-Konzentrationen: Die Überwachung der Wirksamkeit der Methode erfordert dazu geeignete Messstelle, welche sowohl zustromig als auch abstromig zu liegen haben. Durch den Vergleich der Ergebnisse beider (oder mehrerer) Messstelle soll unterschieden werden, ob eine Schadstoffreduktion durch Änderungen in den Grundwassercharakteristika oder durch die Anwendung der Sauerstoff freisetzenden Substanzen verursacht worden ist. Zur Interpretation ist es auch wichtig zu wissen, ob die Schadstoffquelle noch existiert. Der Vergleich unter fluktuierenden Grundwasserständen kann dazu beitragen, Einträge aus einem Schadstoffherd in der ungesättigten Zone abzuschätzen.
- b) Überwachung der mikrobiologischen Aktivität: Grundwasserbeprobungen aus dem Behandlungsbereich oder im unmittelbaren Abstrom können angenäherte Informationen über die Förderung der mikrobiellen Aktivität liefern. Bodenbeprobungen ermöglichen jedoch verlässlichere Informationen über die mikrobiellen Populationen und deren Aktivität.
- c) pH: die Sauerstoff-Freisetzung kann mit einem Anstieg der Alkalinität des Aquifers verbunden sein.
- d) Sauerstoff- und CO₂-Gehalte: Die Konzentrationen gelösten Sauerstoffs und Kohlendioxids sollten sowohl zustromig als auch abstromig überwacht werden. Fallweise weist nicht der Anstieg von gelösten O₂, sondern von CO₂ auf erhöhte biologische Aktivität hin. Je nach Grundwasserchemie und gelösten Kationen können die tatsächlichen CO₂-Gehalte aber maskiert sein.
- e) Mg bzw. Ca-Gehalte: Je nach der Art des Peroxids im Additiv können diese Nebenprodukte der Sauerstoff-Freisetzung abstromig in erhöhten Konzentrationen auftreten.

7.2 Sanierungsdauer

Wenngleich die Sauerstoff-Freisetzung der Additive sich je nach Produkt über einen Zeitraum von 6-12 Monaten erstrecken kann, erfolgt der Großteil der Reaktion in den ersten 2-3 Monaten.

7.3 Erreichbare Restkontaminationen

Das Ausmaß des Schadstoffabbaus hängt davon ab, in welchem Ausmaß die gegebenen Schadstoff-, Boden- und Aquifer-Bedingungen einen biologischen Abbau ermöglichen.

7.4 Limitierung des Einsatzes

Sauerstoff freisetzende Substanzen benötigen für die chemische Reaktion, durch welche Sauerstoff freigesetzt wird, Wasser. Es ist daher nicht empfehlenswert, das Verfahren in der ungesättigten Zone einzusetzen. Wenn sich die Schadstoffquelle in der ungesättigten Zone über dem Grundwasser befindet, könnten bei Schwankungen des Grundwasserspiegels immer wieder neue Kontaminationen der gesättigten Zone auftreten. In diesem Fall sind alternative Verfahren zur Behandlung des *hot spots* in der vadosen Zone in Betracht zu ziehen, bevor die gesättigte Zone erfolgreich mit Sauerstoffspendern behandelt werden kann.

Beim Auftreten von frei vorkommender Schadstoffphase besteht die Gefahr des Verklebens und Versiegelns der Additiv-Partikel, wodurch die Sauerstoff-Freisetzung behindert wird.

Die Behandlung von *hot spots* mit sehr hohen Schadstoffkonzentrationen (z.B. > 2000 ppb BTEX) ist nicht empfehlenswert, da die Quantität der erforderlichen Additive das Verfahren unwirtschaftlich macht und außerdem Mikroorganismen in hoch belasteten Zonen gehemmt sein können oder nicht in ausreichender Menge vorkommen.

Bei einem RedOx-Potential von < - 220 mV ist eine Anwendung Sauerstoff freisetzender Substanzen höchstwahrscheinlich unwirtschaftlich, ebenso bei Eisenkonzentrationen von \geq 300 ppm. Ansonsten kann Sauerstoff Eisen im Aquifer ausfällen, wodurch Verlegungen der Poren und Änderungen des Grundwasser-Fließmusters zu befürchten sind. Die zu reduzierenden Kohlenwasserstoff-Konzentrationen (BTEX) sollten jedenfalls höher als die Fe-Gehalte sein.

7.5 Kosten

Durchschnittliche Additivkosten bewegen sich je nach Hersteller im Bereich 8-16 €/kg. Die Additive setzen durchschnittlich 11 - 14 % ihrer Masse an Sauerstoff frei. Die Berechnung der erforderlichen Sauerstoff-Freisetzungsmenge bedarf der Kenntnis des chemischen Sauerstoffbedarfs (COD). Der Quotient aus COD und gelösten Kohlenwasserstoffen im Grundwasser ergibt den Additions-Faktor, der sich oft im Bereich von 8 bis 10 bewegt. In diesem Fall ist somit pro m³ Wasser mit Kosten von rund 7-15 € zu rechnen. Geht es auch um die Sanierung eines belasteten Bodenbereichs als Schadstoffquelle, sind Additivmengen von 0,1-0,2 % anzuwenden (12 - 48 € pro t Boden).

Weiters kommen Mannstunden für Ausbringung in Abhängigkeit der gewählten Variante hinzu.

LITERATUR

ALTERNATIVE ELEKTRONENAKZEPTOREN

[Lit.1] Philipp, R. Loibner, A.P., Aichberger, K., 2006. Technischer Leitfaden: Biologische Sanierung der gesättigten Bodenzone. Biosparging. Erstellt im Forschungsprojekt INTERLAND

[Lit.2] Umweltbundesamt Österreich, 2011: Altlastenatlas (online).
<http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/altlasten/altlasteninfo/>

[Lit.3] Raschauer B. (2002): Bodenschutzkompetenzen im Österreichischen Rechtssystem. Jahrestagung der ÖBG, 11. und 12. März 2002, Wien; 17 – 22

[Lit.4] Scherr, K.E., Nahold, M., Loibner, A.P., 2011. Technische Arbeitshilfe: Anaerobe biologische In Situ Sanierung (ABIS) von LCKW-belastetem Grundwasser. Erstellt im Forschungsprojekt InnoSan.
http://www.publicconsulting.at/uploads/2011_07_ta_biologische_sanierung_von_lckw_im_grundwasser_boku_gut.pdf

[Lit.5] Mayer, P., Olsen, J.L., Gouliarmou, V., Hasinger, M., Kandler, R., Loibner, A.P., 2011. A contaminant trap as a tool for isolating and measuring the desorption resistant fraction of soil pollutants. Environmental Science and Technology, 45, 2932-2937

[Lit.6] Aichberger, H., Nahold, M., Mackay, W., Todorovic, D., Braun, R., Loibner, A.P., 2007. Assessing natural biodegradation potential at a former oil refinery site in Austria. Land Contamination&Reclamation, 15, 1-14

[Lit.7] Spormann, A.M., Widdel, F., 2000. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. Biodegradation, 11, 85–105

[Lit.8] Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, 2010. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 20: Leistungsbuch Altlasten & Flächenentwicklung, 2004/2005, Leistungsbereich 61. (online).
<http://www.lanuv.nrw.de/altlast/vlswaltl.htm>

REINSAUERSTOFF

Balcke, G.U., Paschke, H., Vogt, C., Schirmer, M., 2009. Pulsed gas injection: A minimum effort approach for enhanced natural attenuation of chlorobenzene in contaminated groundwater. Environmental Pollution 157: 2011-2018.

Beckmann, A., Gerhardt, M., Zittwitz, M., Martienssen, M., Geistlinger, H., Schirmer, M., 2007: Das OXYWALL-Projekt: Anwendung eines Verfahrens zur Direktgasinjektion von Sauerstoff zur *in situ* Sanierung von organisch kontaminierten Grundwässern. Altlasten Spektrum 16(4): 153 - 159

Buhl, J., Cornelsen, M., 2005. Optimierung des natürlichen Schadstoffabbaus *in situ* durch den Einsatz von iSOC™. Altlasten Spektrum 2: 70-74

Geistlinger, H., Lazik, D., Beckmann, A., Krauss, G., 2004. Hydraulische und physiko-chemische Prozesse bei der Direktgasinjektion. In: Weiß, H., Teutsch, G., Daus, B. (Hrsg.) SAFIRA (Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen), UFZ-Bericht UFZ Leipzig-Halle GmbH, Leipzig, S. 225 - 256.

Greer, K.D., Molson, J.W., Barker, J.F., Thomson, N.R., Donaldson, C.R., 2010. High-pressure injection of dissolved oxygen for hydrocarbon remediation in a fractured dolostone aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 118: 13-26.

Krauss, G., 2007. Direkt-Gasinjektion in wassergesättigte poröse Medien: Visualisierung und Quantifizierung von Gas-Phasen-Verteilung und -Bewegung. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg.

OXYGEN RELEASING COMPOUNDS (ORC)

Abdallah, E., A. A. Goncalves, and G. A. Gagnon. 2009. Oxygen release compound as a chemical treatment for nutrient rich estuary sediments and water. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 44: 707-713.

Bolanos-Shaw, K. 2007. Using oxygen releasing compounds for rapid treatment of petroleum products. *Environmental Science & Engineering Magazine*, March 2007: 70-71

Goi, A., M. Viisimaa, M. Trapido, and R. Munter. 2011. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides. *Chemosphere* 82: 1196-1201.

Kao, C. M., S. C. Chen, J. Y. Wang, Y. L. Chen, and S. Z. Lee. 2003. Remediation of PCE-contaminated aquifer by an *in situ* two-layer biobarrier: laboratory batch and column studies. *Water Research* 37: 27-38.

Kostecki, M. and J. Mazierski. 2008. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments in presence of calcium peroxide. *Przemysl Chemiczny* 87: 278-283.

Kunukcu, Y. K. 2007. *In situ* bioremediation of groundwater contaminated with petroleum constituents using oxygen release compounds (ORCs). *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 42: 839-845.

Norris, R. D., D. J. Wilson, and E. Chang. 1999. Bioremediation with oxygen-releasing solids: A mathematical model. *Environmental Monitoring and Assessment* 58: 243-281.

Northup, A. and D. Cassidy. 2008. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials* 152: 1164-1170.

Wilson, R. D. and D. M. Mackay. 2002. Diffusive oxygen emitters for enhancement of aerobic *in situ* treatment. *Ground Water Monitoring and Remediation* 22: 88-98.

Wilson, R. D., D. M. Mackay, and K. M. Scow. 2002. *In situ* MTBE biodegradation supported by diffusive oxygen release. *Environmental Science & Technology* 36: 190-199.