



6. ÖVA Technologieworkshop

"Mikrobiologische In-situ-Sanierungsverfahren /
ENA"

am: Donnerstag, 23. April 2015

Ort: Universität für Bodenkultur Wien am CAMPUS TULLN,
Konrad Lorenz Strasse 20, 3430 Tulln

PERSPEKTIVEN FÜR UMWELT & GESELLSCHAFT **umwelt**bundesamt^U

Mit Unterstützung durch:



Vorwort

In Österreich benennen die Umweltqualitätsziele (2005) und das "Leitbild Altlastenmanagement" (2009) langfristige Ziele und Strategien für historisch kontaminierte Standorte. Für eine effektive Umsetzung dieser Ziele bis 2050 wird es notwendig sein, auch die Anwendungspotenziale neuer bzw. innovativer Sanierungstechnologien umfassend auszuschöpfen. Internationale Beispiele bestätigen, dass diese Technologien einen wichtigen Beitrag zur kosten- und leistungseffizienten Sanierung von kontaminierten Standorten und der Schonung natürlicher Ressourcen liefern können.

Um den Einsatz und die Akzeptanz innovativer Sanierungstechnologien zu unterstützen, hat sich der ÖVA zum Ziel gemacht, ausgewählte Technologien, welche bis dato in Österreich nur sehr untergeordnet in Anwendung sind, in einer Reihe von ÖVA-Technologieworkshops vorzustellen. Jeder Workshop gibt einen Überblick über eine ausgewählte Schlüsseltechnologie und hat seinen Schwerpunkt auf der Vorstellung und Diskussion ausgewählter Anwendungen aus der österreichischen und internationalen Praxis. Workshops zu insgesamt fünf Technologien fanden bereits statt.

Der heutige 6. Technologieworkshop, zu dem ich sie herzlich begrüße, widmet sich dem Thema "Mikrobiologische In-situ-Sanierungsverfahren | ENA" und fokussiert auf die Nutzung der Fähigkeit von boden- und aquiferbürtigen Mikroorganismen organische Schadstoffe zu mineralisieren.

Thomas G. Reichenauer

Präsident des ÖVA

PROGRAMM

9:00 - 9:30 **Registrierung und Kaffee**

Einführung

9:30 - 9:45

Begrüßung

Präsident des ÖVA

(REICHENAUER, Thomas G. – AIT Austrian Institute of Technology, Tulln)

9:45 - 10:15

Grundlagen biologischer Schadstoffabbauprozesse in Boden & Grundwasser

(SCHERR, Kerstin E. – Universität für Bodenkultur Wien, IFA-Tulln)

Block 1: MKW-Schadensfälle - Fallbeispiele in Österreich

10:15 – 11:00

Dimensionierung von Bio Sparging und Bioventing anhand von Beispielen

(PHILIPP, Robert, WEISS, Hans-Peter, BOGOLTE, Tobias – TERRA Umwelttechnik GmbH, Wien)

11:00 – 11:30

Sanierung eines Dieselschadens *in situ* durch Belüftung und

Nährstoffoptimierung (KRAIGER, Hartwig – GWU Geologie-Wasser-Umwelt GmbH, Salzburg)

11:30 – 12:00

Bericht über den Einsatz und Betrieb einer In-Situ-Mikrobiologie

am Standort der Altlast N16 (LUSCHIN, Gerald, ZORZI, Michael, – BALSAL - Bundesaltlastensanierungsges.m.b.H., Wien)

12:00 - 13:00

Mittagspause, Buffet am IFA-Tulln

Block II: LCKW-Schadensfälle - Theorie und Praxis

13:00 - 13:35

Biologische Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden: Von der Machbarkeitsstudie über die Verfahrensauslegung bis zu effektiven Kontrollmechanismen (HÜTTMANN, Stephan – Sensatec GmbH, Kiel)

13:35 - 14:10

Aerob-produktiver Abbau von Chlorethenen – Ein neuer Abbaueg auch für TCE (SCHMIDT, Kathrin – DVGW - Technologiezentrum Wasser - TZW, Karlsruhe)

14:10 – 14:45

Mikrobieller In-situ-Abbau von LCKW: *Managing the Challenges*

(HELD, Thomas – ARCADIS Deutschland GmbH, Darmstadt)

14:45 – 15:15

Kaffeepause

15:15 – 16:00

Diskussion der Beiträge

Im Anschluss: Möglichkeit zur **Führung durch die Labors** des Instituts für Umweltbiotechnologie (**BOKU**) bzw. des Austrian Institute of Technology (**AIT**) am Campus (2 parallele Führungen in Gruppen á max. 25 Personen, Wechseln des Labors nach 20 min. Gesamtdauer ca. 40 min)

Ende des Workshops

INHALTSÜBERSICHT

- 1. Grundlagen biologischer Schadstoffabbauprozesse im Boden und Grundwasser 3**
Kerstin E. Scherr, Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Umweltbiotechnologie, Tulln

- 2. Sanierung eines Dieselschadens in situ durch Belüftung und Nährstoffoptimierung 12**
Hartwig Kraiger, GWU Geologie – Wasser - Umwelt GmbH, Salzburg

- 3. Einsatz und Betrieb einer In-Situ-Mikrobiologie am Standort der Altlast N16 17**
DI Gerald Luschin, BALSÄ, 1230 Wien

- 4. Biologische Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden: von der Machbarkeitsstudie über die Verfahrensauslegung bis zu effektiven Kontrollmechanismen 23**
Dr. Stephan Hüttmann, Sensatec GmbH, Kiel

- 5. Aerob-produktiver Abbau von Chlorethenen – Ein neuer Abbauweg auch für TCE 27**
Kathrin R. Schmidt, Andreas Tiehm, TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten, Karlsruhe

- 6. Mikrobieller In-situ-Abbau von LCKW: Managing the Challenges..... 31**
Dr. Thomas Held, ARCADIS Deutschland GmbH, Darmstadt

Grundlagen biologischer Schadstoffabbauprozesse im Boden und Grundwasser

Kerstin E. Scherr, Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Umweltbiotechnologie, Tulln

1. Mikrobieller Schadstoffabbau in der Umwelt

1.1. Allgemeines

Organische Schadstoffe sind bei ihrer Freisetzung in Boden und Grundwasser unterschiedlichen Verteilungs- und Transformationsmechanismen unterworfen. In Abhängigkeit der Schadstoffeigenschaften tragen Diffusion, Advektion, Auswaschung aus Atmosphäre und ungesättigter Zone, Partitionierung in organische Phasen inklusive Bioakkumulation und Sorption sowie Verflüchtigung zur Verteilung des Schadstoffes im System Boden-Bodenluft-Grundwasser-Oberflächenwasser-Atmosphäre bei. Transformationsprozesse können mikrobiologisch, physikalisch-chemisch oder in einer Prozesskombination stattfinden. In Abbildung 1 sind diese Prozesse schematisch dargestellt.

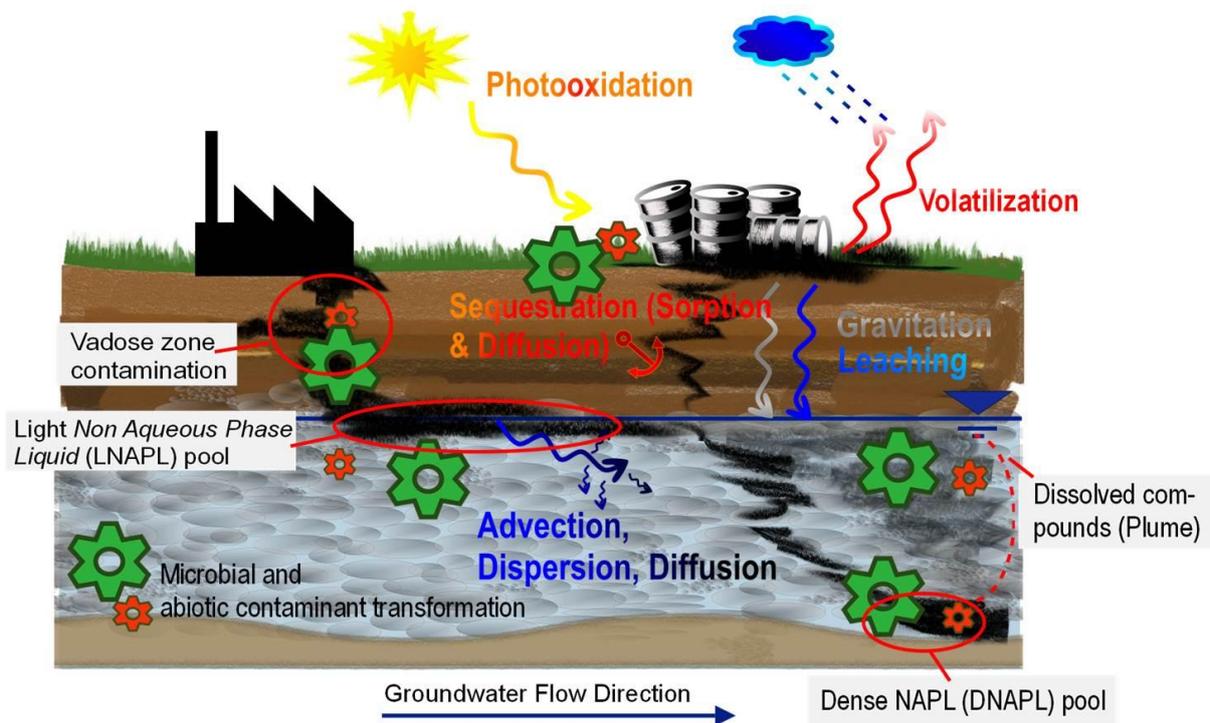


Abbildung 1: Transformations- und Transportprozesse für organische Schadstoffe im Untergrund. Modifiziert nach [1].

Mikrobiologischer Abbau von organischen Stoffen subsumiert eine Vielzahl von komplexen, substanz- und organismenspezifischen Umwandlungsprozessen, die durch Bakterien, Archaea und Pilzen bzw. durch deren intra- oder extrazelluläre Enzyme bewirkt wird. Die

Umwandlung kann mit und ohne Energiegewinn, zu organischen oder anorganischen Stoffen, und durch einzelne Organismengruppen oder durch eine Organismenkaskade erfolgen. Mit wenigen Ausnahmen – geogene Erdölbestandteile, hochkondensierte Aromaten und anthropogene (Per-)Halogenverbindungen – wurde für organische Schadstoffe die intrinsische Abbaubarkeit unter Umweltbedingungen durch natürlich vorkommende Mikroorganismen nachgewiesen [2, 3]. Als *rekalzitrant*, das heisst in Relation zum Beobachtungszeitraum nicht bzw. schwer abbaubar bezeichnete Schadstoffe zeichnen sich durch geringe Abbauraten und meist durch seltene oder hoch spezialisierte Mikroorganismen und/oder spezielle Anforderungen an die Milieubedingungen aus.

1.2. **Begriffsdefinition**

Zur Beschreibung des mikrobiellen Schadstoffabbaues werden unterschiedliche Prozesse differenziert.

Der Begriff der **mikrobiellen Metabolisierung** oder **Transformation** von organischen Schadstoffen bezieht sich auf die komplexen biochemischen Prozesse, vermittelt durch intra- oder extrazelluläre Enzyme von Mikroorganismen aus den Domänen der Bakterien, Archaea und der zu den Eurykarota gehörigen Pilze, die den Ab- oder Umbau zu persistenten oder transienten Zwischenprodukten oder **Metaboliten** zur Folge hat. Mittels Interspezies-Metabolitentransfer können unterschiedliche Mikroorganismengruppen, für die der Metabolit jeweils ein geeignetes Primärsubstrat darstellt, den Abbau bewirken. Im Allgemeinen geht der Abbau von hydrophoben Schadstoffen (PAK, MKW, BTEX, LCKW) mit einer Verringerung des Molekulargewichtes und einer Erhöhung der Wasserlöslichkeit einher. Metabolisierungsprozesse können unter aeroben Bedingungen (Oxidation) oder anaeroben Bedingungen (Reduktion oder anaerobe Oxidation) stattfinden. In manchen Fällen wird ein Milieuwechsel als vorteilhaft für Ablauf und Vollständigkeit des Abbaues erachtet (zB Reduktion zu *cis*-DCE, gefolgt von oxidativer Mineralisierung [4, 5]).

Der Prozess der **Mineralisierung** umfasst die Gesamtheit der Transformationsprozesse der organischen Substanz, inklusive Zwischenschritte, zu anorganischen Stoffen, z.B. Kohlendioxid und Wasser. Da bei einem Abbauvorgang i.A. die Bildung zusätzlicher mikrobieller Biomasse (= partieller Aufbau organischer Substanz mit dem Schadstoff als Kohlenstoffquelle) erfolgt, ist der Begriff der *vollständigen Mineralisierung* genau genommen nicht korrekt. Hier ist der Begriff der *vollständigen Metabolisierung* [3] vorzuziehen.

Als Teil von Transformations- und Mineralisierungsreaktionen kann der **cometabolische Schadstoffabbau** stattfinden. Dies beschreibt die unspezifische Schadstofftransformation, die ohne Energiegewinn für den Mikroorganismus stattfindet. Diese findet für Schadstoffe, die Produktion des für ihren Abbau benötigten Enzymkataloges nicht auslösen, statt. Der Abbau erfolgt über gering spezifische katabolische Enzyme, die aufgrund der Ähnlichkeit des Schadstoffes mit einem vorhandenen Substrat ausgeschüttet werden. In diesem Fall ist ein Primärsubstrat für das Mikroorganismenwachstum notwendig.

Die **Humifizierung** von Schadstoffen ist insbesondere für die ungesättigte Bodenzone relevant. Hierbei können Schadstoffe oder deren Metaboliten mit oder ohne enzymatische

Unterstützung spontan mit der organischen Bodensubstanz stabile Bindungen eingehen. Die Formation von sogenannten *Bound Residues* ist insbesondere von den Bodencharakteristika abhängig [6].

Auch **abiotische Transformationsprozesse** können zum Schadstoffabbau beitragen, sind jedoch unter natürlichen Bedingungen quantitativ als geringer als mikrobiell vermittelte Prozesse einzustufen. Dazu gehört zB die Reaktion von LCKW mit metallischem Eisen (Fe(0) [7]) und mit anderen reaktiven biogenen Verbindungen im Untergrund [8].

2. Mikrobielle Abbauprozesse nach Schadstoffgruppen

Die häufigsten an Altlasten anzutreffenden Schadstoffe in Österreich sind gemäß Umweltbundesamt [9] in absteigender Häufigkeit

1. Chlorierte Kohlenwasserstoffe ((L)CKW)
2. Mineralöl (MKW, Mineralölkohlenwasserstoffe)
3. Schwermetalle
4. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
5. Sonstige
6. Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX)
7. Phenole
8. Cyanid

Für diese Substanzgruppen ist mit Ausnahme der Punkte (3) (Schwermetalle) und u.U. 5 („sonstige“) die mikrobielle Mineralisierung unter *in situ* Bedingungen nachgewiesen. Mikroorganismen haben neben dem Schadstoffmineralisierungspotential auch die Fähigkeit, Schwermetalle in andere Oxidationsstufen überzuführen, die mit einem veränderten bzw. „verbesserten“ Umweltverhalten einhergehen können (Niederschlagsbildung, Immobilisierung oder Erhöhung der Löslichkeit) [10-12]. Auch Pflanzen können durch direkte Aufnahme und Metabolisierung oder durch im Wurzelbereich vergesellschaftete Mikroorganismen an Schadstofftranslokations- und Transformationsmechanismen teilnehmen [13, 14].

2.1. Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen

Die Stoffgruppe der (leichtflüchtigen) chlorierten Kohlenwasserstoffe, (L)CKW sind die häufigsten in Altlasten in Österreich präsenten Schadstoffe [9]. Sehr häufig anzutreffen sind hier chlorierte Ethene, Ethane und Methane, die aufgrund ihres Lösemittelcharakters und als Ausgangsstoff für die Kunststoffproduktion jahrzehntelang weltweit eingesetzt wurden. Unterschiedliche Abbaupfade unter anaeroben und aeroben Bedingungen sind bekannt. Dazu gehören die folgenden, mit Fokus auf Grundwasserkontaminationen:

Reduktive Dechlorierung, anaerob-reduktiver Abbau

Im Zuge der sequentiellen reduktiven Dechlorierung werden Cl-Substituenten am Schadstoffmolekül durch H-Atome ersetzt. Pfad **a** in Abbildung 2 zeigt dies exemplarisch für Perchlorethen (PCE) und 1,1,2,2-Tetrachlorethan (TeCA). Der selektive Abbau von PCE zu *cis*-1,2-DCE und in meist geringerer Menge zu *trans*-1,2-DCE und 1,1-DCE sowie Monochlorethen (Vinylchlorid, VC) erfolgt unter anaeroben Bedingungen im Allgemeinen aufgrund von thermodynamischen und mikrobiellen Limitierungen rascher als der weitere Abbau zum VC und Ethen. Dies führt zur Ausprägung von sequentiellen LCKW-Fahnenbereichen mit sinkendem Chlorierungsgrad in Grundwasserströmungsrichtung. Der vollständige Abbau von PCE zu Ethen ist für *Dehalococcoides*-Stämme bekannt [5, 15], wobei jeweils mindestens ein Teilschritt co-metabolisch stattfindet. Da nur ein Bruchteil der Umweltmikroorganismen unter Laborbedingungen kultivierbar sind und da auch für anaerobe *Dehalococcoides*-arme Populationen Ethenproduktion nachgewiesen wurde, erscheint die Existenz von anderen, PCE zu Ethen abbauenden Organismen sehr wahrscheinlich. Im Gegensatz dazu kann die teilweise Transformation auch durch *Desulfomonile sp.*, *Dehalobacter sp.*, *Desulfitobacterium sp.* und anderen Bakterien sowie einigen Pilzen durchgeführt werden. Die reduktive Dechlorierung erfordert den Input von Elektronendonatoren als Auxiliarsubstrate („Wasserstoffspender“), wofür neben Wasserstoff auch niedermolekulare Säuren, Alkohole oder Zucker verwendet werden können [16-18], die durch andere Organismen unter Wasserstofffreisetzung fermentiert werden. Ein zu hoher Wasserstoffpartialdruck kann hier einen Selektionsvorteil für methanogene Organismen darstellen [19, 20] und die LCKW-Abbaueffizienz herabsetzen [16]. Im Zuge der reduktiven Dechlorierung wird stöchiometrisch HCl freigesetzt.

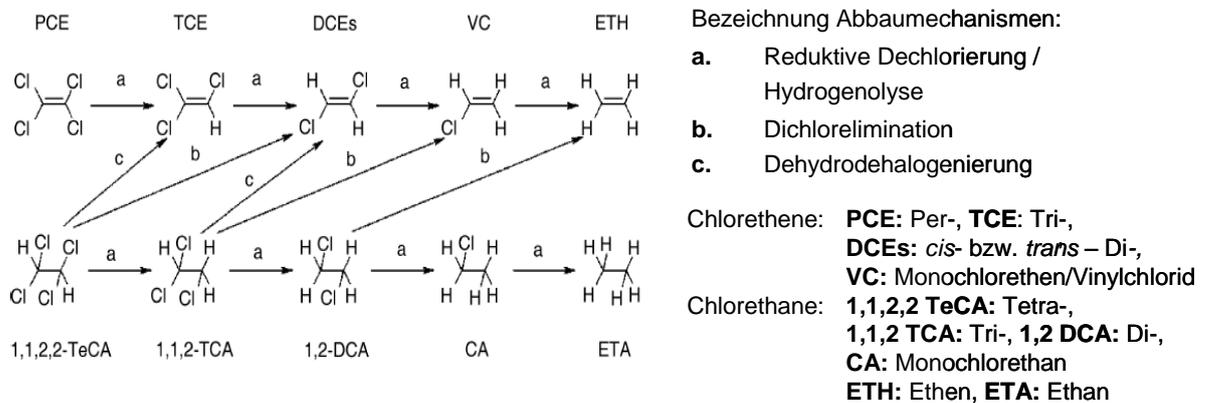


Abbildung 2: anaerobe Transformationspfade für LCKW am Beispiel von PCE (oben) und TeCA (unten), nach [21, 22].

Dichlorelimination

Im Zuge der mikrobiellen Dichlorelimination (Pfad **b** in Abbildung 2) verlieren sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome zwei Chlorsubstituenten. Die Reaktion resultiert in der Bildung einer Doppelbindung unter Elektroneninput.

Dehydrodehalogenierung

Die Dehydrodehalogenierung (Pfad **c**) ist eine abiotische Reaktion ohne Elektroneninput, bei der jeweils ein Chlor- und ein Wasserstoffatom von benachbarten Kohlenstoffatomen entfernt werden. Auch hier wird ein Alkan in ein Alken umgewandelt.

Oxidativer Abbau

Im Gegensatz zur reduktiven Dechlorierung ist die Empfänglichkeit von LCKW für den oxidativen Abbau unter anaeroben oder aeroben Bedingungen invers proportional zur Anzahl der Chloratome. Hierbei dienen LCKW als Elektronendonatoren und ein terminaler Elektronenakzeptor (TEA) wird reduziert. Während im Zuge der reduktiven Dechlorierung LCKW zu sukzessive geringer halogenierten Verbindungen mit steigender Wasserlöslichkeit und Toxizität (insb. *cis*-DCE und VC) transformiert werden, entstehen im Zuge der Oxidation Epoxide und Aldehyde [23, 24], über deren Verbleib wenig bekannt ist. Als TEA unter anaeroben Bedingungen wurden Nitrat, Sulphat, Huminstoffe, Fe(III) und Mn(IV) [25-27] beobachtet, der Abbau kann jedoch auch mikroaeroben ($O_2 < 0.1\text{g/L}$) Bedingungen zugeschrieben werden [28]. Der aerobe co-metabolische Abbau von niedrig chlorierten LCKW kann u.a. mit Methan, Ethan, Propan, Benzol, Phenol, Ethanol und Zuckern vonstatten gehen [4, 23, 29-31]. Für deren Abbau ist ein zusätzliches Sauerstoffbudget zu veranschlagen.

Der aerobe, metabolische Abbau von VC und *cis*-DCE ist bekannt [24, 28, 32]. Auch für höher chlorierte LCKW werden solche Abbauprozesse untersucht. Der Co-Substrat-freie anaerob-oxidative Abbau von TCE wird im Beitrag von Dr. Schmidt (TZW) genauer dargestellt [33].

Abbauförderung durch Milieuwechsel

Die kontrollierte, zeitliche und/oder räumliche Abfolge von reduzierenden und oxidierenden Bedingungen für die Mineralisierung oder Entgiftung von höher chlorierten LCKW stellt eine Variante zur Behandlung von LCKW-Schäden dar, die in unterschiedlichen Studien behandelt wird [16, 29, 34].

2.2. Abbau von Aromaten (BTEX, PAK)

Der mikrobielle Abbau von BTEX und PAK kann unter aeroben und anaeroben Bedingungen via Oxidation des Schadstoffes und Elektronenübertragung auf einen terminalen Elektronenakzeptor (Sauerstoff, Nitrat, Sulphat, Fe(III), Mn(IV)) [35, 36] sowie unter methanogenen Bedingungen [37, 38] stattfinden. Im Allgemeinen sinkt der mikrobielle Energieoutput mit sinkendem RedOx-Potential des TEA [39], und korrespondiert meist mit sinkenden Abbauraten. Bekannte Aktivierungsmechanismen sind Fumarataddition und Carboxylierung, gefolgt von Hydroxylierung und Carboxylierung / Ringspaltung.

Typische Metabolite für den aeroben Abbau von BTEX sind Catechole, Alkylcatechole und Benzylalkohol, während unter anaeroben Bedingungen Succinate entstehen können. Benzoate (Hydroxy-, Methoxy-, Methyl- u.a.), Phthalate und Phenole sind ebenfalls als Metabolite bekannt [40].

Der anaerobe Abbau von PAK wird durch die Bildung entsprechender Carbonsäuren (z.B. Anthracencarbonsäure, Fluorencarbonsäuren), Succinate und Naphthoesäuren reflektiert. Generell sinkt die Abbaubarkeit mit steigender Ringzahl. In der ungesättigten Zone, insbesondere in Organik-reichen Anthrosolesen (z.B. Gaswerkstandorten), besteht bei historischen Kontaminationen eine hohe Wahrscheinlichkeit der Abbaulimitation durch PAK-Sequestrierung (Sorption und Diffusion) [41-43]. Die Anwesenheit von NAPLs (Phasenkörpern; non aqueous phase liquids) stellt oft eine Co-Kontamination mit MKW, substituierten und / oder alkylierten PAK dar [44-46]. In Abhängigkeit der Art und Anzahl der Substituenten (Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff) und Alkylgruppen verändern sich Abbauverhalten, Mobilität im Untergrund, Toxizität und Abbaubarkeit von PAK im Vergleich zu korrespondierenden unsubstituierten EPA-PAK [46-49].

Der Abbau von Aromaten kann durch eine Vielzahl unterschiedlicher eu- und prokaryotischer Mikroorganismen vermittelt werden [38, 40].

2.3 Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW)

Ebenso wurde der oxidative Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) mit den natürlich vorkommenden TEA sowie unter methanogenen Bedingungen festgestellt [50]. Unter aeroben Bedingungen sind Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht ab etwa C₁₂ besser abbaubar als höhermolekulare Verbindungen; darunter können Abbaulimitierungen durch den Lösemittelcharakter bestehen. Darüber hinaus werden Kohlenwasserstoffe mit steigender Komplexität schwerer abbaubar. Dies manifestiert sich in einem Verlust der niedrig siedenden *n*-Alkane zu Beginn des Abbaues [51, 52]. Der Abbau der Isoalkane Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadecan), die lange als Biomarker verwendet wurden, wurde unter aeroben und anaeroben Bedingungen nachgewiesen [53, 54]. Diese Funktion wird nun mit triaromatischen Steroiden und Hopanen assoziiert [2, 55].

Unter anaeroben Bedingungen wurde auch der präferentielle MKW-Abbau von höhersiedenden Alkanen beobachtet [56], vermutlich aufgrund von unterschiedlichen Aktivierungsmechanismen [57, 58]. Pro- und eukaryotische Organismen können MKW metabolisieren [58]. Auch hier sind bei längerer Kontaktzeit zwischen Schadstoff und Bodenpartikel Hemmungen durch Sequestrierung zu erwarten [52], wobei ebenso wie PAK auch Alkane an aromatische funktionelle Huminstoffgruppen zu sorbieren scheinen [59].

2.4 Milieubedingungen für mikrobielle Schadstoffabbauprozesse

Der effiziente Abbau von organischen Schadstoffen im Untergrund beruht auf der Anwesenheit geeigneter Milieu- bzw. Umweltbedingungen. Diese umfassen:

- Ausreichende Verfügbarkeit von **Makronährstoffen** (N, P) in stöchiometrisch geeignetem Verhältnis zum schadstoffbürtigen Kohlenstoff
- Verfügbarkeit von **Elektronendonatoren** (Reduktion) bzw. **Elektronenakzeptoren** (Schadstoffoxidation) in (über-)stöchiometrischen Verhältnissen. Bei der Beurteilung der dominanten TEA-Prozesse im Grundwasser ist auf die Möglichkeit des

Vorhandenseins von gelöstem molekularem Sauerstoff in geringen Mengen (< Meßgrenze handelsüblicher Grundwassersonden) [28, 60], sowie auf die Prävalenz von gemischten RedOx-Zonen in Bereichen heterogener Durchlässigkeit hinzuweisen.

- Abwesenheit von **Hemmstoffen** (insb. Schwermetalle; einige organische Co-Kontaminationen können Abbau fördernd wirken, sh. Co-metabolischer LCKW-Abbau)
- Anwesenheit einer geeigneten **Mikroorganismenpopulation**
- Geeigneter **Wassergehalt** (vadose Zone), i.a. 60-70% der maximalen Wasserhaltekapazität.
- Schadstoffverfügbarkeit:
 - Im Falle von Phasenkörpern: Kinetik der **Resolubilisierung** im Verhältnis zum Abbau
 - Im Falle der ungesättigten Bodenzone verringert die **Sequestrierung** (Sorption & Diffusion) von hydrophoben Schadstoffen (Sorption, Diffusion) insbesondere in die organische Bodensubstanz die verfügbare Schadstofffraktion. Nicht verfügbare Schadstoffe werden mit den gängigen Totalextraktionsverfahren erfasst, sind jedoch aufgrund ihres starken Rückhaltes schlecht abbaubar und toxikologisch weniger relevant.

Die Förderung von mikrobiellen Schadstoffabbauprozessen *in* oder *ex situ* zielt auf die Optimierung der mikrobiellen Milieubedingungen ab. Die Beiträge dieses Workshops stellen aktuelle *in situ* Sanierungsmaßnahmen in Österreich sowie Entwicklungen im Bereich der Forschung und Entwicklung vor.

3. Referenzen

1. Scherr, K.E., *Prerequisites and Prospects in Engineered Microbial Transformation of Organic Contaminants. Habilitation Thesis.*, in *Institute for Environmental Biotechnology, Tulln*. 2012, University for Natural Resources and Life Sciences (BOKU): Vienna, Austria. p. 384.
2. Peters, K.E., C.C. Walters, and J.M. Moldowan, *The Biomarker Guide*. 2nd ed. Vol. 1. 2005, Cambridge, UK: Cambridge University Press.
3. Klöpffer, W., *Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien: Physikalisch-chemische Grundlagen*. 2013, Weinheim, Germany.: Wiley-VCH. 612.
4. Broholm, K., et al., *Aerobic biodegradation of vinyl chloride and cis-1,2-dichloroethylene in aquifer sediments*. *Chemosphere*, 2005. **60**(11): p. 1555-1564.
5. Maymo-Gatell, X., T. Anguish, and S.H. Zinder, *Reductive dechlorination of chlorinated ethenes and 1,2-dichloroethane by 'Dehalococcoides ethenogenes'* 195. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999. **65**(7): p. 3108-3113.
6. Kästner, M., et al., *Formation of bound residues during microbial degradation of [¹⁴C]anthracene in soil*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999. **65**(5): p. 1834-1842.
7. Tobiszewski, M. and J. Namieśnik, *Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012. **19**(6): p. 1994-2006.
8. Evans, P.J., et al., *Factors controlling in situ biogeochemical transformation of trichloroethene: Column study*. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 2014. **34**(3): p. 65-78.
9. Granzin, S. and M. Valtl, *Verdachtsflächenkataster und Altlastenatlas (Stand 1. Jänner 2015)*, A.A. Umweltbundesamt, Editor. 2015, Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich: Vienna, Austria.
10. Cologgi, D.L., et al., *Extracellular reduction of uranium via Geobacter conductive pili as a protective cellular mechanism*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011. **108**(37): p. 15248-15252.
11. Mayanna, S., et al., *Biogenic precipitation of manganese oxides and enrichment of heavy metals at acidic soil pH*. *Chemical Geology*, 2015. **402**: p. 6-17.

12. Kang, S., et al., *Microbially induced precipitation of strontianite nanoparticles*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015. **15**(7): p. 5362-5365.
13. Yousaf, S., et al., *Phylogenetic and functional diversity of alkane degrading bacteria associated with Italian ryegrass (*Lolium multiflorum*) and Birdsfoot trefoil (*Lotus corniculatus*) in a petroleum oil-contaminated environment*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **184**(1-3): p. 523-532.
14. Sessitsch, A., et al., *The role of plant-associated bacteria in the mobilization and phytoextraction of trace elements in contaminated soils*. Soil Biology and Biochemistry, 2013. **60**: p. 182-194.
15. He, J., et al., *Complete Detoxification of Vinyl Chloride by an Anaerobic Enrichment Culture and Identification of the Reductively Dechlorinating Population as a Dehalococcoides Species*. Appl. Environ. Microbiol., 2003. **69**(2): p. 996-1003.
16. Scherr, K.E., et al., *Sequential application of electron donors and humic acids for the anaerobic bioremediation of chlorinated aliphatic hydrocarbons*. New Biotechnology, 2011. **1**(29): p. 116-125.
17. DiStefano, T.D., R. Baral, and M. Duran, *A comparison of complex electron donors for anaerobic dechlorination of PCE*. Bioremediation Journal, 2001. **5**(2): p. 131-143.
18. Carr, C.S. and J.B. Hughes, *Enrichment of high-rate PCE dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity*. Environmental Science and Technology, 1998. **32**(12): p. 1817-1824.
19. Luijten, M.L.G.C., et al., *Hydrogen threshold concentrations in pure cultures of halo-respiring bacteria and at a site polluted with chlorinated ethenes*. Environmental Microbiology, 2004. **6**(6): p. 646-650.
20. Löffler, F.E., J.M. Tiedje, and R.A. Sanford, *Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halo-respiratory physiology*. Applied and Environmental Microbiology, 1999. **65**(9): p. 4049-4056.
21. Aulenta, F., M. Majone, and V. Tandoi, *Enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents: Environmental factors influencing microbial activity and their relevance under field conditions*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006. **81**(9): p. 1463-1474.
22. Scherr, K.E., M.M. Nahold, and A.P. Loibner, *Handbuch Anaerobe Biologische Sanierung (ABIS) von LCKW-belastetem Grundwasser: Verfahrenstechnische Standortwahl - Projektentwicklung - Qualitätskriterien*. 2011, Universität für Bodenkultur Wien, Department IFA-Tulln, Institut für Umweltbiotechnologie: Tulln, Austria.
23. Frascari, D., et al., *Long-term aerobic cometabolism of a chlorinated solvent mixture by vinyl chloride-, methane- and propane-utilizing biomasses*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **138**(1): p. 29-39.
24. Giddings, C.G.S., F. Liu, and J.M. Gossett, *Microcosm Assessment of Polaromonas sp. JS666 as a Bioaugmentation Agent for Degradation of cis-1,2-dichloroethene in Aerobic, Subsurface Environments*. Ground Water Monitoring and Remediation, 2010. **30**(2): p. 106-113.
25. Bradley, P.M. and F.H. Chapelle, *Microbial mineralization of VC and DCE under different terminal electron accepting conditions*. Anaerobe, 1998. **4**(2): p. 81-87.
26. Bradley, P.M., F.H. Chapelle, and D.R. Lovley, *Humic acids as electron acceptors for anaerobic microbial oxidation of vinyl chloride and dichloroethene*. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(8): p. 3102-3105.
27. Bradley, P.M., J.E. Landmeyer, and R.S. Dinicola, *Anaerobic oxidation of [1,2-14C]dichloroethene under Mn(IV)-reducing conditions*. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(4): p. 1560-1562.
28. Gossett, J.M., *Sustained aerobic oxidation of vinyl chloride at low oxygen concentrations*. Environmental Science and Technology, 2010. **44**(4): p. 1405-1411.
29. Tiehm, A., et al., *Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chlorinated hydrocarbons in activated carbon barriers, in Water Science and Technology: Water Supply*. 2002. p. 51-58.
30. Patterson, B.M., et al., *Multiple lines of evidence to demonstrate vinyl chloride aerobic biodegradation in the vadose zone, and factors controlling rates*. Journal of Contaminant Hydrology, 2013. **153**: p. 69-77.
31. Li, Y., et al., *Aerobic degradation of trichloroethylene by co-metabolism using phenol and gasoline as growth substrates*. International Journal of Molecular Sciences, 2014. **15**(5): p. 9134-9148.
32. Tiehm, A., et al., *Growth kinetics and stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride*. Water Research, 2008. **42**(10-11): p. 2431-2438.
33. Schmidt, K.R., et al., *Aerobic biodegradation of trichloroethene without auxiliary substrates*. Water Research, 2014. **59**: p. 112-118.
34. Schmidt, K.R. and A. Tiehm, *Natural attenuation of chloroethenes: identification of sequential reductive/oxidative biodegradation by microcosm studies*. Water Science & Technology, 2008. **58**(5): p. 1137-1145.
35. Berlendis, S., et al., *Anaerobic biodegradation of BTEX by original bacterial communities from an underground gas storage aquifer*. Environmental Science and Technology, 2010. **44**(9): p. 3621-3628.
36. Villatoro-Monzón, W.R., A.M. Mesta-Howard, and E. Razo-Flores, *Anaerobic biodegradation of BTEX using Mn(IV) and Fe(III) as alternative electron acceptors*. 2003. p. 125-131.
37. Ponsin, V., et al., *Documentation of time-scales for onset of natural attenuation in an aquifer treated by a crude-oil recovery system*. Science of the Total Environment, 2015. **512-513**: p. 62-73.
38. Heider, J. and K. Schühle, *Anaerobic biodegradation of hydrocarbons including methane*, in *The Prokaryotes - Prokaryotic Physiology and Biochemistry*, E. Rosenberg, et al., Editors. 2013, Springer Verlag: Berlin. p. 605-634.

39. Widdel, F., A. Boetius, and R. Rabus, *Anaerobic biodegradation of hydrocarbons including methane*, in *The Prokaryotes*, S.F. M. Dworkin, E. Rosenberg, K.-H. Schleifer, and E. Stackebrandt, Editor. 2006, Springer: New York. p. 1029-1049.
40. Weelink, S.A.B., M.H.A. van Eekert, and A.J.M. Stams, *Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: Physiology and application*. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 2010. **9**(4): p. 359-385.
41. Gouliarmou, V. and P. Mayer, *Sorptive Bioaccessibility Extraction (SBE) of Soils: Combining a Mobilization Medium with an Absorption Sink*. *Environmental Science & Technology*, 2012. **46**(19): p. 10682-10689.
42. Scherr, K.E., et al., *Effect of vegetable oil addition on bioaccessibility and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in historically contaminated soils*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009. **84**(6): p. 827-835.
43. Semple, K.T., et al., *Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated*. *Environmental Science and Technology*, 2004. **38**(12): p. 228-231.
44. Vasilieva, V., et al., *Data evaluation of tar oil degradation using comprehensive GC²/MS: individual compounds and principal component analysis*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2012. **87**(9): p. 1237-1245.
45. Neuwoehner, J., et al., *Ecotoxicity of quinoline and hydroxylated derivatives and their occurrence in groundwater of a tar-contaminated field site*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009. **72**(3): p. 819-827.
46. Blotevogel, J., et al., *Identification of NSO-heterocyclic priority substances for investigating and monitoring creosote-contaminated sites. Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritätsstoffen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte*. *Grundwasser*, 2008. **13**(3): p. 147-157.
47. Scherr, K.E., M. Hasinger, and A.P. Loibner, *Mobilisation of Polycyclic, Alkylated and Heterocyclic Tar Oil Contaminants from Industrial Soils Using Lipid Extraction*. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2012. **11**(S3): p. 104-104.
48. Bi, E., T.C. Schmidt, and S.B. Haderlein, *Environmental factors influencing sorption of heterocyclic aromatic compounds to soil*. *Environmental Science and Technology*, 2007. **41**(9): p. 3172-3178.
49. Safinowski, M., C. Griebler, and R.U. Meckenstock, *Anaerobic cometabolic transformation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons: Evidence from laboratory and field studies*. *Environmental Science and Technology*, 2006. **40**(13): p. 4165-4173.
50. Mbadinga, S.M., et al., *Microbial communities involved in anaerobic degradation of alkanes*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011. **65**(1): p. 1-13.
51. So, C.M. and L.Y. Young, *Anaerobic biodegradation of alkanes by enriched consortia under four different reducing conditions*. *Environ Toxicol Chem*, 2013. **20**(3): p. 473-478.
52. Scherr, K., et al., *Influence of soil fractions on microbial degradation behavior of mineral hydrocarbons*. *European Journal of Soil Biology*, 2007. **43**(5-6): p. 341-350.
53. Hasinger, M., et al., *Changes in iso- and n-alkane distribution during biodegradation of crude oil under nitrate and sulphate reducing conditions*. *Journal of Biotechnology*, 2012. **157**: p. 490-498.
54. Grossi, V., et al., *Anaerobic biodegradation of pristane by a marine sedimentary bacterial and/or archaeal community*. *Organic Geochemistry*, 2000. **31**(7-8): p. 769-772.
55. Douglas, G.S., et al., *Laboratory and Field Verification of a Method to Estimate the Extent of Petroleum Biodegradation in Soil*. *Environmental Science & Technology*, 2012. **46**(15): p. 8279-8287.
56. Hasinger, M., et al., *Changes in iso- and n-alkane distribution during biodegradation of crude oil under nitrate and sulphate reducing conditions*. *Journal of Biotechnology*, 2012. **157**: p. 490-498.
57. Aitken, C.M., et al., *Evidence that crude oil alkane activation proceeds by different mechanisms under sulfate-reducing and methanogenic conditions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013. **109**(0): p. 162-174.
58. Callaghan, A.V., *Enzymes involved in the anaerobic oxidation of n-alkanes: From methane to long-chain paraffins*. *Frontiers in Microbiology*, 2013. **4**(MAY).
59. Ehlers, G.A.C., et al., *Influence of the nature of soil organic matter on the sorption behaviour of pentadecane as determined by PLS analysis of mid-infrared DRIFT and solid-state ¹³C NMR spectra*. *Environmental Pollution*, 2010. **158**(1): p. 285-291.
60. Bradley, P.M., *Perils of categorical thinking: "Oxic/anoxic" conceptual model in environmental remediation*. *Remediation*, 2012. **22**(3): p. 9-18.

Sanierung eines Dieselschadens *in situ* durch Belüftung und Nährstoffoptimierung

Hartwig Kraiger, GWU Geologie – Wasser - Umwelt GmbH, Salzburg

1. Einleitung

Am 7.3.2007 wurde im Bereich des Bahnhofs Gmunden ein Tankwaggon derart beschädigt, dass ein Großteil des gelagerten Dieseltreibstoffs ausfloss und im Untergrund versickerte.

Als Sofortmaßnahme zur Schadensminimierung erfolgte nach Ausbau der Gleisanlagen ein Aushub der Bodenschichten bis in Tiefen von 0,75 bis 3,2 m.

Nachstehend werden Art und Umfang der Untersuchungsmaßnahmen, die Umsetzung der in enger Abstimmung mit der Behörde geplanten Sanierungsmaßnahmen in Form einer In-situ-Belüftung (In-situ-Aerobisierung) sowie aktuelle Ergebnisse der Belüftung nach 4 Betriebsjahren vorgestellt.

2. Erkundung des Untergrundes

In mehreren Stufen erfolgten zur Erfassung des Untergrundes sowie der räumlichen Verteilung der Kontamination über 30 Bohrungen sowie die Errichtung von drei Grundwasserpegeln.

Die Erkundung erlaubte die horizontale wie vertikale Abgrenzung der Schadstoffbelastung. Aufgrund der Bohrergergebnisse erfolgte eine Unterteilung in einen inneren höher belasteten (Fläche von rd. 1.400 m²) und einen äußeren Bereich (Fläche von rd. 900 m²) mit deutlich geringerer Belastung.

Die höchste Konzentration liegt in einer Tiefe von 1,5 – 5 m mit einer durchschnittlichen Konzentration von 1.650 mg/kg KW-IR. Unterhalb von 5 m nimmt die Konzentration rasch ab, der Bereich 5 – 25 m zeigt im Mittel eine Belastung von 290 mg/kg KW-IR. Unterhalb von 25 m finden sich keine Schadstoffe. In den Randbereichen liegen die Konzentrationen bei durchschnittlich 290 mg/kg (0 – 5 m) bzw. 180 mg/kg (5 - 25 m).

Die Gesamtmenge an analytisch erfassten Kohlenwasserstoffen wurde aufgrund dieser Aufstellung mit rd. 40.000 kg errechnet. Da mit der Methode der KW-IR-Analytik rund 30% der Dieselinhaltsstoffe nicht erfasst werden (z.B. nicht aliphatische Bestandteile, leichtflüchtige Inhalte), wurde die errechnete Menge an KW-IR mit dem Faktor 1,4 multipliziert und somit die adäquate Dieselmenge errechnet.

Unter Hinzurechnung der extern entsorgten Aushubmenge von rd. 5.000 kg ergab die Bilanzierung eine Menge von knapp 61.000 kg Diesel. Diese Menge ist somit gut vergleichbar mit der ausgeflossenen Dieselmenge von rd. 60.000 Liter.

Es ist somit davon auszugehen, dass der abgegrenzte Bereich die tatsächliche Menge an ausgeflossenem Diesel beinhaltet und dass der Schadensraum somit allseitig erfasst wurde.

2.1 Geologie-Hydrogeologie

Der erkundete Bereich zeigt bis in Tiefen von ca. 40 m verschiedene, nicht näher spezifizierte eiszeitliche Ablagerungen (zumeist dicht gelagerte Kiese und Sande, teilweise konglomeriert, oberflächennah schluffige Linsen).

In Tiefen über 40 m wurden zur Pegelerrichtung die Aufschlüsse in Form von Hammerbohrungen fortgeführt. Dabei wurden sehr dicht gelagerte Lockersedimente bis in eine Tiefe von 65 m nachgewiesen, darunter folgt der der Molasse zugehörige Schlier (neogene Mergel). Diese stark reliefierte Schlieroberfläche fungiert als Grundwasserstauer.

Insgesamt wurden drei Bohrungen als Grundwasserbeobachtungspegel ausgebaut. Das Grundwasser ist geringmächtig und weist in Abhängigkeit vom Grundwasserspiegelniveau Mächtigkeiten zwischen 1 und 3 m auf. Der kf-Wert des Aquifers kann auf Basis von Kurzpumpversuchen mit 3×10^{-3} m/s angegeben werden.

Der große Flurabstand sowie die dicht gelagerten Bodenschichten erwiesen sich für die Rückhaltung des Dieseltreibstoffs als äußerst positiv. In der seit nunmehr 7,5 Jahren laufenden Grundwasserbeweissicherung konnte bislang kein Hinweis auf das Versickern von Kohlenwasserstoffen gefunden werden.

2.2 Bodenluftuntersuchungen

Bereits zu einem frühen Zeitpunkt wurden Überlegungen hinsichtlich einer In-Situ-Aerobisierung des Bodens als Sanierungsmaßnahme angestellt. Zur Feststellung der Durchlässigkeiten des Bodens für Luft und zur Überprüfung der Reichweite erfolgten 3-tägige Belüftungs- und Absaugversuche. Zu diesem Zweck wurden an der Nordseite des Bahnhofs zwei Belüftungspegel in einem Abstand von 15 m errichtet.

Die beiden Belüftungssonden haben eine Tiefe von jeweils 30 m. Bei einem Bohrdurchmesser von 200 mm erfolgte der Ausbau von 0 – 3 m mittels Vollrohr und von 3 – 30 m mittels Filterrohr (DN100). Die Vollrohrbereiche wurden mittels Compactonit bzw. Beton gedichtet.

Die Absaug- und Einblasversuche haben bei der Auswertung eine eindeutige Bestätigung der geeigneten Entfernung des gewählten Abstands von 15 m geliefert. Die Reaktion im Beobachtungspegel erfolgte sehr rasch, sodass trotz des sehr heterogenen Bodens eine sehr gute interne Kommunikation besteht, die auch eine größere Reichweite ermöglichen sollte.

2.3 Abbauersuche

Eine weitere Grundlage für die Umsetzung einer In-Situ-Aerobisierung bilden Abbauersuche mit möglicherweise vor Ort bereits aktiven Populationen. Ausgewählte Proben aus den Bohrungen wurden den Austrian Research Centers in Seibersdorf für Abbauersuche zur Verfügung gestellt.

Die Abbauersuche dienen der Untersuchung der prinzipiellen Abbaubarkeit der Schadstoffe. Aus der Abbaugeschwindigkeit und dem erreichten Abbaugrad sollten erste Schlüsse auf die im Feld zu erwartende Abbaubarkeit gezogen werden. Darüber hinaus geben die Abbauersuche im Labor Hinweise auf die optimalen Betriebsbedingungen im Feld (Wassergehalt, Nährstoffe).

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass im Gefäßversuch auf Grund der günstigeren Bedingungen (Temperatur, Belüftung, gute Homogenisierung) normalerweise ein wesentlich rascherer und besserer Abbau erreicht werden kann, als im Feld. Somit können die Werte aus den Abbaueversuchen nicht 1:1 auf Feldbedingungen übertragen werden.

Es wurden folgende Varianten untersucht:

- unbehandelte Probe
- Probe mit Nährstoffzugabe (NH_4Cl und K_2HPO_4)
- abiotische Kontrolle (Abtötung der Keime mittels Bestrahlung mit γ -Strahlen)

In einem ersten Schritte erfolgte die Bewertung des Abbaus nach 56 Tagen (Standarddauer des Abbaueversuchs). Die 56 Tage dauernden Abbaueversuche zeigten in den untersuchten unbehandelten Proben im Mittel praktisch keinen Abbau des KW-Gehaltes ($98 \pm 7 \%$) nach 56 Tagen Inkubation bei 20°C und Dunkelheit. Durch Zugabe von Nährstoffen (NPK) wurde eine Abnahme des KW-Gehaltes auf durchschnittlich $86 \pm 7 \%$ der Ausgangskonzentration erreicht. Die abiotische Kontrolle zeigte im Mittel ebenso wie die unbehandelten Proben keinen Abbau des KW-Gehaltes ($100 \pm 5 \%$).

Nach intensiver Diskussion über die Gründe dieser nicht zufrieden stellenden Abbauraten erfolgte eine Verlängerung des Versuchs mit einem Abbau über eine Dauer von 161 Tagen (verlängerter Abbaueversuch).

Zu fünf der untersuchten Proben wurden am Tag 131 ein zweites Mal Nährstoffe (NPK) zugegeben und der KW-Gehalt wurde 30 Tage danach (Tag 161) noch einmal bestimmt.

Am Tag 161 war in der abiotischen Kontrolle nach wie vor kein Abbau feststellbar ($97 \pm 3 \%$). Die unbehandelten Proben zeigten einen leicht erhöhten Abbau im Vergleich zum Tag 56 ($92 \pm 6 \%$), wobei die Proben mit Nährstoffzugabe eine signifikante Abnahme auf $55 \pm 16 \%$ zeigten.

Die Versuche haben somit klar belegt, dass vor Ort bereits eine entsprechend aktivierbare Population besteht.

3. Umsetzung der Sanierung

Aufbauend auf den Ergebnissen der Absaugversuche wurde das Belüftungssystem, bestehend aus insgesamt 7 Belüftungspegeln und einem Kontrollpegel, errichtet.

Die Belüftung liefert den für die biologische Umsetzung erforderlichen Sauerstoff. Die Aufgabe besteht dabei darin, für den kontaminierten Bereich einen gezielten Austausch der Bodenluft zu erreichen.

Mittels der Belüftung soll das Risikopotential an Kohlenwasserstoffen im Untergrund durch Oxidation verringert werden. Die abbaubaren Kohlenwasserstoffe werden in Kohlendioxid umgesetzt, welches zusammen mit dem Luftstickstoff gasförmig ausgetragen wird. Je länger die Belüftung betrieben wird, umso kleiner werden das Restrisikopotential und damit die Grundwasserbelastung.

Die Planung der Belüftungsmaßnahme erfolgte durch die Finsterwalder Umwelttechnik GmbH. Hierzu wurden unter Zugrundelegung der Daten aus den Vorerhebungen Modellie-

rungen zur Abschätzung der Auswirkungen der geplanten Maßnahmen durchgeführt und schließlich die Belüftungsmaßnahme festgelegt.

In fünf der Belüftungspegel wird die Luft über 3 tiefenorientierte Abschnitte von 2 x 7 bzw. 1 x 11 m Länge eingespeist, in zwei Belüftungspegeln gibt es einen Abschnitt von 27 m Länge. Die Messungen der Bodenluftzusammensetzung in einem zentral situierten Kontrollpegel werden in drei tiefenorientierten Horizonten durchgeführt.

Mittels 40 Kompressoren, die in einem Container nördlich der Schadensstelle situiert sind, wird stündlich eine Luftmenge von je 10 m³ (insgesamt 400 m³/h) eingebracht. Die Einspeisung erfolgt volumenskonstant, der erforderliche Einspeisdruck wird über die Messtechnik geregelt. Insgesamt stehen unter Berücksichtigung von rund 25% Abströmverlust rund 1,8 m³ Luft/m Filterlänge (ca. 180 m) zur Verfügung.

Die Belüftung in den Belüftungspegeln BP3 bis BP7 erfolgt über drei Belüftungsabschnitte je Belüftungsbrunnen, die über die Höhe des Schadens verteilt angeordnet sind. Die Ausbreitung der Luft erfolgt zunächst horizontal über die Breite, in der Folge fließt die Luft nach oben ab.

Die Mess- und Regeltechnik sowie die Systeme für Datenspeicherung und Datenübertragung sind ebenfalls in o.a. Container untergebracht.

Die Bodenluftanalysen erfolgen unter Verwendung einer automatisierten Probennahme über eigene Schlauchleitungen mit einer Anlage der Fa. ExTox. Jeder Messbereich wird im Regelbetrieb einmal pro Tag über den Kontrollpegel angefahren, die Parameter O₂, CO₂ und KW werden registriert. Ebenso werden die Bodentemperatur und die relative Luftfeuchtigkeit bestimmt.

Alle Systeme arbeiten vollautomatisch, die Daten können telefonisch abgerufen werden, bei Störungen erfolgt eine entsprechende Fehlermeldung.

Aus den gemessenen Anteilen der genannten Gase in der Porenluft werden im Vergleich mit der bekannten Zusammensetzung der zugeführten Luft die Reaktionsanteile an Wasserstoff und Kohlenstoff ermittelt und bilanziert.

3.1 Zufuhr von Nährstoffen

Da zu Beginn der Sanierungsmaßnahme für die Vermehrung der - zum Abbau der Kohlenwasserstoffe vorhandenen - Bakterienpopulation nicht ausreichend Stickstoffverbindungen im Boden vorhanden waren, mussten bzw. müssen diese mittels Düngegaben zugeführt werden. Die Zufuhr von Nährstoffen erfolgt durch Ausstreuen von NPK-Dünger in trockener, körniger Form im Schadensbereich. Die Aufbringung erfolgt großteils mittels Streuwagen bzw. bei den wenigen schwer zugänglichen Bereichen händisch. Die Arbeiten erfolgen kurz vor erwarteten Niederschlägen. Der Weitertransport in den Untergrund erfolgt durch versickernde Niederschläge.

Die für das 1. Betriebsjahr berechnete Wirkstoffmenge betrug 125 g/m² N, sowie je 13 g/m² P und K, (insgesamt 320 kg Wirkstoff, ca. 1.100 kg Dünger) verteilt auf 4 Durchgänge, im 2. Jahr wurden insgesamt rund 950 kg Dünger (270 kg Wirkstoff), im 3. und 4. Jahr rund 800 kg Dünger (230 kg Wirkstoff) appliziert.

4. Ergebnisse Belüftung

Aus den automatisierten Kontrollvorrichtungen liegen detaillierte Daten über die Veränderungen in der Bodenluft vor.

Die Messergebnisse zeigen langfristig tendenziell einen Anstieg von O₂ und eine Abnahme von CO₂. Die Schwankungen der Emissionen sind im oberen Horizont temperaturbedingt durch jahreszeitliche Einflüsse (siehe Bild 3.1.7) besonders stark zu beobachten.

Der durchschnittliche Sauerstoffgehalt im obersten der drei beobachteten Horizonte liegt bei ca. 17%, im mittleren und im unteren Horizont bei 20 - 21%. Der Kohlendioxidgehalt im obersten Horizont liegt im Durchschnitt bei ca. 3%, im Mittelhorizont bei rund 1%, im untersten Horizont bei ca. 0,6%.

Messbare Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen traten ausschließlich in den obersten beiden Horizonten in den ersten beiden Wochen nach Belüftungsbeginn auf.

Der Wassergehalt der Bodenluft liegt im obersten Horizont zwischen 0,2 und 0,9%, im mittleren zwischen 0,4 und 0,8%, im untersten Horizont zwischen 0,3 und 0,6%.

Die Bodenlufttemperaturen weisen vor allem in den oberen beiden Schichten einen jahreszeitlichen Gang auf. Die größten Schwankungen wurden im obersten Horizont mit Werten zwischen ca. 1 (Spätwinter) und mehr als 25 °C (Ende August) festgestellt, im mittleren Abschnitt liegt der Schwankungsbereich zwischen 11 und 15 °C, die Minima und Maxima sind zeitlich nach hinten verschoben. Im untersten Abschnitt ist der atmosphärische Einfluss auf die Bodentemperatur kaum mehr erkennbar, sie liegt stabil zwischen 12 und 13 °C.

4.1 Abbau der Kohlenwasserstoffe

Die Umsetzungsprozesse liefen kurz nach Belüftungsbeginn an. Der Abbau der Kohlenwasserstoffe durch bakterielle Umsetzung wird durch Auswertung der Ergebnisse der Bodenluftzusammensetzung berechnet.

Die errechneten Abbaumengen liegen in den obersten Bodenschichten erwartungsgemäß am höchsten, hier befindet sich auch die größte Menge an Kohlenwasserstoffen. Der untere Belüftungsbereich, der im kohlenwasserstofffreien Bereich situiert ist und nur die nach unten sickenden Kohlenwasserstoffe erfassen soll, ergibt die geringsten Abbaumengen.

Die von der Finsterwalder Umwelttechnik GmbH durchgeführte Bilanzierung ergab einen bisherigen Abbau von rd. 80 % der Kohlenwasserstoffmenge.

4.2 Energieverbrauch

Insgesamt wurden im Zeitraum September 2010 bis August 2014 bislang ca. 603 MWh verbraucht. Unter der Annahme eines Abbaus von ca. 48.000 kg Diesel betrug der Stromverbrauch 12,5 kWh/m³.

4.3 Ausblick

Die Belüftungsdauer begann im Herbst 2010 und wurde mit 5 – 7 Jahren modelliert. Zwischenergebnisse der Bilanzierung belegen gute Abbaufortschritte und deuten auf ein mögliches Belüftungsende im Herbst 2015. Hierzu werden im Bereich des Schadenszentrums 5 Kernbohrungen bis 30 m Tiefe abgeteuft. Die Bohrungen laufen aktuell.

Sofern die vorgegebenen Sanierungszielwerte (150 mg/kg TS im Feststoff, 2 mg/kg im Eluat) erreicht werden, darf nach 5 Jahren die Belüftung beendet werden. Die Grundwasserbeweissicherung ist auf weitere 5 Jahre fortzuführen.

Einsatz und Betrieb einer In-Situ-Mikrobiologie am Standort der Altlast N16

DI Gerald Luschin, BALSA, 1230 Wien

1. Kurzbeschreibung der Altlast

Die Altlast N16 „Tuttendorfer Breite“ befindet sich am südlichen Stadtrand von Korneuburg unmittelbar nördlich der Autobahnabfahrt Korneuburg zwischen der ÖBB – Nordwestbahnstrecke im Westen und der Bundesstraße B3 im Osten, ca. 450 m vom Donauufer entfernt. Die Fläche der Altlast beträgt ca. 18 ha.

Die hydrogeologischen Verhältnisse im Bereich der Altlast sind vor allem durch die Nähe der Donau geprägt. Der 7 m bis 10 m mächtige, aus Kiesen und Sanden bestehende Grundwasserleiter wird von schluffigen Feinsanden (Auelehmschicht) mit Mächtigkeiten zwischen 1,5 m und 4 m überlagert. Den Grundwasserstauer bilden sandige Tonmergel mit geringer Wasserdurchlässigkeit, welche in rund 13 m unter der Geländeoberkante die Basis des Grundwasserleiters bilden.

Im Bereich des Areals der Altlast N16 herrschen komplexe Grundwasserströmungsverhältnisse vor, die je nach Wasserstand der Donau sehr starken Schwankungen unterworfen sind.

Im Jahre 1927 wurde am Gelände der heutigen Altlast eine Mineralölraffinerie errichtet. In der Zeit vor 1939 wurden Benzin, Spezialbenzin, Lackbenzin, Petroleum, Dieselöl, Heizöl, Schweröle, Mittelöle, Leichtöle, Schmieröl-Destillate sowie „weicher und harter Bitumen“ produziert.

Durch die Kriegseinwirkungen der Jahre 1944 und 1945 kam es wiederholt zur Beschädigung oder zur Zerstörung von Anlagenteilen. In Folge dessen kam es zum Austritt von Mineralöl bzw. Mineralölprodukten in den Untergrund.

Bedeutende Verunreinigungen liegen im Grundwasser und im ungesättigten sowie gesättigten Bodenmaterial vor. Es handelt sich vorwiegend um Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), die gelöst im Grundwasser als Phase auf der Grundwasseroberfläche sowie an der Bodenmatrix adsorbiert in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone auftreten.

2. Sanierung der Altlast

Im August 2005 erhielt die BALSA vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW) den Auftrag zur Sanierung der Altlast. Folgende Sanierungsmaßnahmen wurden seitdem am Standort durchgeführt und in Betrieb genommen:

Funnel-and-Gate – System

Eine 1.165 m lange und 60 cm starke Teilumschließung wurde als Einphasen - Schlitzwand hergestellt, die 2 m in den Grundwasserstauer einbindet. Über die gesamte Länge wurden 7 Filterelemente (Gates) hergestellt.

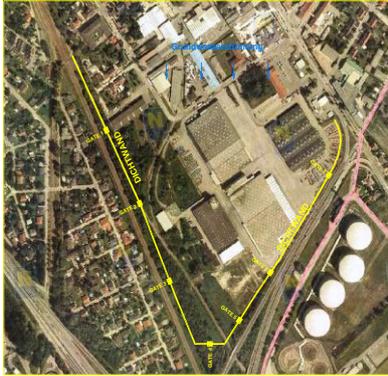


Abb. 1: Funnel-and-Gate - System (Altlast N16)

Die Filterelemente bestehen aus einer GFK-Niro-Filterkonstruktion mit einem Durchmesser von ca. 1,8 m. Das Innere der Filterkonstruktion ist in 3 Kammern unterteilt, welche mit Aktivkohlepellets befüllt wurden.

Die Dimensionierung sämtlicher Anlagenteile des Funnel-and-Gate – Systems erfolgte auf Grund der komplexen Grundwasserströmungsverhältnisse mittels eines numerischen Grundwassermodells. Dies betrifft sowohl die Länge der Dichtwand als auch die Anzahl, Lage und Größe der Filterelemente.

Errichtung von 8 Sanierungsbrunnen

Im Februar 2009 wurden verdichtete Erkundungsschürfe zur Detailsituierung der Sanierungsbrunnen und der Hot-Spot-Aushübe durchgeführt. Die Erkundungsschürfe konzentrierten sich vor allem auf hochkontaminierte Bereiche ehemaliger, im 2. Weltkrieg durch Bombenangriffe getroffener und zerstörter Raffinerieanlagen (Öllager, Industrieanlagen, Tankzüge und Produktleitungen).

Die Sanierungsbrunnen dienen der Absaugung von Öl in Phase. Das aufschwimmende Öl wird mittels Skimmer abgezogen und über einen Ölabscheider geleitet.

Hot-Spot-Aushübe

Die Herstellung der Hot-Spot-Aushübe erfolgte mittels flächigem Aushub in einer Größenordnung von ca. 500 bis 700 m² bis auf eine Tiefe von ca. 6 m unter GOK. Tieferliegende KW-Kontaminationen wurden nicht festgestellt. Ein Teil des Aushubes erfolgte unter Wasser (Grundwasserschwankungszone). Insgesamt wurden 8 Hot-Spot-Bereiche ausgehoben und die zu entsorgenden Mengen auf die genehmigten Deponien verführt.

Nach Erreichen der Aushubtiefe von ca. 6 m unter GOK wurde das aufschwimmende Öl in Phase mittels eines schwimmenden Skimmers abgesaugt und über eine

Ölabscheidervorrichtung geführt. Erst nach kompletter Abschöpfung des Öls erfolgte eine Wiederverfüllung der Hot-Spot-Bereiche mit dem vor Ort gelagerten Material.



Abb.2: Aushub aus einem Hot-Spot



Abb.3: Abskimmen von Öl in Phase

Mikrobiologische In-situ-Sanierung

Die mikrobiologische In-situ-Sanierung der MKW-Kontamination stellt einen weiteren wesentlichen Bestandteil der Sanierung der Altlast N16 „Tuttendorfer Breite“ dar.

Im Vorfeld der Sanierung der Altlast N16 erfolgten im Jahr 2002 Voruntersuchungen durch die ARGE OMV Proterra – I.M.U. Institut für Mineralölprodukte und Umweltanalytik ZT GmbH.

Auf Basis der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurde zur weiteren Sanierung des Standortes die mikrobiologische In-situ-Sanierung als erfolgversprechendes Verfahren für die im ungesättigten Bereich bzw. im Grundwasserschwankungsbereich großflächig vorhandenen MKW – Kontaminationen erkannt. Auf Grund der Untersuchungen war von im Mittel ca. 8.000 bis max. 150.000 mg/kg an MKW in diesen Bereichen auszugehen.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse der erwähnten Voruntersuchungen und der während der Sanierung festgestellten Kontaminationssituation bzw. Schadstoffverteilung wurde ein System geplant, welches sowohl für die ungesättigte als auch die gesättigte Zone ausgelegt ist.

- Sanierung der ungesättigten Zone - Bodenluftabsaugung (Bioventing):
Dabei wird Unterdruck mittels Seitenkanalverdichter in einer Lanzenreihe erzeugt und so die ungesättigte Zone belüftet.
- Sanierung der gesättigten Zone (NaNO₃-Dotation):
In diese Zone wird in Wasser gelöstes Natriumnitrat über Versickerungsanlagen (Sickerlanzen) eingebracht.

Für die Umsetzung der beiden technischen Maßnahmen wurden folgende Anlagenteile errichtet:

- Injektionslanzen / Extraktionslanzen
- Verteilerleitungen
- Betriebsanlage mit Misch- und Pumpwerk für die Stoffzugaben samt Vorrats-Tanks, sowie Seitenkanalverdichter mit Wasserabscheider und „Polzeifilter“
- Wasseranschluss / Brunnen

Zusätzlich zur Grundwasserbeweissicherung des Sanierungssystems wurden 3 Grundwasserpegel zur unmittelbaren Prozessüberwachung der Nährstoffzugaben hergestellt.

Ein auf diesem Verfahrenskonzept basierendes wasserrechtliches Einreichprojekt wurde der Behörde im Jahr 2009 zur Genehmigung vorgelegt.

Großversuch:

Zur Überprüfung der Funktionsweise und Beurteilung der Abbauraten durch die mikrobiologische In-situ-Sanierung der KW-Kontamination wurde ein Großversuch im halbertechnischen Maßstab von Juni bis Oktober 2009 durchgeführt. Für die Versuchsplanung wurden die Experten Ao. Univ. Prof. DI Dr. Andreas Loibner und Univ. Prof. DI Dr. Werner Wruss als Berater herangezogen. Zweck des Großversuchs war einerseits, die Wirksamkeit der vorgeschlagenen In-Situ Sanierung zu überprüfen und andererseits, anhand von Messergebnissen die quantitativen Zusammenhänge zwischen Nährstoffzugabe, Behandlungszeit und Abbau von MKW festzustellen. Auf diesem Wege sollte ein empirischer Ansatz zur Berechnung der Abbauraten gefunden werden.

Dazu wurde Ende Juni 2009 ein Stahlbehälter (Ausmaß: 6,0 x 2,6 x 3,0 m) mit standorttypischem kontaminiertem Aushubmaterial aus dem Grundwasserschwankungsbereich lagenweise befüllt und mit einem 20 cm starken Lehmschlag (Deckschicht) abgedeckt. Der Versuchsbehälter wurde vor der Befüllung auf dem Gelände eingegraben, um die Versuchsbedingungen möglichst realistisch den vor Ort vorherrschenden Bedingungen nachzubilden.

An den beiden Stirnseiten des Versuchsbehälters wurden je zwei Pegelpaare angeordnet, von denen je ein Paar für die Zugabe von Nährstoffen und für die Variation des Wasserstandes im Behälter (Simulation der Grundwasserschwankungen) verwendet wurden. Das jeweilige andere Pegelpaar wurde für die kontrollierte Luftzufuhr (Bodenluftabsaugung) des Versuchskörpers verwendet, um die biologische Aktivität der ungesättigten Zone anzuregen.

Nach vollständiger Behälterbefüllung, Abdeckung und Installation der Versuchsanlage wurde der eingebaute kontaminierte Boden mit Grundwasser aus einem Sanierungsbrunnen bis 30 cm unter die dichte Deckschicht eingestaut. Das verwendete Grundwasser wurde vor dem Einbringen in den Versuchsbehälter beprobt und auf NO_3 , NO_2 , pH-Wert und Leitfähigkeit analysiert. Danach wurde das Wasser über die Nährstoffzugabevorrichtung mit Natriumnitrat auf eine Konzentration von ca. 2 g NaNO_3 /l angereichert. Mit einer Pumpe wurde sodann das angereicherte Versuchswasser im Behälter 3-mal umgewälzt, um eine Grundwasserströmung zu erzeugen und so eine homogene Durchmischung im Behälter zu erreichen. Im Anschluss wurde erneut eine Probe des Versuchswassers genommen und der Nitratgehalt bestimmt. Danach wurde der Versuchswasserspiegel im Behälter um 1,00 m abgesenkt, die entnommene Wassermenge gemessen und der Nitrataustrag berechnet.

In weiterer Folge wurde die Nitratkonzentration im Versuchswasser erhöht. Parallel dazu lief die Belüftung der ungesättigten Bodenzone mit konstanter Belüftungsrate sowie die Umwälzung des Versuchswassers mit der am Standort vorhandenen Grundwasserabstandsgeschwindigkeit von ca. 0,5 m/d.

Die Wasser- und Abluftbeprobungen erfolgten in wöchentlichen Intervallen, ca. alle 4 Wochen wurden Bodenproben entnommen und chemisch analysiert.

Ergebnisse:

Mittelwerte KW-Index (mg/kg TS)	Versuchsstart 29.06.2009	25.08.2009	02.10.2009	Versuchsende 30.10.2009
gesättigte Zone	23.086	17.000	11.600	6.890
ungesättigte Zone	23.086	14.000	7.400	3.420

Die für die Ermittlung einer Entfrachtungsrate erforderlichen Parameter wurden aus den Ergebnissen des Großversuchs wie folgt ermittelt:

Ermittelte Verbrauchswerte:

Spez. Nitratverbrauch bzw. spez. MKW-Abbau:

0,082 kg NO₃/kg MKW-Abbau bzw. 12,2 kg MKW/kg NO₃

Spez. Sauerstoffverbrauch bzw. spez. MKW-Abbau:

0,147 kg O₂/kg MKW-Abbau bzw. 6,8 MKW/kg O₂

Im Großversuch wurden Umsetzungsfaktoren bestimmt, die über dem theoretisch Möglichen liegen. Ursache für diese Abweichung könnte eine zu geringe Dichte des Bodens in der Versuchsmulde gegenüber den In-situ-Verhältnissen sowie zusätzlicher Sauerstoffeintrag sein. Die Beweissicherung der abgebauten MKW-Menge in der gesättigten Bodenzone ist schwierig.

Die im Großversuch erhaltenen Umsetzungsdaten sind im Feldversuch als unrealistisch anzusehen, da neben MKW auch andere organische Verbindungen wie z.B. teilabgebaute MKW angegriffen werden, die als Nitratverbraucher angesehen werden müssen. Weiters ist die Homogenität des Bodens in der Altlast unterschiedlich sowie auch die darin enthaltene Schadstoffverteilung.

Daher wurden einerseits über die stöchiometrische Berechnung aus zur vollständigen Mineralisierung von 1 kg MKW erforderlicher Menge an NO₃ bzw O₂ und aus Säulenversuchen ermittelten Verbrauchswerten andererseits folgende Korrekturfaktoren abgeleitet. Nach diesem Ansatz errechnet sich die abgebaute MKW-Fracht wie folgt:

- MKW-Fracht (g) = ermittelte Masse gezehrten Sauerstoff x Abbaufaktor 1,05 g MKW/g O₂
- MKW-Fracht (g) = eingebrachte Masse NaNO₃ x Abbaufaktor 0,326 g MKW/g NaNO₃

3. Betrieb / Ergebnisse der mikrobiologischen In-situ-Sanierung

1.3. Betrieb gesättigte Zone (Natriumnitrat – Dotation)

Im November 2009 wurde mit der Dotation von Natriumnitrat (NaNO_3) begonnen. Dabei wurde Grundwasser aus einem Sanierungsbrunnen entnommen und über das Leitungsnetz der Sanierungsbrunnen zur Mischanlage gepumpt. Die Versickerungsmenge betrug 0,7 l/s.

Anfang Mai 2011 wurde der Betrieb der Natriumnitrat – Dotation eingestellt. Es wurden insgesamt 20,87 Tonnen Natriumnitrat in den Untergrund eingebracht. Die daraus resultierende Gesamtentfrachtung an MKW in der gesättigten Zone betrug 6,8 Tonnen.

Auf Grund der in Folge der Nitratdosierung des Grundwassers bei den Gates eintretenden starken Bildung biologischen Rasens wurde die Dotation von Nitrat eingestellt. Die Belüftung der ungesättigten Zone erfolgt weiterhin.

1.4. Betrieb ungesättigte Zone (Bioventing)

Die Luftabsaugung aus der ungesättigten Zone (Bioventing) erfolgte seit Beginn des Betriebes des Sanierungssystems permanent aus den errichteten Strangleitungen. Die abgesaugte Luftmenge betrug bei störungsfreiem Betrieb der Anlage ca. 140 bis 210 m^3/h . Die Sauerstoffzehrung wurde regelmäßig (2 x wöchentlich) mittels Deponiegasmessgerät ermittelt.

Die Entfrachtung errechnet sich wie oben angeführt. Daraus ergeben sich die folgenden Entfrachtungsmengen pro Betriebsjahr.

1. Betriebsjahr 2009/2010	127,61 t
2. Betriebsjahr 2010/2011	90,41 t
3. Betriebsjahr 2011/2012	125,39 t
4. Betriebsjahr 2012/2013	117,21 t
5. Betriebsjahr 2013/2014	113,55 t
<u>6. bis Ende 2014</u>	<u>49,23 t</u>
Summe	623,40 t

4. Schadstoffentfrachtung Gesamt (MKW)

Bezeichnung	Juli 2009 bis zum 31.12.2014 erzielte Entfrachtung (Tonnen)
Ölabsaugung	52,3
Aushubentsorgung Sanierungsbrunnen	337,8
Filterelemente	0,1
mikrobiologische In-Situ-Behandlung	
5. NaNO_3 -Dotation (gesättigte Zone)	6,8
6. Bioventing (ungesättigte Zone)	623,4
Aushubentsorgung Großversuch	0,4
Gesamt	1.021 to

Biologische Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden: von der Machbarkeitsstudie über die Verfahrensauslegung bis zu effektiven Kontrollmechanismen

Dr. Stephan Hüttmann, Sensatec GmbH, Kiel

1. Einleitung

Mikrobiologische Verfahren zur Sanierung von LCKW-Grundwasserschäden werden seit fast 20 Jahren mit Erfolg eingesetzt und gehören mittlerweile zum Stand der Technik in der Grundwassersanierung. Da aber die hydraulischen, geobiologischen und geochemischen Verhältnisse an jedem Standort durchaus sehr unterschiedlich sein können, bleiben sowohl die Planung, Vorbereitung, Realisierung und Kontrolle biologischer LCKW-Abbauprozesse am Standort immer einzelfallspezifisch und müssen im Hinblick auf die konkreten Standortverhältnisse stets aufs Neue überprüft werden. Nichtsdestotrotz haben sich sowohl im Bereich der Machbarkeitsprüfung als auch im Bereich der Verfahrensauslegung und Überwachung biologischer LCKW-in-situ-Sanierungsverfahren Methodiken bewährt, die im Rahmen des Vortrags vorgestellt werden.

2. Machbarkeitsstudien für biologische LCKW-Sanierungsvorhaben in Labor und Pilotmaßstab

Zunächst muss im Rahmen einer Machbarkeitsprüfung biologischer Sanierungsverfahren zwischen aeroben und anaeroben LCKW-Abbauprozessen unterschieden werden. Insbesondere bei den chlorierten Ethenen, die zu den häufigsten Kontaminanten von LCKW-Grundwasserschäden gehören, sind für einzelne Komponenten sowohl aerobe als auch anaerobe biologische Abbauprozesse grundsätzlich möglich. Dabei ist auf keinen Fall davon auszugehen, dass alle in der Literatur beschriebenen mikrobiellen Abbauprozesse an jedem Standort auch funktionieren. Daher kann die Frage, auf welche wirksamen Abbauprozesse sich eine Sanierungsstrategie stützen kann, letztlich nur in einer aussagekräftigen Labor- und/oder Felduntersuchung beantwortet werden.

Des Weiteren bietet der Umwelttechnikmarkt eine Vielzahl von Wirkstoffen zur Biostimulation der reduktiven Dechlorierung, die gemäß Tabelle 1 grob in folgende Gruppen eingeteilt werden können (Hüttmann und Thiele-Bruhn, 2011):

Tab. 1: Übersicht über derzeit gebräuchliche Wirkstoffe für die Biostimulation der reduktiven Dechlorierung

Zuckerhaltige Wirkstoffe	Fermentationsprodukte
Zuckerrübenmelasse	Ethanol
Rohrzuckermelasse	Lactat
Melasseersatzstoffe (Molaferm, Molashine)	Acetat
Saccharose	HRC (Polylactat-Ester) (Glycerin)

Wirkstoffe auf Pflanzenölbasis	Wirkstoffgemische
CAP 18 (dbi products) Amteclean (Panasonic) Mikroemulsion (verschiedene) 3DME (Regenesis)	Hefeextrakt Proteinextrakt Molke Newman Zone

Die Entscheidung, welche Wirkstoffe, hier Cosubstrate, bzw. Wirkstoffkombinationen am jeweiligen Standort die beste Wirkung entfalten, sind stark von der Intensität ihrer Nutzung durch die standort eigene Mikrobiozönose sowie u. a. auch von geochemischen und hydrogeologischen Rahmenbedingungen abhängig (Carr und Hughes, 1998). So sind z. B. die sogenannten Slow-release-Wirkstoffe, denen eine „Langzeitwirkung“ für die mikrobielle Stoffversorgung zugesagt wird, an Standorten wenig wirksam, in denen, z. B. aufgrund hoher Strömungsdynamik und hoher einströmender Frachten reduzierbarer Stoffe im Grundwasser, eine entsprechend hohe Reduktionskraft benötigt wird. Es gilt also schon bei der Auswahl geeigneter Wirkstoffe, die mikrobiologischen Erfordernisse mit denen der spezifischen Hydrogeologie und Geochemie am Standort in Übereinstimmung zu bringen.

Des Weiteren wurde in zahlreichen Standortanalysen belegt, dass die reduktive Dechlorierung der Komponenten PCE (Tetrachlorethen) und TCE (Trichlorethen) von einer Vielzahl von Mikroorganismen realisiert werden kann und in der Regel an jedem Standort auch initiiert werden kann. Dagegen ist der Abbau der wesentlich besser wasserlöslichen und zudem toxischen Komponenten cDCE (cis-Dichlorethen) und VC (Vinylchlorid) bisher nur für eine Bakterienart, Dehalococcoides mccartyi, bekannt (Magnuson et al., 2000). Dessen abbauenzymcodierenden Gene, *bvcA* und *vcrA*, können mit Hilfe eines molekularbiologischen Verfahrens, der qPCR-Methode, quantifiziert werden, woraus sich wertvolle Hinweise auf das standortspezifische Potenzial zum vollständigen Chlorethen-Abbau ergeben. Gegebenenfalls erweist sich im Rahmen dieser Untersuchungen auch eine Notwendigkeit, ein geeignetes mikrobielles Abbaupotenzial durch den Eintrag angezüchteter Mikroorganismen mittels Bioaugmentation einzusetzen (Major et al., 2002).

Auf der Grundlage geeigneter, standortspezifischer Labor- und Felduntersuchungen ist es anschließend möglich, eine gezielte Verfahrensauslegung für die Realisierung einer Sanierungsmaßnahme zur Stimulation der reduktiven Dechlorierung von LCKW im Grundwasser vorzunehmen (Hüttmann und Brecht, 2013).

3. Verfahrensauslegung

Für die Verfahrensauslegung zur Biostimulation von LCKW-Abbauprozessen sind eine Reihe von Faktoren von zentraler Bedeutung. Dazu gehören sowohl die bereits angesprochenen mikrobiellen Abbauprozesse als auch geochemische Begleitprozesse und die hydrogeologische Dynamik am Standort. Dabei gilt es, die im Rahmen der Laboruntersuchung als wirksam identifizierten Abbauprozesse mit den Möglichkeiten zur effektiven Stoffverteilung am Standort in Einklang zu bringen (Zittwitz et al., 2007). Für die Verfahrensauslegung sind sowohl geochemische als auch geobiologische und geohydraulische Prozesse zu berücksichtigen. Stellvertretend werden im Folgenden einige der zu beantwortenden Fragestellungen im Rahmen der Verfahrensauslegung benannt:

- a. Geobiologie: Werden die zugeführten Cosubstrate für die reduktive Dechlorierung effektiv genutzt? Reicht die freigesetzte Masse an reduzierend wirkenden Cosubstraten im Grundwasser aus, um die einströmende Masse oxidierend wirkender Stoffe (z.B. O₂, NO₃, SO₄) vollständig zu eliminieren? Wie intensiv laufen die konkurrierenden methanogenen Prozesse am Standort ab?
- b. Geochemie: Bleibt der pH-Wert trotz möglicher Säurebildung aus zugeführten organischen Verbindungen im Grundwasser im vorteilhaften neutralen Bereich? Wie wirksam ist der geogene pH-Puffer? Steht für das aus der Sulfatreduktion gebildete Sulfid ausreichend Fe(II) als Bindungspartner zur Verfügung oder entstehen möglicherweise toxische Niveaus freier Sulfide?
- c. Hydrogeologie: Ist sichergestellt, dass die zugeführten Wirkstoffe ausreichend schnell und raumwirksam im Reaktionsraum verteilt werden, solange sie noch wirksam sind?

4. Kontrollmechanismen für biologische LCKW-Sanierungsvorhaben

Natürlich ist es im Rahmen der Realisierung einer biologischen Sanierungsmaßnahme notwendig, die Wirksamkeit des Verfahrens durch geeignete Kontrollmechanismen zu überwachen. Dabei ist zu prüfen, ob der Wirkstoffeinsatz richtig dimensioniert war und ob die geochemischen Begleitprozesse beherrschbar bleiben und im Hinblick auf die gewünschten biologischen Abbauprozesse auf einem unkritischen Niveau bleiben. Des Weiteren ist zu kontrollieren, ob die hydraulische Verteilung der ausgewählten Wirkstoffe raumwirksam funktioniert und schließlich die biologischen Abbaumechanismen im Reaktionsraum über den Betrachtungszeitraum stabil ablaufen. Zur Kontrolle all dieser Faktoren steht ein umfassendes Besteck von Überwachungsverfahren zur Verfügung. Beispielhaft sollen dafür die folgenden Parameter benannt werden:

- Schadstoffanalytik inklusive der Teildechlorierungsprodukte
- Vor-Ort-Parameter-Analyse pH, el. Leitfähigkeit, Sauerstoff, Temperatur, Redoxpotenzial
- Analyse redoxsensitiver Parameter, wie z.B. Nitrat, Ammonium, Sulfat, Sulfid, Methan
- Analyse der erwarteten chlorfreien Abbauprodukte Ethen und Ethan
- Chemische Analyse der eingesetzten Wirkstoffe mittels Lactattest, DOC, organische Säuren etc.
- Einsatz von In-situ-Grundwassersensorik z.B. Redoxpotenzial, Sauerstoff, Leitfähigkeit, pH-Wert, ionenselektive Sensoren (z.B. Sulfat)
- Mikrobiologisches bzw. molekularbiologisches Monitoring (z.B. qPCR für *vcrA/bvcA*; Cosubstratnutzungsprofile)
- Traceranalytik zur Analyse von Wirkstoffdurchbrüchen im Reaktionsraum
- Wasserstandsmessung im Rahmen von Stichtagsbeprobungen

Diese nicht ausschließliche Liste relevanter Überwachungsparameter für die Kontrolle von biologischen LCKW-Sanierungsprozessen reflektiert die unterschiedlichen Prozesse, die im Rahmen biologischer LCKW-Sanierungen betrachtet werden müssen. Grundsätzlich gilt es, die zeitliche Dynamik und räumliche Varianz der Prozesse zu identifizieren, um rechtzeitig Korrekturen in der Bewirtschaftung des biologischen Reaktionsraumes im Grundwasser

vornehmen zu können. Es ist grundsätzlich empfehlenswert, ein zunächst als geeignet identifiziertes Betriebsregime zur Biostimulation von LCKW-Abbauprozessen im Verlaufe der Sanierung kritisch zu hinterfragen und an die aktuelle Entwicklung anzupassen.

5. Zusammenfassung

Für die Implementierung biologischer in-situ-Biostimulationsmaßnahmen steht eine ausgereifte Methodik sowohl für die Machbarkeitsanalyse, die Verfahrensauslegung und die Wirksamkeitskontrolle am Standort zur Verfügung. In der Phase der Machbarkeitsprüfung erfolgt zunächst eine Analyse der am Standort nutzbaren mikrobiellen Abbauprozesse und die Wirkstoffauswahl. Im Rahmen der Verfahrensauslegung gilt es dann, geobiologische, geochemische und hydrogeologische Prozesse für die Entwicklung eines geeigneten Betriebsregimes geschickt zu nutzen, um so einen stabilen Reaktionsraum für biologische Abbauprozesse im Grundwasser aufzubauen. Die Wirksamkeit der Biostimulationsmaßnahme ist anschließend im Rahmen eines Grundwassermonitorings zu überwachen. Das Grundwassermonitoring sollte wiederum alle drei Komponenten Geochemie, Geobiologie und Hydrogeologie berücksichtigen, damit kein erfolgsentscheidender Faktor für eine erfolgreiche biologische Sanierungsmaßnahme unberücksichtigt bleibt.

6. Literatur

Carr, C.S. und Hughes, J.B. (1998): Enrichment of High-Rate PCE Dechlorination and Comparative Study of Lactate, Methanol, and Hydrogen as Electron Donors to Sustain Activity. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1817 – 1824.

Hüttmann, S. und Brecht, M. (2013): Labor- und Felduntersuchungen zum standortspezifischen mikrobiellen Abbaupotenzial für die reduktive Dechlorierung von LCKW. *Handbuch der Altlasten*, 3. Auflage, März 2014

Hüttmann, S. und Thiele-Bruhn, S. (2011): Sanierung und Sicherung kontaminierter Böden und Substrate. *Handbuch des Bodenschutzes*, 666 – 690, Wiley-Verlag.

Magnuson, J.K., Romine, M.F., Burris, D.R. und Kingsley, M.T. (2000): Trichloroethene Reductive Dehalogenase from *Dehalococcoides ethenogenes*: Sequence of *tceA* and Substrate Range Characterization. *Appl. Environ. Microbiol.* 66 (12), 5141 – 5147.

Major, D.W., McMaster, M.L., Cox, E.E., Edwards, E.A., Dworatzek, S.M., Hendrickson, E.R., Starr, M.G., Payne, J.A. und Buonamici, L.W. (2002): Field Demonstration of Successful Bioaugmentation to Achieve Dechlorination of Tetrachloroethene to Ethene. *Environ.Sci.Technol.* 36, 5106 – 5116.

Schmidt, K.R., Gaza, S., Voropaev, A., Ertl, S. und Thiem, A. (2014): Aerobic biodegradation of trichloroethene without auxiliary substrates. *Water Research* 59, 112-118

Zittwitz, M., Hein, P., Kilpert, S. und Freygang, M. (2007): Das Potenzial des biologischen LCKW-Abbaus. *Terratech* 1 – 2, 20 – 24.

Aerob-produktiver Abbau von Chlorethenen – Ein neuer Abbauweg auch für TCE

Kathrin R. Schmidt, Andreas Tiehm

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Abteilung Umweltbiotechnologie und
 Altlasten, Karlsruhe, kathrin.schmidt@tzw.de, andreas.tiehm@tzw.de

1. Biologischer Abbau von Chlorethenen

Derzeit basieren biologische Sanierungsmaßnahmen für die toxischen bzw. kanzerogenen Chlorethene häufig auf der anaerob-reduktiven Dechlorierung, wobei organische Substanzen im deutlichen Überschuss dosiert werden und durch ihre Umsetzung zu einer Verschlechterung der Grundwasser-Qualität führen können (Conrad et al., 2010; Tiehm und Schmidt, 2011). Bei der anaerob-reduktiven Dechlorierung werden Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) über die Zwischenprodukte cis-1,2-Dichlorethen (cDCE) und Vinylchlorid (VC) zu den dehalogenierten Endprodukten Ethen bzw. Ethan umgesetzt (Abbildung 3, links; Bradley, 2003).

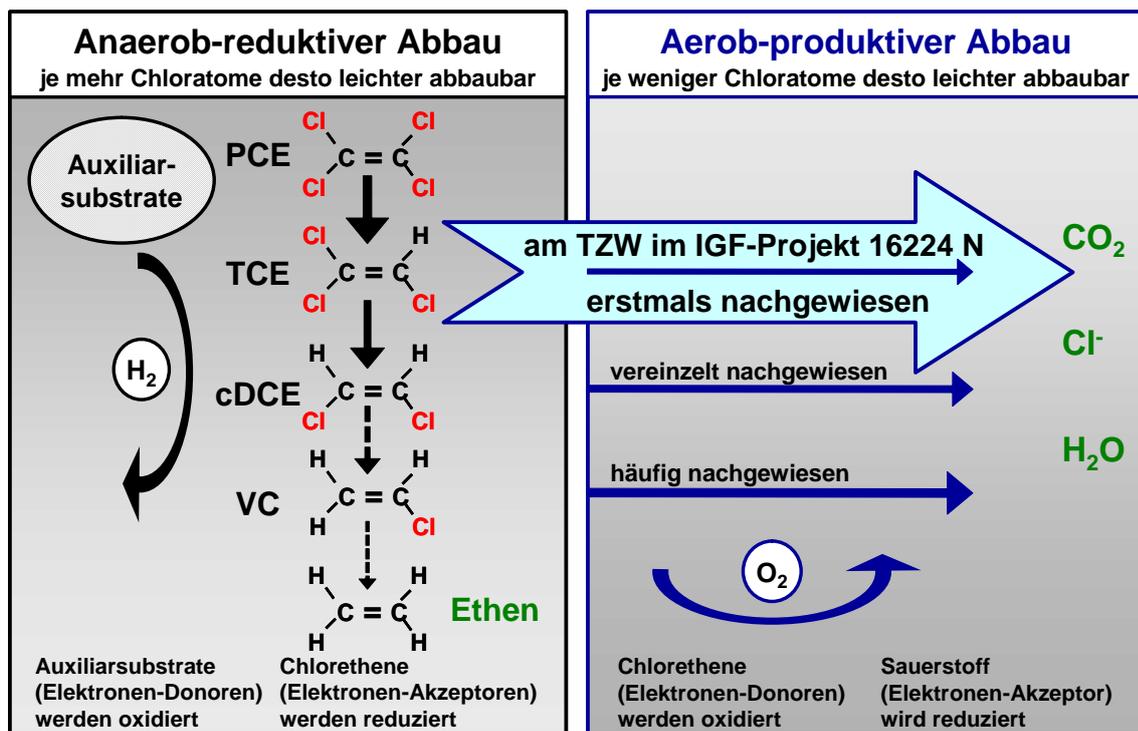


Abbildung 3 Biologischer Abbau von Chlorethenen.

Aufgrund der vergleichsweise schnellen anaeroben Umsetzung von PCE und TCE kommt es häufig zur zwischenzeitlichen Akkumulation von cDCE und VC (Tiehm und Schmidt, 2011). Diese intermediären Metabolite der reduktiven Dechlorierung sowie TCE sind unter aeroben Bedingungen oxidativ abbaubar (Abbildung 3, rechts; Mattes et al., 2010). Je nach Standortbedingungen können die verschiedenen Abbauprozesse von unterschiedlicher Relevanz sein. Bislang war vor allem der aerobe co-metabolische Abbau bekannt, der einen hohen Bedarf an Auxiliarsubstraten und somit an Sauerstoff hat (Abbildung 4).

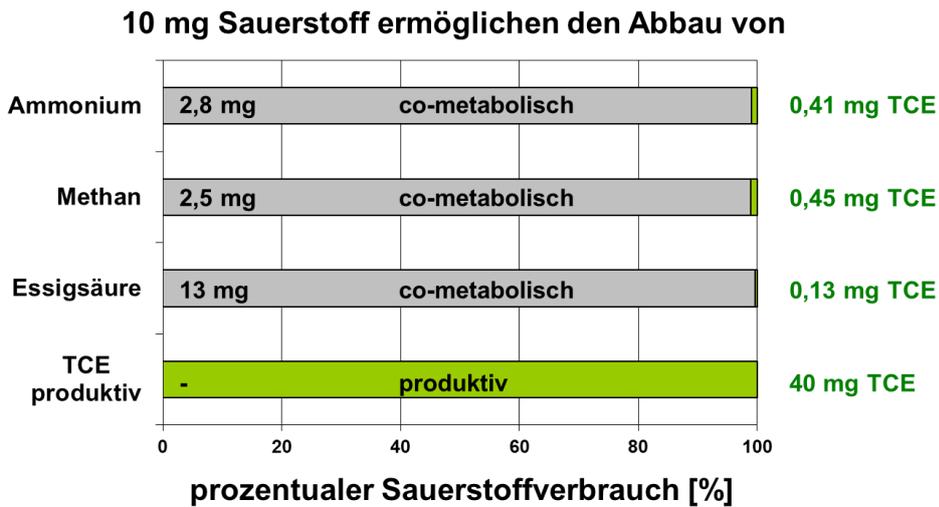


Abbildung 4 Auxiliarsubstrat- und Sauerstoff-Verbrauch beim co-metabolischen und produktiven Abbau von TCE.

In den letzten Jahren wurde der aerob-produktive Abbau von cDCE und VC ohne zusätzliche Auxiliarsubstrate wiederholt nachgewiesen (Tiehm et al., 2008; Schmidt et al., 2010) und kann zur Sanierung von PCE/ TCE-kontaminierten Standorten in sequentiell anaerob/ aeroben Verfahren genutzt werden. Die hier präsentierten aktuellen Ergebnisse belegen darüber hinaus, dass auch ein aerob-produktiver Abbau von TCE möglich ist (Abbildung 3, rechts; Schmidt et al., 2014).

5. Untersuchungsprogramm

Grundwasser-Mikrokosmen sind in sich geschlossene Systeme, in denen die Versuchsbedingungen sowohl standortgetreu eingestellt als auch gezielt verändert werden können. Durch die Untersuchung der Abbauprozesse mit Standortmaterialien in kleinem Maßstab kann auf die Verhältnisse am Standort rückgeschlossen werden (Berghoff et al., 2007).

An einem Beispielstandort wurde mit einem umfassenden Grundwasser-Screening der aerobe Abbau von TCE in insgesamt 7 Grundwasser-Messstellen mit verschiedenen Chlorethenkonzentrationen und –zusammensetzungen sowie bei mehreren Probenahme-Kampagnen nachgewiesen. Des Weiteren wurden die TCE-abbauenden Bakterien in Organik- und Chlorid-freiem Mineralmedium angereichert, um die Abbauleistung unter kontrollierten Bedingungen und Ausschluss potentieller Auxiliarsubstrate zu untersuchen (Schmidt et al., 2014).

6. Ergebnisse

Die ersten Abbauprozesse hatten zum Ziel, den Abbau der als leicht aerob abbaubar bekannten Substanzen cDCE und VC zu belegen. Das verwendete Grundwasser enthielt auch TCE und es wurde neben dem Abbau von VC und cDCE (Daten nicht gezeigt) überraschenderweise auch ein aerober Abbau von TCE beobachtet (Abbildung 3). Im verwendeten Grundwasser wurde kein bekanntes Auxiliarsubstrat nachgewiesen und der Organikgehalt war mit 0,6 mg/L DOC (Dissolved Organic Carbon) sehr gering. Daher wurde

angenommen, dass der beobachtete TCE-Abbau einen produktiven, d.h. bislang nicht bekannten Abbauprozess, darstellte.

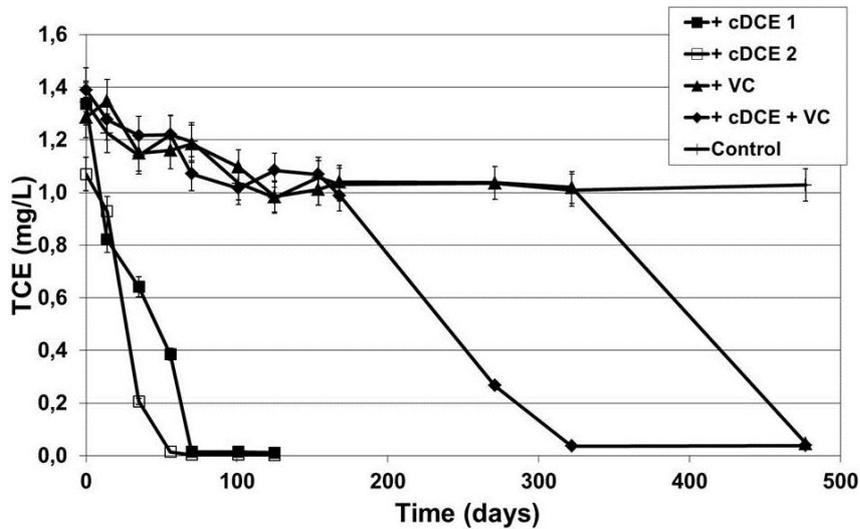


Abbildung 3 Aerobere Abbau von TCE in Grundwasser. Abbildung verändert aus Schmidt et al., 2014.

Um zweifelsfrei zu belegen, dass der beobachtete TCE-Abbau produktiv, d.h. unabhängig von Auxiliarsubstraten verläuft, wurden weitergehende Untersuchungen in Organik- und Chlorid-freiem Mineralmedium durchgeführt. Diese zeigten die Reproduzierbarkeit, den produktiven Charakter des TCE-Abbaus sowie - anhand der stöchiometrischen Chloridbildung - die vollständige Mineralisierung ohne Bildung von persistenten Metaboliten (Abbildung 4).

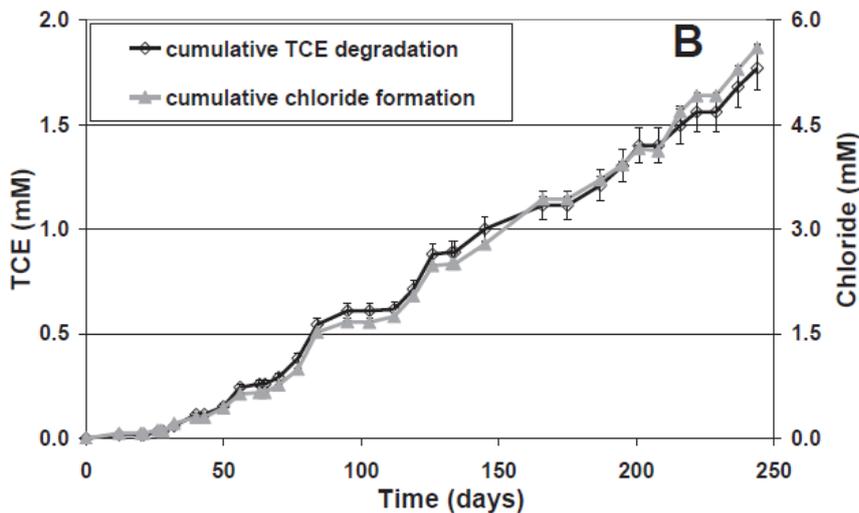


Abbildung 4 Aerobere Abbau von TCE in Mineralmedium. Abbildung verändert aus Schmidt et al., 2014.

7. Zusammenfassung

Die aktuellen Ergebnisse zum aerob-produktiven Abbau von TCE als alleiniger Kohlenstoff- und Energiequelle eröffnen vollkommen neue Möglichkeiten für die biologische Standortsanierung. Auf anaerobe Abbauschritte kann komplett verzichtet werden und der

gesamte zur Verfügung stehende bzw. dosierte Sauerstoff wird für die mikrobielle Elimination des TCEs genutzt.

Dieser neue aerob-produktive Abbauweg für TCE

- wurde in Grundwasser von einem Beispiel-Standort wiederholt nachgewiesen
- läuft ohne Bildung persistenter Metabolite ab (vollständige Mineralisierung, stöchiometrische Chlorid-Bildung)
- ist langzeitstabil und reproduzierbar
- benötigt keine Auxiliarsubstrate und demzufolge relativ wenig Sauerstoff
- ermöglicht bakterielles Wachstum (Protein- und DNA-Bildung)
- zeigt eine signifikante Kohlenstoff-Isotopenfraktionierung, so dass eine geeignete Monitoring-Methode für Feldstandorte zur Verfügung steht.

8. Referenzen

Berghoff A., Mahro B., Sagner A., Tiehm A. (2007) Methodische Hinweise zur Durchführung von Mikrokosmenversuchen zur Beurteilung von Selbstreinigungsprozessen im Grundwasser (NA). altlasten spektrum 04: 178-186.

Bradley, P. M., 2003. History and ecology of chloroethene biodegradation: A review. Bioremediat. J. 7(2), 81-109.

Conrad, M.E., Brodie, E.L., Radtke, C.W., Bill, M., Delwiche, M.E., Lee, M.H., Swift, D.L., Colwell, F.S., 2010. Field evidence for co-metabolism of trichloroethene stimulated by addition of electron donor to groundwater. Environmental Science & Technology 44 (12), 4697-4704.

Mattes, T.E., Alexander, A.K., Coleman, N.V., 2010. Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution. FEMS Microbiology Reviews 34, 445-475.

Schmidt, K.R., Gaza, S., Voropaev, A., Ertl, S., Tiehm, A., 2014. Aerobic biodegradation of trichloroethene without auxiliary substrates. Water Res. 59, 112-118.

Schmidt, K.R., Augenstein, T., Heidinger, M., Ertl, S., Tiehm, A., 2010. Aerobic degradation of *cis*-1,2-dichloroethene as sole carbon source: Stable carbon isotope fractionation and growth characteristics. Chemosphere 78 (5), 527-532.

Tiehm, A., Schmidt, K.R., 2011. Sequential anaerobic/aerobic biodegradation of chloroethenes - aspects of field application. Current Opinion in Biotechnology 22 (3), 415-421.

Tiehm, A., Schmidt, K.R., Pfeifer, B., Heidinger, M., Ertl, S., 2008. Growth kinetics and stable carbon isotope fractioning during aerobic degradation of *cis*-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. Water Research 42 (10-11), 2431-2438.

9. Danksagung

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Die Autoren danken dem BMWi und der AiF für die finanzielle Förderung (Fördernummer 16224 N). Wir danken außerdem den Projektpartnern T. Schwartz und T. Teutenberg (Karlsruher Institut für Technologie, KIT) sowie den weiteren Projektbeteiligten H. Hansel, M. Deusch (Büro für Geologie und Umweltfragen), M. Friedrich (Landratsamt Böblingen) und M. Heidinger, A. Voropaev, S. Ertl (Hydroisotop) für die gute Zusammenarbeit. Des Weiteren danken wir allen Teilnehmenden am Projektbegleitenden Ausschuss für die angeregte Diskussion der Projektergebnisse.

Mikrobieller In-situ-Abbau von LCKW: Managing the Challenges

Dr. Thomas Held, ARCADIS Deutschland GmbH, Darmstadt, t.held@arcadis.de

1. Einleitung

Die Forcierung des mikrobiellen Abbaus leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) ist recht einfach. In der Regel muss nur ein geeignetes organisches Substrat (DOC) in den Grundwasserleiter injiziert werden, aus dessen Abbau die Mikroorganismen den zur reduktiven Dechlorierung der LCKW nötigen Wasserstoff (H_2) generieren. Um dies sicherzustellen wird der gesamte kontaminierte Aquifer so mit DOC versorgt, dass an jedem Ort stets ausreichend DOC vorhanden ist. Die konkurrierenden Elektronenakzeptoren (Nitrat, Eisen, Mangan, Sulfat) werden dann rasch gezehrt und – vorausgesetzt, die geeigneten Bakterien (*Dehalococcoides spp.*) sind am Standort vorhanden, beginnt die reduktive Dechlorierung.

Der anaerobe Abbau des DOC führt zur Bildung Lösungsvermitteln. In Verbindung mit der bakteriellen Bildung von Biotensiden und der einsetzenden Transformation (die LCKW-Metabolite binden weniger stark an den Boden als die Ausgangsverbindungen) wird ein Milieu geschaffen, in dem die LCKW stark mobilisiert werden und in die Wasserphase übertreten. Zu Beginn der Sanierung steigt zunächst die Konzentration der LCKW stark an. Unter sanierungstechnischen Gesichtspunkten ist dies durchaus vor Vorteil, da nur die wassergelösten und somit bioverfügbaren Stoffe eliminiert werden können und durch die Mobilisierung das Inventar bodengebundener Schadstoffe deutlich vermindert wird. Der nachfolgende LCKW-Abbau kann zu einer raschen Eliminierung der LCKW in der Wasserphase führen.

In der Praxis verläuft kaum eine Sanierung auf diese einfache Weise. Vielmehr wird oft beobachtet, dass der Abbau nicht hinreichend ist oder es nach einer planmäßigen Beendigung der DOC-Injektion zu einem Rebound (Wiederanstieg der Schadstoffkonzentrationen) kommt. Hierfür verantwortliche Prozesse können u.a. sein:

- Konkurrierende Nebenreaktionen,
- Thermodynamik (cDCE-Stopp),
- Produktphasen (NAPL) (Pools, Blobs, Ganglia),
- Heterogenität,
- DOC-Versorgung,
- Monitoring.

10. Managing the Challenges

2.1 *Konkurrierende Nebenreaktionen*

Liegt zu Beginn der Sanierung nicht bereits ein stark reduzierendes Milieu vor, werden in der Regel die Konzentrationen der Elektronenakzeptoren analysiert, um entscheiden zu können, welchen Aufwand es bedarf um für die reduktive Dechlorierung geeignete Bedingungen einzustellen. Nicht erfasst wird in der Regel die Eisenreduktion, da der Elektronenakzeptor, Fe-III, eine Feststoff darstellt. Wir haben an manchen Standorten nach der Dosierung von DOC einen Anstieg des Reaktionsproduktes, Fe-II auf > 400 mg/L beobachtet. Dies bedeutet, dass hohe Konzentrationen an biogenem Fe-III das Redoxmilieu bei der Eisenreduktion konserviert und es großer Mengen an DOC und eine lange Zeit benötigt werden, um zu den für die Dechlorierung geeigneten Bedingungen zu kommen. Abhelfen kann die Durchführung von Batchversuche mit Bodensuspensionen im Labor.

2.2 *Thermodynamik (cDCE-Stopp)*

An manchen Standorten ist zu beobachten, dass es bei der reduktiven Dechlorierung zu einem Stillstand bei cDCE und/oder VC kommt. Dies wird in der amerikanischen Literatur als „cDCE stall“ bezeichnet. Die Ursachen dafür können vielfältig sein. Vorausgesetzt, die geeignete Bakterien sind in ausreichender Anzahl vorhanden, der pH-Wert liegt in einen geeigneten Bereich (6 – 8), es ist ausreichend verwertbarer DOC vorhanden und das Redoxmilieu ist stark reduzierend, kann ein zu hoher Gehalt an DOC dazu führen, dass bevorzugt Methan gebildet wird und die reduktive Dechlorierung zum Erliegen kommt mit dem Ergebnis, dass cDCE und VC nicht weiter umgesetzt werden. Erst wenn der DOC-Gehalt sinkt, wird die reduktive Dechlorierung gegenüber der Methanogenese bevorzugt und cDCE und VC werden mineralisiert.

2.3 *Produktphasen (NAPL) (Pools, Blobs, Ganglia)*

Während gelöste LCKW im Grundwasserleiter auch in hohen Konzentrationen innerhalb von wenigen Monaten vollständig abbaubar sind, führen residuale Phasen, die in Bläschen (blobs), Ganglien oder Pools vorliegen können, zu außerordentlich langen Sanierungszeiten. Durch ein stetiges Nachlösen aus den Phasenresten wird der im Wasser gelöste und mikrobiell abgebaute Anteil der LCKW wieder aufgefüllt. Vor Beginn der Sanierung sind daher umfangreiche hochauflösende Erkundungen des Grundwasserleiters erforderlich. Dazu zählen unter anderem Direct-Push-MIP-Messungen oder auch sogenannte Partitioning Tracer Tests (PTT). Bei diesen wird die unterschiedliche Retardierung von konservativen und partitionierenden Tracern (also solchen, die sich zwischen Wasser- und LCKW-Phase verteilen) gemessen und aus den Daten auf das Ausmaß der Sättigung des Bodens mit LCKW-Phase geschlossen. Erst mit diesen Daten kann es gelingen, eine Sanierung, basierend auf reduktiver Dechlorierung sinnvoll auszulegen und zu planen.

An einem konkreten Beispiel wurde berechnet, dass die natürliche Auflösung der residualen LCKW-Phasen (NSZD = Natural Source Zone Depletion) ca. 70 Jahren benötigt. Findet in diesem Bereich eine Forcierung des mikrobiellen Abbaus statt, so wird die Auflösung beschleunigt, da der Konzentrationsgradient durch den Abbau stets maximal gehalten wird

und da Lösungsvermittler gebildet werden (s.o.). Dies führt nach Literaturangaben zu einer bis zu 16-fach schnellere Auflösung. Die Sanierungsdauer würde sich dadurch im Best Case auf immer noch 4,5 Jahre verringern. Um über einen solch langen Zeitraum den Aquifer stets mit DOC zu versorgen, empfiehlt sich die Verwendung von Substraten, die nicht mit dem Grundwasser abtransportiert werden, sondern einen Depot-effekt aufweisen, wie beispielsweise Speiseölemulsionen. Mit diesen Substraten kann auch das Problem der Heterogenität (s.u.) besser begegnet werden.

2.4 Heterogenität

Bereiche geringerer hydraulischer Durchlässigkeit kommen in fast allen Grundwasserleitern vor. Bilden sich LCKW-Fahnen aus, so diffundieren die LCKW in diese Bereiche hinein. Wird umgekehrt die Nachlieferung der LCKW in die Fahne durch eine bioreaktive Zone oder Sanierung des Schadstoffherdes unterbunden, so strömen im Abstrom zwar die LCKW mit der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit vermindert um die Retardation ab. Die Rückdiffusion aus den gering durchlässigen und damit schlechter durchströmten Bereichen führt aber zu einer langanhaltenden Nachlieferung von LCKW in die besser durchströmten Bereiche.

Diese Heterogenität macht sich selbstverständlich auch bei der Injektion der DOC-Lösungen bemerkbar. Solche gering permeablen Bereiche können deutlich schlechter mit DOC versorgt werden und tragen daher dazu bei, dass das Verfahren der reduktiven Dechlorierung lange Sanierungszeiten in Anspruch nehmen kann. Entsprechende Voruntersuchungen (hochauflösende vertikale Beprobungen) helfen, einzuschätzen, inwieweit die Heterogenität die Skalierbarkeit eines Standortes beeinflussen kann.

2.5 DOC-Versorgung

Die Injektion der DOC-Lösungen muss darauf abzielen, den belasteten Aquifer vollräumlich mit DOC zu versorgen. Dies gelingt mitunter nur sehr schwer, weil sich in der Injektionsmessstelle eine Biomasse bildet, die die Messstelle verblockt. Schnelle „Verblockungen“ sind aber eher darauf zurückzuführen, dass eine adaptierte Biozönose nach der DOC-Injektion sehr rasch sehr viel Methan bildet, welches ausgast. Hier helfen Substrate wie Methanol, die in höheren Konzentrationen (in der Injektionsmessstelle) biozid wirken und nach Verdünnung (im Grundwasserleiter) dann als Substrat dienen können. Ein ähnlicher Effekt wird erzielt, wenn der pH-Wert der Injektionslösung angehoben wird, auf z.B. pH 10).

2.6 Monitoring

Das Monitoring dient vor allem zur Überwachung, ob die anvisierten Prozesse im Untergrund so verlaufen wie erwartet. Um das mühsam injizierte Substrat nicht durch eine aufwändige Probennahme wieder zu entfernen, sind für einige Fragestellungen auch Schöpfproben ausreichend. Zu beachten ist, dass in diesen die LCKW nicht analysiert werden sollten. Bei einem raschen mikrobiellen Abbau kann die sich in der Messstelle befindliche

Wassersäule rasch an LCKW verarmen, während im Grundwasserleiter das Vorhandensein von residualer Phase durch kontinuierliche Nachlösung zu deutlichen höheren LCKW-Gehalten führt. Die Schöpfprobe täuscht somit zu geringe Schadstoffgehalte vor.

11. Ausblick

Die vorstehenden Betrachtungen zeigen zum einen, dass eine Sanierung nur dann erfolgreich verlaufen kann, wenn die Standortgegebenheiten ausreichend verstanden sind. Dies gilt sicher nicht nur für die reduktive Dechlorierung, sondern für jegliche Sanierung. Für ein ausreichendes Verständnis sind hochauflösende Beprobungstechniken erforderlich, vor allem aber die Bestimmung der Bruttogehalte (bodengebundene Schadstoffe) innerhalb der wassergesättigten Bodenzone.

Dies aber alleine reicht nicht für eine erfolgreiche Sanierung. Da die Planung der Sanierung immer nur auf Punktinformationen beruhen kann, ist eine Nachjustierung der Sanierung systemimmanent. Dies bedeutet, dass Sanierungsanlagen so ausgelegt werden müssen, dass sie über einen weiten Bereich funktionsfähig sind (Adaptive Design), vielmehr aber noch, dass alle Daten, die im Rahmen der Sanierungsüberwachung gewonnen werden (und hier ist vor allem eine Beschränkung notwendig auf systemrelevante Daten), unverzüglich daraufhin ausgewertet werden müssen, ob die eingestellten Prozesse zufriedenstellend verlaufen oder ob eine Nachjustierung erforderlich ist (Datendisziplin). Damit kann es gelingen, eine Sanierung in verhältnismäßig kurzer Zeit und unter Minimierung der Kosten zu einem erfolgreichen Abschluss zu bringen.

12. Weiterführende Literatur

Held, T (2014): In-situ-Verfahren zur Boden- und Grundwassersanierung: Verfahren, Planung und Sanierungskontrolle, Gebundene Ausgabe Wiley-VCH, Weinheim, 420 Seiten, ISBN-10: 3527333894;