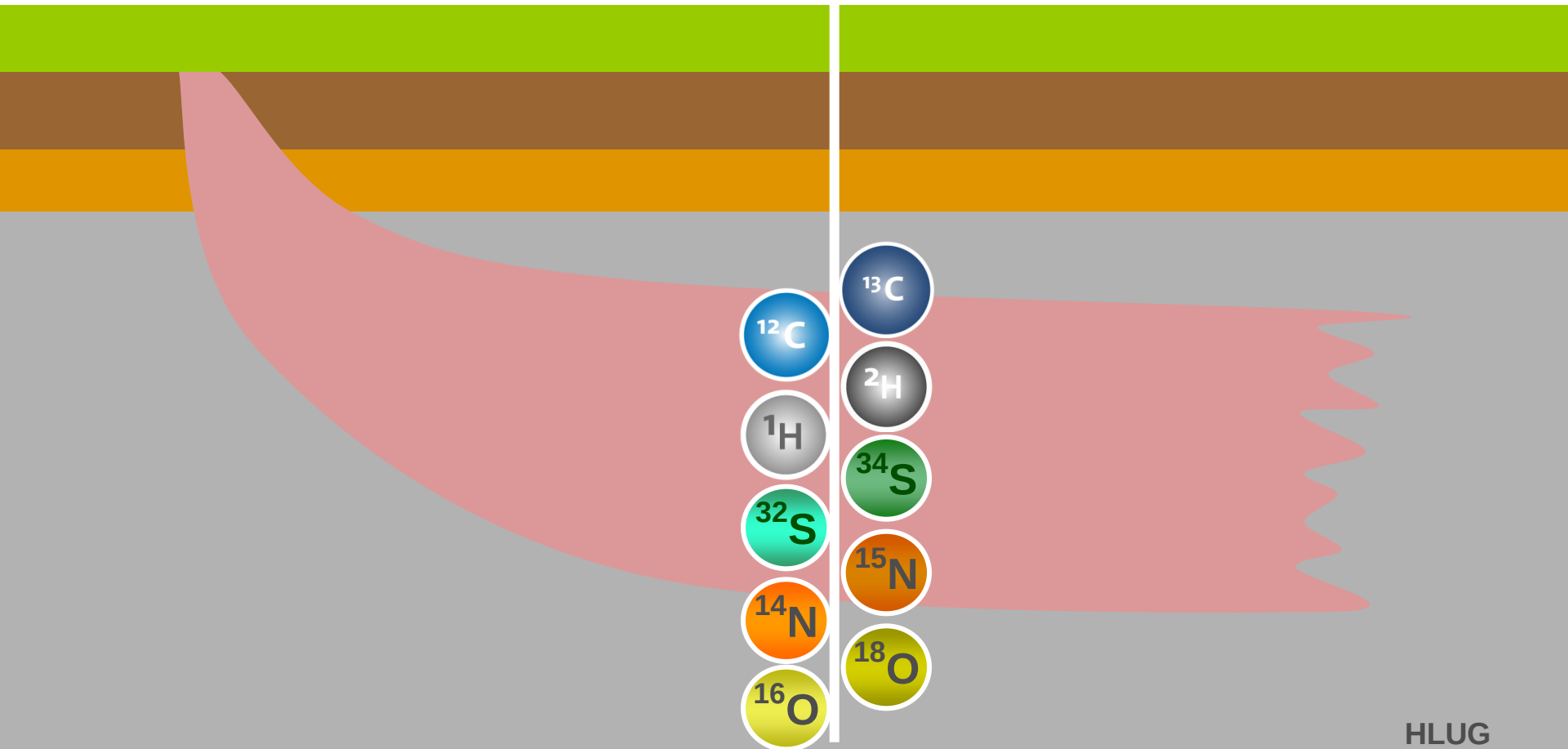


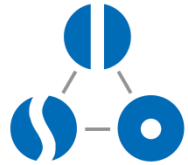
Isotopenverfahren in der Altlastenuntersuchung



Isodetect

Umweltmonitoring mit Isotopenanalysen





Isodetect

Umweltmonitoring mit Isotopenanalysen



Untersuchungen zur Schadstoffminderung

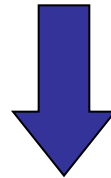
- ✓ Isotopenuntersuchungen (Abbau, Forensik)
- ✓ *in situ* Mikrokosmen (^{13}C -markierte Schadstoffe)
- ✓ Abbaumetaboliten von PAK/BTEX
- ✓ taxonomische und funktionelle Gene (LCKW, Toluol)
- ✓ Laboruntersuchungen (auch mit ^{13}C)
- ✓ Grundwasser Altersbestimmung



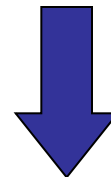
LABO Positionspapier zur natürlichen Schadstoffminderung

Isotopenuntersuchungen (A2-2.1.3)

**„Frachtreduzierende von verdünnenden Prozessen
unterscheiden“**



**Biologischen Abbau zwischen Kontrollebenen nachweisen und
quantifizieren**



**Isotopenanreicherung bestimmen und mittels geeigneten
Anreicherungsfaktoren den
biologischen Abbau berechnen**

Themen

- **Anwendungsbereiche von Isotopenuntersuchungen**
- **Fachbegriffe, Grundprinzipien und Faustregeln -
Forensik, Schadstoffabbau**
- **Quantitative Aussagen ^{13}C -Isotopenmonitoring -
Möglichkeiten, Unsicherheiten**
- **ergänzende Verfahren für verschiedene Schadstoffe**



Zielsetzungen von Isotopenuntersuchungen

- **Konzentrationsschwankungen** besser verstehen:
Verdünnung? *Abbau*? Schadstoffquellen? Hydrodynamik?
- Quasi-stationäres oder retardierendes *Fahnenstadium* zeigen
oder prognostizieren (MNA)
- *Pump and Treat* früher abschalten (Verhältnismäßigkeit)
- Schadensherdsanierung *kombiniert mit biologischem Abbau*
in der Fahne
- Stimulierung des *in situ* Abbaus – Erfolgskontrolle
- *Schadensverursacher* identifizieren (Forensik!)

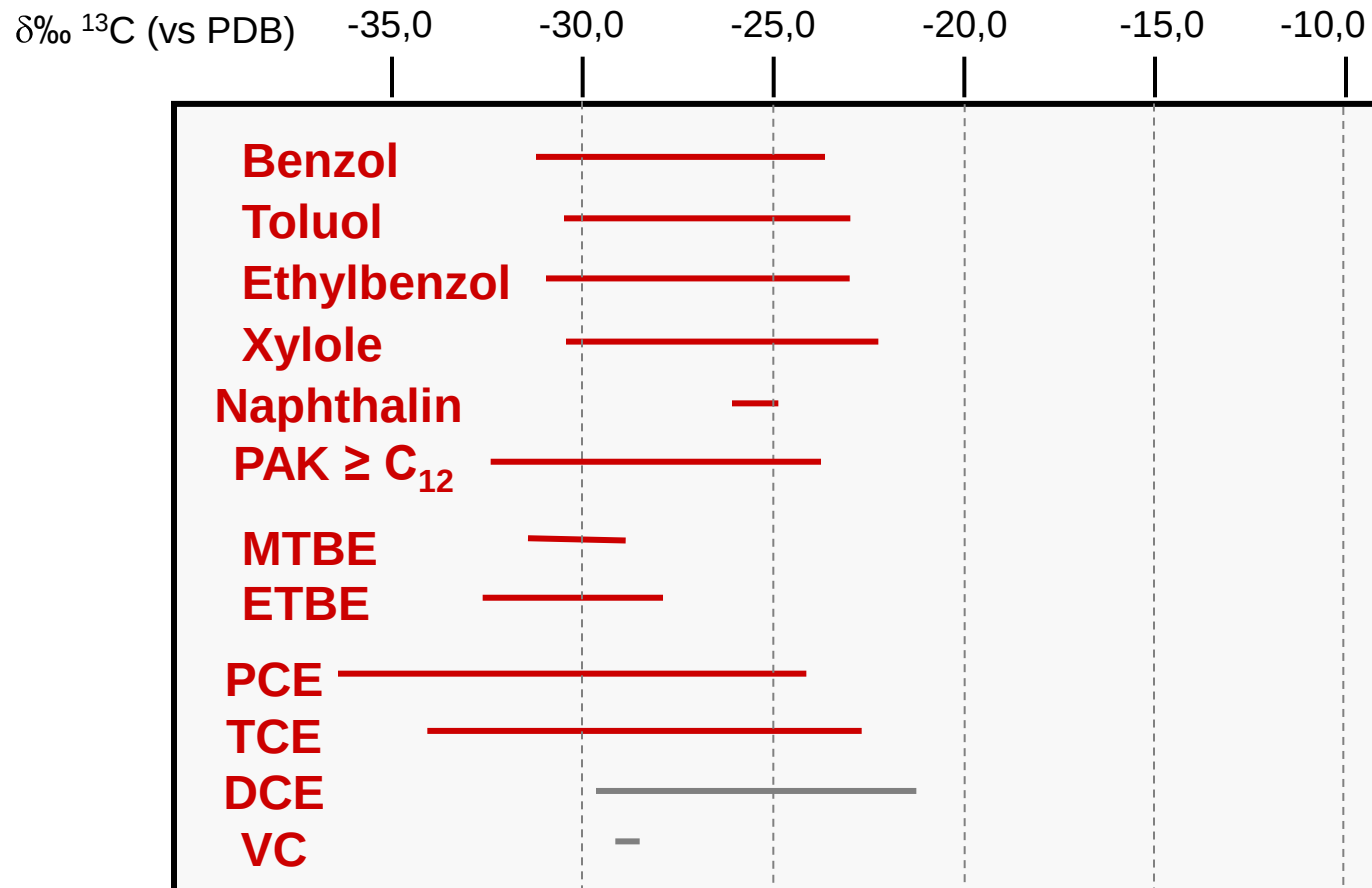


Themen

- **Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung**
- **Fachbegriffe, Grundprinzipien und Faustregeln -
Forensik, Schadstoffabbau**
- **Quantitative Aussagen ^{13}C -Isotopenmonitoring -
Möglichkeiten, Unsicherheiten**
- **ergänzende Verfahren für verschiedene Schadstoffe**

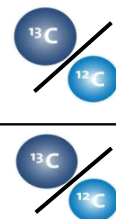


Primäre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenwerte in Schadstoffquellen



Wo kommen die $\delta\text{‰}$ -Werte her?

Unterschied δ ggü. einem weltweiten Standard in Tausendstel (‰)

$$\delta^{13}\text{C}[\text{‰}] = \left(\frac{\frac{\text{Probe}}{\text{Standard}} - 1 \right) \times 1000$$


0 ‰ = 1,111 ‰ ^{13}C (= Standard)

1000 ‰ = 2,198 ‰ ^{13}C

→ 1 ‰ entspricht etwa einem Tausendstel Prozent ^{13}C -Gehalt

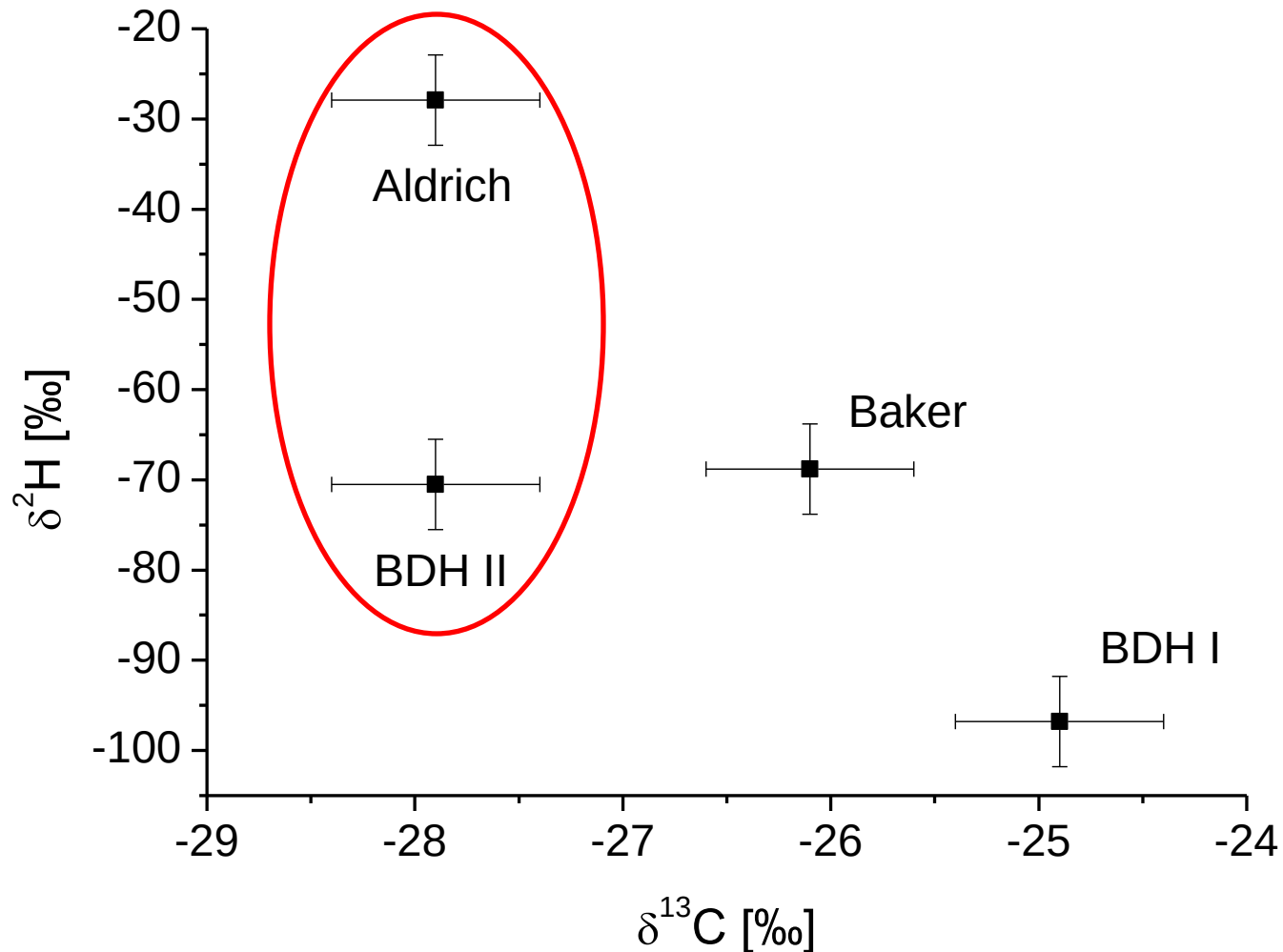
Messgenauigkeit: 0,00056 ‰ → 0,5 ‰

kleinste Unterschiede sind bestimmbar
z.B. zwischen Produkten unterschiedlicher Hersteller



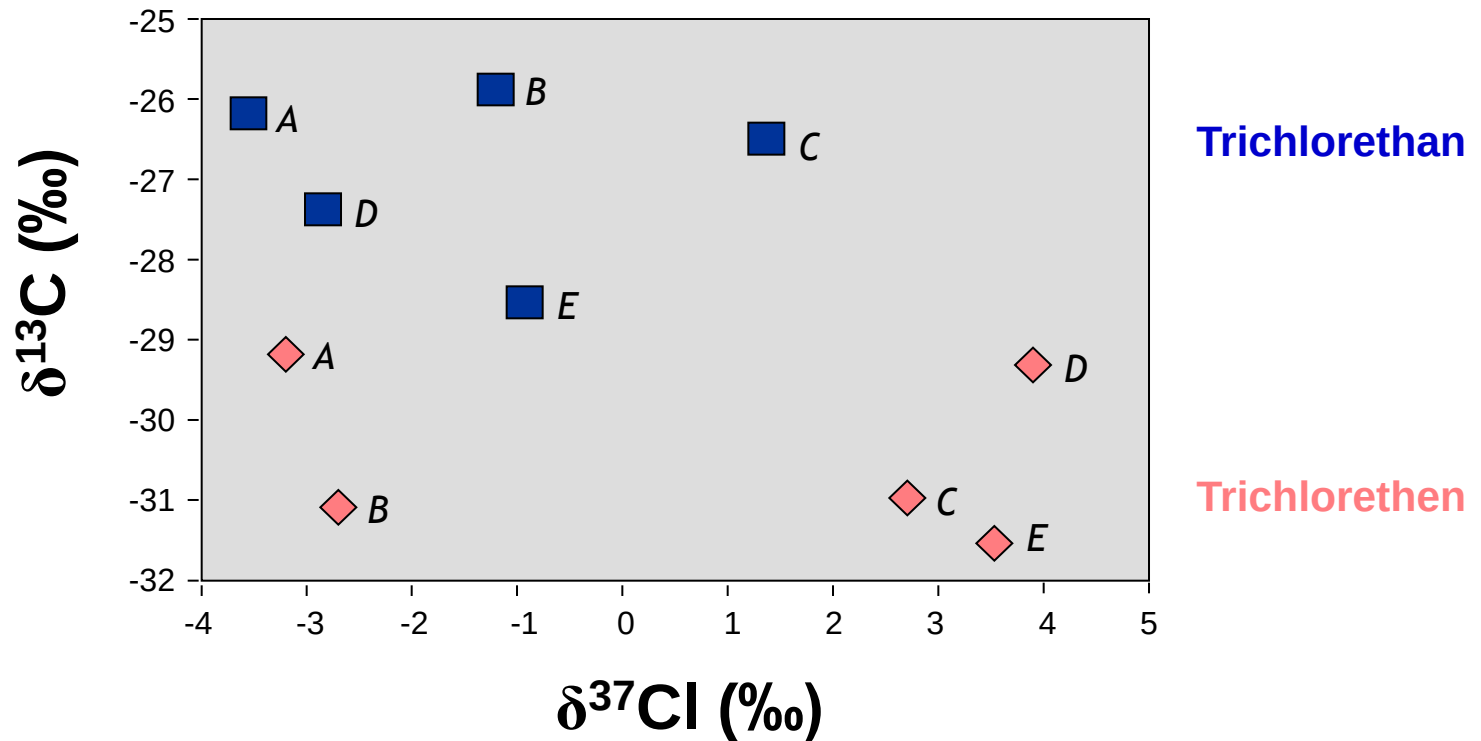
Schadstoffquellencharakterisierung durch Isotopenanalyse mehrerer Elemente

Benzol von verschiedenen Herstellern





Unterscheidung von LCKWs verschiedener Hersteller





Forensik



Schadstoffquellen können potenziell getrennt werden, wenn die Kontaminanten unterschiedliche Hersteller oder Herstellungszeiträume haben. Die Untersuchung mehrerer Isotopen erhöht die Erfolgchancen.

Die zuverlässige Altersbestimmung eines Schadens (10 Jahre) ist aber nur für TCE und in Ausnahmefällen möglich.

In der Schadstofffahne ist über Mischungsrechnung eine Gewichtung der Schadensursachen möglich für Kontaminanten mit konstanter Isotopensignatur (z.B. PAKs).

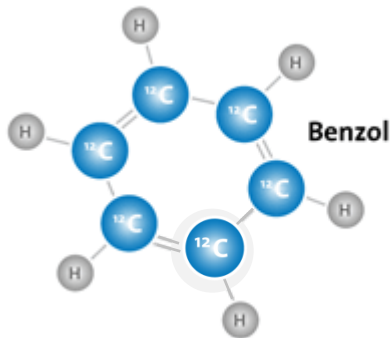
aber ... bei Schadstoffen mit weniger als 12 Kohlenstoff-Atomen

**Kohlenstoff-Isotopensignaturen werden
durch biologischen Abbau schwerer/positiver!**

Isotopenanreicherung (= Isotopenfraktionierung)

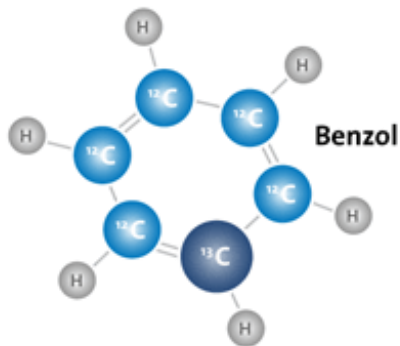
Moleküle mit schweren Isotopen
werden schlechter abgebaut und reichern sich an.

^{12}C -Benzol



Metaboliten

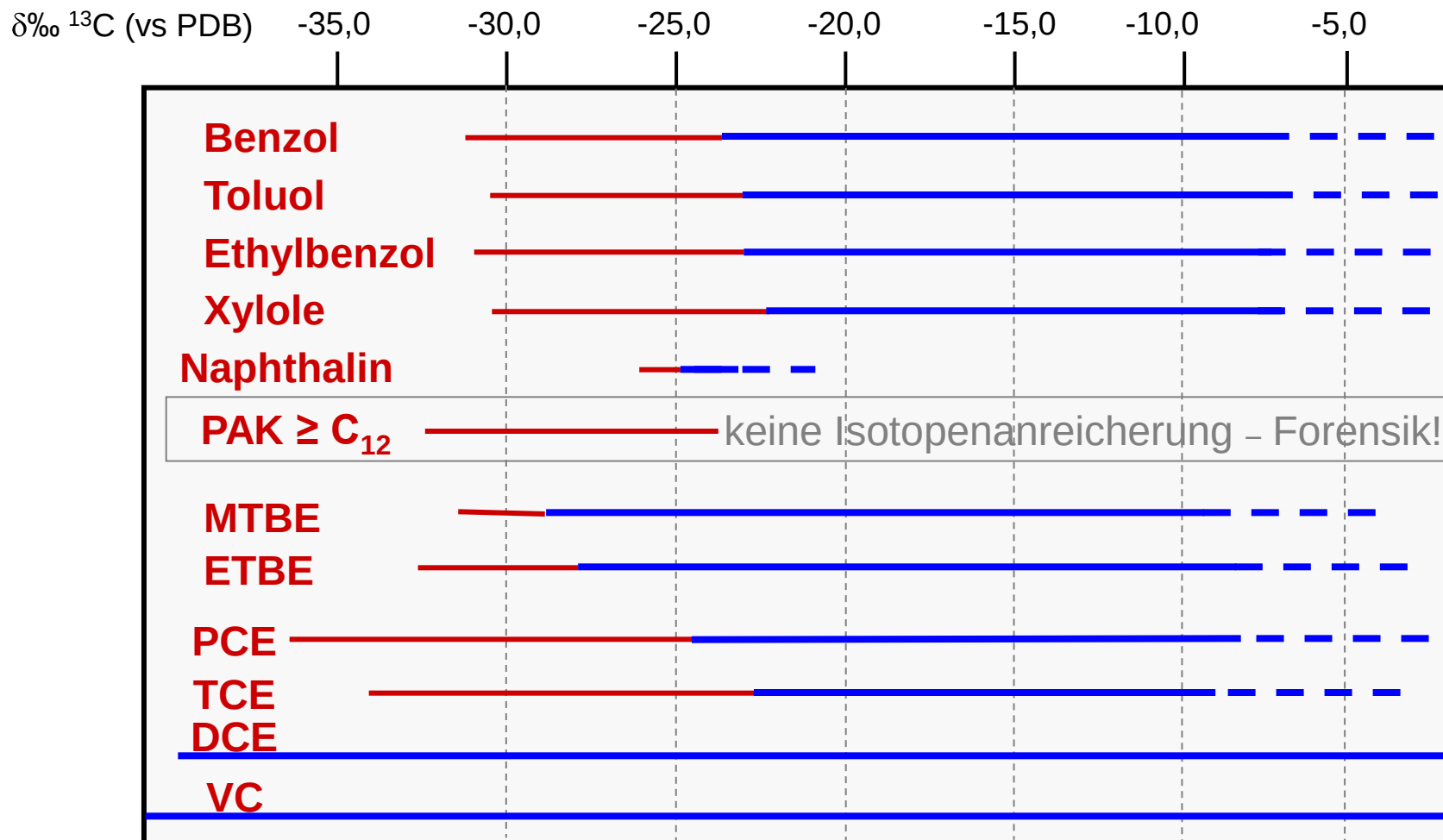
^{13}C -Benzol



Metaboliten



Primäre und abbaubedingte $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenwerte

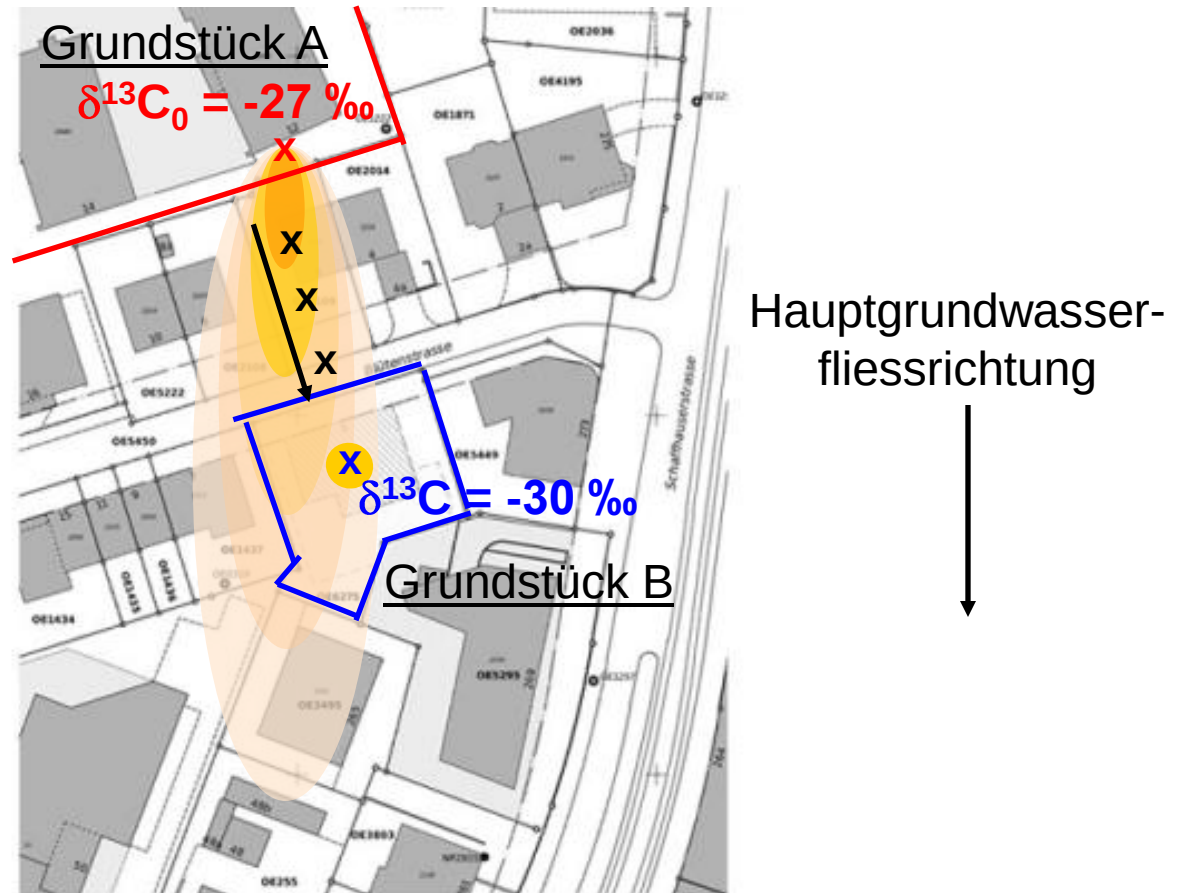




Konstellationen für die Unterscheidung von Schadstoffquellen anhand von Isotopenverhältnissen

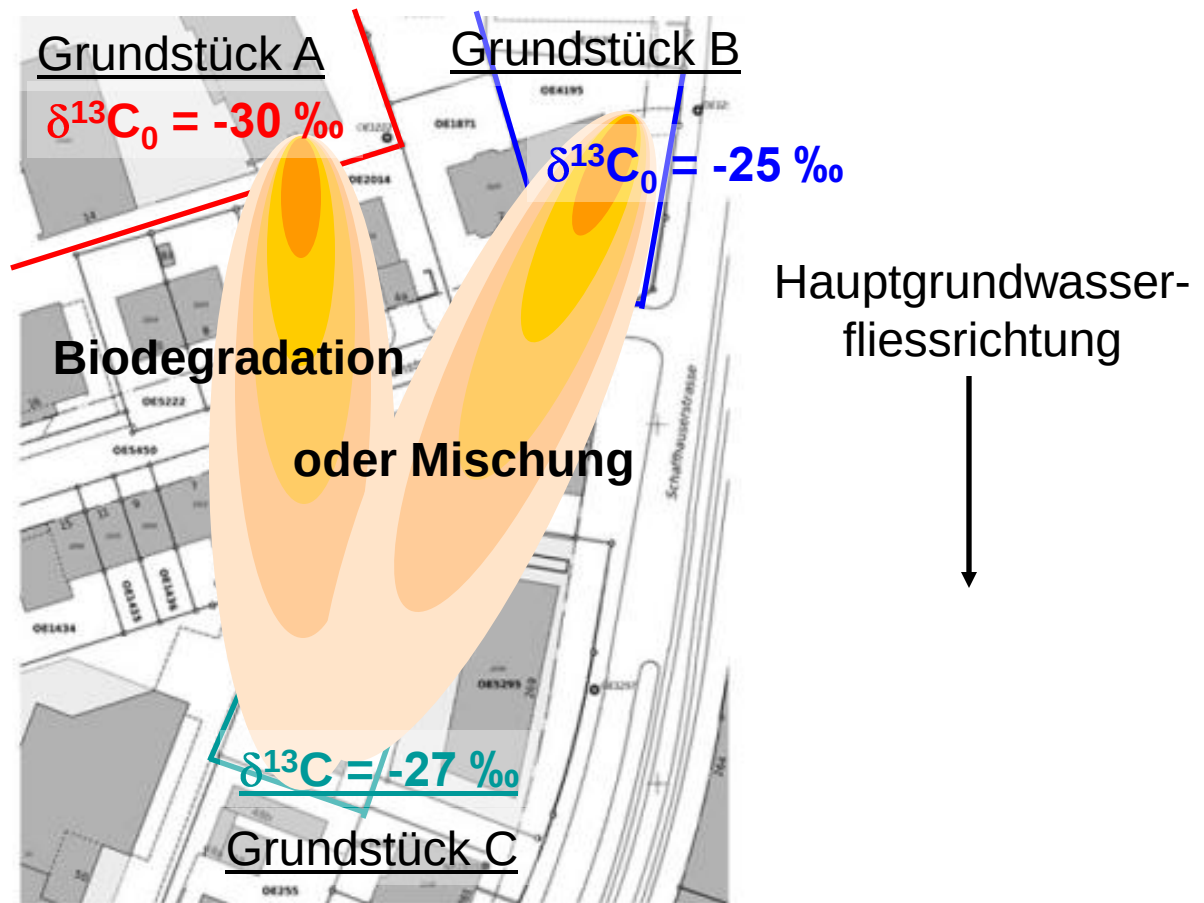
	Oberstromige Quelle A	Unterstromige Quelle B	Unterscheidbarkeit
Isotopen-signatur	a.	→ negativer	eindeutig eine 2. Quelle (unabhängig von der Substanz)
	b.	→ positiver	2. Quelle nur eindeutig, wenn Isotopenanreicherung ausgeschlossen werden kann (z.B. PAKs)
	c.	→/≠ gleich	Indikation für 2. Quelle, wenn oberstromig von B eine Isotopenanreicherung erfolgt ist

Potenzielle Sekundärquelle im Grundwasserabstrom eines Hauptkontaminationsherds



Eindeutige Aussage; sekundäre Quelle auf Grundstück B

Schadstoffquellenzuordnung im Grundwasserabstrom von zwei lateralen Kontaminationsherden



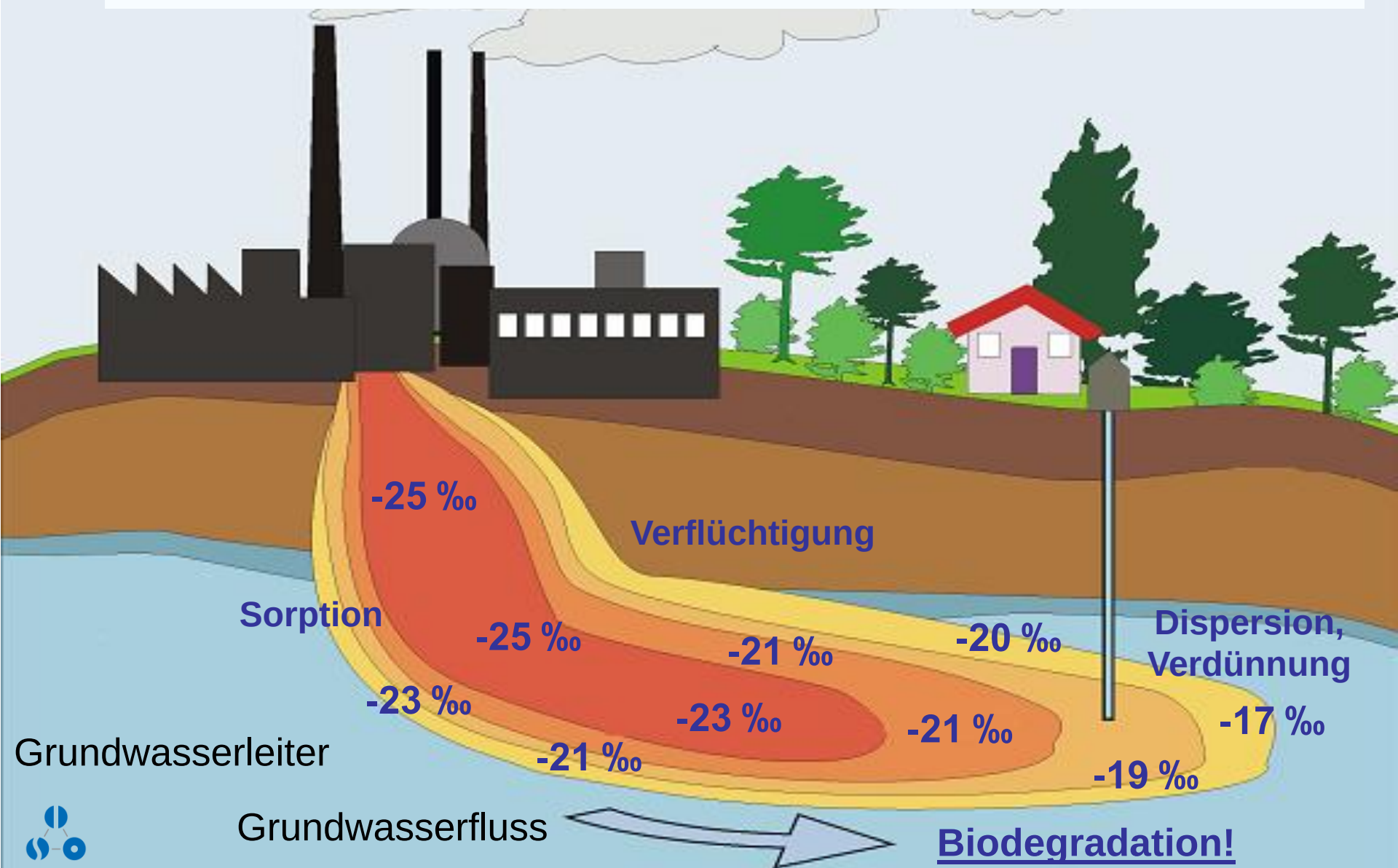
Nicht eindeutig für LCKW/BTEX: Abbau von Grundstück A
oder Mischung mit sekundärer Quelle auf Grundstück B

Nur eindeutig für PAK: Mischungsrechnung möglich



Abbau erkennbar - Sekundäre Quelle auf Grundstück B wahrscheinlicher

Biologischer Abbau - Isotopenanreicherung im Abstrom einer Schadstoffquelle



Faustregeln für den qualitativen Nachweis des Schadstoffabbaus



1

^{13}C -Isotopenwerte positiver als -20 ‰

2

Eine Isotopenanreicherung um +2 ‰
auf einem eindeutig definierten Fließweg
ohne weitere Schadstoffquellen
(+1 ‰ = deutlicher Hinweis)

3

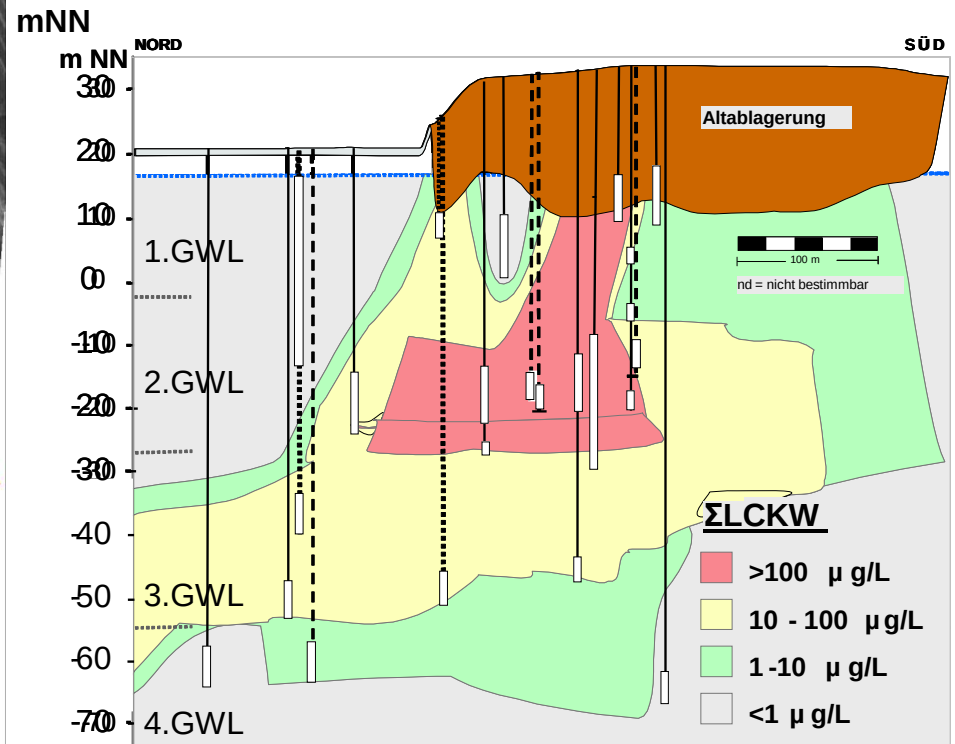
Isotopenwerte ändern sich nur bei Biodegradation.
Konzentrationen vermindern sich dagegen auch durch
andere Prozesse (Sorption, Verdünnung, Dispersion).



Praxisbeispiel Deponie Hamburg-Rondenbarg



- Leckage einer Deponie bis in knapp 100 m Tiefe
4 stockwerkgegliederte Grundwasserleiter
- Benzol, LCKW, PAK, MKW



Rondenbarg: MNA als Handlungsoption

- Erkundung: Historie, Hydrogeologie, Schadstoffquellen, Transportmodell
- Schritt I (2008): Prüfung der **Voraussetzungen** für MNA
 - Erkundung biologischer Abbau (orientierendes Isotopenmonitoring)
 - Verhältnismäßigkeit auf 10 Jahre:
Pump&Treat 8,1 Mio € vs. Abbaumonitoring 0,8 Mio €.
- Schritt II (2011/2012): Untersuchungskonzept zur **detaillierten Prüfung** der Wirksamkeit/Nachhaltigkeit von Schadstoffminderungsprozessen (erweitertes Messstellennetz; Mehrfachmethodenansatz: Isotopenmonitoring plus ergänzende Methoden)



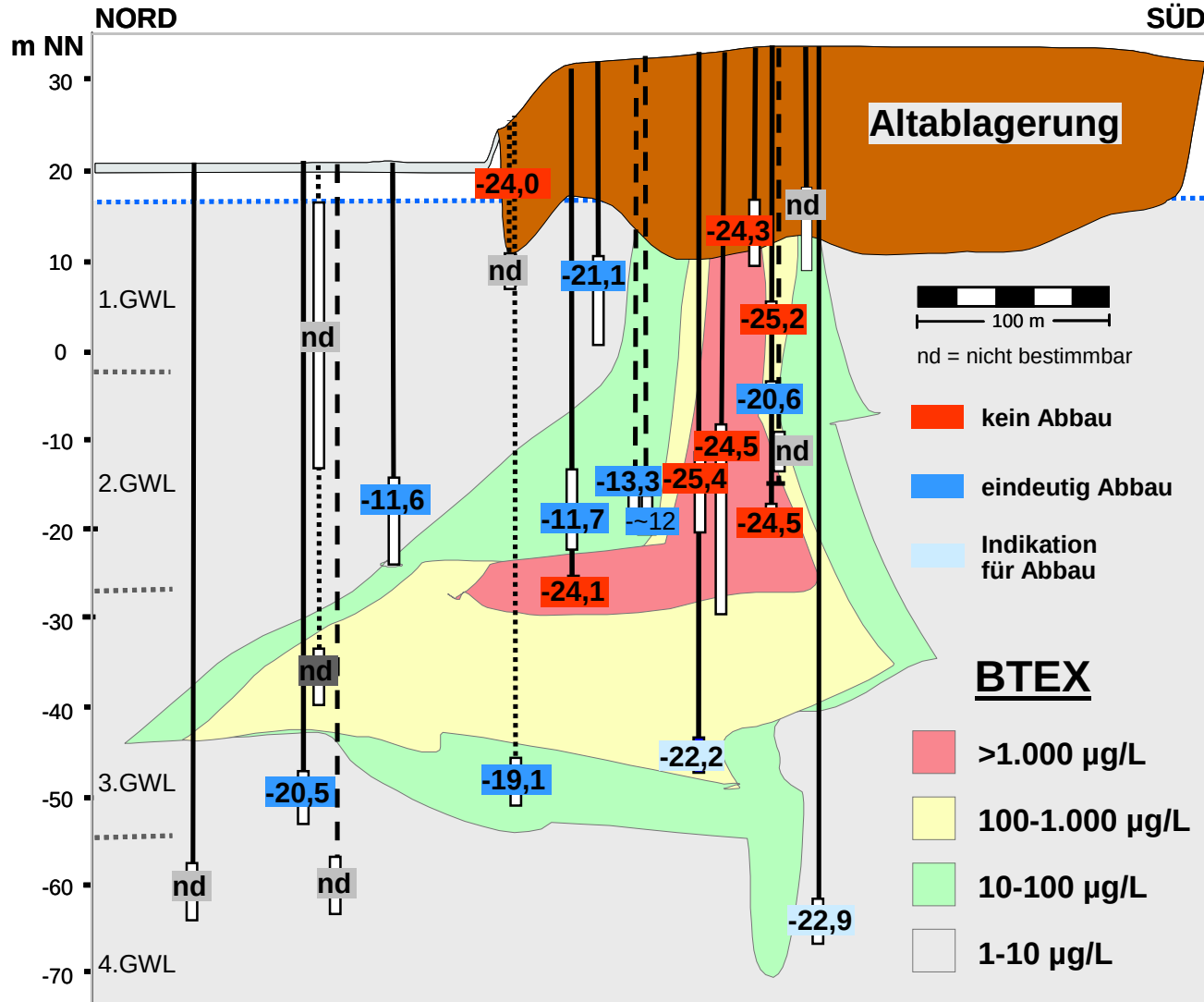
Unabhängige Untersuchungsmethoden

- Schritt I: Prüfung der Voraussetzungen
 - ^{13}C -Isotopenuntersuchungen an **Schadstoffen** (BTEX, LCKW)
- Schritt II: Prüfung der Wirksamkeit der Schadstoffminderung
 - Erweiterung der ^{13}C -Isotopenuntersuchungen an **Schadstoffen** zusätzliche Messstellen
 - Isotopenuntersuchungen an **anorganischen Substanzen**
 - ^{13}C -DIC & ^{13}C -Methan → Kohlenstoffumsatz (z.B. Methanogenese)
 - $^{34}\text{S}/^{18}\text{O}$ -Sulfat → Schwefelumsatz (z.B. Sulfatreduktion)
 - Bestimmung der Häufigkeit von **LCKW-abbauenden Mikroorganismen** (qPCR)
 - Bestimmung der **Metaboliten des BTEX / PAK-Abbaus**

Praktisches Vorgehen für ein typisches ^{13}C -Isotopenmonitoring

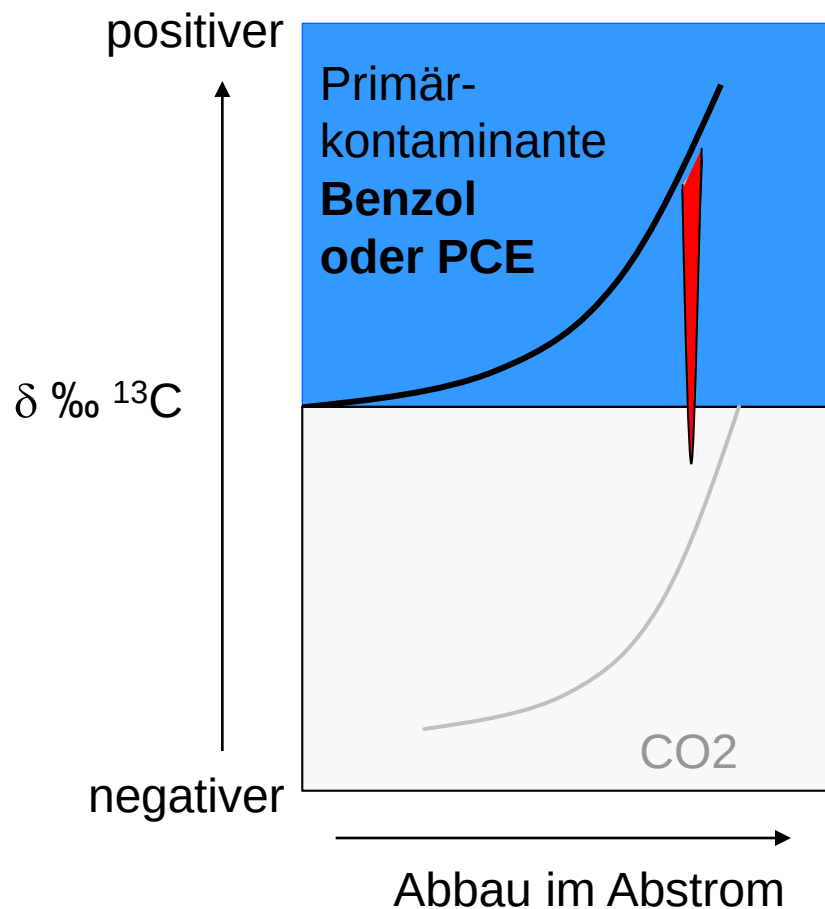


- (mögliche) Schadstoffquelle(n) definieren
 - Abbaubedingungen, Redoxverhältnisse eingrenzen
 - Grundwasserfließrichtung und -geschwindigkeit ermitteln
 - Schadstoffkonzentrationen $> 5 - 10 \mu\text{g/L}$ bestimmen
 - Messstellen auswählen: Quelle (1-3), Hauptabstromlinie (3-6), Fahnenrand (3-10)
 - einfache Probenahme (100 - 2000 mL, fixiert mit NaOH)
Transport per Kurier
-
- Bearbeitungszeit 2-3 Monate
 - Kosten ca. 300 € pro Messung + Expertise





Abbau von Primärkontaminanten



➤ **Abbau**

➤ **Schadstoffquellen**



LCKW-Summenisotopensignatur

Nachweis des Abbaus von Vinylchlorid

PCE

TCE

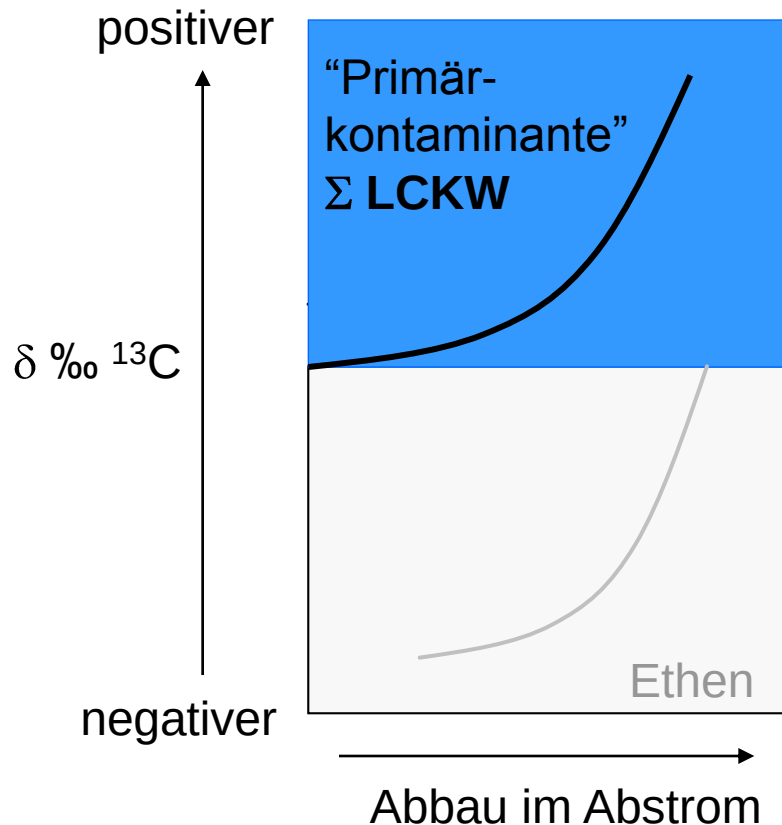
cDCE

VC

Ethen

Σ LCKW

Ethen



**Isotopenwerte
gewichtet mit den Konzentrationen**

$$\text{PCE } (\delta^{13}\text{C}) \times c_{\text{PCE}} \quad (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{TCE } (\delta^{13}\text{C}) \times c_{\text{TCE}} \quad (\mu\text{mol/L})$$

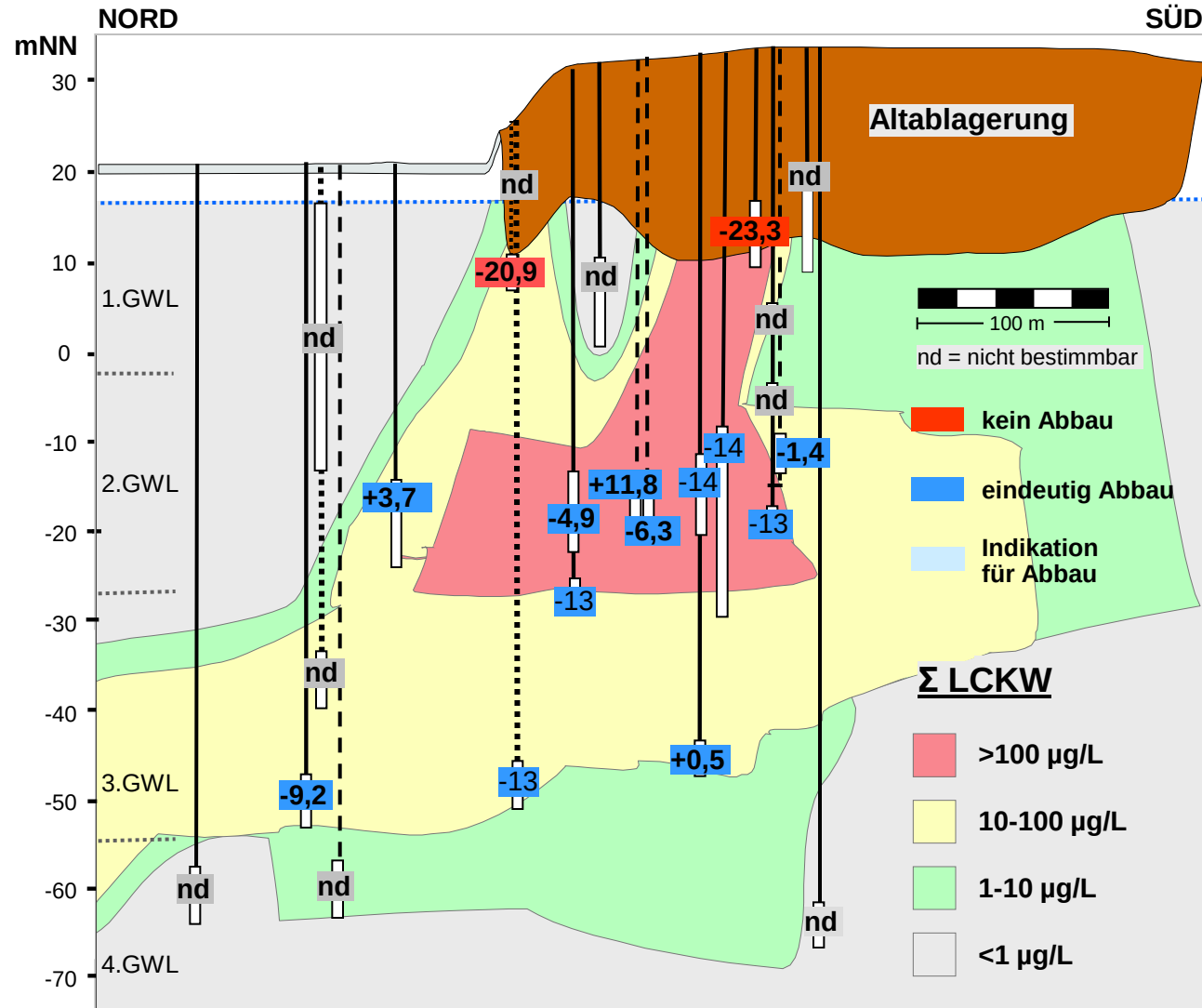
$$\text{cDCE } (\delta^{13}\text{C}) \times c_{\text{cDCE}} \quad (\mu\text{mol/L})$$

$$\text{VC } (\delta^{13}\text{C}) \times c_{\text{VC}} \quad (\mu\text{mol/L})$$

$$\Sigma \text{ LCKW } (\delta^{13}\text{C})$$

➤ **Anreicherung erst bei Abbau von VC**

Detailuntersuchung: ^{13}C -ΣLCKW



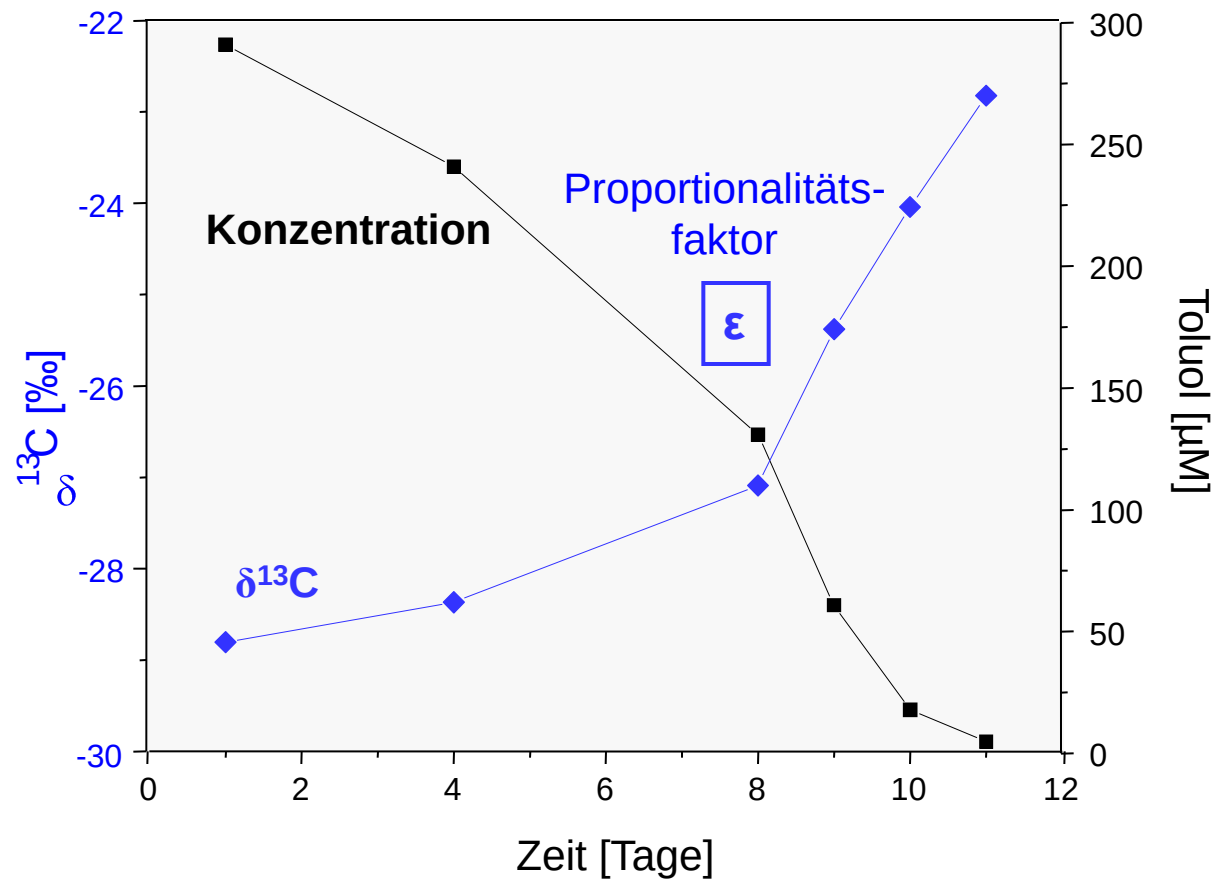
Themen

- **Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung**
- **Fachbegriffe, Grundprinzipien und Faustregeln**
- **Quantitative Aussagen ^{13}C -Isotopenmonitoring -
Möglichkeiten, Unsicherheiten**
- **ergänzende Verfahren für verschiedene Schadstoffe**



Abbauquantifizierung über den Anreicherungsfaktor

Laborversuch: Toluolabbau mit SO_4^- -Reduktion





Datenbank Isotopenanreicherungsfaktoren

www.isodetect.de/isofracdat.html

Schadstoffe

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Cresol
Naphthalin, 2-Methyl-Naphthalin
PCE, TCE, DCE, VC
chlorierte Ethane/Methane, Chlorbenzole, HCH
MTBE, ETBE, TBA, TAME
Atrazin, Simazin, Isoproturon, Dichlobenil
für über 30 Schadstoffe

Isotopen

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (173 Faktoren), D/H (34), $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (6)

Abbau- verhältnisse

oxisch/anoxisch; Nitrat/Sulfat/Eisen-Reduktion; methanogen;
reduktive Dehalogenierung (bei LHKW)

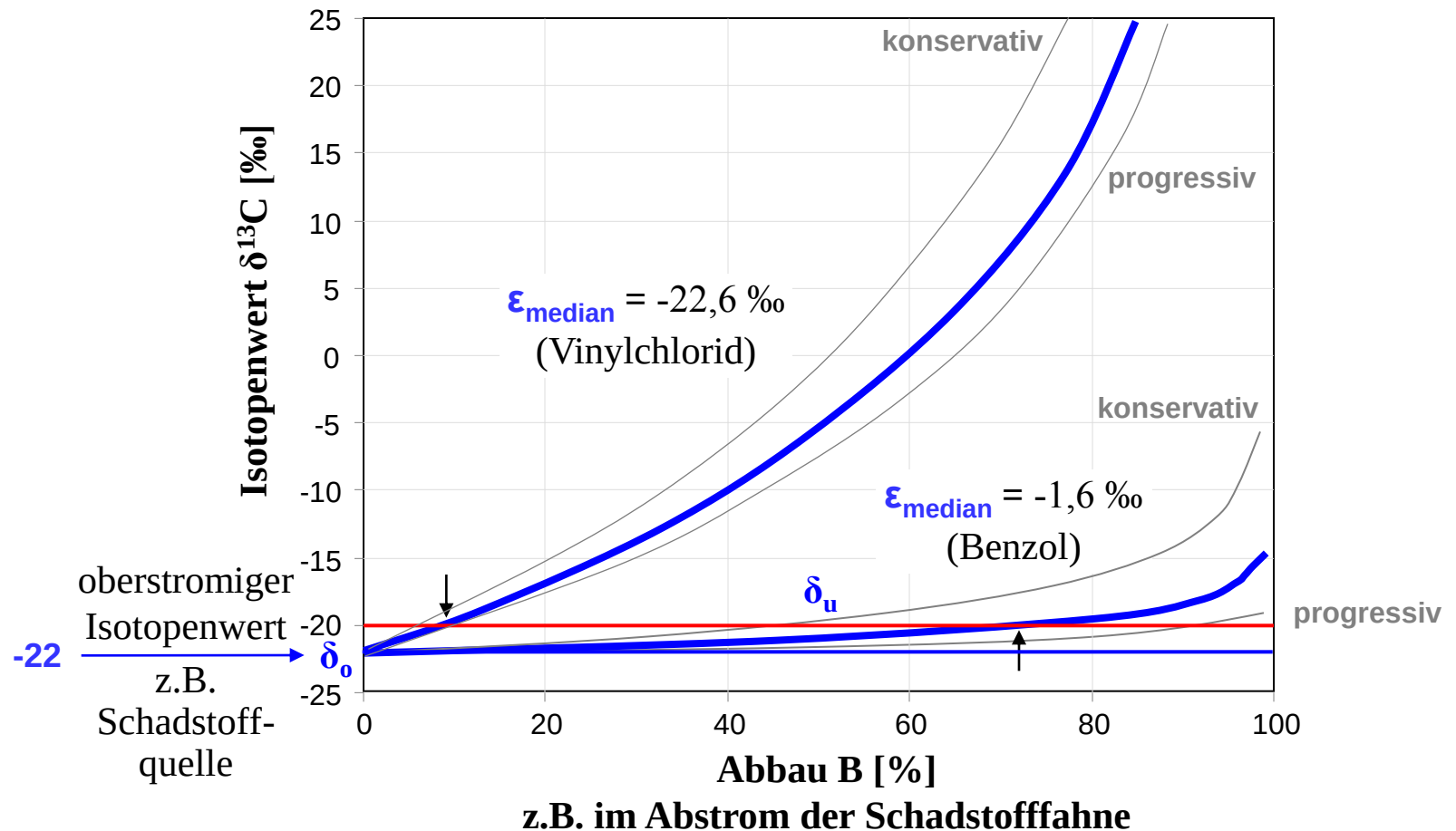
$\epsilon = -1 \text{ ‰} \rightarrow$ **geringe Isotopenanreicherung**

$\epsilon = -20 \text{ ‰} \rightarrow$ **starke Isotopenanreicherung**

Quantifizierung

Zwei Isotopenwerte (δ_o , δ_u) auf einem Fließweg; Isotopen-Anreicherungsfaktoren (ϵ)

$$(\delta_u + 1000) / (\delta_o + 1000) = (1 - B)^{\epsilon / 1000}$$



Faustregeln für den quantitativen Nachweis des Schadstoffabbaus



1

Je stärker der Isotopenanreicherungsfaktor und je größer die Differenz zwischen zwei Messstellen desto präziser ist die Quantifizierung-

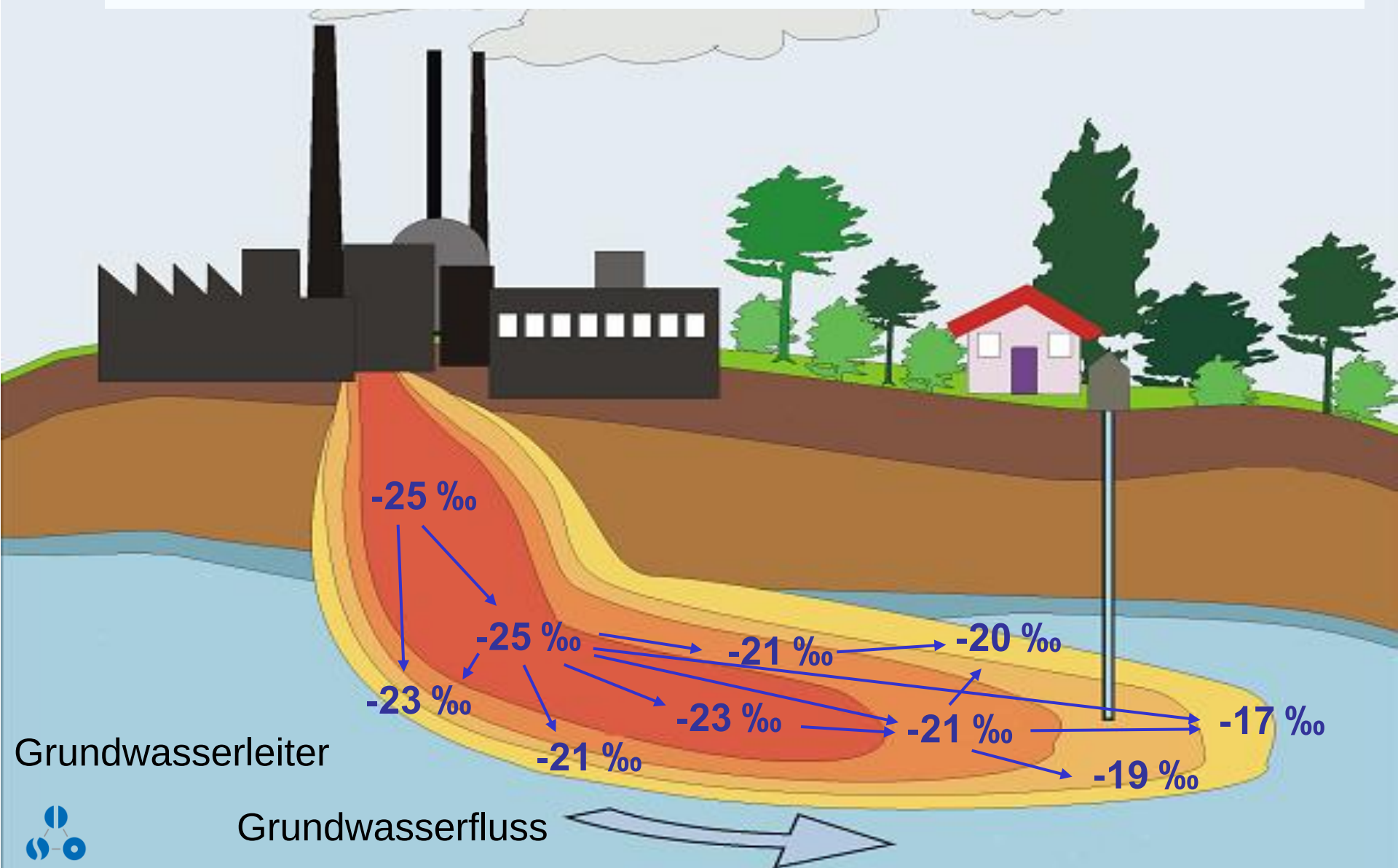
2

Für viele Schadstoffe gibt es mehrere Anreicherungsfaktoren (z.B. für sulfatreduzierende Bedingungen).

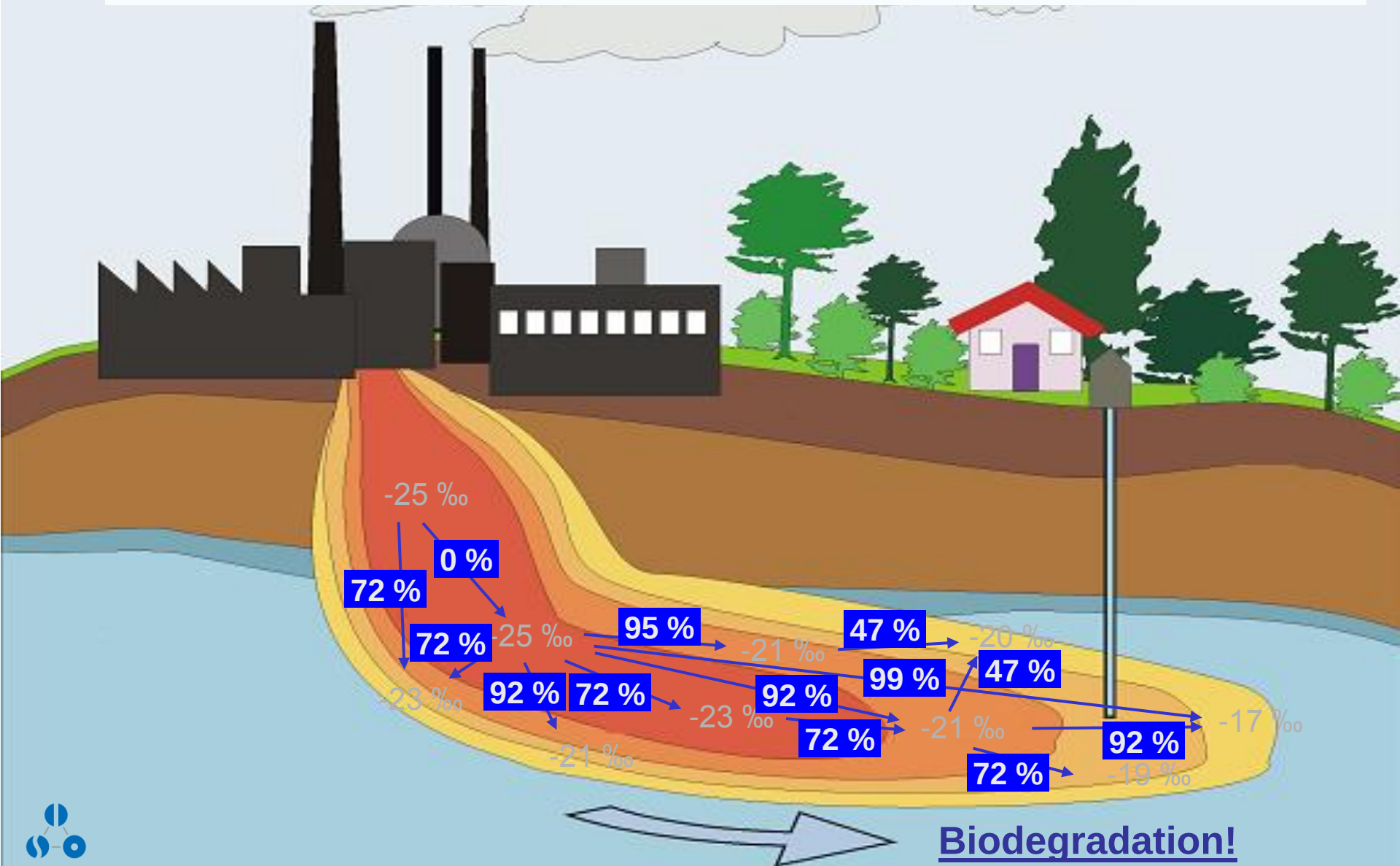
3

Der Mittelwert bzw. Median der möglichen Anreicherungsfaktoren gibt die wahrscheinlichste Abbauintensität an.

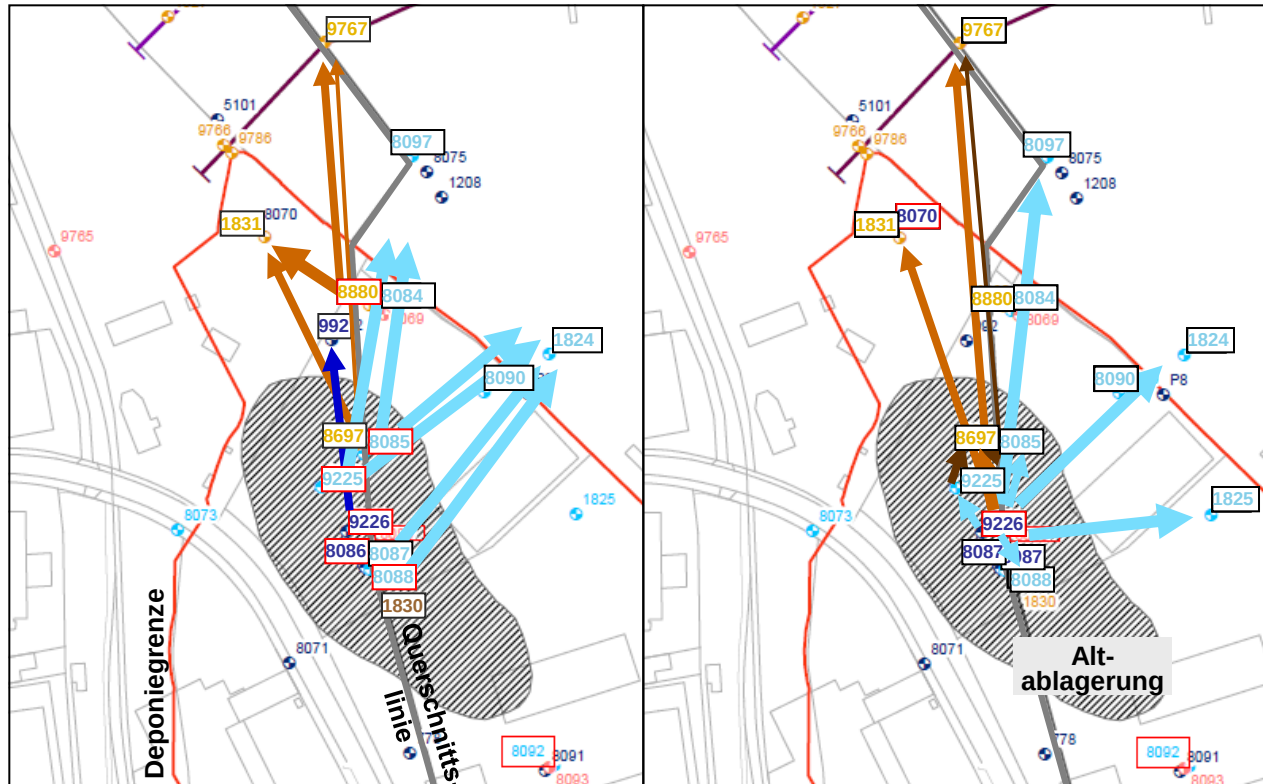
Fließstrecken mit Isotopenanreicherung im Abstrom der Schadstoffquelle



Prozentualer Abbau von Benzol auf potenziellen Fließstrecken (ϵ_{Median})

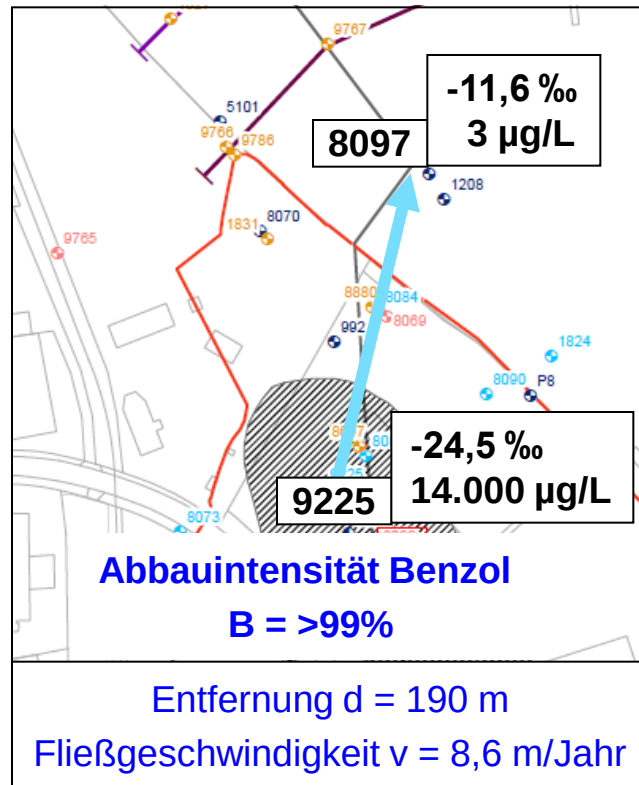


Prozentualer Abbau von Benzol und Σ LCKW auf horizontalen Fließwegen



Abbauratenkonstanten und Reaktionsraum von Benzol

1. Ordnung d.h. exponentieller Abbau
z.B. auf dem Fließweg 9225 - 8097



➤ Rate pro Fließstrecke: $\lambda_d = -\ln(B) / d$

Halbwertsstrecke: $d(1/2) = 99 \text{ m}$

➤ Rate pro Zeit: $\lambda_t = -\ln(B) \cdot v/d$

Halbwertszeit: $t(1/2) = 1,1 \text{ Jahre}$

➤ Reaktionsraum ("Opferstrecke")

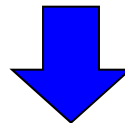
bis 1 µg/L: $= -\ln(1/C_{8097})/\lambda_d = 26 \text{ m}$

→ Unterschätzung, denn es wirken noch
zusätzliche Minderungsprozesse



Umfangreicher Datensatz

Schad- stoff	Mess- stelle	Distanz	Konzen- tration	Konzen- trations- rückgang	Isotopen- anreiche- rung	Bio- degra- dation	räuml. Abbau- konstante	Halb- werts- strecke	Opfer- strecke	räuml. Abbau- rate	zeitl. Abbau- konstante	Halb- werts- zeit	zeitl. Abbau- rate
GWL		m	µg/L	%	δ‰ ¹³ C	%	m ⁻¹	m	1 µg/L	µg L ⁻¹ m ⁻¹	y ⁻¹	y	µg L ⁻¹ y ⁻¹
Benzol	9226		6.000										
1	992	91	1	100%	3,2	87%	0,02	32	0	0,0	0,32	2,2	0
1	5101	204		100%									
2	8087	23	240	96%	3,7	91%	0,10	7	53	24,6	1,51	0,5	362
2	8090	97	23	100%	12,4	100%	0,08	9	39	1,8	1,18	0,6	27
2	8084	108	68	99%	12,6	100%	0,07	10	58	4,9	1,07	0,6	73
2	8097	182	3	100%	12,7	100%	0,04	16	25	0,1	0,64	1,1	2
3	9767	239	6	100%	3,8	91%	0,01	70	178	0,1	0,15	4,8	1
3	1831	149	15	100%	5,2	96%	0,02	32	124	0,3	0,32	2,2	5
4	1830	72	1	100%	1,4	59%	0,01	57	0	0,0	0,18	3,9	0
1	8086		690										
2	8087	8	240	65%	4,6	95%	0,35	2	16	85	5,19	0,1	1246
2	8090	90	23	97%	13,3	100%	0,09	8	34	2,1	1,36	0,5	31
2	8084	104	68	90%	13,5	100%	0,08	9	52	5,5	1,19	0,6	81
3	1831	171	15	98%	6,1	98%	0,02	31	121	0,3	0,33	2,1	5
4	1830	59	1	100%	2,3	77%	0,02	29	0	0,0	0,36	1,9	0
2	9225		14.000										
2	8090	91	23	100%	12,7	100%	0,09	8	36	2,0	0,75	0,9	17
2	8084	95	68	100%	12,9	100%	0,08	8	50	5,8	0,73	1,0	49



45 Fließwege mit für Benzol
41 Fließwege für ΣLCKW
mit jeweils 8 Abbauparametern



Zusammenfassung auf Bilanzebenen

insgesamt 6 Bilanzebenen: 1., 2., 3. GWL
jeweils in der horizontalen (1→1, 2→2; 3→3)
und vertikalen Ausbreitungsrichtung (1→2, 1→3; 2→3)

z.B. horizontale Ausbreitung im 2. GWL

Mittelwerte aus mehreren Fließpfaden

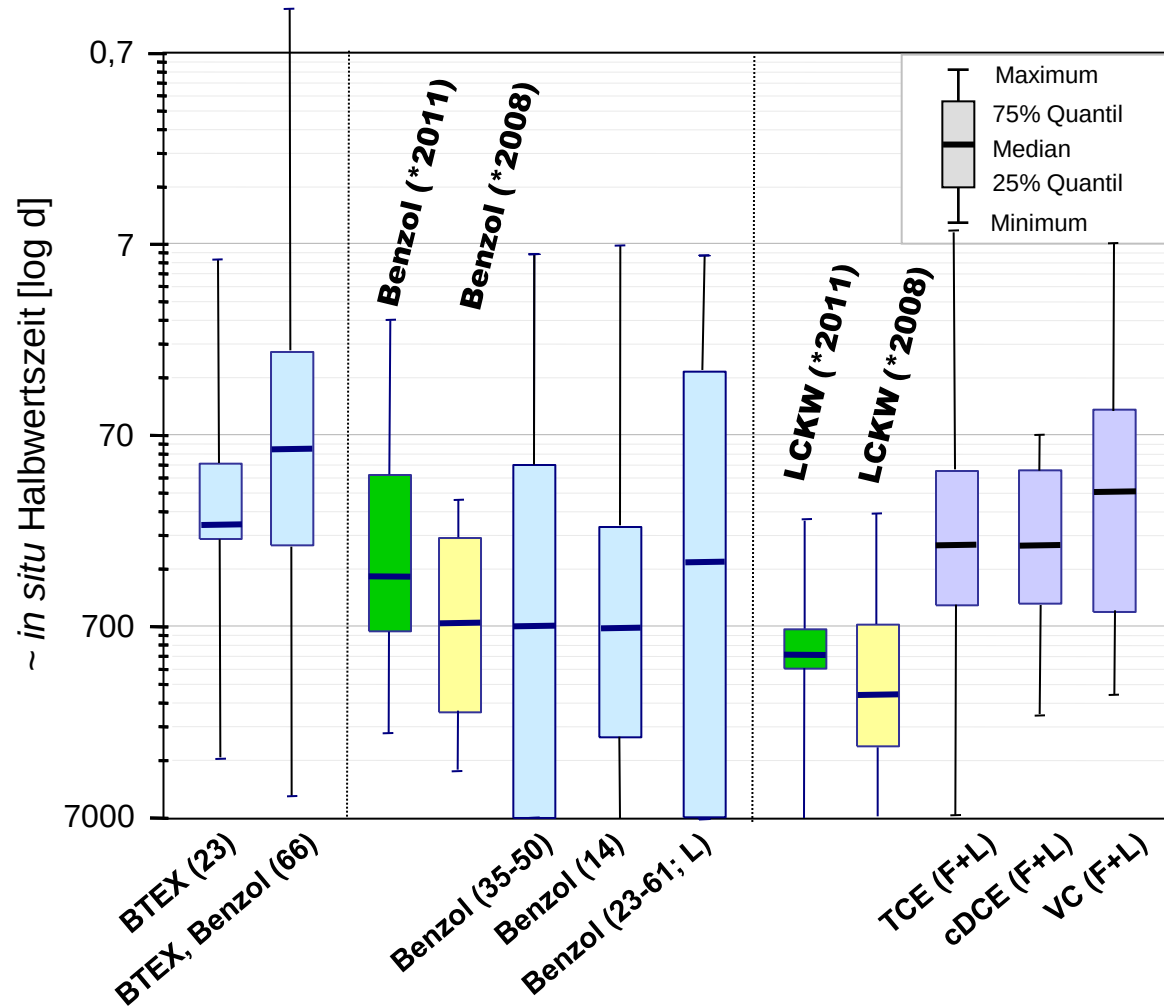
		<u>Benzol</u>	<u>LCKW</u>
Messstellen	n	7	10
Fließpfade	n	10	15
Konzentrationsrückgang		>99%	49%
Isotopenanreicherung	[‰]	12,2	14,3
Biodegradation B		>99%	36%
Halbwertsstrecke $s_{1/2}$	[m]	11	213
Reaktionsstrecke 1 µg/L	[m]	35	1425
Halbwertszeit $t_{1/2}$	[Jahre]	1,1	8,5

Aussagequalität

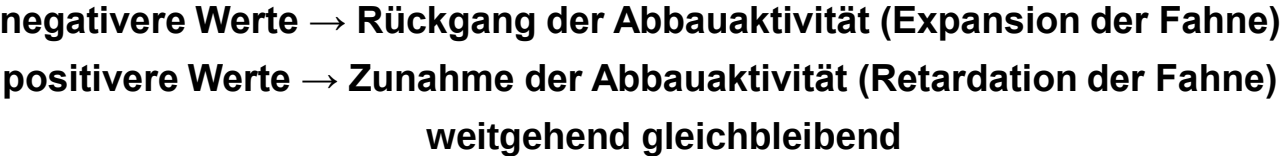
<u>Unsicherheit</u>	<u>Unschärfefaktor</u>
Probenahme	
Hydrodynamik, Quellen	
Analytik	±1% bis ±30%
Analytik	ab >2,0 signifikant
+Anreicherungsfaktor	±1% bis ±40%
Anreicherungsfaktor	Faktor 0,5 bis 5
+Extrapolation	Faktor 0,05 bis 50
+Transportgeschwindigkeit	Faktor 0,5 bis 50

Einordnung zeitlicher Abbauraten

Literaturvergleich US-EPA BTEX/LCKW (2002) und KORA TV3 LCKW (2008)

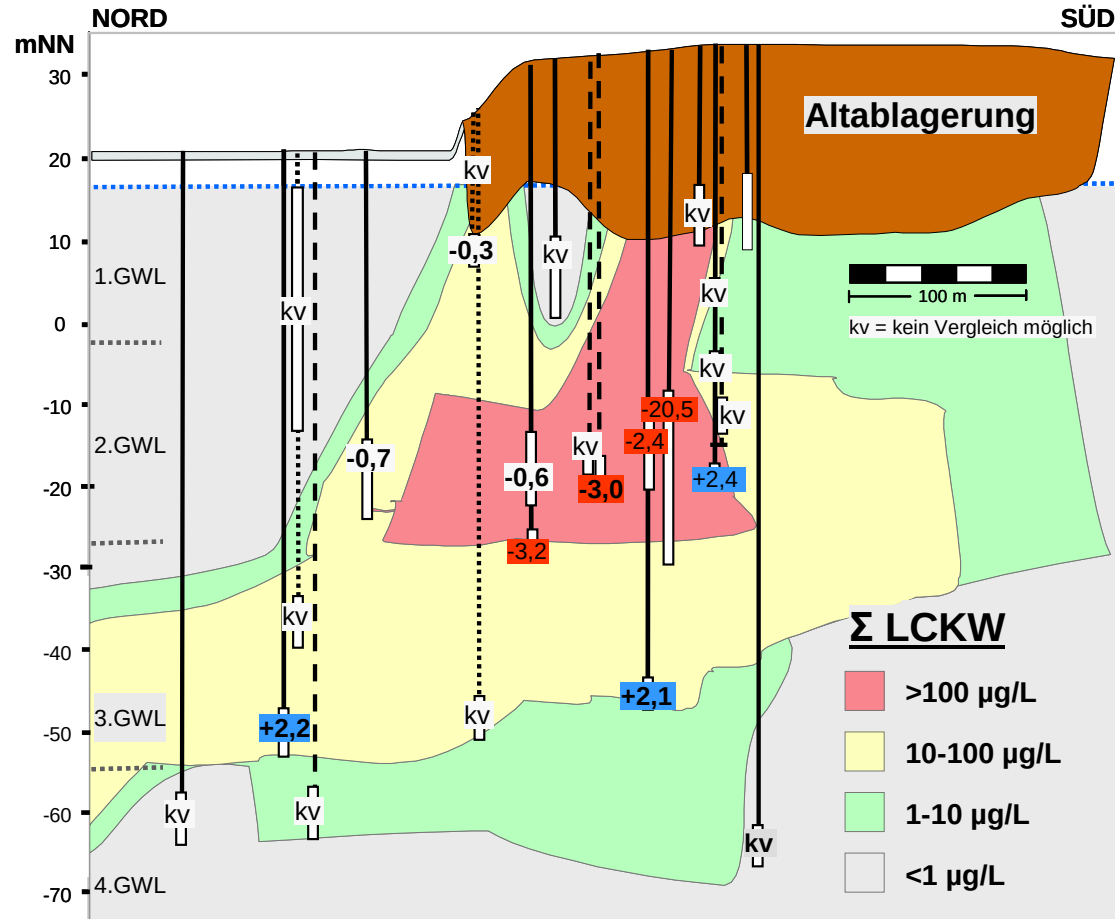


geringe Tendenz zu höheren Abbauraten in 2011



Zeitlicher Vergleich der Kampagnen 2008 und 2011

- Entwicklung der Abbauaktivität an Σ LCKW



negativere Werte → Rückgang der Abbauaktivität an einer Stelle

positivere Werte → Zunahme der Abbauaktivität an einer Stelle

Tendenz: geringere Aktivität im Fahnenkern, zunehmende am Fahnenrand



Standort Rondenbarg

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse

- **Nachhaltig** wirkender Schadstoffabbau (Anreicherung von ^{13}C -Isotopen reproduzierbar)
- Vergleich zur Erstuntersuchung: **weitgehend gleichbleibende Abbauaktivität**; schwache Tendenz zu geringerer Abbauaktivität im Fahnenkern (z.T. etwas negativere Isotopenwerte) und höherer Abbauaktivität am Fahnenrand (z.T. etwas positivere Isotopenwerte) sowie insgesamt etwas höheren Abbauraten.
- **Vollständige Dechlorierung von LCKWs** im Fahnenkern und im Randbereich
- **Intensiver Benzolabbau** vor allem im horizontalen Randbereich
- Biologische Schadstoffminderung **83 - 99 % für Benzol** und **8 - 45 % für ΣLCKW**
- **Halbwertsstrecken 10 - 60 m für Benzol** und **100 - 1000 m für ΣLCKW** , **Reaktionsstrecken bis 1 $\mu\text{g/L}$ ca. 1 - 6 mal länger**
- Ergänzende Untersuchungen zeigen **günstiges Milieu** und **hohes Abbaupotenzial**
 - Zonen mit intensiver Sulfatreduktion (Sulfatisotopen); große Sulfatressourcen
 - Zonen mit verschiedenen Methanbildungswegen (biogen, acetoklastisch)
 - anaerober Abbau von PAKs und BTEX bestätigt durch Abbaumetaboliten
 - verbreitete und hohe Abundanz von Dehalococcoides (LCKW-Abbauer)



Standort Rondenbarg

Wesentliche Erkenntnisse

- intensiver, verbreiteter und nachhaltiger Schadstoffabbau von Benzol, LCKW (und PAK) vor allem in der horizontalen Ausbreitungsrichtung
- günstige Milieubedingungen und Ressourcen (Sulfat)
- Fahnenstadium noch nicht eindeutig erkennbar - tendenziell stationär innerhalb der definierten Reaktionsstrecken (1 µg/L)

..... über das weitere Vorgehen wird noch entschieden.



Aktueller Stand Isotopenverfahren zum Nachweis des Schadstoffabbaus

- Das ^{13}C -Isotopenmonitoring der wichtigsten Grundwasser-schadstoffe (LCKW, BTEX, MTBE, ...) ist eine Routinemethode für den differenzierten qualitativen und quantitativen Nachweis der biologischen Schadstoffminderung.
- Es ermöglicht Abschätzungen und Prognosen zum Fahnenstadium (Extrapolation des Abbaus, wiederholtes Isotopenmonitoring).
- Für vertiefende Fragestellungen (Redoxreaktionen, Forensik) und weitere Schadstoffgruppen (PAK, Pestizide) gibt es ergänzende Isotopen-Untersuchungsverfahren.

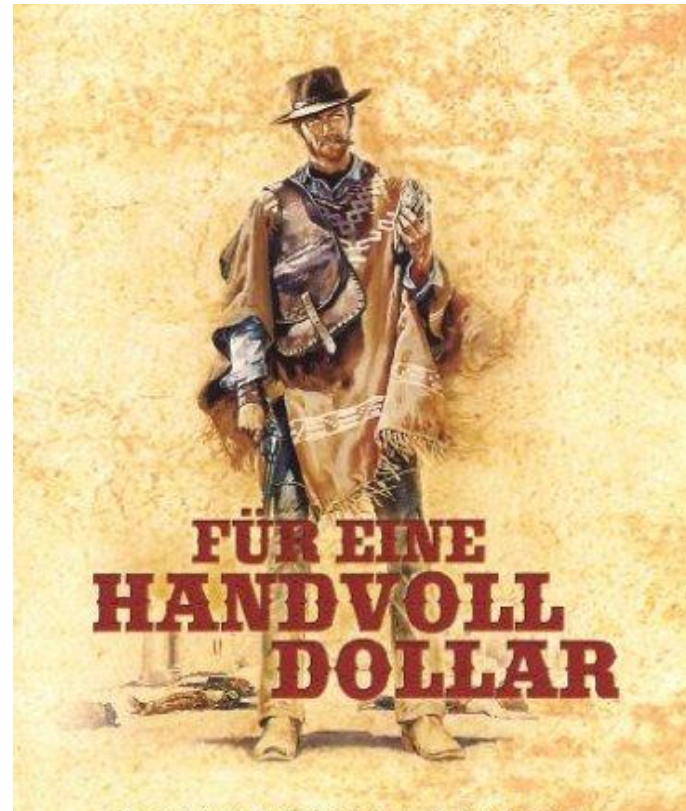


Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

... und eine produktive Diskussion



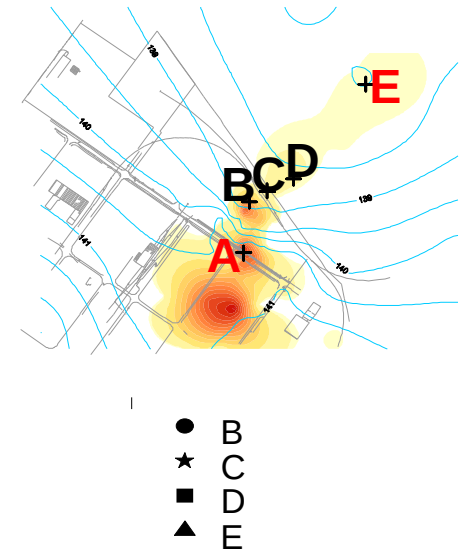
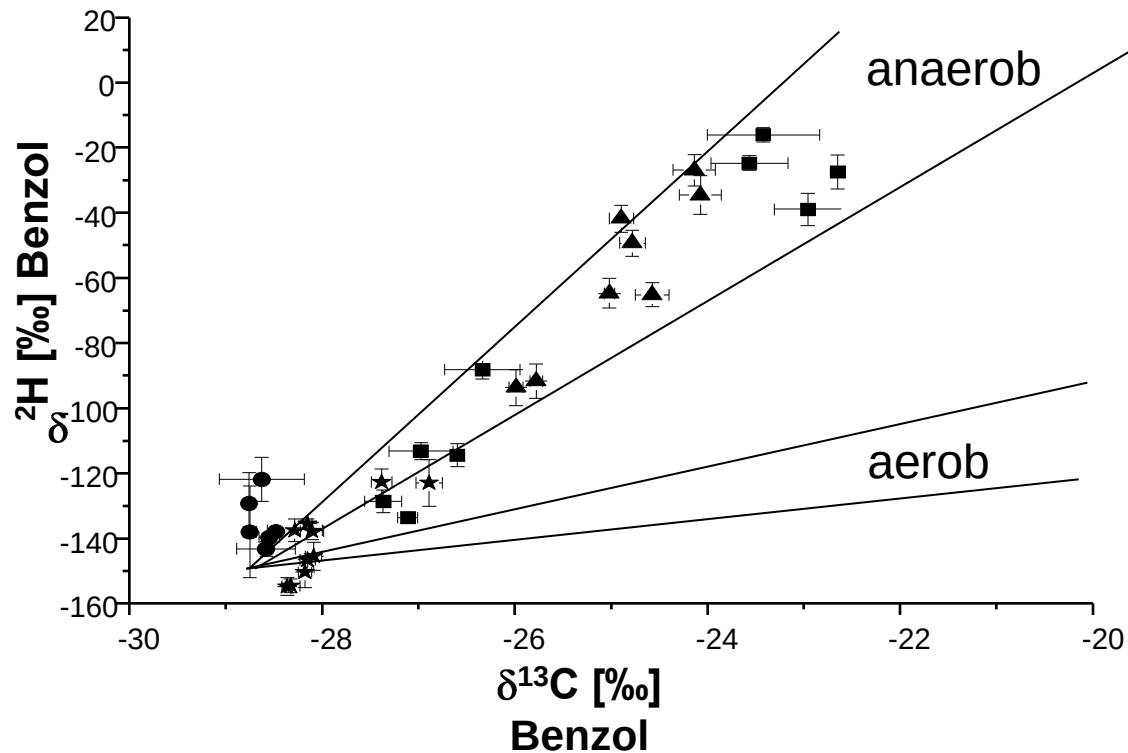
Spezialist



Anwender

Erweiterte Untersuchungen 1

Zweidimensionales Isotopenmonitoring mit ^2H



anwendbar auch für MTBE, Toluol und LCKWs

Erweiterte Untersuchungen 2

Sulfat- oder Nitratreduktion

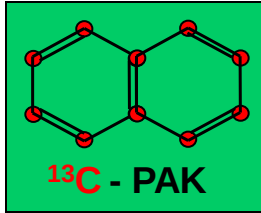
auch Sulfat & Nitrat zeigen eine Isotopenfraktionierung

- ➔ indirekter Abbaunachweis
- ➔ Nachweis der dominierenden Redoxprozesse
- ➔ natürliche und industrielle Sulfat-/Nitratreservoirs unterscheidbar

Reaktion	
Sauerstoffzehrung	$C_{10}H_8 + 12 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 4 H_2O$
Denitrifizierung	$C_{10}H_8 + 9,6 NO_3 \rightarrow 10 CO_2 + 4,8 N_2 + 8,8 H_2O$
Mangan -Reduzierung	$C_{10}H_8 + 48 H^+ + 24 MnO_2 \rightarrow 24 Mn^{2+} + 10 CO_2 + 28 H_2O$
Eisen -Reduzierung	$C_{10}H_8 + 20 H_2O + 48 Fe^{3+} \rightarrow 48 Fe^{2+} + 10 CO_2 + 48 H^+$
Sulfat - Reduktion	$C_{10}H_8 + 9 H^+ + 6 SO_4^{2-} \rightarrow 3 H_2S + 3 HS^- + 10 CO_2 + 4 H_2O$
Methanogenese	$C_{10}H_8 + 8 H_2O \rightarrow 6 CH_4 + 4 CO_2$

Erweiterte Untersuchungen 3

BACTRAPS® - Herstellung und Ausbringung



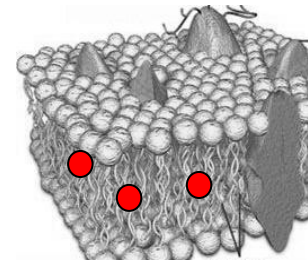
^{13}C -markierter Schadstoff wird
adsorbiert auf Trägermaterial
gefüllt in Mikrokosmen
und inkubiert im Aquifer.

BACTRAPS - Laboranalyse

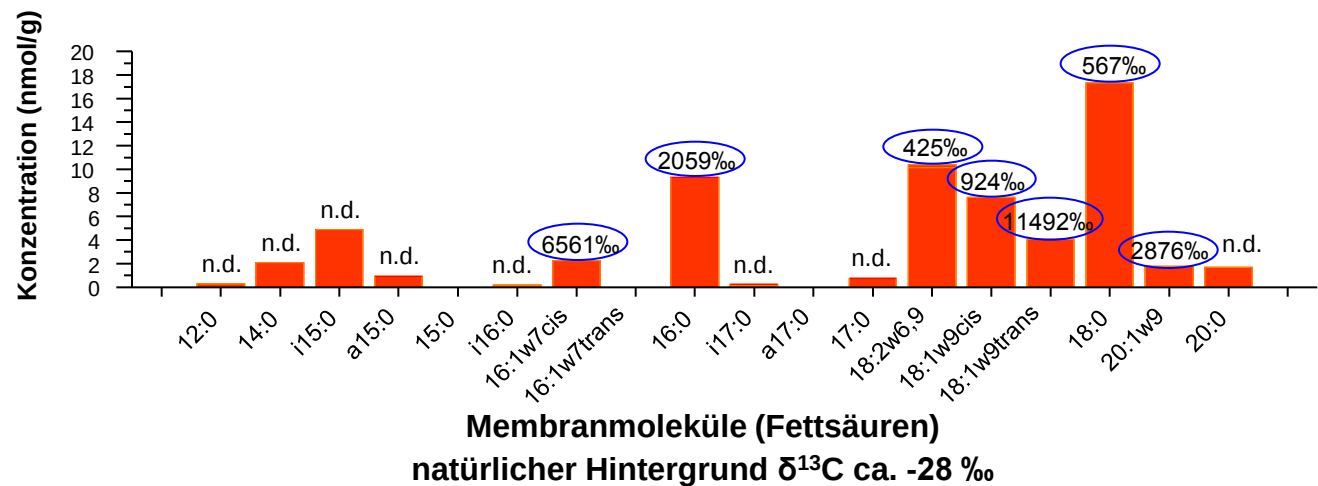
Biodegradation



^{13}C -Einbau in Biomasse



Entnahme, Extraktion und Isotopenbestimmung



Anwendungsspektrum von BACTRAPS

- Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, ...
- PAK: Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen, ...
- MTBE (Methyl-tert-butylether), ...

Qualitativer, sensitiver *in situ* Abbaunachweis

2.500 - 5.000 € pro BACTRAP je nach Anzahl und Schadstoff

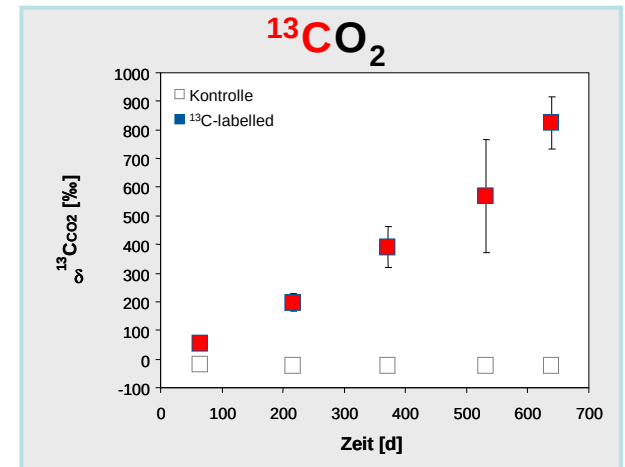


Erweiterte Untersuchungen 4

Labor-Abbauversuche mit ^{13}C -markierten PAKs

^{13}C -PAK
+
Inokulum
+
Grundwasser

Inokulum aus kontaminierten
Bereichen



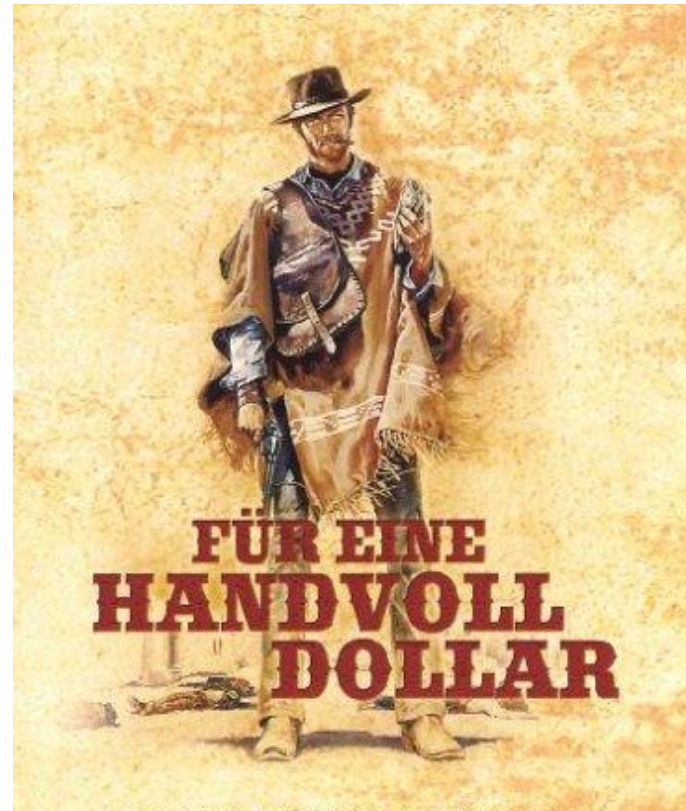
- sehr sensitiv
- ex situ
- mehrere Monate

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

... und die produktive Diskussion



Spezialist



Anwender