

# Machbarkeitsstudien für biologische und chemische In-situ-Sanierungsverfahren

Stephan Hüttmann

## 1. Einleitung

Mikrobiologische Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschäden werden seit den 1990er Jahren in Europa mit Erfolg eingesetzt und gehören mittlerweile zum Stand der Technik in der Grundwassersanierung. Die In-situ-Sanierungsverfahren der chemischen Oxidation bzw. Reduktion des Grundwasserleiters sind deutlich jünger, werden aber mittlerweile ebenfalls erfolgreich in der Umweltsanierung eingesetzt. Den biologischen und chemischen In-situ-Verfahren ist gemeinsam, dass im Zuge der Anwendung Wirkstoffe in den Grundwasserleiter eingeleitet und verteilt werden, durch die die gewünschten Reaktionen ausgelöst werden.

Die Einleitung von Wirkstoffen in das Grundwasser sollte nicht aufs Geratewohl erfolgen, denn die geobiologischen und geochemischen Verhältnisse können an den betreffenden Standorten sehr unterschiedlich sein und die gewünschten Abbaureaktionen verzögern oder sogar völlig verhindern. Daher haben sich Testverfahren in Labor und Technikum etabliert, mit deren Hilfe die unterschiedlichen In-situ-Verfahren zunächst standortspezifisch überprüft werden können.

Die Untersuchungsverfahren in Labor und Technikum verfolgen häufig folgende Fragestellungen:

- a. Ist das untersuchte Verfahren grundsätzlich zur Elimination von Schadstoffen in der Lage?
- b. Wie wirksam ist das Verfahren im Hinblick auf die Schadstoffelimination?
- c. Welche Wirkstoffe sind zur Schadstoffelimination geeignet und wie hoch ist der erforderliche Wirkstoffeinsatz?
- d. Welche geochemischen oder biologischen Begleitprozesse sind relevant?
- e. Mit welchen Wirkstoffmengen und Wirkstoffkosten ist für den Feldeinsatz zu rechnen?

Die labortechnischen Untersuchungen biologischer und chemischer Sanierungsverfahren basieren auf sehr unterschiedlichen Methoden. Daher wird die Darstellung der Methodiken in getrennten Kapiteln dargestellt. Beiden Untersuchungsverfahren ist gemeinsam, dass sie auf einer sorgfältigen und auf die Untersuchungsthematik angepassten Probenahme basieren sollten. Daher bezieht sich das folgende Kapitel der Probenahme für Machbarkeitsstudien sowohl auf biologische als auch auf chemische Machbarkeitsprüfungen.

## 2. Probenahme für Machbarkeitsstudien

Für die Durchführung von Machbarkeitsstudien in Labor oder Technikum ist es grundsätzlich notwendig, Probenmaterial des betreffenden Standortes zu gewinnen. Zunächst ist dabei zu klären, was beprobt wird, wo beprobt werden soll und wie dies methodisch realisiert werden soll.

Sowohl bei der Untersuchung biologischer Abbauprozesse als auch bei der Untersuchung chemischer Prozesse spielt die Bodenmatrix eine große Rolle. Sie stellt mit ihren polaren und unpolaren Strukturen eine wichtige Austauschmatrix für die Schadstoffe dar und ist zudem bedeutender Träger der Standortbiozönose, da der ganz überwiegende Teil der

Grundwassermikroorganismen sessil an der Kornmatrix angeheftet lebt. Die Untersuchung von Sanierungsverfahren im Labor auf der ausschließlichen Basis von Grundwasserproben macht daher wenig Sinn. Die Entnahme von Bodenproben und Grundwasserproben sollte räumlich möglichst nahe beieinander liegen, da sonst möglicherweise die Bodenproben eine andere geochemische Charakteristik besitzen als die Grundwasserproben. In einem solchen Fall kann es in Laboruntersuchungen zu Reaktionen kommen, die nicht auf das zu testende Sanierungsverfahren, sondern auf Artefakte bei der Probengewinnung zurückzuführen sind. Im Bedarfsfall wird empfohlen, Grundwasserproben und Bodenproben zunächst zu einer geochemischen Gleichgewichtseinstellung durch entsprechende Vorbehandlung im Labor zu bringen, bevor weitere reaktive Untersuchungen mit diesem Probenmaterial erfolgen können.

Die Beprobung von Boden und Grundwasser sollte möglichst in dem Bereich erfolgen, wo die In-situ-Maßnahme räumlich vorgesehen ist. Liegen Hinweise auf eine sehr heterogene Struktur des Aquifers vor mit geochemisch sehr unterschiedlicher Charakteristik, empfiehlt es sich, verschiedene Proben aus diesen jeweiligen Bereichen zu entnehmen, die dann ggf. separat voneinander im Labor untersucht werden. Wenn eine Quellensanierung mittels eines In-situ-Verfahrens vorgesehen ist, sollte die Beprobung in dem Bereich mit den höchsten bekannten Schadstoffgehalten erfolgen, denn dort muss das Verfahren ebenfalls wirksam werden. Sollten bei der Beprobung des Schadensherdes Hinweise auf das Vorliegen nicht wassergelöster, residualer Schadstoff-Phasenanteile auftreten, bedarf dies möglicherweise einer Anpassung der Untersuchungsstrategie. In einem solchen Fall wäre die Probenvorbehandlung (Gleichgewichtseinstellung) sowie wahrscheinlich auch das Untersuchungskonzept selbst (Phaseneinlösung) auf diesen Befund anzupassen.

Die Wahl der jeweiligen Beprobungstechnik ist stark davon abhängig, welche Fragestellung untersucht werden soll. Grundsätzlich ist bei der Beprobung eine starke Beeinflussung sowohl der Feststoffproben als auch der Grundwasserproben durch atmosphärischen Einfluss zu vermeiden. Die Probematerialien sollten auf keinen Fall längere Zeit an der Luft exponiert bleiben, weil dies möglicherweise zu einer starken Ausgasung von Schadstoffen führt als auch zu ersten chemischen oder biologischen Oxidationsprozessen in den Proben führt. Für Feststoffmaterialien bietet sich daher die Durchführung von Linerbeprobungen an, weil hier ein Kontakt mit Luftsauerstoff weitgehend ausgeschlossen werden kann. Die Liner werden anschließend sofort am Standort luftdicht verschlossen und können in einer Linerbox mit Inertgasatmosphäre gekühlt zum Labor überführt werden.

Für die Grundwasserbeprobung reicht in der Regel eine normgerechte Beprobungstechnik aus, bei der sichergestellt ist, dass das Brunnenvolumen mehrfach hydraulisch ausgetauscht wurde. Die Abfüllung von Wasserproben sollte idealerweise in sterile Behältnisse erfolgen und kann je nach Fragestellung in einer Glovebox unter Inertgasatmosphäre erfolgen. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass eine Voroxidation der Probe vor Beginn der Laboruntersuchungen unterbleibt.

Das Einfrieren von Grundwasser- oder Feststoffproben wird nicht empfohlen, da eine solche Vorbehandlung bereits einen starken Einfluss auf die Mikrobiözönose des Grundwassers ausüben kann. Es empfiehlt sich stattdessen eine lückenlose Kühlkette für das Probenmaterial zwischen 4° und 10°C bis zum Eintreffen im Labor. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die unvermeidlichen Einflüsse aufgrund der Entnahme von Feststoffmaterial und Grundwasser auf die Geobiologie und Geochemie bis zum Untersuchungsbeginn im Labor minimiert werden.

### **3. Machbarkeitsstudien für biologische In-situ-Verfahren**

Es gibt je nach Art des Schadstoffes sehr unterschiedliche mikrobiologische Abbaumechanismen. Teilweise beeinflusst die Präsenz eines Schadstoffes die Abbaubarkeit einer zweiten Komponente. Dementsprechend muss die jeweilige Untersuchungsstrategie

zur Analyse der biologischen Abbaubarkeit im Labor grundsätzlich auf die standortspezifischen Kontaminanten angepasst werden. Es ist daher zunächst allein anhand der Zusammensetzung der Kontamination am betreffenden Standort festzulegen, welche Mechanismen zum Abbau dieser Schadstoffe grundsätzlich nutzbar sind. In Frage kommen aerobe Atmungsprozesse, anaerobe Atmungsprozesse unter Verwendung alternativer Elektronenakzeptoren wie z.B. Nitrat oder Sulfat, fermentative Prozesse oder reduktive Prozesse. Eine Vielzahl von organischen Schadstoffen lässt sich produktiv, d.h. ohne Präsenz eines weiteren Substrates, biologisch abbauen, andere Schadstoffe sind lediglich bei gleichzeitiger Präsenz eines Cosubstrates cometabolisch abbaubar.

### 3.1 Aerobe Abbauprozesse

Im einfachsten Fall erfolgt der biologische Abbau einer organischen Verbindung durch einen aeroben oder anaeroben Atmungsprozess, d.h. unter Nutzung des Elektronenakzeptors, wie z.B. Sauerstoff, Nitrat, Eisen(III) oder Sulfat. Ein solcher Abbaumechanismus lässt sich leicht z.B. im Rahmen von Mikrokosmenuntersuchungen oder in Säulenversuchen nachweisen. Eine Auswahl potenzieller Schadstoffe, für die eine solche Form des biologischen Abbaus in Frage kommt, ist in Tabelle 1 dargestellt:

**Tab. 1: Beispiele für Schadstoffgruppen, die einem aeroben Abbauprozess unterliegen können**

Mineralölbürtige Stoffe	Chlorierte, organische Verbindungen
Aliphatische Mineralölkohlenwasserstoffe Monoaromaten (BTEX, methylierte Aromaten) Polyaromatische Kohlenwasserstoffe NSO-Heterozyklen Phenole Oxygenate (z.B. MtBE)	Teilchlorierte Ethene Teilchlorierte Ethane Teilchlorierte Aromaten (MCB, DCB) Chloranilin Monochloressigsäure
Pestizide	Sonstige
Glyphosat 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)	Anilin Toluidin Acetonitril

In den meisten Fällen ist der biologische Abbau der betreffenden Komponenten bereits in der wissenschaftlichen Literatur gut beschrieben. Die Untersuchung des biologischen Abbaus dieser Komponenten erfolgt daher für die betreffenden Standorte meist unter schadensfallspezifischer Fragestellung, wie z.B.:

- Ab welcher Schadstoffkonzentration kann es zu toxischen Hemmprozessen für den biologischen Schadstoffabbau am Standort kommen?
- Bis zu welcher Restkonzentration erfolgt der biologische Schadstoffabbau?

- Kommt es bei Vorliegen eines Schadstoffgemisches am Standort zu einem präferentiellen Abbau bestimmter Schadstoffe? Werden alle Komponenten abgebaut?
- Sind alternative Elektronenakzeptoren, wie z.B. Nitrat oder Sulfat, möglicherweise ebenso wirksam für die Abbaustimulation wie Sauerstoff?

### 3.2 Anaerobe Abbauprozesse

Relativ komplex ist die Untersuchung des biologischen Abbaus mehrfach chlorierter Verbindungen. 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 möglich. Dabei ist auf keinen Fall davon auszugehen, dass alle in der Literatur beschriebenen mikrobiellen Abbauprozesse an jedem Standort auch wirksam sind. 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 2 grob in folgende Gruppen eingeteilt werden können (Hüttmann und Thiele-Bruhn, 2011):

**Tab. 2: Übersicht über derzeit gebräuchliche Wirkstoffe für die Biostimulation der reduktiven Dechlorierung**

<b>Zuckerhaltige Wirkstoffe</b>	<b>Fermentationsprodukte</b>
Zuckerrübenmelasse	Ethanol
Rohrzuckermelasse	Lactat
Melasseersatzstoffe (Molaferm, Molashine)	Acetat
Saccharose	HRC (Polylactat-Ester) (Glycerin)
<b>Wirkstoffe auf Pflanzenölbasis</b>	<b>Wirkstoffgemische</b>
CAP 18 (dbi products)	Hefeextrakt
Amteclean (Panasonic)	Proteinextrakt
Mikroemulsion (verschiedene)	Molke
3DME (Regenesis)	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 den meisten Standorten auch eine Teildechlorierung initiiert werden kann (Hüttmann und Brecht, 2013). Dagegen ist der Abbau der wesentlich besser wasserlöslichen und zudem toxischeren 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. Aus entsprechenden qPCR-Analysen von Standortproben ergeben sich daher wertvolle Hinweise auf das standortspezifische Potenzial zum vollständigen Chlorethen-Abbau. Gegebenenfalls erweist sich im Rahmen dieser Untersuchungen auch eine Notwendigkeit, ein geeignetes mikrobielles Abbaupotenzial durch den Eintrag angezüchteter, DHC-haltiger Mikroorganismenkulturen 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).

#### **4. Machbarkeitsstudien für chemisch-oxidative und reduktive Verfahren**

Chemische Oxidations- und Reduktionsverfahren wirken im Gegensatz zu biologischen Verfahren grundsätzlich ungerichtet. Das bedeutet, dass grundsätzlich nicht nur die jeweiligen Zielverbindungen, d.h. die Schadstoffe selbst, chemisch oxidiert oder reduziert werden, sondern ebenso alle leicht oxidierbaren bzw. reduzierbaren Verbindungen im jeweiligen Grundwasser bzw. der Bodenmatrix. Daraus folgt, dass im Hinblick auf die Machbarkeitsprüfung eines solchen Verfahrens der standortspezifischen geochemischen Situation und der Kornmatrix eine besondere Beachtung zu widmen ist. Daher ist grundsätzlich zu empfehlen, für die Untersuchung der chemischen Oxidation bzw. Reduktion von Schadstoffen im Grundwasser unbedingt auch Bodenmaterial heranzuziehen.

##### **4.1 Analyse der chemischen Oxidation**

Im Rahmen einer Untersuchung einer In-Situ Chemischen Oxidation (ISCO) in Labor oder Technikum werden zunächst einige für die Oxidationsreaktion relevante Bodeninhaltsstoffe quantifiziert, bevor in einem zweiten Schritt der spezifische Oxidationsmittelbedarf und schließlich die Wirksamkeit der Oxidationsreaktion selbst analysiert wird. Das Vorgehen zur Prüfung der chemischen Oxidierbarkeit von Standortproben erfolgt daher stufenweise:

Stufe 1: Hier erfolgt eine Analyse wichtiger Bodeninhaltsstoffe mit Bezug zur Oxidationsreaktion: ISCO-relevante Parameter sind unter anderem: TIC, TOC, Eisen, Mangan, Sulfide, pH-Wert des Bodens.

Stufe 2: Hier erfolgt die Bestimmung des Mengenbedarfs für das jeweilige Oxidationsmittel, der zur vollständigen Oxidation der Bodenmatrix benötigt wird. Dieser Parameter wird auch Bestimmung des „Soil-Oxidant-Demand“ (SOD I) oder „Natural Oxidant Demand“ (NOD) genannt. Nach (Honning, Broholm, & Bjerg, 2007) ist der SOD-Wert des Bodens (hier Kaliumpermanganat) weitgehend unabhängig von der jeweiligen PCE-Konzentration des Bodens.

In Stufe 3 erfolgt dann eine Bestimmung der Reaktionskinetik und eine Wirksamkeitskontrolle innerhalb eines meist mehrtägigen Reaktionszeitraums im Hinblick auf die Schadstoffoxidation und den damit einhergehenden Oxidationsmittelverbrauch.

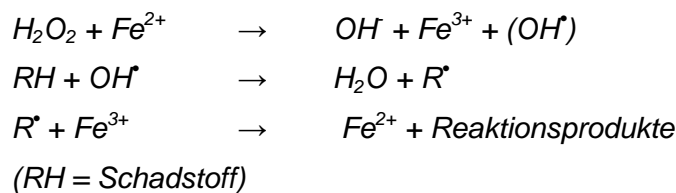
Die verfahrenstechnischen Laboruntersuchungen dienen in erster Linie dazu, eine Vorauswahl geeigneter Oxidationsmittel zu treffen sowie den Mengenbedarf an Oxidationsmitteln und die Anzahl der benötigten Wirkstoffinjektionen bis zur Erreichung des Sanierungszieles abzuschätzen.

Im Folgenden wird kurz auf die Reaktivität der gebräuchlichsten Oxidationsmittel eingegangen.

#### 4.1.1 Chemische Schadstoffoxidation mittels Fenton's Reagenz

In Anwesenheit von zugesetztem  $Fe^{2+}$  entsteht mit Wasserstoffperoxid das so genannte Fenton's Reagenz, welches freie Radikale ( $OH^{\bullet}$ ) bildet. Diese Radikale sind in der Lage, eine Vielzahl von organischen Verbindungen unspezifisch mit schneller Reaktionskinetik abzubauen. Das Oxidationspotential von Fentons Reagenz liegt bei 2,8 V. Die Einbringung von Wasserstoffperoxid und Fe(II)-Ionen in den Boden und in das Grundwasser kann folgende Umsetzungsreaktionen auslösen:

##### Fentons Reagenz



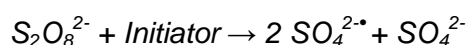
Die Oxidationsprozesse durch Fenton's Reagenz verlaufen effektiv nur unter Präsenz von Fe(II)-Ionen, d.h. unter stark sauren Bedingungen (pH-Wert zwischen 2 und 4) oder bei Präsenz von Fe(II)-Chelatoren. Bei höheren pH-Werten fangen die durch die Autolyse des Wassers gebildeten Ionen die Eisen(III)Ionen ab, die für eine weitere Reaktionsbeschleunigung zur Schadstoffoxidation nicht mehr zur Verfügung stehen. Weiterhin können freie Radikalfänger (z.B.  $CO_3^{2-}$ ) die Oxidationskraft und somit die Effektivität der Methode stark einschränken. Üblicherweise wird Wasserstoffperoxid in Konzentrationen von 5- 50 Masseprozent eingesetzt. Aufgrund des schnellen Zerfalls des Oxidationsmittels ist die Reichweite des Fenton's Reagenz im Feld meist auf wenige Meter vom Eintragungspunkt entfernt hydraulisch begrenzt.

#### 4.1.2 Chemische Schadstoffoxidation mittels aktiviertem Persulfat

Persulfat besitzt ein Oxidationspotential von 2,0 V, welches durch Aktivierung und damit einhergehender Bildung von Sulfatradikalen auf 2,6 V erhöht werden kann (Soja, 2006). Der Kontakt mit Wasserstoffperoxid führt beim Persulfat zur Bildung von freien Radikalen. Der Vorteil von aktiviertem Persulfat besteht darin, dass das Persulfat advektiv über den zu sanierenden Aquiferbereich verteilt werden kann und erst nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid aktiviert wird. Außerdem sind die Sulfatradikale stabiler als Hydroxylradikale.

Das Mischungsverhältnis von Wasserstoffperoxid zu Persulfat liegt zwischen 1:10 und 10:1 (Root, Lay, & Cutler, 2004). Das Verhältnis der reaktiven Komponenten zueinander sollte jeweils bodenspezifisch optimiert werden, um zu guten Oxidationsresultaten zu gelangen.

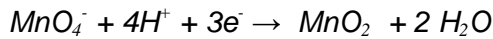
##### Gleichung:



### 4.1.3 Chemische Schadstoffoxidation mittels Kaliumpermanganat

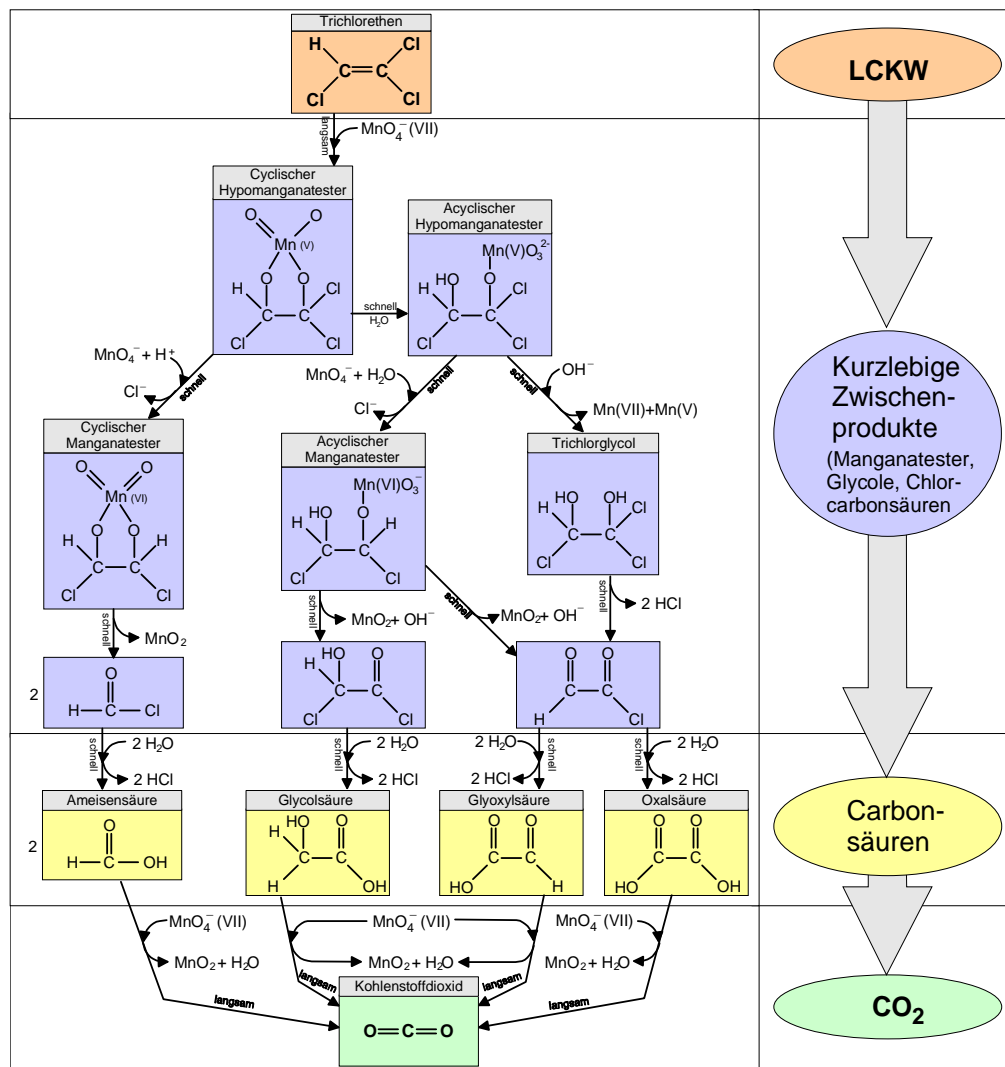
Permanganat ist ein mäßig starkes Oxidationsmittel mit einem Oxidationspotential von 1,8 V, das über einen weiten pH-Bereich wirkt (Soja, 2006). Die Stöchiometrie und Kinetik der Permanganatoxidation auf kontaminierten Standorten kann sehr komplex sein und es sind zahlreiche Reaktionen möglich, an denen Mangan, jeweils abhängig von seinen zahlreichen Oxidationsstufen und Mineralformen, beteiligt sein kann. Beim Einsatz von Permanganat sind keine Zusatzstoffe zur pH-Wert Stabilisierung oder als Katalysatoren notwendig.

Gleichung:



Beim Kontakt von PCE (hier Hauptschadstoffkomponente) mit dem Permanganat-Ion kommt es zum Ablauf folgender Reaktionen gemäß **Abbildung 1**.

**Abbildung 1: Reaktion von Permanganat mit PCE**



## 4.2 Analyse der chemischen Reduktion

Bei der chemischen Reduktion werden Kontaminanten durch Zugabe chemischer Reduktionsmittel in den Grundwasserleiter chemisch reduziert, so dass sie dadurch entweder ihren Schadstoffcharakter verlieren (Beispiel: Dechlorierung chlorierter Ethene oder Ethane) oder ausgefällt werden und dadurch im Grundwasserleiter immobilisiert werden (Beispiel: Reduktion von Chromaten). Zu diesem Zweck stehen eine ganze Reihe von teilweise auch in der Abwasserbehandlung gebräuchlichen Reduktionsmittel zur Verfügung, wie z.B. Eisen(II)-Salze, Natriumthiosulfat, Natriumdithionit oder auch nullwertiges Eisen.

Vergleichbar zur chemischen Oxidation ist die chemische Reduktion im Grundwasserleiter eine völlig ungerichtete Reaktion, die alle leicht reduzierbaren Verbindungen im Grundwasser erfassen kann. Zu nennen sind hier vor allem der Gelöstsauerstoff, Nitrat sowie leicht verfügbare Eisen- und Manganoxide.

Dementsprechend ist ein analoges Vorgehen vergleichbar mit der Untersuchungsstrategie zur chemischen Oxidation zielführend:

In Schritt 1 werden zunächst die leicht reduzierbaren Verbindungen in Boden und Grundwasser quantifiziert. Anschließend wird in Schritt II standortspezifisch die Menge an Reduktionsmittel zur chemischen Reduktion der Bodenmatrix auf das gewünschte Redoxzielniveau analysiert. Schließlich wird in Schritt III in Batchansätzen oder in einer Säulenapparatur die Wirksamkeit der chemischen Reduktion im Hinblick auf die erwartete Schadstoffreduktion (Abbau oder Immobilisierung) gemessen. Im Falle der Realisierung von Immobilisierungsprozessen kann schließlich in einem weiteren Untersuchungsschritt (Schritt IV) eine Oxidationsphase nachgeschaltet werden, um die Stabilität der reduktiven Immobilisierung zu analysieren.

## 5. Push-Pull-Tests zur Verifizierung der Laborergebnisse im Feld

Natürlich können in Labortests niemals die natürlichen Verhältnisse des Untergrundes dargestellt werden. Die Stärke der Laboruntersuchungen liegt eher darin, schnell und kostengünstig alternative Verfahrensvarianten auf ihre Machbarkeit hin abzuprüfen. Ist dann mit Hilfe dieser Untersuchungen ein vielversprechender methodischer Ansatz identifiziert worden, sollten diese Ergebnisse im Feld verifiziert werden. Dafür bietet sich die Push-Pull-Technik an. Bei dieser Technik wird zumeist aus vorhandenen Grundwassermessstellen oder Brunnen in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Rahmenbedingungen eine größere Menge Grundwasser entnommen, anschließend mit den im Labor identifizierten Wirkstoffen versetzt und in den jeweiligen Pegel reinfiltriert. Anschließend werden die standortspezifischen Reaktionen im Pegelumfeld anhand eines wiederholten Grundwassermonitorings in diesem Pegel analysiert. Die Reaktionen und der Einfluss der Verdünnung durch nachströmendes Grundwasser werden durch Zugabe konservativer Tracerkomponenten festgestellt.

Das Push-Pull-Testverfahren bietet demzufolge eine einfache Möglichkeit, um unter Nutzung vorhandener Messstellen und mobiler Technik die im Labor identifizierten Abbaumechanismen im Feld zu verifizieren.

## 6. Zusammenfassung

Für die Machbarkeitsprüfung biologischer und chemischer In-situ-Sanierungsmaßnahmen steht ein umfassendes methodisches Instrumentarium zur Verfügung.

Voraussetzung für eine belastbare Untersuchung in Labor oder Technikum ist grundsätzlich eine gute Probenahme und eine auf die Untersuchung abgestimmte Beprobungstechnik.



Die Wahl der jeweiligen Untersuchungsmethodik hängt stark von der Art des jeweiligen Schadstoffes bzw. des Schadstoffgemisches ab. Nicht jedes Biostimulationsverfahren ist für jede Schadstoffgruppe gut geeignet und nicht jedes chemische Verfahren ist für jede Schadstoffgruppe wirksam.

Für die Machbarkeitsanalyse von aeroben und anaeroben Biostimulationsverfahren erfolgt zunächst eine Identifizierung der abbaustimulierenden Wirkung bekannter Elektronenakzeptoren bzw. Cosubstrate, bevor im Rahmen von Abbautests die Abbaudynamik, toxische Hemmwirkungen und erzielbare Restkonzentrationen untersucht werden können.

Bei den chemischen Oxidations- und Reduktionsverfahren bietet sich ein stufenweises Vorgehen an, indem zunächst die zentralen, reaktionsrelevanten Bodenkomponenten quantifiziert werden, bevor im Rahmen von Oxidations-/Reduktionstests in Batchansätzen der matrixspezifische Wirkstoffverbrauch festgestellt wird. Schließlich erfolgt im Rahmen von Batchansätzen oder in Säulenapparaturen die Untersuchung der Schadstoffelimination selbst.

Auch für eine Verifizierung der Laborergebnisse und erste Übertragung ins Feld stehen einfache Techniken zur Verfügung. Beispielhaft dafür stehen Push-Pull-Tests, die mittels mobiler Technik in vorhandenen Messstellen durchgeführt werden können.

Ziel dieser Untersuchungsprogramme ist es, schnell und zuverlässig Informationen zur grundsätzlichen Machbarkeitsbewertung von In-situ-Verfahrenstechniken für den jeweiligen Standort zur Verfügung zu stellen. Vorteil der Laboruntersuchungen sind vor allem deren geringe Kosten und die gute Reproduzierbarkeit. Unwirksame Verfahrenstechniken können schnell identifiziert werden, ohne dass teure Installationen im Feld notwendig sind. Die Erfolgsaussichten für In-situ-Feldanwendungen lassen sich – abgesichert durch entsprechende Laborergebnisse – maximieren.

## 7. Literaturverzeichnis

ASTM (2010): Standard test Method for estimating the permanganate natural oxidant demand of soil and aquifer solids. Abgerufen am 07. 08 2014 von ASTM International: [www.astm.org](http://www.astm.org)

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.

Honning, J., Broholm, M., & Bjerg, P. (2007): Quantification of potassium permanganate consumption and PCE oxidation in subsurface materials. *Journal of Contaminant Hydrology* 90, S. 221- 239.

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.

Oppermann, A. (2013). *Grundlagen und Planungen zu In- Situ Oxidationsverfahren (ISCO)*. Braunschweig: geo-log Geotechnik GmbH.

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.

Root, D., Lay, E. P., & Cutler, W. (2004). *Investigation of chlorinated methanes treatability using activated sodium persulfate*. Proceedings of the first intern. Conference on Environmental Science and Technology.

Soja, G. (2006). *In- Situ- Anwendung chemischer Oxidationsmittel und Oxidationsverfahren*. Seibersdorf, Österreich: Austrian Research Centers

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.

### **Anschriften der Autoren**

Stephan Hüttmann  
Sensatec GmbH  
Friedrichsorter Str. 32  
D-24159 Kiel  
Tel.: ++49 431 389009 0  
Fax: ++49 431 389009 19  
Mail: s.huettmann@sensatec.de  
Internet: www.sensatec.de