

NATURAL ATTENUATION (NA) & STIMULATION DES BIOABBAUS (ENA) IN DER PRAXIS DER ATTLASTENBEARBEITUNG

24. Karlsruher Altlastenseminar, 19./20.06.2024

A. Müller, A. Tiehm



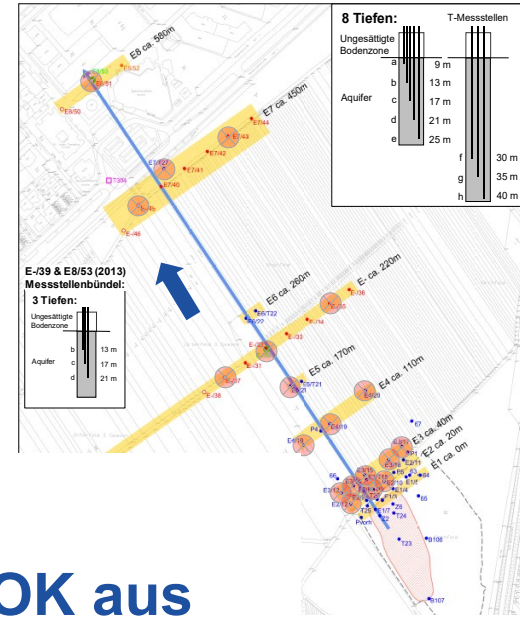
ÖKOSYSTEMLEISTUNG – NATURAL ATTENUATION (NA)



„Natürliche Schadstoffminderungsprozesse sind **biologische**, chemische und physikalische Prozesse, die ohne menschliches Eingreifen zu einer Verringerung (...) eines Stoffes im Boden oder Grundwasser führen“

- ➔ **biologischer Abbau ist oft maßgeblich für Frachtreduktion**
- ➔ **Monitored/ Enhanced NA (MNA/ ENA)**

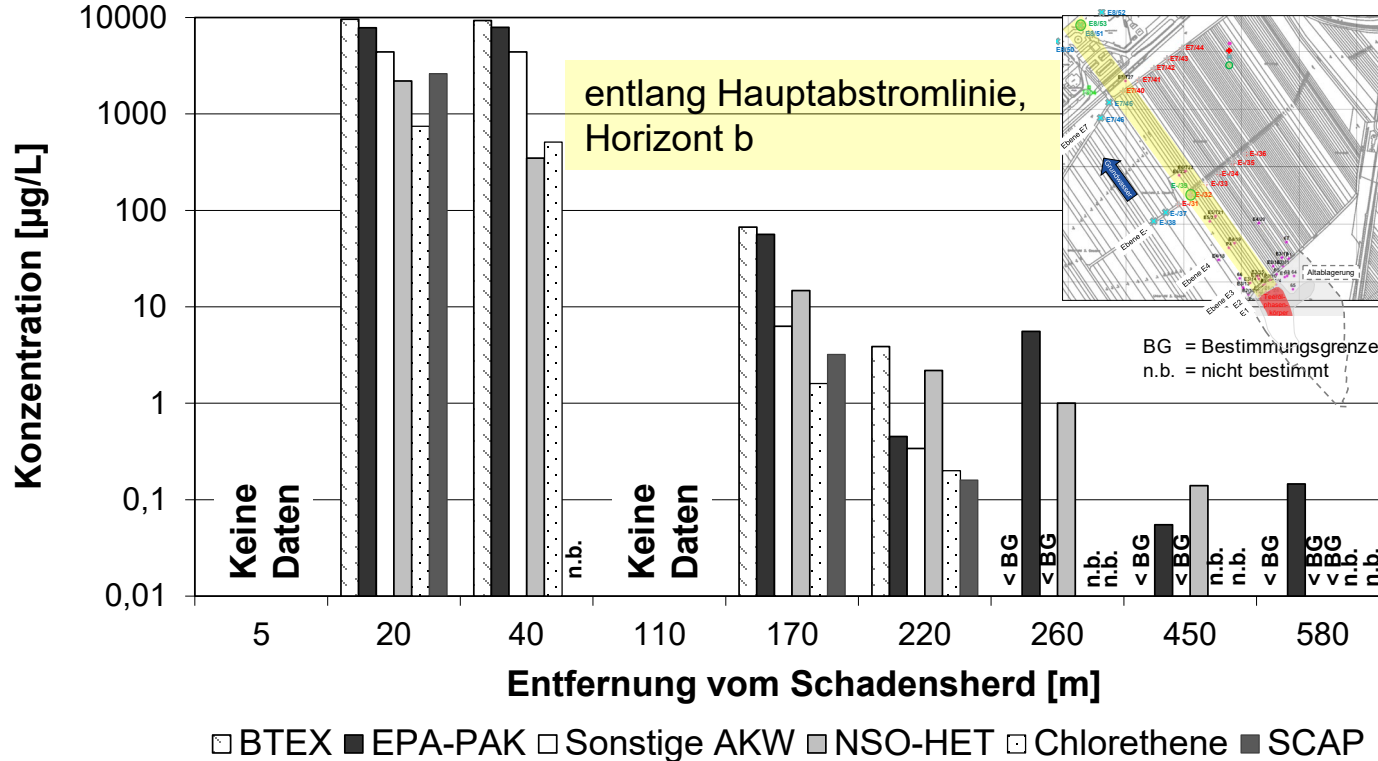
FALLBEISPIEL 1: ALTABLAGERUNG



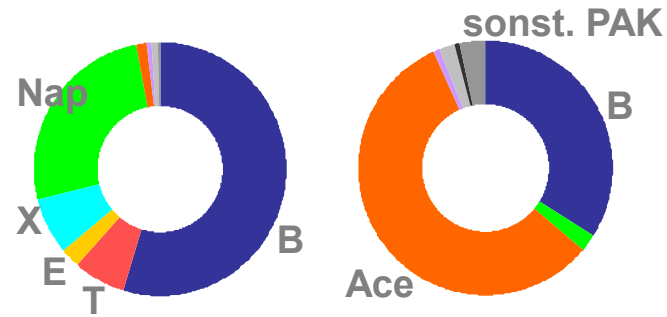
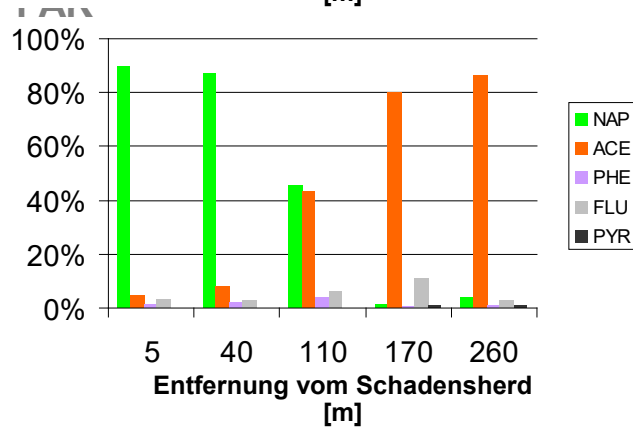
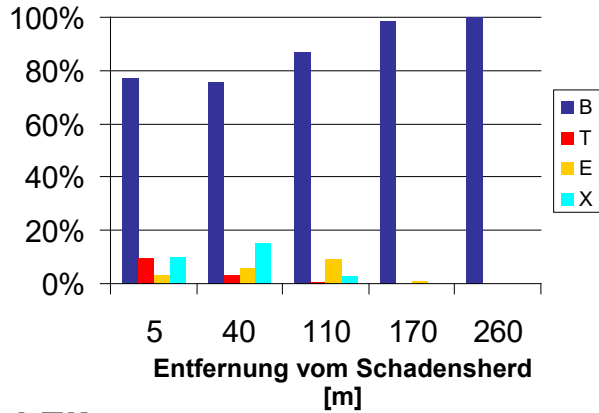
PAK, AKW, NSO-HET, SCAP, LCKW
Teerölphasenkörper bis in 10 m uGOK aus Gaswerksabfällen, Quellsanierung unverhältnismäßig
Emission aktuell rd. 1 kg/d, 500 m lange Fahne
Langzeit-Monitoring seit 2001

SCHADSTOFFE IN DER FAHNE

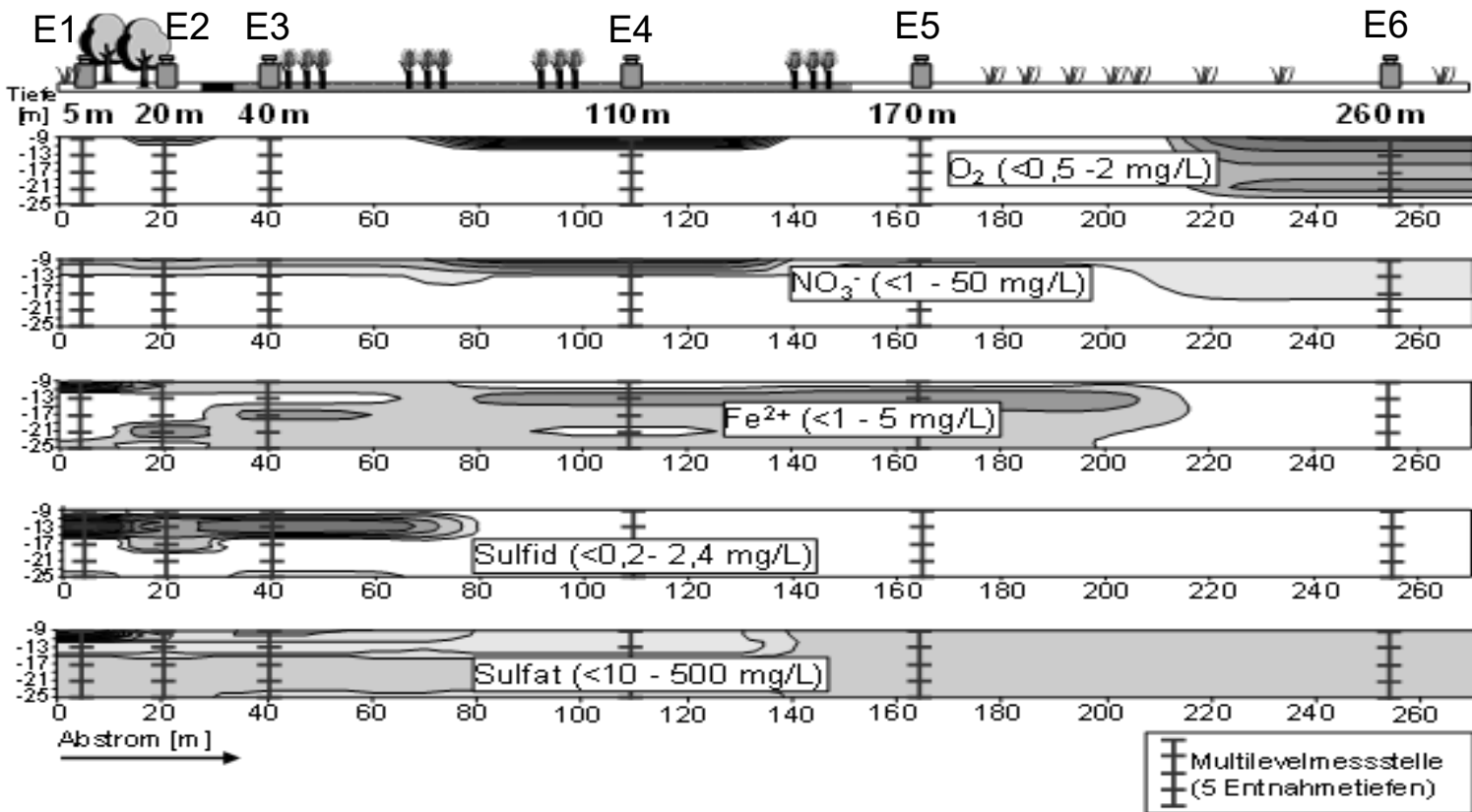
rd. 100 teeröl-bürtige Substanzen erfasst



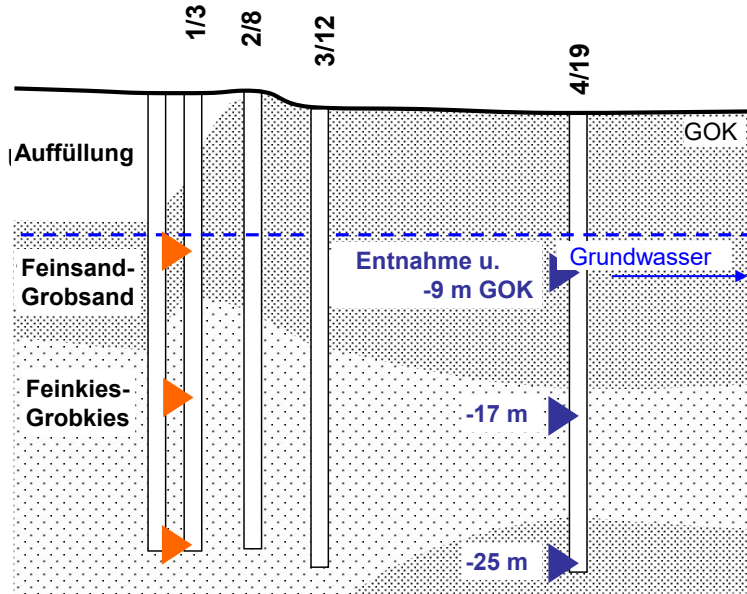
SCHADSTOFF-PROFILE IM ABSTROM



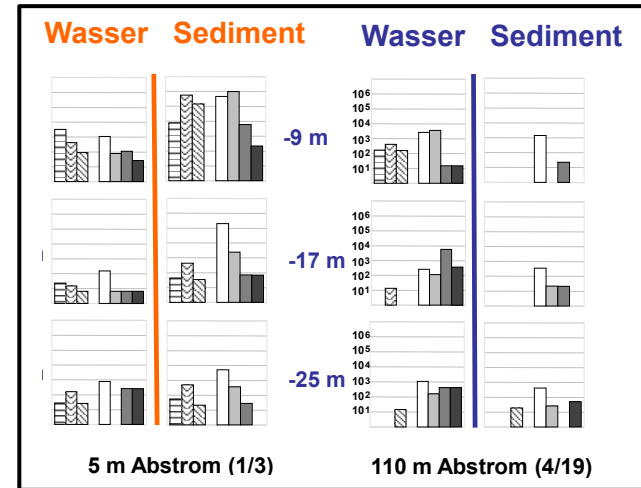
REDOXZONIERUNG



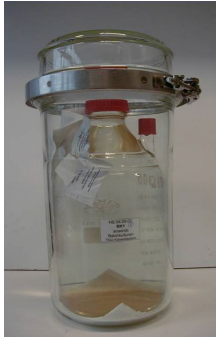
MIKROBIOLOGISCHE BESTANDSAUFNAHME



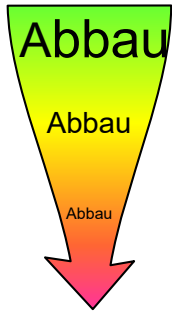
- **Schadstoffverwerter; keine Toxizitätseffekte**
- **breites Spektrum physiol. Gruppen**



MIKROBIOLOGISCHE ABBAUVERSUCHE



Kontrollebene	KE 3	KE 5	KE 3	KE 5	KE 3	KE 5
Messstelle / Horizont	16 b	21 b	16 b	21 b	16 b	21 b
Redoxbedingung	Eisen(III)- reduzierend		Nitrat- reduzierend		aerob	
Zugabe von...	Eisen(III) ohne Sediment		Nitrat mit Sediment		O ₂ mit Sediment	
Substanz	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis	Ergebnis
Toluol	+	n.n.	+++	n.n.	+++++	n.n.
Benzofuran	++	n.n.	-	n.n.	+++++	n.n.
Naphthalin	(+)	+++	-	+++	+++++	+++++
Benzol	-	+++	+	+++	+++++	+++++
Inden	(+)	+++	+	-	++++	+++++
Acenaphthen	-	+	-	+++	+++++	++++
2- + 3 Methylbenzofuran	-	(+)	-	(+)	+++++	+++++



Abbau = Konzentrationsrückgang der Substanz bezogen auf die abiotische Kontrolle

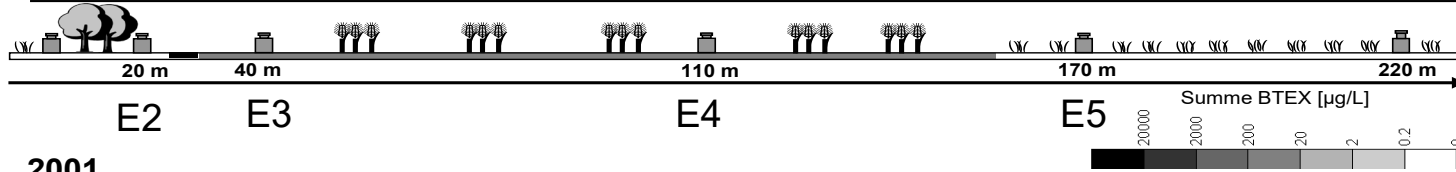
→ Abbaureihenfolge ≈ NA-Abbauraten im Feld

Anaerob/aerober Abbau:

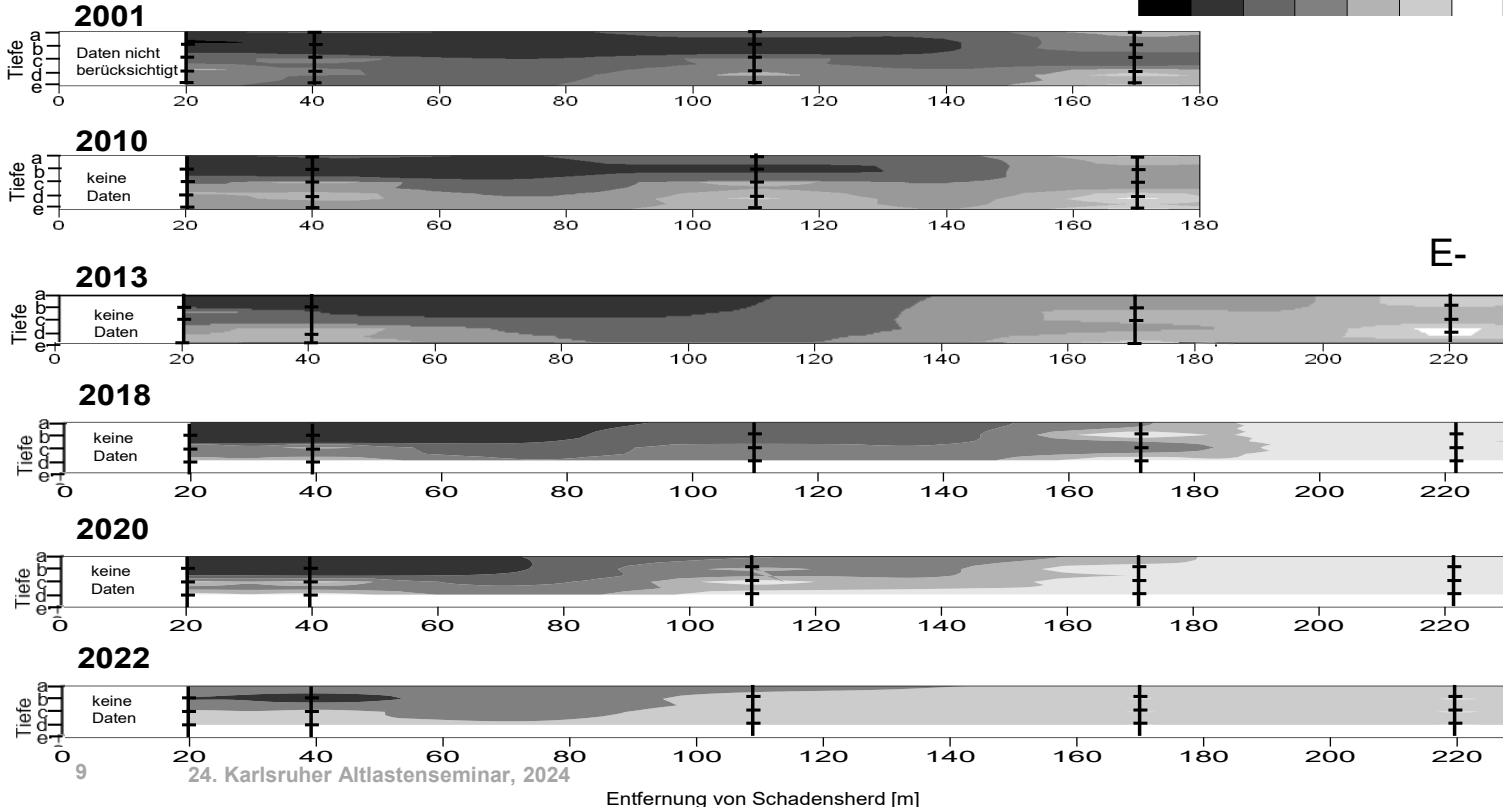
+++++	vollständiger Abbau in	14 Tagen
++++	vollständiger Abbau in	47 Tagen
+++	vollständiger Abbau in	180 Tagen
++	vollständiger Abbau in	260 Tagen
+	> 50% Abbau in	280 Tagen
(+)	> 25% Abbau in	280 Tagen
-	kein Abbau in	280 Tagen

n.n. = Substanz nicht nachgewiesen

20 JAHRE LANGZEIT-MONITORING



Σ BTEX



E-

HIGHLIGHTS FALL 1

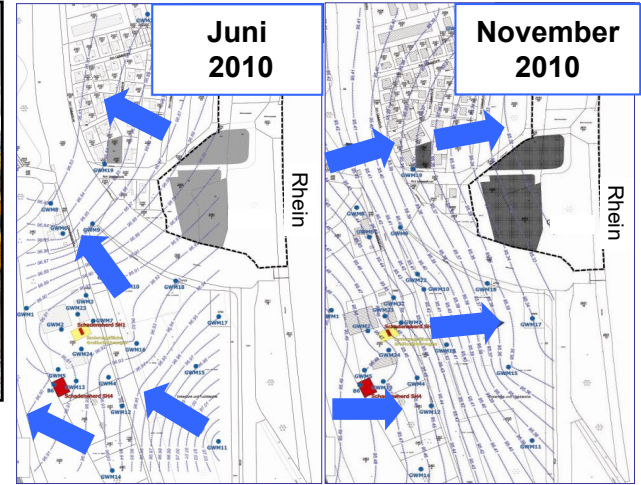
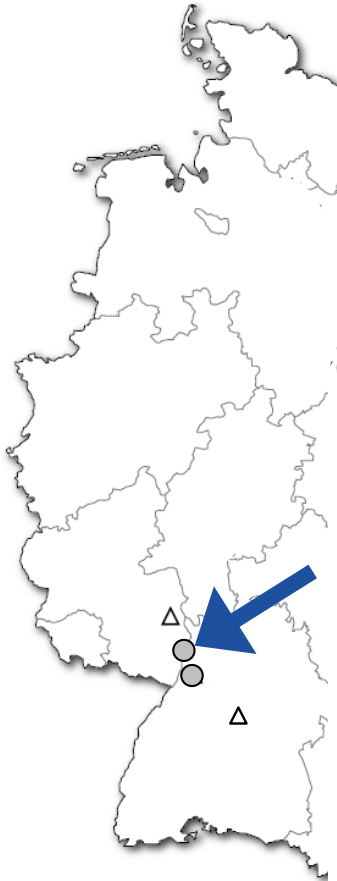
- **ca. 100 Substanzen detektiert; sehr hohe Freisetzung**
- **sehr fundiertes Prozessverständnis (Feld- & Labordaten)
+ Prognosetool**
- **intensives MNA**

→ erforderliche MNA-Kriterien (LABO*) erfüllt!

**→ hohe Abbauraten im MNA-Bilanzraum
(leistungsfähiger natürlicher Bioreaktor)**

*= LABO (2015) LABO-Positionspapier „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“.
Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlasten – ALA.
Ad-hoc Unterausschuss „Natürliche Schadstoffminderung“ 15.09.2015.

FALLBEISPIEL 2: EHEMALIGES GASWERK



PAK, AKW, NSO-HET

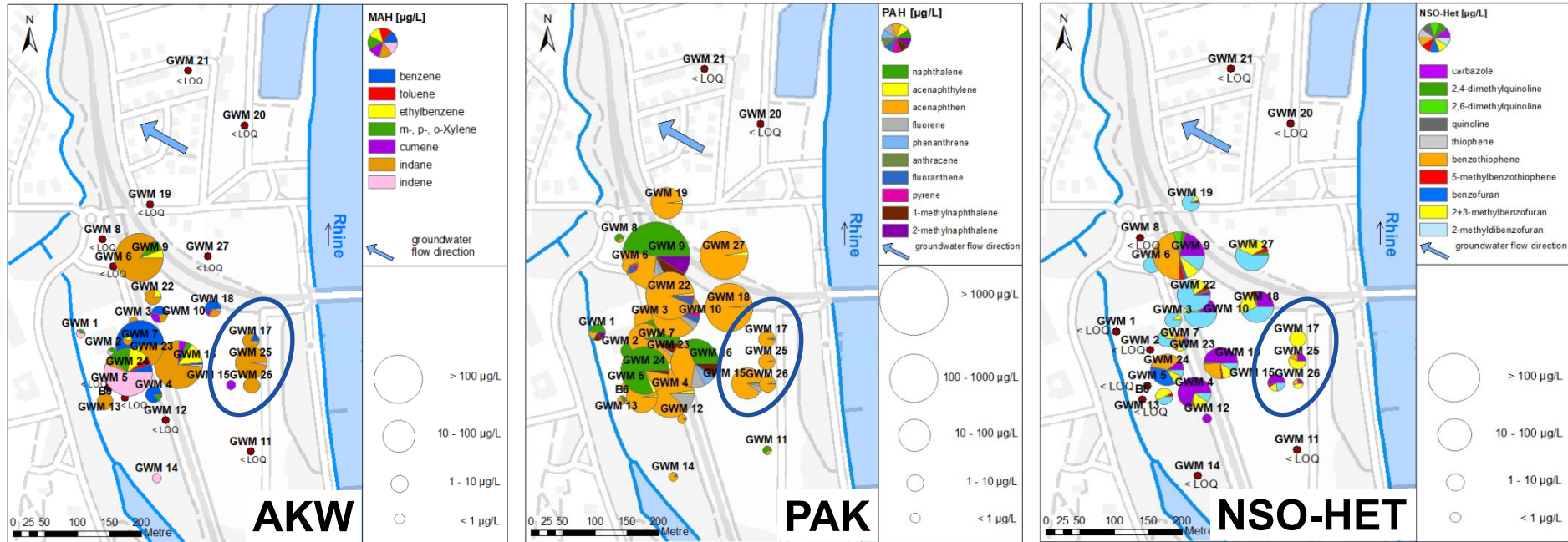
Quellsanierung: Kondensatgruben & Bodenaustausch

Lage am Rhein: instationäre Fließbedingungen

Emission rd. 0,7 kg/d, 200 m lange Fahne

Langzeit-Monitoring seit 2010

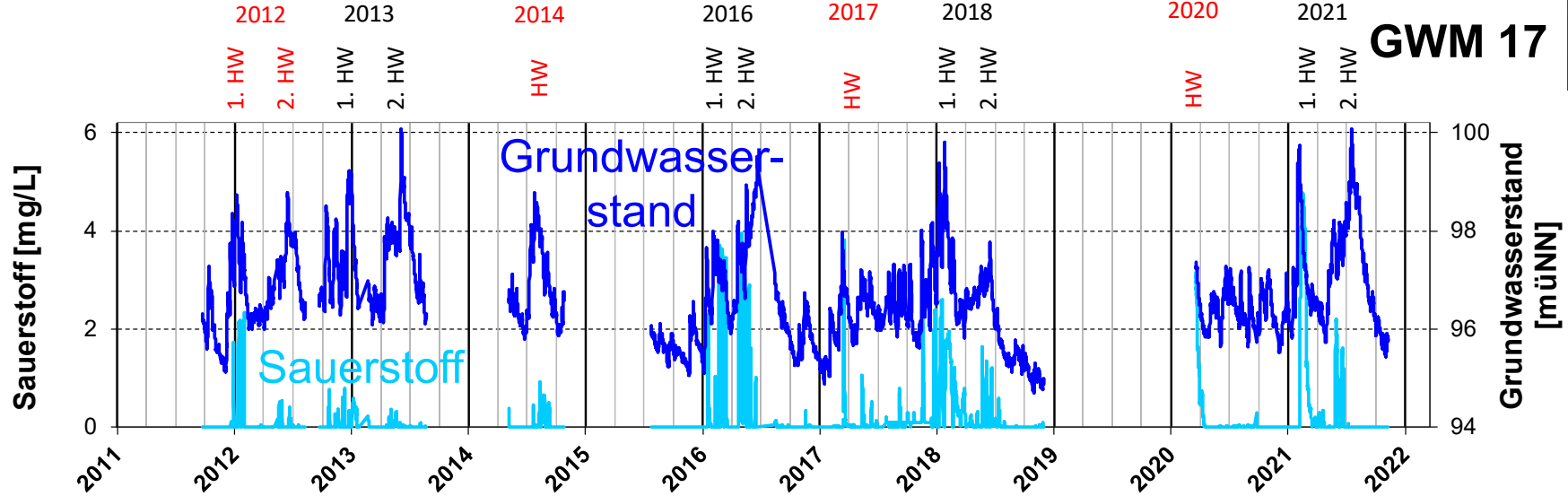
SCHADSTOFFVERTEILUNG IM FELD



- Relative Anreicherung von Benzol, Indan, Acenaphthen, Carbazol und methylierte O-Heterozyklen → Hinweis auf mikrobiellen Abbau

INSTATIONÄRE STRÖMUNGSVERHÄLTNISSE

GWM 17



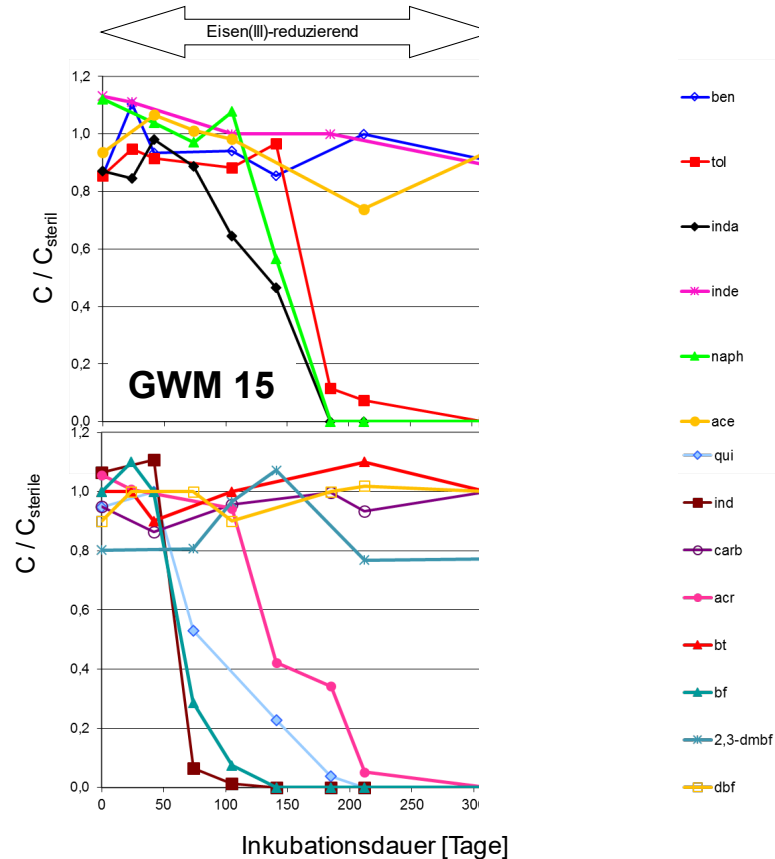
influente Strömung bei Hochwasser: O_2 -Eintrag & Fe(III)-Fällung

→ beschleunigt mikrobiellen Abbau

* = Multiparametersonde



ANAEROB/AEROBER ABBAU IM LABOR



Anaerober Abbau → Umsetzung von Naphthalin, Toluol, Indan, Indol, Benzofuran, 2,3-DMBF, Acridin

Aerober Abbau → restliche Teeröl-Stoffe werden schnell umgesetzt

➤ Abbaureihenfolge korreliert mit den Felddaten

HIGHLIGHTS FALL 2

- **instationäre Fahne & dynamische Redoxverhältnisse durch Rheinnähe**
- **Multiparametersonde & Mikrokosmen => Prozessverständnis**

→ erforderliche MNA-Kriterien (LABO) erfüllt!

→ Beschleunigter Abbau unter instationären Bedingungen

FALLBEISPIEL 3: LACK- UND FARBENFABRIK

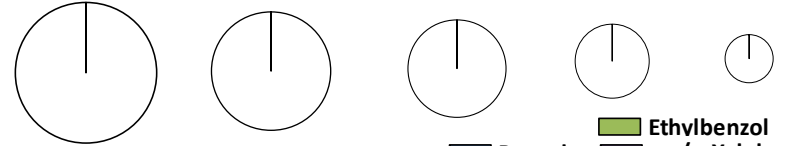


BTEX-AROMATEN; AKW
langjähriges P&T ineffizient,
nach Abschalten hohes NA-Potential,
MNA unzureichend => ENA mit Sulfat seit 6 Jahren

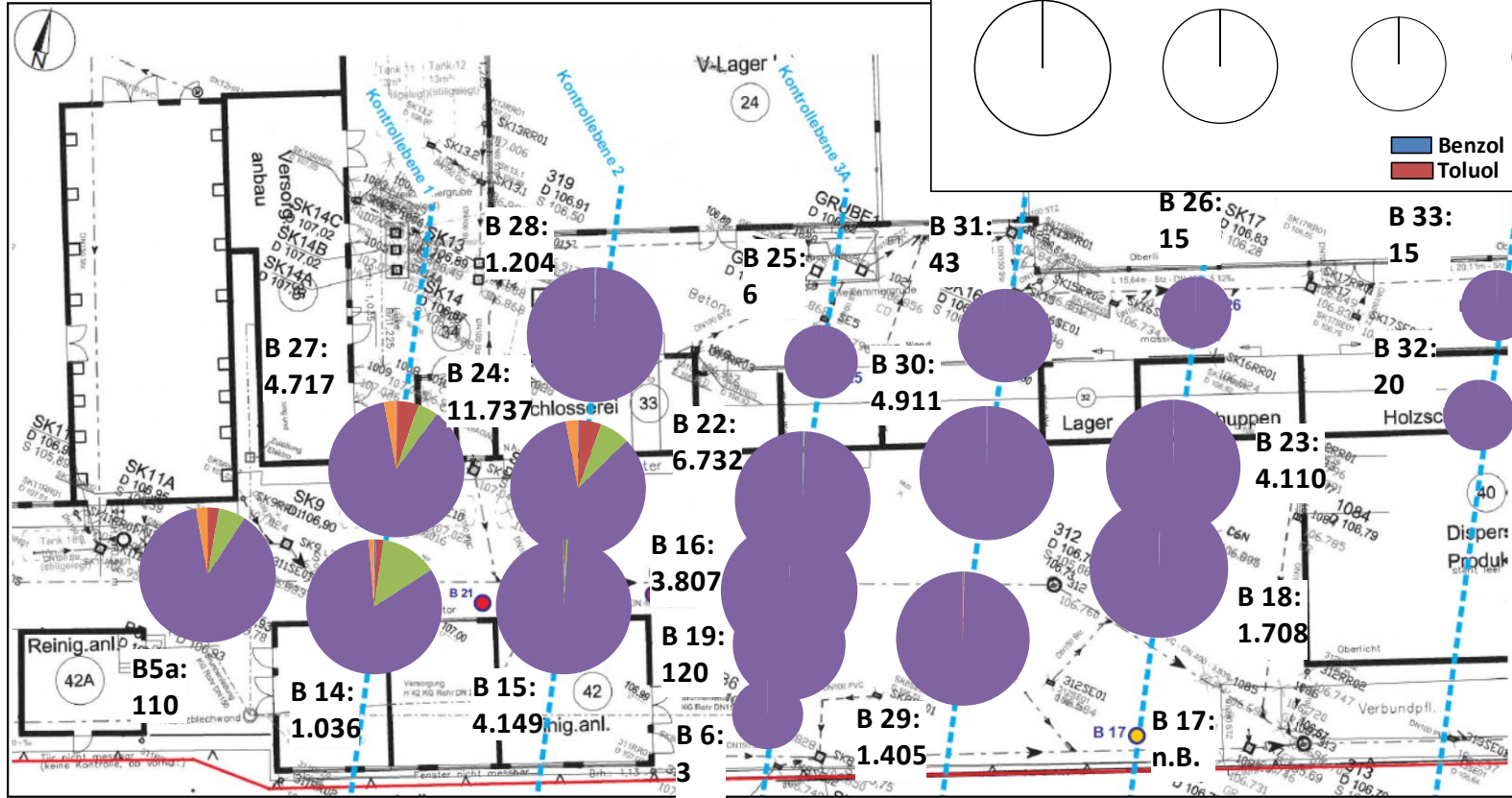
AUSGANGSSITUATION

BTEX-Gehalte [$\mu\text{g/L}$]

> 1.000 100 – 1.000 10 - 100 1 - 10 < 1

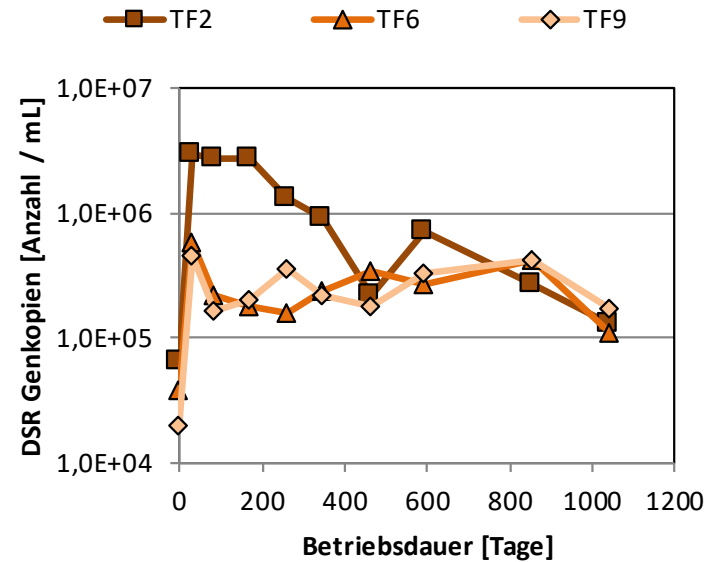
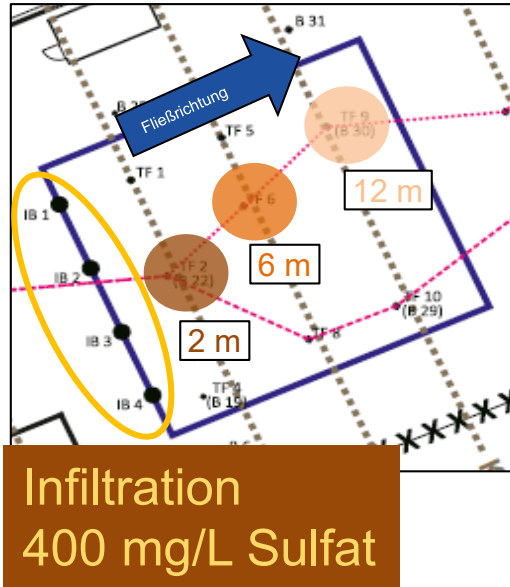
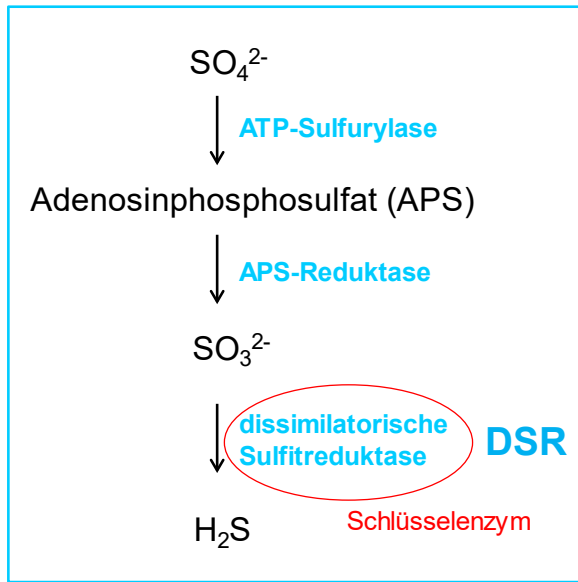


- Benzol
- Toluol
- Ethylbenzol
- m-/p-Xylol
- o-Xylol



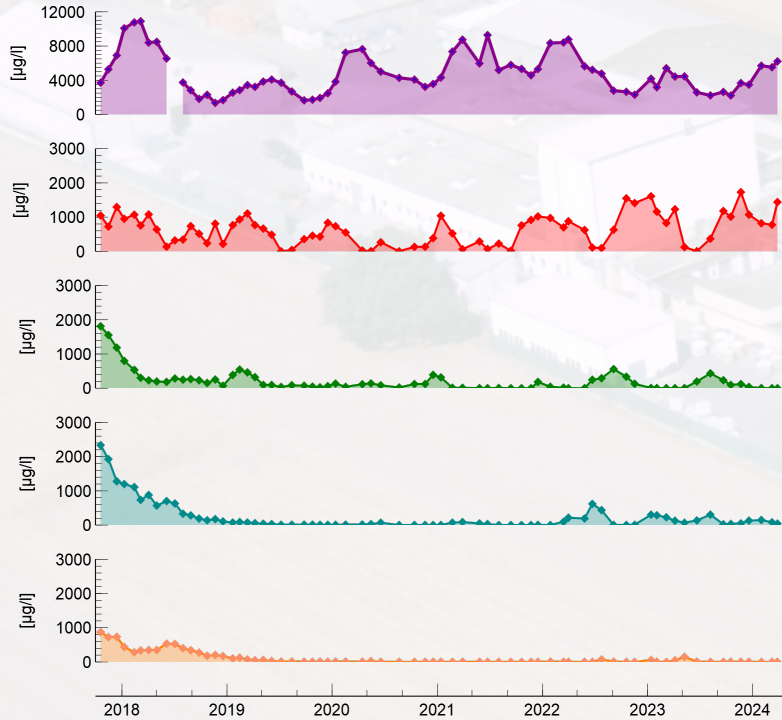
2014

TESTFELD & PCR-NACHWEIS



- schneller Anstieg der DSR nach der Infiltration
- erhöhte Genkopien im nahen Abstrom zur Infiltration
- **Beleg für Sulfat-reduzierende Bioaktivität**

KONZENTRATIONSENTWICKLUNG



AKW-Konzentration
B 27

AKW-Konzentration
TF 2

AKW-Konzentration
TF 6

AKW-Konzentration
TF 9

AKW-Konzentration
B 23

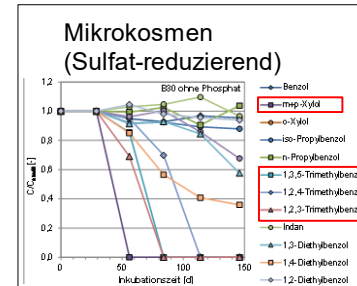
Grundwasserfließrichtung



Abbildung: AS Reutemann GmbH

HIGHLIGHTS FALL 3

- NA unzureichend; Sulfat-Limitierung identifiziert
- Benefits von ENA mit Sulfat:
 - substantieller Abbau für Monoaromaten
 - keine abiotischen Konkurrenzprozesse
 - geringes Verblockungsrisiko
- Sulfat-Einmischung mit groß-volumigen Infiltrationsbrunnen
- **Abbaunachweis über...**
 - **...Sulfat-reduzierende Abbaumuster**
(Korrelation Feld- ↔ Labordaten)
 - **...Biomonitoring** mittels PCR



✓ **Robustes ENA seit 2018**

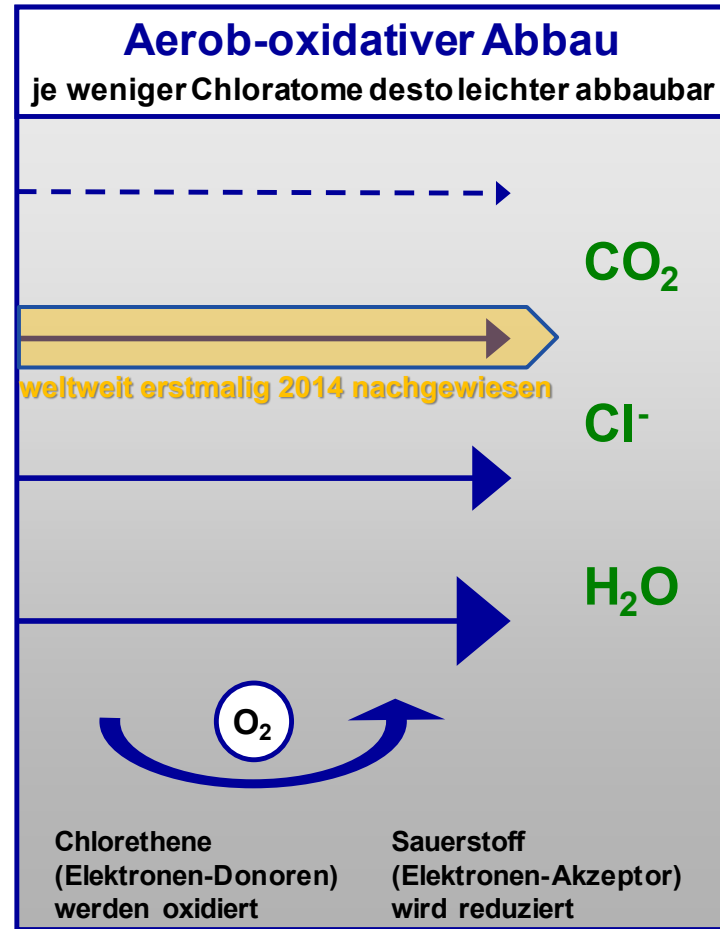
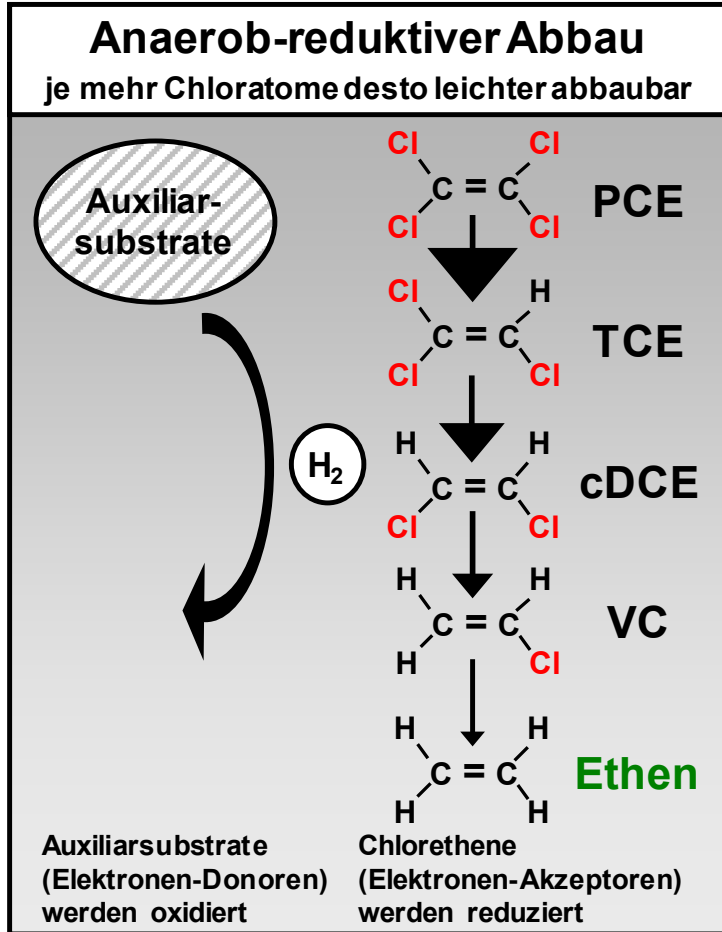
FALLBEISPIEL 4: TCE-SCHADEN



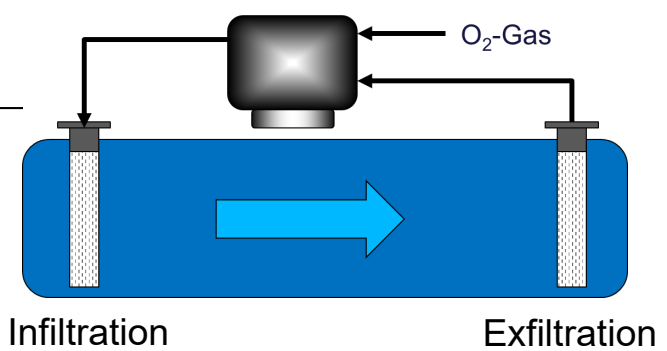
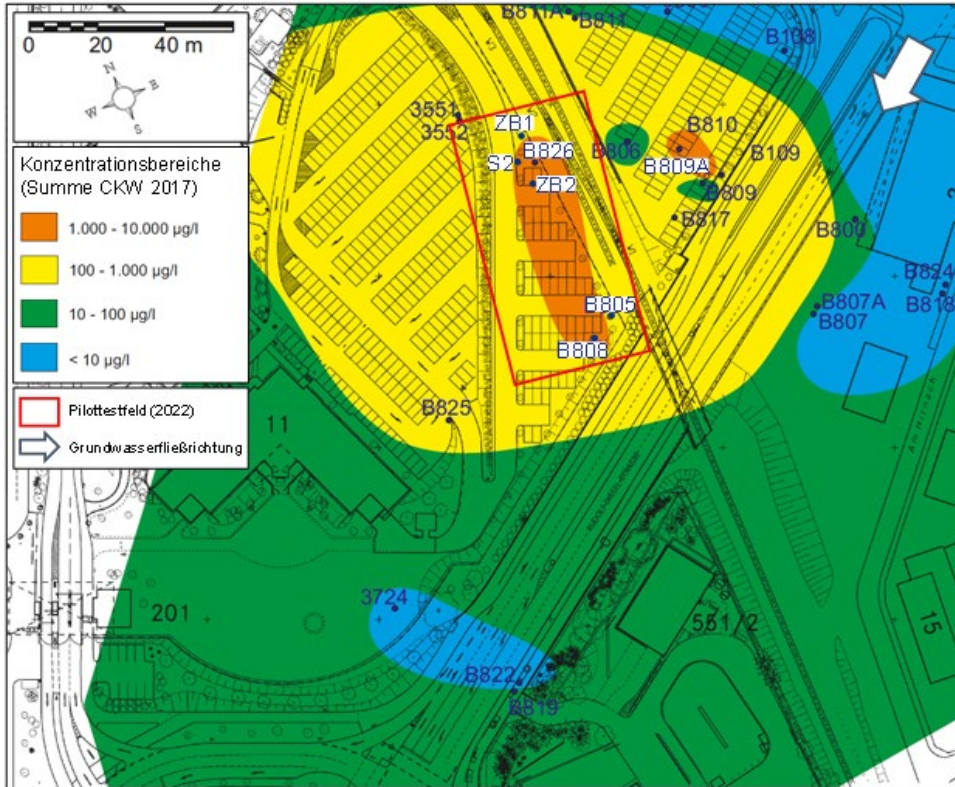
aerobes TCE-Abbaupotential (weltweit erstmalig)

MNA unzureichend => aerobes ENA seit 7 Jahren

ABBAU DER CHLORETHENE



TESTFELDBETRIEB



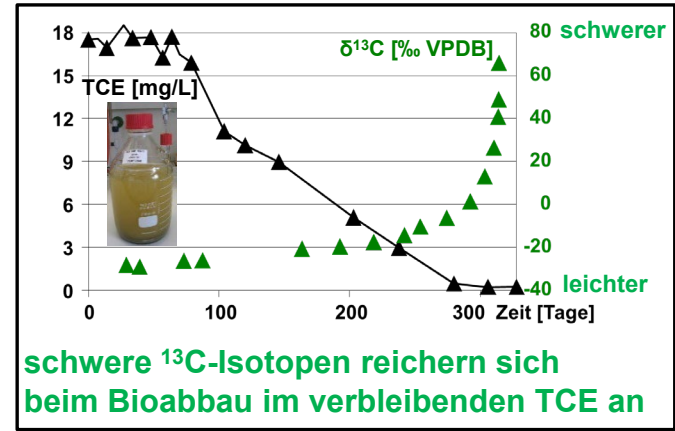
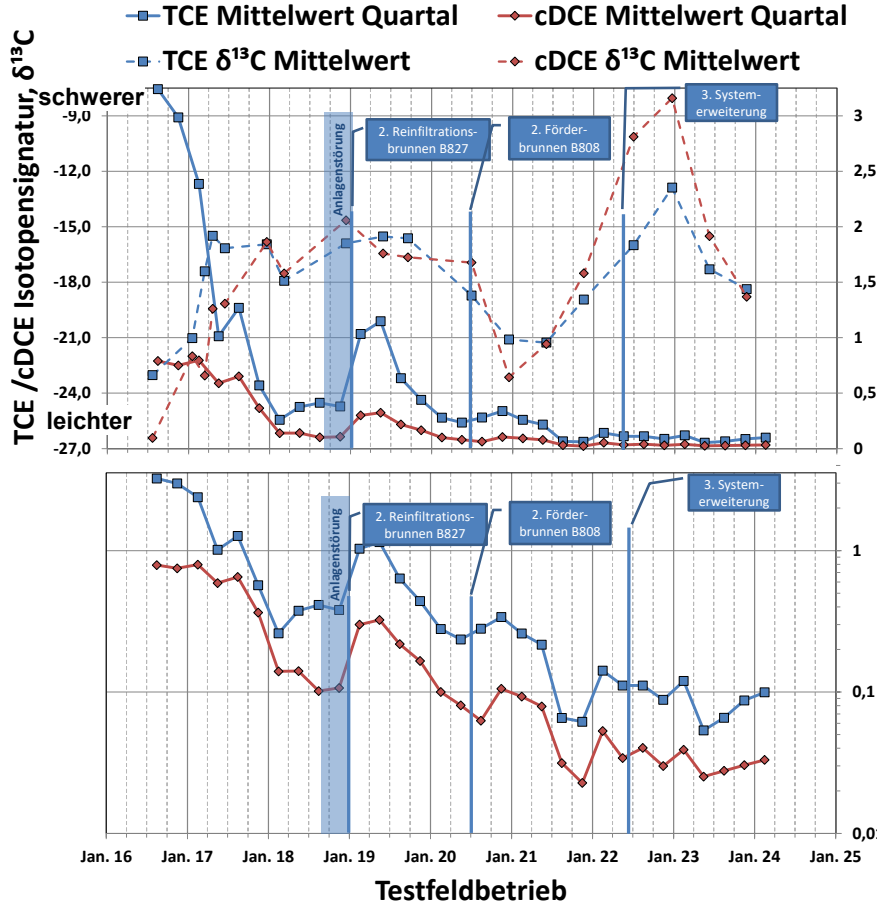
Grundwasserzirkulation

geringerer Wirkstoffverlust

Rückführung von Biomasse

Behandlungsdauer erhöht

WIRKRAUMERWEITERUNGEN & LANGZEITBETRIEB

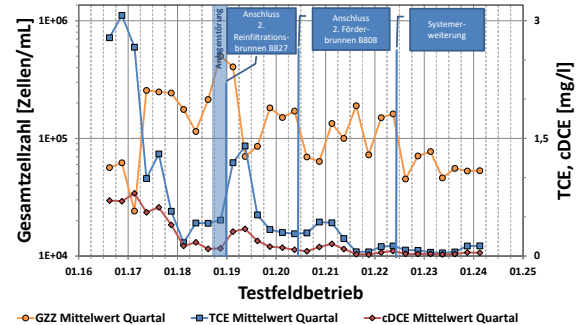


TCE, cDCE [mg/L]

➔ Biologischer Abbau auch mit Isotopenfraktionierung belegt

HIGHLIGHTS FALL 4

- aerober TCE-Abbau erstmals 2014 nachgewiesen
- ENA mit techn. O₂ über hydraulische Kreislaufführung
- **Abbaunachweis über...**
 - ...¹³C/¹²C-Isotopenfraktionierung
 - ...**Biomonitoring** mit Durchflusszytometrie und PCR



- ✓ weltweit erstes Langzeit-stabiles ENA
- ✓ Intrinsisches Abbaupotential weiter verbreitet als zuvor beobachtet
- ✓ Bioaugmentation geeignet
- ✓ Willmann et al. Heliyon 9, e13485 (2023)

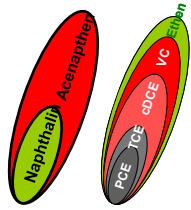


OFFENE FRAGEN VOR MNA- / ENA-ANWENDUNG



- welche Schadstoffe werden abgebaut?
- unter welchen Milieubedingungen?
- wie effizient ist der Abbau?
- Welche(s) Monitoring / Parameter?
- reicht MNA (monitored NA)?
- Stimulierung nötig (enhanced NA)?
- Welche Stimulierungs-Optionen?

UNTERSUCHUNGSMETHODEN BIO-ABBAU



Schadstoffmuster

wichtige erste Hinweise, Daten meist da

Redoxmilieu

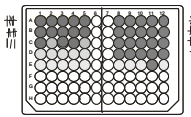
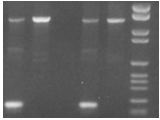
wichtige Randbedingung, Daten liegen oft vor

Mikrobiologische Bestandsaufnahme

PCR: schneller Nachweis mikrobieller Potentiale

MPN: relativ schneller Nachweis mikrobieller Aktivitäten

- Methoden-Pool verfügbar
- abgestufte Vorgehensweise
- angepasst an die Standort-Bedingungen
- Einzelfall-Betrachtung



Abbauversuche (Mikrokosmen)

liefern umfassende Kenntnisse des Abbauverhaltens (NA/ENA)

Isotopenuntersuchung

ermöglicht Unterscheidung zwischen Frachtreduktion durch biologischen Abbau und z.B. Verdünnung sowie Quantifizierung

- ^{12}C → schnell
- ^{13}C → langsam

LESSONS LEARNED

Tragfähige MNA-/ENA-Konzepte benötigen:

- **gute Standort-Kenntnis**
- **gute Kenntnis der mikrobiellen Abbauleistung**
für das Prozessverständnis
- **sinnvolle Monitoring-Strategie**
für die Prozesskontrolle / Prognoseprüfung (ggf. Messsonden)

dann:

- **kostengünstig**
- **umweltfreundlich**
- **nachhaltig**

DANKE FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT

DANKE !

- für die Finanzierung & Kooperation
- für die vertrauensvolle Zusammenarbeit mit den Projektpartnern & Industrieunternehmen

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser

Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Dipl.-Geol. Axel Müller (axel.mueller@tzw.de)
Prof. Dr. Andreas Tiehm (andreas.tiehm@tzw.de)

INGENIEURBÜRO
ROTH & PARTNER



DR.-ING. WOLFGANG SCHÄFER
GRUNDWASSERMODELLIERUNG



AS Reutemann GmbH



BoSS consult
environmental solutions



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Baden-Württemberg
REGIERUNGSPRÄSIDIUM KARLSRUHE



Baden-Württemberg



GEFÖRDERT VOM