

Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung

Dr. Heinrich Eisenmann, Isodetect GmbH, München
Dr. Anko Fischer, Isodetect GmbH, Leipzig

Inhaltsübersicht

	Rdnr.
1 Anwendungsspektrum von Isotopenuntersuchungen in der Altlastenerkundung und -sanierung	1 – 18
1.1 Grundbegriffe	2 – 7
1.2 Baustein für Sanierungsstrategien	8, 9
1.3 <i>In situ</i> Abbauparameter	10 – 12
1.4 Anwendungsspektrum	13, 14
1.5 Konzeption des Isotopenmonitorings	15 – 17
1.6 Zeit- und Kostenrahmen des Isotopenmonitorings	18
2 Bestimmung und Angabe von Isotopensignaturen	19 – 25
2.1 Probenahme	19
2.2 Messprinzip und Qualität der Isotopenanalyse	20 – 22
2.3 Die delta-Notation	23 – 25
3 Qualitative Interpretation von Isotopendaten	26 – 32
3.1 Nachweiskriterien für den Schadstoffabbau	27
3.2 Unterscheidung der Biodegradation von anderen konzentrationsmindernden Prozessen	28 – 30
3.3 Beurteilung von Abbaustadien	31, 32
4 Quantitative Interpretation von Isotopendaten	33 – 47
4.1 Isotopenanreicherungsfaktor	34 – 37
4.2 Quellisotopensignatur	38, 39
4.3 Berechnung des biologischen <i>in situ</i> Schadstoffabbaus	40 – 47
5 Anwendungsbeispiele	48 – 56
5.1 BTEX-Abbau an einem ehemaligen Zechen- und Kokereistandort	49, 50
5.2 BTEX-Abbau in einer Deponie-Schadstofffahne	51, 52
5.3 Biologischer Schadstoffabbau und Quellenzuordnung an einer ausgedehnten LCKW-Schadstofffahne	53 – 55
5.4 Abbau von BTEX und LCKW im Leckagebereich einer Deponie	56
6 Weitere Isotopenanwendungen	57 – 67
6.1 Schadstoffquellenidentifizierung	57 – 60
6.2 Charakterisierung von dominierenden Abbauprozessen anhand der Bestimmung mehrerer Isotopenverhältnisse	61 – 63
6.3 Charakterisierung des biologischen Schadstoffabbaus mittels der Isotopenuntersuchung von Mineralisierungsprodukten und Elektronenakzeptoren	64

	Rdnr.
6.4 Nachweis des biologischen Schadstoffabbaus durch <i>in situ</i> Mikrokosmen	65 – 67
7 Zusammenfassung und Zukunftsperspektiven	68 – 73
ANHANG	74 – 83
A Rechnerische Grundlagen	74 – 82
B Abkürzungsverzeichnis	83

Schlagwortübersicht nach Rdnr.

Abbauquantifizierung 35, 40	Isotopischer Fingerabdruck 5
Abbauratenkonstanten 42	Konzeption 15
Anwendungsspektrum 13	LCKW-Abbauprodukte 31
BACTRAPs 65	LCKW-Summenisotopensignatur 32
delta-Notation 23	physikalische Schadstoffminderung 28
Erweitertes Isotopenmonitoring 64	Praxisbeispiele 48
Gleichungen 74	Primärisotopensignatur 6
Halbwertsstrecke, Halbwertszeit 45	Quellisotopensignatur 6, 38
Heterogene Grundwasserfließwege 29	Rayleigh-Gleichung 34
<i>In situ</i> Abbauparameter 12, 40	Sanierungskonzepte unter Ein- beziehung des biologischen Schadstoffabbaus 8
Isotope 2	Schadstoffquellencharakterisierung 57
Isotopenanalytik 20	Zweidimensionales Isotopenmonito- ring 61
Isotopenanreicherung 7	
Isotopenanreicherungsfaktor 34	
Isotopenfraktionierung 7	
Isotopenverhältnis 4	

1 Anwendungsspektrum von Isotopenuntersuchungen in der Altlastenerkundung und -sanierung

Isotopenuntersuchungen gelten als leistungsstarkes, jedoch relativ schwer verständliches Instrument zum Nachweis und zur Quantifizierung von biologischen Abbauprozessen in Altlasten. Die praktische Anwendung eines Isotopenmonitorings erfordert Kenntnisse über die Probenahme, die komplexe Analytik, die ungewöhnliche delta-Notation, die Isotopenfraktionierung und schließlich die rechnerische Auswertung. Diese Aspekte stellen hohe fachliche Anforderungen an Verantwortliche, die eine Isotopenuntersuchung durchführen wollen oder diese bewerten müssen. Die Anwendungsschritte und die Aussagekraft von Isotopenuntersuchungen sollen deshalb hier praxisorientiert erklärt werden.

Die wissenschaftlichen Grundlagen zur Beurteilung des biologischen Schadstoffabbaus mit Hilfe der Isotopenuntersuchung sind in zahlreichen Übersichtartikeln [z.B. 1–3] und Buchkapiteln [z.B. 4–6] dargestellt. Mehrere Handlungsempfehlungen von Umweltbehörden und Fachinstitutionen beschreiben ebenfalls die wichtigsten Untersuchungsschritte und die Aussagekraft von Isotopendaten [7–10].

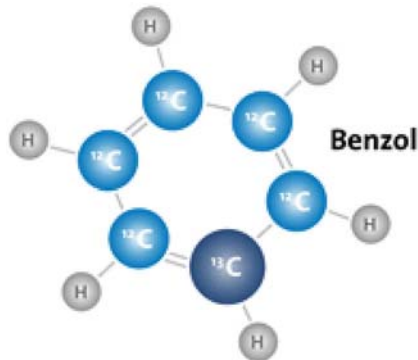
1.1 Grundbegriffe

Isotope eines Elementes besitzen die gleiche Anzahl an Protonen, aber sie unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen. Somit weisen sie verschiedene Atommassen auf. Isotope werden gekennzeichnet, indem links vom Elementsymbol die Masse als Hochzahl angegeben wird (z. B. ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C). Je nach Anzahl der Neutronen im Atomkern sind Isotope stabil oder instabil. So ist zum Beispiel das Kohlenstoffisotop mit der Massenzahl 12 (^{12}C) stabil und das mit der Massenzahl 14 (^{14}C) instabil. Instabile Isotope unterliegen dem radioaktiven Zerfall und werden als Radioisotope bzw. Radionuklide bezeichnet; sie sind nicht Gegenstand der weiteren Ausführungen. **Stabile Isotope** zeigen dagegen keinen Zerfall. Die meisten Elemente besitzen mehrere stabile Isotope, deren relative Häufigkeit in erster Näherung ubiquitär gleich ist. Nachfolgend sind die wichtigsten stabilen Isotope einiger Elemente mit ihren natürlichen Häufigkeiten aufgelistet:

- Wasserstoff: $^1\text{H} \rightarrow 99,984 \%$; $^2\text{H} = \text{D}$ (Deuterium) $\rightarrow 0,016 \%$
- Kohlenstoff: $^{12}\text{C} \rightarrow 98,89 \%$; $^{13}\text{C} \rightarrow 1,11 \%$
- Stickstoff: $^{14}\text{N} \rightarrow 99,64 \%$, $^{15}\text{N} \rightarrow 0,36 \%$
- Sauerstoff: $^{16}\text{O} \rightarrow 99,763 \%$; $^{17}\text{O} \rightarrow 0,0375 \%$; $^{18}\text{O} \rightarrow 0,1995 \%$

- Schwefel: $^{32}\text{S} \rightarrow 95,02\%$; $^{33}\text{S} \rightarrow 0,75\%$; $^{34}\text{S} \rightarrow 4,21\%$; $^{36}\text{S} \rightarrow 0,02\%$
 - Chlor: $^{35}\text{Cl} \rightarrow 75,78\%$; $^{37}\text{Cl} \rightarrow 24,22\%$ [11].
- 4 Das **Isotopenverhältnis**, welches häufig auch als *Isotopensignatur* oder *Isotopenwert* bezeichnet wird, ist das Verhältnis von einem schweren und einem leichten Isotop eines Elements (z. B. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). Es wird in der sog. *delta-Notation* (δ) angegeben, d. h. als Unterschied (in Tausendstel) zum Isotopenverhältnis einer weltweit definierten Referenzsubstanz (siehe Kap. 2.3.).
 - 5 Die Isotopensignaturen aller Elemente einer chemischen Verbindung oder eines Substanzgemisches werden als „**isotopischer Fingerabdruck**“ bezeichnet (z. B. für Benzol $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^2\text{H}/^1\text{H}$; Abb. 1). Dieser wird in der Umweltforensik genutzt, um Chemikalien oder Lebensmittel bestimmten Herstellern bzw. Regionen zuzuschreiben (Authentifizierung). In der Altlastenerkundung kann er zur forensischen Untersuchung von Kontaminationsfahnen mit mehreren potenziellen Schadensquellen verwendet werden.
 - 6 Das Ausgangsisotopenverhältnis eines Schadstoffes zum Zeitpunkt eines Kontaminationsereignisses wird als **Primärisotopensignatur** bezeichnet. Die **Quellisotopensignatur** ist das Isotopenverhältnis, welches in einem Schadensherd analytisch bestimmt wurde. Falls sie nicht durch Alterungsprozesse (z. B. biologischen Abbau) beeinflusst wurde, entspricht sie der Primärisotopensignatur.
 - 7 Infolge des biologischen Abbaus verändert sich das Isotopenverhältnis vieler Kontaminanten. Schadstoffmoleküle, die schwere Isotopen (z. B. ^{13}C) enthalten (Abb. 1), sind etwas stabiler und können von Mikroorganismen nicht so schnell verwertet werden wie Schadstoffmoleküle, die nur aus leichten Isotopen (z. B. ^{12}C) aufgebaut sind. Während der biologischen Umsetzung kommt es deshalb zu einer Anreicherung schwerer Isotope (^{13}C) im noch nicht abgebauten, residualen Schadstoff. Er wird somit „isotopisch schwerer“. Die Veränderung des Isotopenverhältnisses wird als *Isotopenfraktionierung* oder *Isotopenanreicherung* bezeichnet. Im Verlauf der Biodegradation ist der Rückgang der Schadstoffkonzentration proportional zur Isotopenanreicherung. Der *Isotopenfraktionierungsfaktor* (α) bzw. *Isotopenanreicherungsfaktor* (ϵ) beschreibt diesen Zusammenhang rechnerisch und ist spezifisch für jeden Schadstoff, jedes darin enthaltene Element sowie bestimmte Abbaubedingungen bzw. -mechanismen (z. B. aerob oder anaerob).

Abb. 1: Schema eines Benzolmoleküls mit einem „schweren“ ^{13}C -Isotop (vergrößert). Da ca. 1 % aller C-Atome aus ^{13}C bestehen, enthält etwa jedes 17. Benzolmolekül ein ^{13}C -Isotop. Beim mikrobiellen Benzolabbau werden diese Moleküle langsamer abgebaut und reichern sich an.



1.2 Baustein für Sanierungsstrategien

Isotopenuntersuchungen werden im Rahmen von Vorstudien und der Umsetzung von Sanierungskonzepten eingesetzt, bei denen der natürliche oder stimulierte biologische Schadstoffabbau in kontaminierten Grundwasserleitern oder Böden genutzt wird [10]. Für *Überwachungskonzepte* (Monitored Natural Attenuation, MNA), die bei großflächigen oder schwer zugänglichen Schadensfällen häufig ein Teil des Sanierungsplans sind, bringt ein Isotopenmonitoring in der Regel stichhaltige Informationen zum Schadstoffabbau. 8

Bei *in situ* Sanierungsmaßnahmen, wie der Stimulation des biologischen Abbaus durch Zugabe von Reagenzien (Enhanced Natural Attenuation, ENA), kann das Isotopenmonitoring als Erfolgskontrolle eingesetzt werden, um die Steigerung der Biodegradation gegenüber Verdünnungsprozessen zu unterscheiden.

Schadstoffe können je nach Herstellungsprozess und regionaler Herkunft ihrer Ausgangsprodukte verschiedene Isotopenverhältnisse aufweisen. Somit besteht die Möglichkeit *forensische Isotopenuntersuchungen* durchzuführen. Wenn in einer Schadstofffahne mehrere potenzielle Kontaminationsquellen vorhanden sind, kann unter bestimmten Voraussetzungen mittels Isotopenmonitoring die Verunreinigung auf eine bestimmte Quelle zurückgeführt oder einem Verursacher zugeordnet werden. Weiterhin lassen sich 9

Mischungsanteile verschiedener Eintragsherde ableiten und unter Umständen auch Eintragszeiträume von Kontaminationen abschätzen.

1.3 *In situ* Abbauparameter

- 10 Ein Kernziel und zugleich die Hauptschwierigkeit von MNA- oder ENA-Maßnahmen sind die stichhaltige und *quantitative Erfassung* des *in situ* Schadstoffabbaus. In der Regel sollten mehrere unabhängige Verfahren zum Nachweis der biologischen Schadstoffminderung zum Einsatz kommen (engl. *lines of evidence*) [12]. Der Konzentrationsrückgang von Kontaminanten allein ist kein direkter Nachweis für biologischen Abbau, da oftmals neben der Biodegradation auch andere konzentrationsmindernde Prozesse wie Dispersion, Verdünnung, Verflüchtigung oder Sorption wirksam sein können. Weitere Indikatoren wie die Konzentrationsänderung von Elektronenakzeptoren und -donatoren, das Vorkommen von Abbauprodukten oder die Präsenz von schadstoffabbauenden Mikroorganismen zeigen lediglich ein Abbaupotenzial an oder liefern qualitative Informationen zur Biodegradation. Die Isotopenuntersuchung ist derzeit das einzige Verfahren, welches eine direkte und quantitative Aussage zum *in situ* Schadstoffabbau ohne größeren Modellierungsaufwand möglich macht [9].

Tab. 1: Voraussetzungen und Aussagekraft einer quantitativen Isotopenuntersuchung

- | | |
|---|--|
| • Schadstoffe, für die eine quantitative Isotopenuntersuchung empfehlenswert ist: | |
| – BTEX: | Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole |
| – Benzinadditive: | MTBE, ETBE |
| – LCKW: | PCE, TCE, DCE, VC, Ethen, Trichlorethan, Dichlorethan |
| – Sonstige: | Chlorbenzole, Kresol, Trimethyl-Benzole, Naphthalin, Hexachlorcyclohexan u. a. |
| • Parameter der quantitativen Untersuchung: | |
| – prozentualer Abbau (%) | |
| – zusätzlicher Konzentrationsrückgang durch physikalische Prozesse | |
| – räumliche Abbauratenkonstanten 1. Ordnung (% pro m) und 0. Ordnung ($\mu\text{g L}^{-1} \text{m}^{-1}$) | |
| – zeitliche Abbauratenkonstanten 1. Ordnung (% pro d) und 0. Ordnung ($\mu\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$) | |
| – Abschätzung der Fließstrecke, die bis zur Unterschreitung eines Grenzwertes nötig ist | |
| • Voraussetzungen für die Quantifizierbarkeit des Schadstoffabbaus: | |
| – bekannte Schadstoffkonzentrationen ($> 1\text{--}10 \mu\text{g/L}$) | |
| – bekannter Isotopenanreicherungsfaktor | |
| – möglichst genaue Bestimmung des Quellsotopenverhältnisses | |
| – hydrogeologische Verbindung zwischen Messstellen und Schadstoffquelle(n) | |
| – bekannte Grundwasserfließgeschwindigkeit (nur für zeitliche Abbauratenkonstanten) | |
| • Standortverhältnisse, die eine Interpretation von Isotopendaten erschweren können: | |
| – mehrere isotopisch heterogene Schadstoffquellen notwendig (evtl. forensische Untersuchung) | |
| – heterogene Grundwasserfließwege | |
| – stark variierende Grundwasserfließrichtung | |
| – wechselnde aerobe/anaerobe Abbauverhältnisse | |
| • Qualität der Aussage | |
| – Die Isotopenfraktionierung zeigt den biologischen Abbau, der während des Schadstofftransports entlang einer Grundwasserfließstrecke erfolgt. | |
| – Überschätzung des tatsächlichen Abbaus ist nicht möglich. | |
| – Unterschätzung des tatsächlichen Abbaus erfolgt in heterogenen Aquiferen bei Vermischung von Schadstofffraktionen, die unterschiedlich stark abgebaut wurden. | |
| – Quantifizierung ist erst ab Abbau $> 20\%$ bis $> 50\%$ möglich. | |
| – Eine einmalige Beprobung zeigt die Abbauintensität. | |
| – Mehrfache Beprobungen zeigen die Nachhaltigkeit des Abbaus. | |

Das Prinzip des Isotopenmonitorings beruht auf der Veränderung der Isotopensignatur von Schadstoffen infolge des biologischen Abbaus. Die Schadstoffminderung durch physikalische Prozesse wie Verdünnung, Ver-

flüchtigkeit, Dispersion oder Sorption hat dagegen im Grundwasser meist vernachlässigbare Effekte auf das Isotopenverhältnis von Schadstoffen [8]. Damit kann die biologische Schadstoffeliminierung von der nicht-nachhaltigen, abiotischen Konzentrationsminderung unterschieden werden.

- 12 Anhand der Veränderung der Isotopensignatur eines Schadstoffes kann dessen *prozentuale Biodegradation* in einem kontaminierten Aquifer berechnet werden. Für Fließstrecken zwischen einer Schadstoffquelle und der in ihrem direkten Grundwasserabstrom befindlichen Messstellen können weitere *in situ* Abbauparameter wie z. B. die *räumliche Abbauratenkonstante* (nullter und erster Ordnung) bestimmt werden. Bei bekannter Abstandsgeschwindigkeit lässt sich auch die *zeitliche Abbauratenkonstante* ermitteln. Anhand der Abbauratenkonstanten kann die Fließstrecke oder Zeit abgeschätzt werden, für die ein bestimmter *Schadstoffgrenzwert* durch den biologischen Abbau zu erwarten ist (siehe Kap. 4.2 und Anhang A).

1.4 Anwendungsspektrum

- 13 Die Erfassung des biologischen *in situ* Schadstoffabbaus anhand von Isotopenuntersuchungen ist für die häufigsten Grundwasserkontaminanten anwendbar [3]. Dazu gehören die Schadstoffklassen der leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW, z. B. Tetrachlorethen – PCE, Trichlorethen – TCE, Dichlorethen – DCE, Vinylchlorid – VC), der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole – BTEX) und der Benzinadditive (z. B. Methylterbutylether – MTBE, Ethylterbutylether – ETBE) [13, 14]. Weiterhin ist die Bestimmung der Biodegradation von chlorierten Monoaromaten, Hexachlorcyclohexanen (HCHs) und Naphthalin mittels Isotopenmonitoring möglich (Tab. 1). Das *Anwendungsspektrum* wird sich in den nächsten Jahren um einige Pestizide, sprengstofftypische und verschiedene weitere Schadstoffe erweitern.
- 14 Das Ausmaß der Isotopenfraktionierung ist von der Molekülgröße abhängig¹. Demnach kann der Nachweis der *in situ* Biodegradation für kleine Moleküle wie LCKWs, BTEX, MTBE usw. in der Regel schon bei geringem mikrobiellem Umsatz (ab ca. 20 %) geführt werden. Die Kohlenstoffisotopenfraktionierung höherer polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs mit

1 Innerhalb eines Moleküls haben schwere Isotopen etwas stärkere chemische Bindungen zu ihren Nachbaratomen als leichte Isotopen. Diejenigen Moleküle werden deshalb langsamer abgebaut, die ein schweres Isotop an der Bindungsstelle haben, an der die biologische Spaltungsreaktion ansetzt. Je größer ein Molekül ist, desto häufiger können schwere Isotopen jedoch auch andere Positionen einnehmen, an denen sie keine Wirkung auf die Abbaugeschwindigkeit haben. Darum ist bei höhermolekularen Schadstoffen die Isotopenfraktionierung geringer.

mehr als 11 C-Atomen) ist dagegen so gering, dass der *in situ* Abbau meist nicht mehr nachgewiesen werden kann. Dies erleichtert andererseits die Quell- und Verursacherzuordnung von PAK-Schadensfällen, weil der Einfluss der Biodegradation auf die Primärisotopensignatur vernachlässigt werden kann.

1.5 Konzeption des Isotopenmonitorings

Bei der **Konzeption** von Isotopenuntersuchungen können verschiedene Zielsetzungen verfolgt werden. Im Minimalfall kann es genügen, den Schadstoffabbau in einem eng begrenzten Fahnenbereich zu erkunden. Hierfür müssen einmalig *mindestens 3–5 Grundwassermessstellen (GWM)* beprobt werden (Tab. 2).

Tab. 2: Durchführung und Kosten einer Isotopenuntersuchung

- Konzeption:
 - definierte Schadstoffquelle(n): je 1–2 GWM
 - im Abstrom der Schadstoffquelle(n): 3–20 GWM
 - oberstromig von der Schadstoffquelle: evtl. 1 GWM
 - Tiefenprofil der GWM-Verfilterungen beachten
 - mehrstufiges Vorgehen möglich
 - bei *in situ* Biostimulation:
 - > *vor*, dann sukzessive *nach* Zugabe der Abbaureagenzien
 - > enge räumliche und zeitliche Beprobung
- Probenahme:
 - durch qualifiziertes Personal
 - BTEX, LCKW; 250 – 1000 mL fixieren mit HCl < pH3 oder NaOH > pH11
 - MTBE, ETBE, 250 – 1000 mL fixieren mit 0,1 % Na₃PO₄
 - Versand per Kurier
- Bearbeitungszeitraum 1–3 Monate nach Konzentrationsbestimmung
- Kosten
 - BTEX, LCKW, Benzinadditive: ca. 300 € pro Probe (Stand 2009)
 - Gutachten: ca. 40–70 % der Analysekosten; i. d. R. nur durch spezialisierte Gutachter

Eine flächendeckende und detaillierte Isotopenuntersuchung zur Erfassung des Schadstoffabbaus in der gesamten Kontaminationsfahne umfasst ein dichtes Messstellennetz im Schadensherd, der Hauptabstromlinie und insbesondere am Rand der Schadstofffahne. Dabei ist ein mehrstufiges, kostensparendes Vorgehen möglich, bei dem zuerst nur ausgewählte Proben analysiert werden und optional weitere Isotopenmessungen folgen. Um die

Nachhaltigkeit des Schadstoffabbaus zu überwachen, wird bei MNA-Konzepten anfangs eine halb- bis jährliche Wiederholung des Isotopenmonitorings empfohlen. Mit zunehmendem Erkenntnisgewinn können der Untersuchungsumfang und die zeitlichen Abstände entsprechend den Zielvorgaben des Sanierungskonzeptes angepasst werden.

- 17 Für ENA-Maßnahmen sollte im Rahmen von Voruntersuchungen ein Isotopenmonitoring durchgeführt werden, um das natürliche Abbaupotenzial für die Biostimulierbarkeit zu erfassen und eine Vergleichsgrundlage für die spätere Erfolgskontrolle zu erheben. Entsprechend der Dimensionierung der Maßnahme müssen die Isotopenuntersuchungen in relativ engen räumlichen und zeitlichen Abständen erfolgen, damit eine präzise Bestimmung des stimulierten Abbaus gewährleistet werden kann. Dies ist wiederum die Grundlage für eine rasche Einstellung von Prozessparametern zum Erreichen eines optimalen Sanierungserfolgs.

1.6 Zeit- und Kostenrahmen des Isotopenmonitorings

- 18 Aufgrund der aufwändigen Analysetechnik und der gelegentlich hohen Auslastung von Isotopenlaboren sollte ein Zeitraum von 1–3 Monaten nach Probeneingang bzw. Übermittlung der Schadstoffkonzentrationen bis zum Erhalt der Analyseergebnisse eingeplant werden (Tab. 2). Dem personellen und technischen Analyseaufwand entsprechend liegen die Kosten für die Kohlenstoffisotopenanalyse von BTEX, MTBE und LCKW derzeit bei etwa 300 € pro Probe (Stand 2009). Die Interpretation der Isotopendaten erfordert spezielle Fachkenntnisse und ist zum Teil patentrechtlich geschützt [15]. Die auf Isotopenuntersuchungen spezialisierten Anbieter führen Isotopenanalysen meist nur in Kombination mit der Erstellung eines Gutachtens durch, das je nach Aufwand mit einem Aufschlag von 40 %–70 % der Analysekosten berechnet wird.

2 Bestimmung und Angabe von Isotopensignaturen

2.1 Probenahme

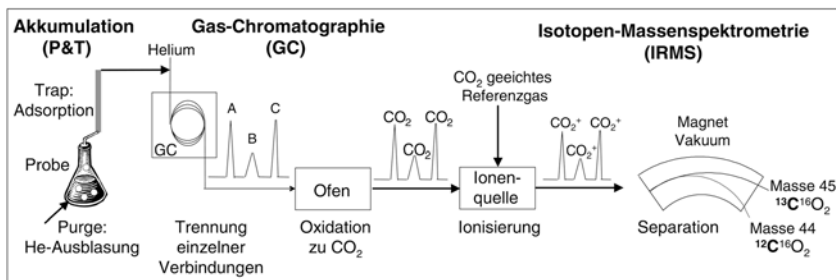
- 19 Die Entnahme von Grundwasserproben für Isotopenanalysen unterscheidet sich kaum von derjenigen für Konzentrationsanalysen. Als Behälter werden Glasflaschen (250–1000 mL) mit Verschlüssen, die ein teflonbeschichtetes Septum haben verwendet. Um den biologischen Schadstoffabbau zu stoppen, wird die Probe unmittelbar nach Entnahme mit NaOH-Plätzchen (pH>11) oder HCl (pH<3) konserviert. Für MTBE/ETBE-Proben wird in der Regel Na_3PO_4 als Fixiermittel (0,1 % Endkonzentration) verwendet. Die

Proben können per Kurier an die Isotopenlaboratorien verschickt werden. Für die Isotopenanalytik ist die Kenntnis der Schadstoffkonzentrationen erforderlich.

2.2 Messprinzip und Qualität der Isotopenanalyse

Grundlage der Isotopenuntersuchung ist die komponenten-spezifische Isotopenanalyse (Compound-specific Stable Isotope Analysis – CSIA), bei der die Isotopenverhältnisse einzelner Substanzen ermittelt werden [16]. Diese Methode erfordert eine hochpräzise *online* Analysetechnik, bei der Anreicherungsverfahren (sog. *purge and trap*, P & T), Gaschromatographen und spezielle Isotopenverhältnis-Massenspektrometer miteinander gekoppelt werden (Gas Chromatography Isotope Ratio Mass Spectrometry – GC-IRMS). In den meisten Routineanalysen wird die Separation und Akkumulation der Analyten (40–100 mL Probe) von der wässrigen in die Gasphase durch Ausblasen (engl. *purge*) mit Stickstoff oder Helium und Sorption auf eine Aktivkohleoberfläche (engl. *trap*) erreicht (Abb. 2). Die Überführung in einen Gaschromatographen (gas chromatography) erfolgt durch automatisiertes Erhitzen der Trap und Festlegung der Analyten am GC-Injektor mittels Kryofokussierung (Stickstoffkühlung). Die Analyten werden mittels GC-Säulen unter Anwendung spezieller Temperaturprogramme getrennt und in einen Verbrennungsofen überführt, wo sie in CO₂ umgewandelt werden. Das dabei entstehende Wasser wird mittels einer Wasserfalle entfernt. Das CO₂ der Analyten wird in einem speziellen Massenspektrometer ionisiert und in einem Magnetfeld isotopen-spezifisch aufgetrennt (isotope ratio mass spectrometry).

Abb. 2: Messprinzip der komponenten-spezifischen Isotopenbestimmung mittels *online* P&T-GC-IRMS.



Für die Identifizierung der Analyten und die Kontrolle/Korrektur der Messergebnisse werden Standards mit bekanntem Isotopenverhältnis und

chromatographischer Abfolge eingesetzt. Die Messwerte werden aus Mehrfachbestimmungen gemittelt. Mit den heutigen Anreicherungsverfahren können Kohlenstoffisotopenverhältnisse bei *Nachweisgrenzen* im Bereich von 1 bis 10 µg/L noch verlässlich bestimmt werden.

- 22 Für die Messung des Isotopenverhältnisses müssen die Zielverbindungen gaschromatographisch gut trennbar sein, was bei sehr komplexen Schadstoffmustern zu Komplikationen führen kann. Bei Kontaminationen mit einer Vielzahl von flüchtigen Verbindungen ist eine Voruntersuchung der Inhaltsstoffe ratsam, um zu ermitteln, ob sie mit der P&T-Methode erfasst werden können.

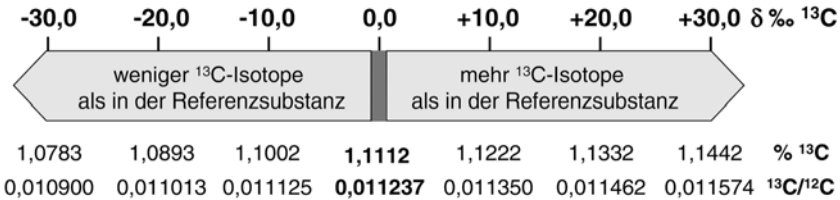
2.3 Die delta-Notation

- 23 Das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis einer Substanz wird relativ zum Isotopenverhältnis einer internationalen Referenzsubstanz angegeben (*delta-Notation*). Der Unterschied (δ) zwischen dem ^{13}C -Gehalt der Substanz und dem der Referenzsubstanz berechnet sich aus dem Quotienten der beiden $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse:

$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

- 24 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden in Promille (‰, Tausendstel) angegeben. Die internationalen Referenzsubstanzen für die Bestimmung und Angabe von Isotopensignaturen werden durch die in Wien ansässige Internationale Atomenergieorganisation (International Atomic Energy Agency – IAEA) verwaltet [17]. Isotopenlaboratorien verwenden Standards, die gegen die Referenzsubstanzen normiert sind. Die Angabe von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Signaturen erfolgt relativ zum sog. Vienna-PeeDee-Belemnite-Standard (V-PDB), einem fossilen Kalk mit dem Isotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0,0112372$. Sein prozentualer ^{13}C -Gehalt (sog. Atom-%) beträgt damit 1,1112 % und sein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert ist *per definitionem* 0 ‰. Häufig haben Schadstoffe einen etwas geringeren Anteil an ^{13}C -Isotopen als der V-PDB-Standard, d. h. sie sind isotopisch „leichter“; ihre Isotopensignatur hat dadurch ein negatives Vorzeichen (Abb. 3).

Abb. 3: Delta-Notationsskala von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnissen (obere Zeile) gegenüber der internationalen Referenzsubstanz V-PDB. Die unteren Zahlenreihen geben die Isotopensignatur als prozentualen Anteil der ^{13}C -Atome (Atom-%) sowie als Verhältnis von schweren zu leichten Kohlenstoffisotopen ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) an. Der Balken am Nullpunkt beschreibt die ungefähre Messungenauigkeit der Kohlenstoffisotopenanalyse von ca. 0,5 ‰.



Der analytische Fehler von Kohlenstoffisotopenmessungen beträgt in der Regel $\pm 0,5$ ‰ [8]). Dies bedeutet, dass eine Abweichung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses von 0,0000056 noch signifikant messbar ist. 25

3 Qualitative Interpretation von Isotopendaten

Isotopenuntersuchungen liefern qualitative Informationen zu natürlichen Selbstreinigungsprozessen an kontaminierten Standorten und ermöglichen damit eine erste Prüfung von MNA- oder ENA-Sanierungskonzepten. Der biologische Schadstoffabbau kann nachgewiesen und von der abiotischen, physikalischen Konzentrationsminderung unterschieden werden. Außerdem sind Aussagen zum Stadium der Abbauprozesse möglich. 26

3.1 Nachweiskriterien für den Schadstoffabbau

Anhand von Isotopendaten ergibt sich der Nachweis für den biologischen Schadstoffabbau aus folgenden Befunden [8]: 27

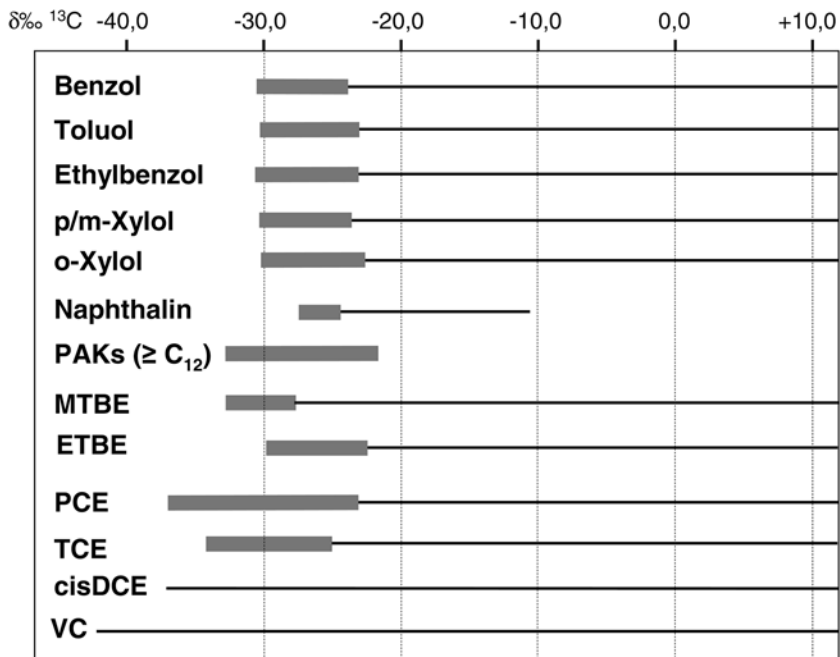
- Die Isotopensignatur eines Schadstoffs ist an einer beliebigen Messstelle eindeutig schwerer als es seine herstellungsbedingte Primärisotopensignatur sein kann (Abb. 4). Die Kohlenstoffisotopensignatur für die Reinsubstanzen von BTEX, LCKW² oder Benzinnaditiven ist positiver als -22 ‰ [8, 18]. Unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit können Iso-

2 Lediglich für einige PCE- und TCE-Produkte wurde aufgrund eines speziellen, zeitweise verwendeten Herstellungsverfahrens eine schwerere ^{13}C -Primärisotopensignatur bis -10 ‰ theoretisch abgeleitet [19, 20], entsprechende Messwerte wurden jedoch bisher noch nicht publiziert.

topenwerte ≥ -20 ‰ auf biologischen Schadstoffabbau zurückgeführt werden.

- Von zwei hydraulisch direkt verbundenen Messstellen hat diejenige im Grundwasserabstrom einen signifikant schwereren Isotopenwert. Der Einfluss anderer Schadstoffquellen lässt sich ausschließen. In diesem Fall kann eine Isotopenfraktionierung von ≥ 2 ‰ als Nachweis für eine biologische Schadstoffminderung gewertet werden. Kleinere Unterschiede können als starke (> 1 ‰) bzw. geringe ($> 0,5$ ‰) Indikation für Biodegradation gewertet werden.

Abb. 4: Mögliche primäre (■) und abbaubedingte (—) Isotopensignaturen von Schadstoffen in Altlasten. Bei PAKs mit mehr als 11 C-Atomen ist die Isotopenfraktionierung in der Regel nicht erfassbar. DCE und VC haben als Metaboliten im Grundwasser keine primären Isotopensignaturen.

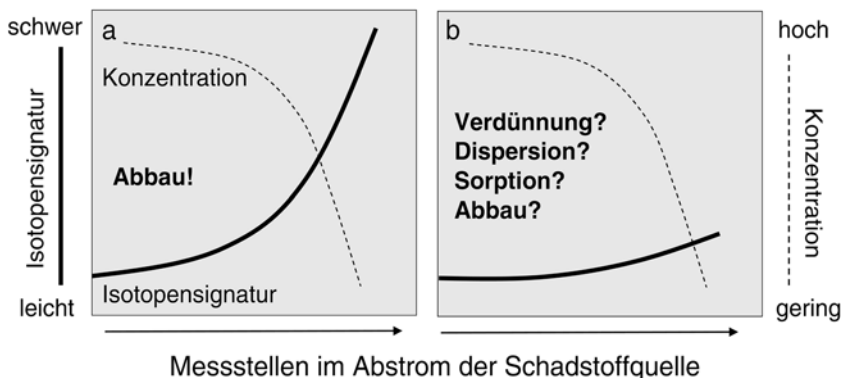


3.2 Unterscheidung der Biodegradation von anderen konzentrationsmindernden Prozessen

Von besonderem Interesse für viele Sanierungskonzepte ist die Unterscheidung der nachhaltigen biologischen Schadstoffelimination von der *physikalischen Schadstoffminderung*. Letztere verringert die Konzentration der Schadstoffe ohne deren Fracht zu reduzieren. Ein Konzentrationsrückgang aufgrund von Dispersion, Sorption, Verflüchtigung oder Verdünnung kann leicht als biologischer Abbau fehlinterpretiert werden. Der Vergleich der Isotopensignaturen und Konzentrationen von Schadstoffen liefert einen Beleg für die Biodegradation (siehe Abb. 5a), da die Isotopenwerte allein durch biologischen Abbau signifikant schwerer werden. 28

Es ist zu beachten, dass ein biologischer Schadstoffabbau in den Isotopensignaturen nicht unbedingt sichtbar sein muss (Abb. 5b). Bei stark schwankender Grundwasserfließrichtung oder sehr *heterogenen Fließwegen* kann es zur Vermischung von verschiedenen Grundwasserfraktionen kommen. Dies kann zur Vermischung von Schadstoffanteilen in verschiedenen Abbaustadien führen, wobei die leichte Isotopensignatur des nicht abgebauten, höher konzentrierten Schadstoffanteils deutlich überwiegt. Die schweren Isotopenwerte der bereits abgebauten und deshalb niedrig konzentrierten Schadstofffraktion können dadurch überlagert werden (Maskierung). In heterogenen Fahnenbereichen kann es somit zu einer erheblichen Unterschätzung der Biodegradation kommen; ebenso in der direkten Umgebung einer Schadstoffquelle, wo eine permanente Nachlieferung von Kontaminanten aus einer Schadstoffphase stattfindet. 29

Abb. 5: Unterscheidung verschiedener konzentrationsmindernder Prozesse im Abstrom einer Schadstoffquelle mittels Isotopensignaturen. **a)** Schwerer werdende Isotopensignaturen bei gleichzeitiger Konzentrationsabnahme sind ein Beleg für die Biodegradation. **b)** Bei gleich bleibenden Isotopensignaturen dominieren physikalische Minderungsprozesse; in heterogenen Grundwasserleitern ist ein Abbaunachweis wegen Maskierung schwerer Isotopenwerte eventuell erschwert.



- 30 Im Fall von abstromig schwerer werdenden Isotopensignaturen und zugleich einer Zunahme der Schadstoffkonzentration ist davon auszugehen, dass ein anderer Fließweg vorherrscht als ursprünglich angenommen oder eine zusätzliche Schadstoffquelle vorliegt.

3.3 Beurteilung von Abbaustadien

- 31 Nach vollständiger Biodegradation von BTEX-Komponenten hat das Endprodukt des Abbaus (CO_2) dieselbe Isotopensignatur wie das Ausgangsprodukt (Abb. 6a). Bei LCKW-kontaminierten Standorten werden auch die Isotopensignaturen von typischen **Abbauprodukten** (Metaboliten) wie DCE, VC oder Ethen in die durch Beurteilung des Schadstoffabbaus einbezogen (Abb. 6b). Diese Metaboliten haben in der Anfangsphase ihrer Bildung einen besonders leichten Isotopenwert (δ -Wert ist negativer als der des Ausgangssubstrats – PCE, TCE), da sie vorwiegend aus den schneller abgebauten, isotopisch leichten PCE/TCE-Molekülen gebildet werden. Im weiteren Verlauf der PCE/TCE-Umsetzung wird der ^{13}C -Anteil auch bei den Abbauprodukten (DCE, VC, Ethen) höher. Erst wenn diese selbst weiter umgesetzt werden, kommt es zu einer zusätzlichen Isotopenfraktionierung, die dazu führt, dass sie isotopisch schwerer werden als das Ausgangssubstrat (PCE,

TCE). Die Isotopensignaturen von DCE, VC und Ethen weisen deshalb oft eine erhebliche Dynamik auf. Nach vollständiger Umsetzung aller Ausgangs- und Zwischenprodukte haben die schlussendlich gebildeten CO₂-Moleküle wieder denselben Isotopenwert wie die Primärkontaminanten (PCE, TCE).

Qualitative Aussagen über eine vollständige Dechlorierung von LCKW sind über die Zusammenfassung der Isotopensignaturen der Primärschadstoffe (PCE, TCE) und der Abbauprodukte (DCE, VC) mittels der *LCKW-Summenisotopensignatur* möglich. Hierzu werden die ermittelten Isotopenverhältnisse der einzelnen LCKW-Komponenten mit den jeweiligen molaren Konzentrationen gewichtet (Abb. 7). Im Ergebnis werden die LCKWs wie ein einzelner Schadstoff behandelt, dessen Isotopenanreicherung Rückschlüsse auf seinen biologischen Abbau zulässt. Durch die Veränderung der LCKW-Summenisotopensignatur ist es somit möglich, den Abbau von VC nachzuweisen. Wenn im Rahmen der Isotopenanalysen die Isotopensignatur von Ethen bestimmt wird und dessen Konzentration bekannt ist, kann auch Ethen in die LCKW-Summenisotopensignatur einbezogen werden. Dadurch können Aussagen über den Abbau der Primärschadstoffe (PCE, TCE) und der chlorierten Zwischenprodukte (DCE, VC) bis hin zu Ethen abgeleitet werden. 32

Abb. 6: Schematische Darstellung der Änderung von Isotopensignaturen während des biologischen Abbaus von BTEX und LCKW. **a:** Nach vollständiger Biodegradation hat das Endprodukt des Schadstoffabbaus (CO_2) dieselbe Isotopensignatur wie das Ausgangsprodukt. **b:** Bei LCKWs werden auch die Abbauprodukte (DCE, VC, Ethen) betrachtet. Deren Isotopensignaturen sind je nach Abbaustadium besonders leicht (anfängliche Bildung des Zwischenprodukts) oder besonders schwer (weitestgehender Abbau des Zwischenprodukts).

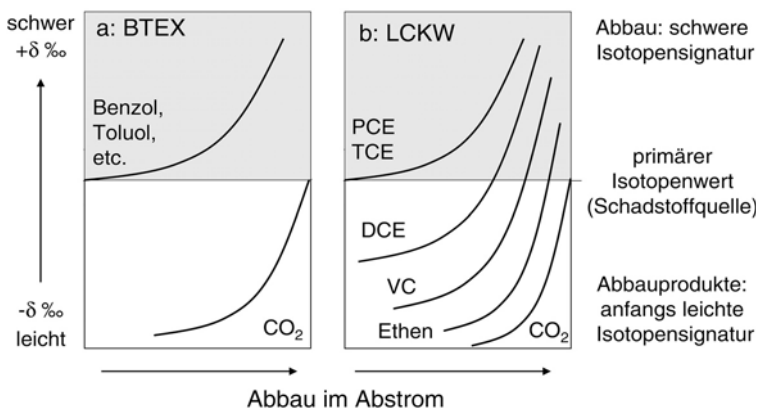
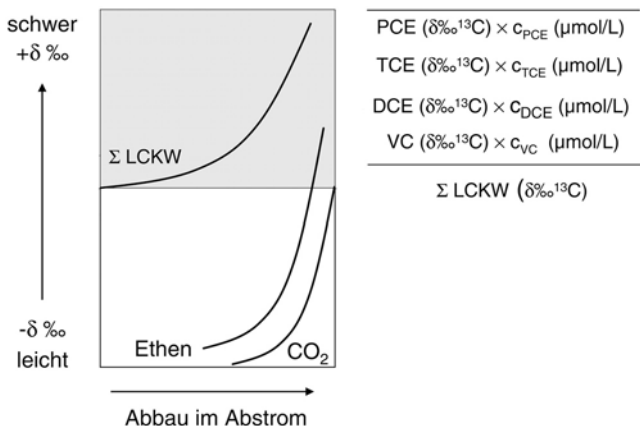


Abb. 7: Ermittlung der LCKW-Summenisotopensignatur zum Nachweis der vollständigen Dechlorierung. Im Ergebnis werden die LCKWs wie ein Primärschadstoff interpretiert (vgl. Abb. 6).



4 Quantitative Interpretation von Isotopendaten

Die Quantifizierung der natürlichen Schadstoffminderung ist eine der Hauptaufgaben von biologischen Sanierungskonzepten [9, 10, 21–23]. Neben dem prinzipiellen Nachweis des biologischen *in situ* Abbaus von Kontaminanten können Isotopenuntersuchungen auch zur direkten Abbauproduktquantifizierung verwendet werden [5, 6, 8, 9]. Diese Unmittelbarkeit ist ein erheblicher Vorteil gegenüber indirekten oder *ex situ* Abschätzungen, die auf der Elektronenakzeptor-Elektronendonator-Bilanzierung oder auf Laborversuchen beruhen. Bei der Erfassung des biologischen Schadstoffabbaus anhand von Isotopenuntersuchungen müssen allerdings bestimmte Unschärfen berücksichtigt werden. Kritische Parameter sind der Isotopenanreicherungsfaktor (ϵ) und die Quellsotopensignatur (δ_0). 33

4.1 Isotopenanreicherungsfaktor

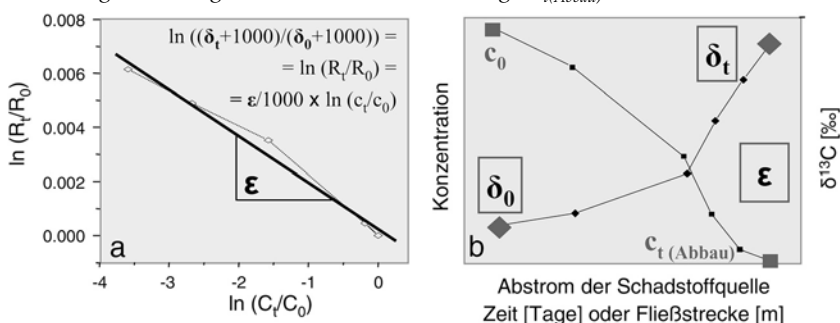
Der Zusammenhang zwischen Isotopenfraktionierung und abbaubedingtem Konzentrationsrückgang lässt sich quantitativ mit einem Proportionalitätsfaktor beschreiben. Die Bestimmung dieses sog. *Isotopenanreicherungsfaktors* (ϵ) oder Isotopenfraktionierungsfaktors (α) erfolgt im Laborexperiment, bei dem gewährleistet ist, dass die Änderung der Substratkonzentration und des Isotopenverhältnisses nur durch die Biodegradation hervorgerufen wird. Zur Berechnung des Zusammenhangs von Konzentrations- und Isotopenverhältnisänderungen dient die *Rayleigh-Gleichung* (vgl. Abb. 8a): 34

$$\frac{(\delta_t + 1000)}{(\delta_0 + 1000)} = \left(\frac{C_t}{C_0} \right)^{\frac{\epsilon}{1000}}$$

Abb. 8: Quantifizierung des biologischen Schadstoffabbaus aus den Isotopensignaturen und dem Anreicherungsfaktor ϵ .

a: Schadstoff-spezifische Isotopenanreicherungsfaktoren werden für bestimmte Abbaubedingungen im Labor über die graphische Darstellung der Rayleigh-Gleichung ermittelt. Sie sind über Datenbanken zugänglich.

b: Für bekannte Fließwege der Schadstofffahne wird aus den Isotopensignaturen von oberstromiger (δ_0 , z. B. Schadstoffquelle) und unterstromiger Messstelle (δ_t) sowie dem geeigneten Anreicherungsfaktor die biologisch bedingte Konzentrationsminderung ($C_{t(\text{Abbau})}$) berechnet.



Die Anreicherungsfaktoren sind spezifisch für jeden Schadstoff, jedes darin enthaltene Element sowie bestimmte Abbaubedingungen bzw. -mechanismen (z. B. aerob oder anaerob, nitratreduzierend oder sulfatreduzierend). Sie werden wie Isotopensignaturen in Tausendstel (‰) angegeben und liegen in der Regel zwischen -0,5 (geringe Fraktionierung) und -30 ‰ (starke Fraktionierung). Bei starker Isotopenfraktionierung (wie z. B. bei VC) kann ein biologischer Abbau bereits bei 20 % Konzentrationsrückgang nachgewiesen werden; bei schwacher Fraktionierung (z. B. bei Naphthalin) ist eine signifikante Änderung der Isotopensignatur dagegen erst bei mehr als 90 % biologischer Konzentrationsminderung messbar. Derzeit sind für etwa 30 Schadstoffe knapp 130 Isotopenanreicherungsfaktoren in der Literatur [1, 8] bzw. im Internet zugänglich (www.isodetect.de [24]).

- 35 Zur Quantifizierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus in Grundwasserleitern werden Anreicherungsfaktoren berücksichtigt, die den Abbauvoraussetzungen des Standorts entsprechen. Eine gute Kenntnis der Milieubedingungen grenzt die Zahl der möglichen Anreicherungsfaktoren ein und führt damit zur genaueren Berechnungen des biologischen Schadstoffabbaus. Viele Abbaupfade sind an bestimmte Redoxbedingungen geknüpft; deshalb kann die Auswertung von hydrogeochemischen Daten, wie z. B.

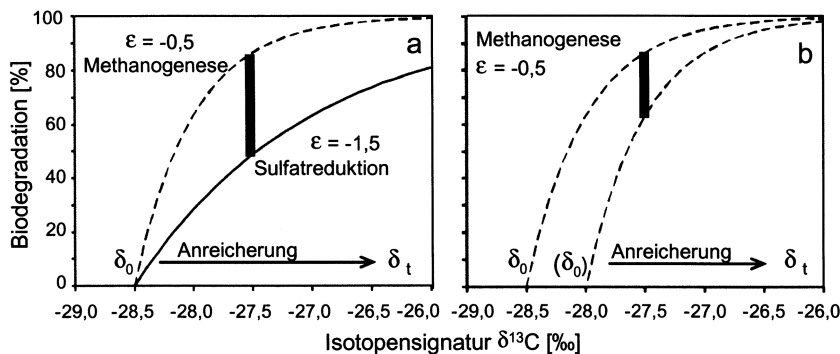
die Konzentration von Elektronenakzeptoren und deren reduzierte Äquivalente sowie das Redoxpotenzial bei der Bestimmung der vorherrschenden Abbaubedingungen helfen. Darüber hinaus kann eine simultane Analyse der Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopensignatur eines Schadstoffes zur Charakterisierung der biologischen Abbauprozesse verwendet werden (siehe Kap. 6.2).

Kommen mehrere Anreicherungsfaktoren in Betracht, sollte für eine konservative Abbauberechnung der Faktor mit der stärksten Isotopenfraktionierung verwendet werden. Ein realistischeres Ergebnis liefert der Median oder Mittelwert der relevanten Anreicherungsfaktoren, während der Faktor mit der schwächsten Isotopenfraktionierung tendenziell zu einer Überschätzung des Abbaus führt. Bei einer geringen Veränderung der Isotopensignatur um 1–2 ‰ ist die richtige Wahl des Isotopenfraktionierungsfaktors ausschlaggebend für eine genaue Bestimmung der Biodegradation (Abb. 9a). Die Schwankungsbreite für die Abbauberechnung kann dann je nach Anreicherungsfaktor über 50 % betragen [1]. Mit zunehmender Differenz der Isotopenverhältnisse wird der berechnete biologische Abbau jedoch wesentlich genauer.

Abb. 9: Unschärfen (vertikale Balken) bei der Berechnung der Biodegradation von Toluol aus der Isotopenanreicherung zwischen zwei GWM (Differenz zwischen δ_o und δ_t) und dem Anreicherungsfaktor ϵ .

a: Eine starke Isotopenfraktionierung ($\epsilon = -1,5 \text{ ‰}$; Sulfatreduktion) führt zu einem konservativen Ergebnis (z. B. 50 % Abbau bei $+1,0 \text{ ‰}$ Isotopenanreicherung), während eine schwache Fraktionierung ($\epsilon = -0,5 \text{ ‰}$; Methanogenese) bereits bei geringer Isotopenanreicherung eine intensive Biodegradation anzeigt (87 %).

b: Nur bei geringer Isotopenanreicherung (z.B. $+0,5 \text{ ‰}$ oder $+1,0 \text{ ‰}$) kann es zu einer erheblichen Unterschätzung des Abbaus kommen, wenn der Isotopenwert der Schadstoffquelle δ_o nicht klar definiert ist.



- 36 Bei Schadstoffen für die kein geeigneter Anreicherungsfaktor zur Verfügung steht, aber der initiale Reaktionsmechanismus für den biologischen Abbau bekannt ist, können über Analogieschlüsse Faktoren für die Abbauquantifizierung abgeleitet werden [2]. Ein solcher theoretischer Faktor ersetzt jedoch nur unzureichend einen Anreicherungsfaktor, der im Rahmen eines Laborexperiments bestimmt wurde.
- 37 Eine große Variabilität der Anreicherungsfaktoren (und damit eine relativ hohe Ungenauigkeit der Abbauquantifizierung) wurde für die reduktive Dechlorierung von PCE und TCE festgestellt. Hier ist die Isotopenfraktionierung spezifisch für bestimmte Mikroorganismengruppen. Für die genauere Berechnung der PCE- und TCE-Biodegradation ist es demzufolge möglich, mit molekularbiologischen Methoden dominierende LCKW-Abbauer in einem kontaminierten Grundwasserleiter zu identifizieren und anhand der Ergebnisse geeignete Anreicherungsfaktoren auszuwählen [25].

4.2 Quellisotopensignatur

Kontaminationsherde haben häufig dann verschiedene Isotopensignaturen, wenn Schadstoffe unterschiedlicher Hersteller oder Produktionszeiträume in den Untergrund gelangten. Dadurch sind in Schadstofffahnen mit multiplen Quellen forensische Aussagen zu Schadensverursachern möglich (siehe Kap. 6.1). Für singuläre Schadstoffquellen, die durch zeitlich unterschiedliche Kontaminationsereignisse entstanden sind und bei denen keine Vermischung der Schadstoffe eingetreten ist, kann vermutet werden, dass ihre *Quellisotopensignatur* in einem bestimmten Rahmen variiert (siehe Abb. 4, primäre Isotopensignaturen). In diesem Fall kann bei geringfügiger biologischer Isotopenfraktionierung ($< 1-2\text{‰}$) nicht eindeutig unterschieden werden, ob diese der isotopischen Variabilität der Quelle oder einem biologischen Abbau zuzuschreiben ist. 38

Aus diesem Grund sollte bei komplexen Schadensereignissen der historische Kontext einer Kontamination möglichst gut bekannt sein. Außerdem sollte eine ausführliche isotopische Charakterisierung der Schadstoffquelle(n) und der abstromigen GWM durch Beprobung mit hoher räumlicher Auflösung vorgenommen werden. Die (leichten) Quellisotopenwerte sollten möglichst genau erfasst werden, da bereits geringfügig schwerere Isotopenwerte zu einer erheblichen Unterschätzung bei der Abbauparametrisierung führen können (insbesondere bei geringer Isotopenfraktionierung, siehe Abb. 9b). In der Regel wird die leichteste Quellisotopensignatur als Bezugsgröße für die Abbauberechnungen verwendet, um den biologischen Schadstoffabbau nicht zu überschätzen. 39

4.3 Berechnung des biologischen *in situ* Schadstoffabbaus

Auf Grundlage der Isotopenanreicherung kann der biologische Schadstoffabbau in einem kontaminierten Grundwasserleiter *quantifiziert* werden [5, 8]. Die Berechnung der Biodegradation erfolgt für bestimmte Grundwasserfließwege und liefert damit ein Gesamtbild der biologisch aktiven Zonen in einer Schadstofffahne (siehe Anwendungsbeispiele Kap. 5). Dabei werden die hydrogeologischen Verhältnisse meist vereinfacht und heterogene oder variierende Fließwege ausgeschlossen (z. B. zeitweiser Zufluss aus einer anderen Schadstoffquelle oder aus Zonen mit geringerer oder höherer Abbauparametrisierung). Diese Aspekte müssen in einem Isotopengutachten speziell geprüft und im Rahmen der Abbauparametrisierung diskutiert werden. Die Berechnungsgrundlagen der im Folgenden dargestellten Abbauparameter sind in Anhang A (74–81) beschrieben. 40

- 41 Die *prozentuale Biodegradation* wird auf Basis der Rayleigh-Gleichung aus lediglich drei Parametern berechnet; dem Isotopenwert an einer GWM mit hoher Schadstoffkonzentration (meist die Quellisotopensignatur), dem Isotopenwert an einer GWM in deren Grundwasserabstrom und dem Isotopenanreicherungsfaktor. Die berechnete Biodegradation ist in der Regel geringer als der gesamte Schadstoffrückgang. Eine zusätzliche Schadstoffminderung kann durch physikalische Prozesse (Dispersion, Sorption, Verflüchtigung, Verdünnung) erklärt werden. In Einzelfällen, in denen die berechnete Biodegradation höher ist als der Konzentrationsrückgang, sind heterogene Fließwege oder zusätzliche Schadstoffquellen anzunehmen.
- 42 Der biologische Schadstoffabbau wird häufig durch *Abbauratenkonstanten* erster Ordnung und (seltener) nullter Ordnung beschrieben [26, 27]. Die Abbaukinetik erster Ordnung beruht auf der Annahme, dass die Schadstoffkonzentration exponentiell abnimmt (konstante prozentuale Schadstoffminderung pro Zeit- oder Weeinheit). Bei der Abbaukinetik nullter Ordnung wird eine lineare Konzentrationsminderung vorausgesetzt, d. h. eine konstant bleibende absolute Menge (z. B. $\mu\text{g}/\text{l}$) an Schadstoff wird pro Zeit- oder Weeinheit abgebaut.
- 43 Für die Ermittlung der *räumlichen Abbauratenkonstante* erster und nullter Ordnung wird die Grundwasserfließstrecke zwischen zwei Messstellen vereinfachend als lineare Distanz angenommen. Die Abbaukonstante wird durch diese Vereinfachung geringfügig überschätzt, da der Fließweg tatsächlich etwas länger ist. Dieser Abbauparameter ist relativ robust, da außer der Distanz zwischen den Messstellen keine weiteren Standortinformationen erforderlich sind.
- 44 Die Berechnung der *zeitlichen Abbauratenkonstanten* erster und nullter Ordnung erfordert die Kenntnis der Grundwasserfließgeschwindigkeit und ggf. der Retardation der Schadstoffe. Diese Parameter sind meist mit Ungenauigkeiten verbunden und sollten mit konservativen Annahmen bei der Berechnung berücksichtigt werden (langsame Fließgeschwindigkeit, starke Retardation), um den Schadstoffabbau nicht zu überschätzen.
- 45 Die Abbauratenkonstanten erster Ordnung sind wenig anschaulich. Deshalb werden sie meist als *Halbwertsstrecken bzw. Halbwertszeiten* angegeben [27]. Diese Parameter geben die Strecke bzw. Fließzeit an, nach der sich die Schadstoffkonzentration aufgrund des Abbaus um die Hälfte reduziert hat.

Anhand der Abbauratenkonstanten kann die weitere Fließstrecke, innerhalb der ein bestimmter Schadstoffgrenzwert durch den biologischen Abbau erreicht wird, abgeschätzt werden (*Reaktionsraum*). In der Regel wird eine Abbaukinetik erster Ordnung angenommen, die eine konservative Abschätzung liefert. Außerdem wird vorausgesetzt, dass die Abbau- und Fließbedingungen der untersuchten Fließstrecke auch im weiteren Grundwasserabstrom identisch sind. Eine derartige Annahme kann nur an sehr gut untersuchten Standorten erfolgen, da biologische Abbauprozesse insbesondere am Rand der Schadstofffahne meist sehr dynamisch und räumlich heterogen sind. Allgemein ist jedoch davon auszugehen, dass aufgrund der zusätzlichen Konzentrationsminderung durch abiotische Prozesse die entsprechenden Grenzwerte innerhalb einer kürzeren Fließstrecke (d.h. eines kleineren Reaktionsraums) erreicht werden. 46

Aufgrund der konservativen Annahmen, die bei Isotopenuntersuchungen getroffen werden sowie möglicher Maskierungsprozesse der Isotopensignaturen, führen die Abbauberechnungen auf Grundlage der Veränderung von Isotopenverhältnissen meist zu einer Unterschätzung des tatsächlichen biologischen Schadstoffabbaus. 47

5 Anwendungsbeispiele

In der Literatur gibt es zahlreiche **Praxisbeispiele** für Isotopenuntersuchungen des biologischen Schadstoffabbaus in Altlasten. Eine Zusammenfassung geben verschiedene Übersichtsartikel [1, 5, 6]. Darüber hinaus haben amerikanische und deutsche Fachinstitutionen einige zum Teil sehr detaillierte Handlungsempfehlungen publiziert [7–10]. Im Folgenden werden die Ergebnisse einiger exemplarischer Feldstudien kurz vorgestellt und diskutiert. 48

5.1 BTEX-Abbau an einem ehemaligen Zechen- und Kokereistandort

Anhand eines Isotopenmonitorings auf der Sanierungsfläche einer ehemaligen Zeche und Kokerei im Ruhrgebiet wurde festgestellt, dass BTEX-Komponenten, Trimethyl-Benzole (tmB) sowie diaromatische PAKs mikrobiell umgesetzt wurden (Abb. 10). Der Abbau war am deutlichsten im unmittelbaren Abstrom (PB22) der Hauptbelastungszone (PB3). Im weiteren Verlauf der Schadstofffahne zeigte von den untersuchten BTEX-Schadstoffkomponenten lediglich Benzol keine weiteren Anzeichen für einen biologischen Abbau. Die PAKs wie Acenaphthen oder Acenaphthylen zeigten nur minimale Schwankungen der Isotopensignatur. Unter konservativen Annahmen 49

bezüglich der Quellisotopensignatur und Anreicherungsfaktor ergab sich ein biologischer Schadstoffabbau von bis zu 28 % für Benzol, 32–84 % für Toluol, 34–43 % für Ethylbenzol, 18–79 % für Xylole, 40 % für Naphthalin, 20–67 % für Trimethyl-Benzole und 56–90 % für Indan/Inden (Abb. 11). Eine Halbierung der BTEX-Konzentrationen erfolgte auf der Fließstrecke von PB3 nach PB22 relativ rasch nach 27 m (für Toluol) bis 150 m (für Benzol). Im weiteren Abstrom war ein biologischer Abbau für Benzol nicht mehr nachweisbar, für die anderen Komponenten erfolgte eine geringere Biodegradation (Halbwertsstrecke 230–560 m). Es wurde vermutet, dass die Isotopenfraktionierung von sekundären Schadstoffquellen überlagert wurde und der tatsächliche Schadstoffabbau deshalb höher war.

Abb. 10: Qualitative Bewertung des biologischen Schadstoffabbaus von BTEX- und PAK-Komponenten im Abstrom einer Schadstoffquelle (PB3, schwarz). Im unmittelbaren Abstrom (PB22) zeigten alle potentiell fraktionierenden Komponenten eine starke bis eindeutige Abbauindikation. Im weiteren Verlauf der Schadstofffahne ist die Isotopenanreicherung geringer ausgeprägt.

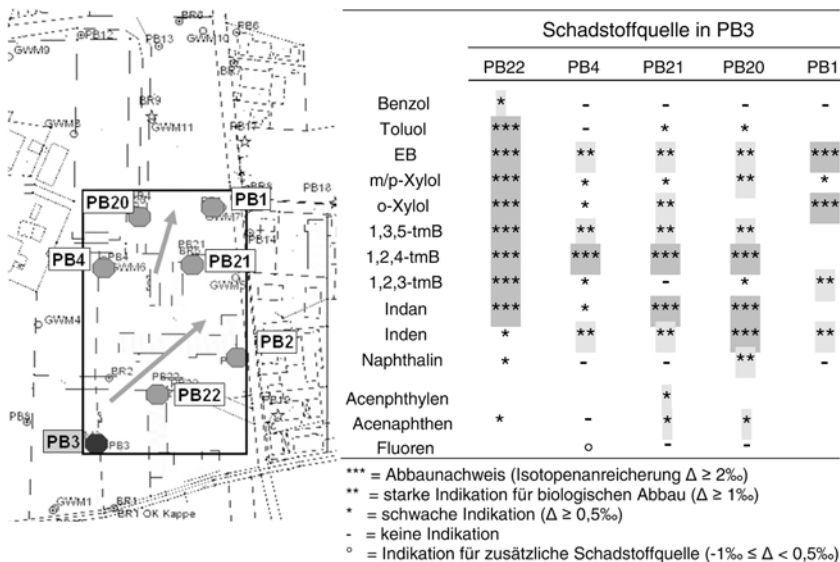
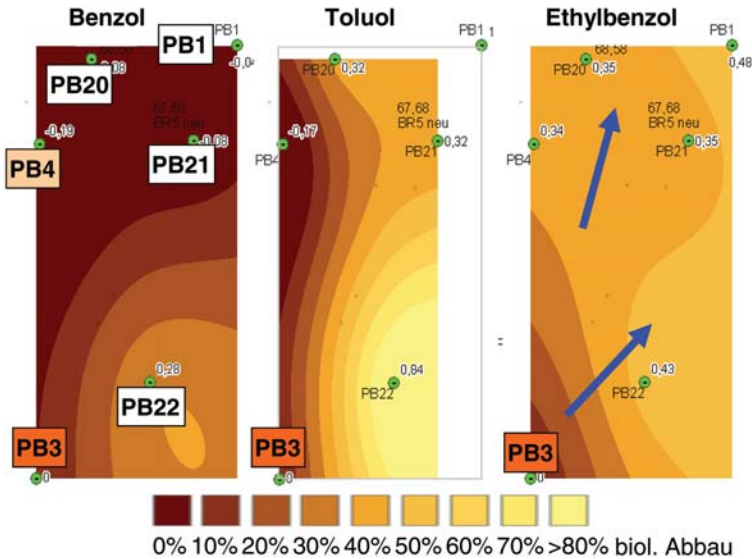


Abb. 11: Flächenhafte Darstellung des biologischen Abbaus von drei BTEX-Komponenten im Abstrom der Schadstoffquelle PB3. In PB22 wurden alle Komponenten zu mindestens 40 % eliminiert, Toluol zu > 80 %. Im weiteren nördlichen Abstrom ist nur noch der Abbau von Toluol und Ethylbenzol feststellbar (mind. 40 %).



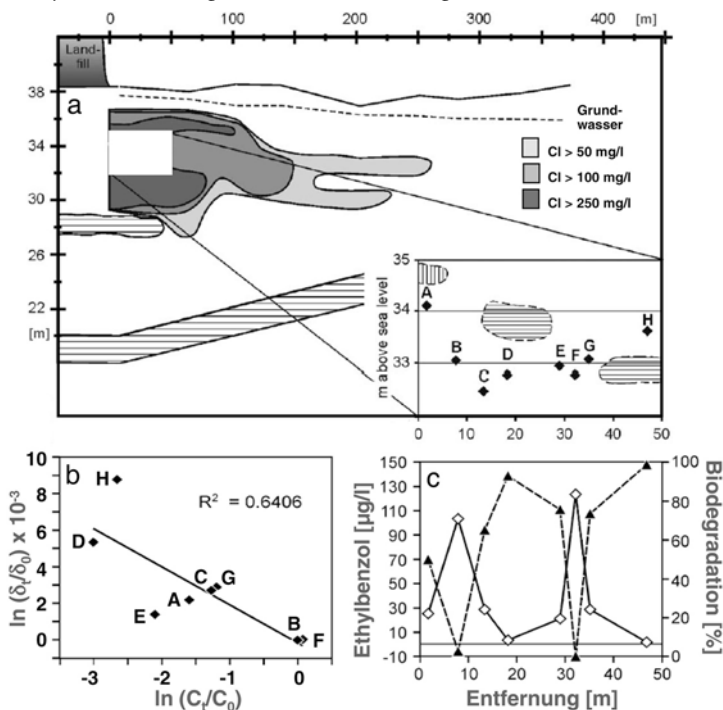
Das zur Prüfung eines MNA-Konzepts durchgeführte Isotopenmonitoring lieferte ein differenziertes Bild der Abbauvorgänge am Standort. Die Verhältnismäßigkeit der Aufwendungen für verschiedene optionale Sanierungsstrategien konnte anhand der Isotopenuntersuchung besser bewertet werden. 50

5.2 BTEX-Abbau in einer Deponie-Schadstofffahne

In der Schadstofffahne einer Deponie in Vejen, Dänemark, wurde an acht Messstellen (Abb. 12) ein Isotopenmonitoring für Ethylbenzol und Xylole durchgeführt [28]. Ein hoher DOC-Gehalt, verschiedene anaerobe Abbauvorgänge, eine heterogene Grundwasserströmung und ein komplexes Schadstoffspektrum machten eine Bewertung der Abbauvorgänge über eine Elektronenbilanzierung unmöglich. Die Konzentrationsbestimmungen zeigten eine heterogene Schadstoffverteilung, welche eine hohe Korrelation mit den Isotopensignaturen aufwies. Je geringer die Schadstoffkonzentrationen 51

desto schwerer waren die Isotopensignaturen. Auf Basis der leichtesten Isotopensignatur am Standort wurde die prozentuale Biodegradation der untersuchten Schadstoffe berechnet. Aufgrund der zum Teil erheblichen Isotopenfraktionierung von +8,6 ‰ für Ethylbenzol und +5,7 ‰ für Xylole konnte der Konzentrationsrückgang an den Messstellen weitgehend auf biologischen Abbau (bis zu 98 %) zurückgeführt werden. Physikalische Prozesse trugen zusätzlich zur Schadensminderung bei.

Abb. 12: **a:** In einer Deponie-Leckage, deren Schadstofffahne (vertikaler Schnitt) durch Chloridkonzentrationen charakterisiert war, wurde im Grundwasserabstrom an 8 Messstellen ein Isotopenmonitoring durchgeführt (28). **b:** Gegenüber den Schadstoffquellen F und B (höchste Konzentration C_0 , kleinster Isotopenwert δ_0) veränderten sich die Konzentrationen (C_i) und Isotopensignaturen (δ_i) von Ethylbenzol mit hoher linearer Korrelation (Rayleigh-Plot, vgl. Abb. 8a). **c:** Geringe Schadstoffkonzentrationen (\diamond) konnten aufgrund der Isotopenanreicherung durch intensive Biodegradation (\blacktriangle) erklärt werden.



Bei der Datenbewertung wurden die Fließwege aufgrund der heterogenen hydrogeologischen Verhältnisse nicht berücksichtigt. Stattdessen bildete das konsistente Muster der Konzentrationen und Isotopensignaturen eine solide Grundlage für die Abbauberechnungen (Abb. 12c). Ein Unsicherheitsfaktor war die Definition des leichtesten Isotopenverhältnisses als Bezugspunkt für die Quellisotopensignatur, da bei einem Deponieschaden von isotopisch heterogenen Kontaminationsherden ausgegangen werden kann. Außerdem war zum Zeitpunkt dieser Pionierstudie nur *ein* Anreicherungsfaktor für die untersuchten Schadstoffkomponenten bekannt, so dass eine Differenzierung zwischen konservativem (starke Isotopenfraktionierung) und progressivem Abbauszenario (schwache Isotopenfraktionierung) nicht möglich war. Trotz der Unsicherheiten überzeugt die Konsistenz und Plausibilität der Ergebnisse.

5.3 Biologischer Schadstoffabbau und Quellenzuordnung an einer ausgedehnten LCKW-Schadstofffahne

Im Grundwasserabstrom eines ehemaligen Lösungsmittelagars wurde eine erhebliche Kontamination durch LCKW festgestellt. Die daraus entstandene über 3 km ausgedehnte Schadstofffahne schien nach ca. 900 m einen Versatz in Richtung Südosten aufzuweisen. Es konnte nicht ausgeschlossen werden, dass hier ein weiterer LCKW-Eintrag vorlag. Ein Isotopenmonitoring sollte die Kontaminationssituation näher aufklären. Dazu wurden mehrere Transekte mit jeweils 2–4 Grundwassermessstellen beprobt (Abb. 13a).

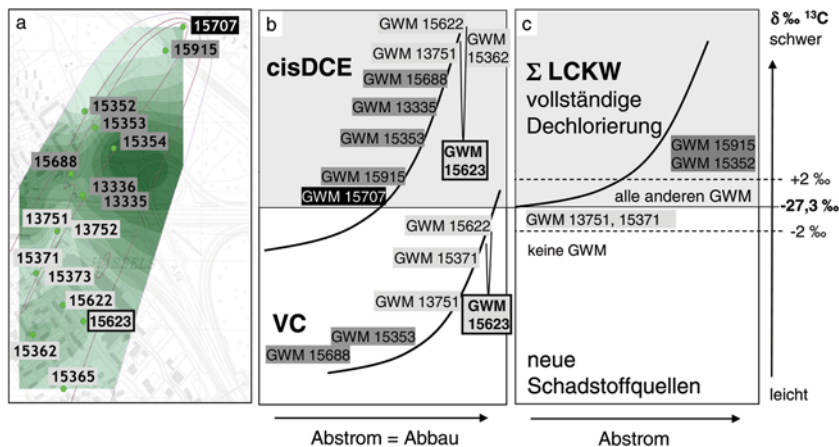
Die Isotopendaten zeigten unterschiedliche Abbauvorgänge in verschiedenen Zonen der Schadstofffahne. Am nordwestlichen Fahnenrand war die LCKW-Summenisotopensignatur deutlich schwerer als im Hauptschadensherd. Die dortige geringe LCKW-Gesamtkonzentration ließ sich somit durch einen vollständigen biologischen LCKW-Abbau erklären. Während die Primärkontaminanten PCE und TCE nach kurzer Fließstrecke abgebaut waren, fanden sich variierende bzw. zunehmende Konzentrationen der Abbauprodukte DCE und VC im Grundwasserabstrom der Hauptschadstoffquelle. Die Isotopensignaturen von DCE und VC wurden entlang der Grundwasserfließrichtung kontinuierlich schwerer, während sich die Summenisotopensignatur kaum veränderte (Abb. 13b und c). Dies ist typisch für einen biologischen DCE-Abbau, der in weiten Bereichen der Schadstofffahne zur Bildung und Anreicherung von VC führt. Variierende DCE-Konzentrationen konnten durch die Abbauproduktbildung weitgehend erklärt werden. Das stark variierende Muster der LCKW-Konzentrationen in der Schadstofffahne resultierte höchstwahrscheinlich aus einem komplexen Zusammen-

wirken von hydrogeologischen Heterogenitäten und insbesondere unterschiedlichem biologischem Abbau.

Abb. 13: a: Zur Aufklärung von Kontaminationsherden und des biologischen Abbaus in einer ausgedehnten LCKW-Schadstofffahne wurde ein Isotopenmonitoring in mehreren Transekten durchgeführt.

b: Die schwerer werdenden Isotopensignaturen von DCE und VC zeigten einen kontinuierlichen DCE-Abbau an. Auffällig leichte Isotopensignaturen an einer Messstelle am Rand der Schadstofffahne (GWM 15623) wiesen auf einen geringfügigen sekundären Schadstoffeintrag (oder einen hydraulischen Kurzschluss) zum Hauptschadensherd hin.

c: Ein vollständiger LCKW-Abbau ließ sich nur am nordwestlichen Fahnenrand (GWM 15915, 15352) nachweisen, wo die LCKW-Summenisotopensignatur signifikant schwerer als im Schadensherd war. Sekundäre Schadstoffquellen mit besonders leichten LCKW-Summenisotopensignaturen waren nicht erkennbar.



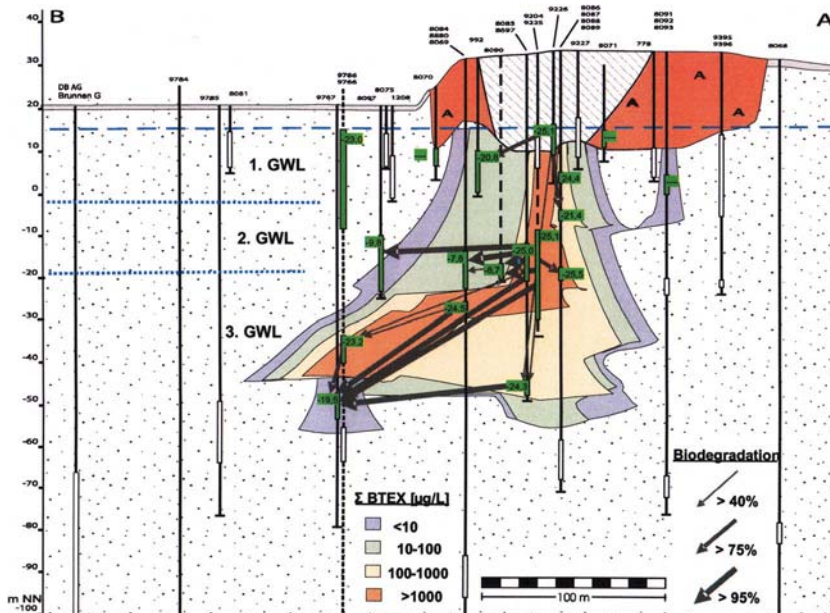
- 55 Es fand sich kein eindeutiger Nachweis für das Vorhandensein von sekundären Schadstoffquellen, denn in keiner Messstelle waren die Isotopensignaturen signifikant leichter als im Hauptschadensherd. Ein lokaler sekundärer Schadstoffeintrag von untergeordneter Bedeutung deutete sich an einer Messstelle (GWM 15623) an, wo punktuell deutlich leichtere Isotopensignaturen von cisDCE und VC festzustellen waren als in der unmittelbaren Umgebung. Eine alternative Erklärung hierfür wäre ein (sehr unwahrscheinlicher) hydraulischer Kurzschluss zum Hauptschadensherd.

5.4 Abbau von BTEX und LCKW im Leckagebereich einer Deponie

Im Untergrund einer ehemaligen Deponie wurden bis in 100 m Tiefe erhebliche Konzentrationen von BTEX und LCKWs festgestellt (Abb. 14). Der Standort wies komplexe hydrogeologische Verhältnisse auf, die durch ein dichtes Messstellennetz, Traceruntersuchungen und Grundwassermodellierung bereits sehr gut erfasst waren. Es lagen mehrere, mit Geschiebemergel bzw. Beckenschluffen durchsetzte, jedoch nicht klar separierte Grundwasserleiter vor. Markant war außerdem eine Grundwasserscheide innerhalb des Kontaminationsbereichs. Anhand einer Isotopenuntersuchung sollten die biologischen Abbauprozesse charakterisiert werden, um eine Entscheidungsgrundlage für ein MNA-Konzept zu erhalten. 56

Das Isotopenmonitoring zeigte einen erheblichen biologischen Abbau von BTEX und LCKW in jedem der drei Grundwasserleiter (Abb. 14). Direkt unterhalb des Leckagebereichs der ehemaligen Grube ließ sich allerdings bis in größere Tiefen kein BTEX-Abbau nachweisen. Der festgestellte Konzentrationsrückgang in dieser Zone beruhte anscheinend auf physikalischen Prozessen. Dagegen war der Konzentrationsrückgang von BTEX-Komponenten in horizontaler Fließrichtung fast ausschließlich auf Biodegradation zurückzuführen. Insbesondere im mittleren Grundwasserleiter erfolgte ein starker biologischer BTEX-Abbau, der eine Halbierung der Benzol- und Toluolkonzentrationen nach weniger als 10 m Fließstrecke zur Folge hatte. Fast am gesamten Standort – auch im Kernbereich der Kontamination – erfolgte ein vollständiger LCKW-Abbau. Die nachgewiesene Biodegradation diente zur Planung eines MNA-Konzepts, das etwa um das Zehnfache kostengünstiger war als eine konventionelle Pump-&-Treat-Maßnahme [29].

Abb. 14: Die Quantifizierung des BTEX-Abbaus im Leckagebereich einer Deponie erfolgte für Fließwege zwischen Messstellen, die (potenziell) in einer Abstromlinie lagen. In der horizontalen und vertikalen Ausbreitungsrichtung wurden Abbauprozesse nachgewiesen, die unterschiedliche Intensitäten aufweisen, die als Abbauvektoren (% Abbau ggü. oberstromiger GWM) mit unterschiedlicher Linienstärke dargestellt sind.



6 Weitere Isotopenanwendungen

6.1 Schadstoffquellenidentifizierung

- 57 Organische Schadstoffe weisen je nach Herstellungsprozess und Isotopensignaturen ihrer Ausgangsprodukte verschiedene Primärisotopenverhältnisse auf. Somit ist eine *Schadstoffquellencharakterisierung* anhand von Isotopenuntersuchungen möglich [8]. In Schadstofffällen, die aus unterschiedliche Kontaminationsereignisse hervorgegangen sind oder mehrere Verursacher haben, gibt es häufig verschiedene Quellsotopensignaturen. Wenn die Schadstoffe keiner biologischen Isotopenfraktionierung unterliegen (wie z. B. bei PAKs mit mehr als 11 C-Atomen), lässt sich die Schadstoffbelastung durch eine einfache Mischungsrechnung den unterschiedlichen

Kontaminationsquellen quantitativ zuordnen. Die zusätzliche Erfassung mehrerer Isotopen (z. B. ^{37}Cl , ^2H , ^{13}C) ermöglicht hierbei eine präzisere Schadstoffquellenzuordnung.

Bei vielen Schadstoffen werden die Isotopensignaturen aufgrund des biologischen Abbaus im Abstrom des Kontaminationszentrums jedoch schwerer. Demzufolge ist eine eindeutige Trennung zweier Quellen für diese Substanzen nur möglich, wenn eine unterstromige Schadstoffquelle B einen leichteren, negativeren Isotopenwert hat als der oberstromige Kontaminationsherd A (Tab. 3).

Falls in der Schadstofffahne eine Isotopenanreicherung ausgeschlossen werden kann (z.B. bei PAKs), ist eine Unterscheidung einer oberstromigen Quelle A mit negativerem Isotopenwert gegenüber einer unterstromigen Quelle B mit positiverem Isotopenwert möglich (Tab. 3). 58

Wenn die Isotopenverhältnisse von zwei Schadstoffquellen gleich sind, kann für das Vorhandensein einer sekundären, unterstromigen Quelle B in bestimmten Fällen eine Indikation gefunden werden. Voraussetzung ist eine deutliche und kontinuierliche Isotopenanreicherung im Grundwasserabstrom der oberstromigen Quelle A. Im Einflussbereich der unterstromigen Quelle B sind dann sprunghaft wieder leichtere Isotopensignaturen festzustellen (vgl. Beispiel 5.3). Heterogene Isotopenmuster können jedoch auch in hydrogeologisch inhomogenen Grundwasserleitern auftreten. Deshalb müssen an heterogenen Standorten mit multiplen Schadensquellen die Grundwasserfließverhältnisse möglichst gut aufgeklärt sein. 59

Tab. 3: Konstellationen für die Unterscheidung von Schadstoffquellen anhand von Isotopenuntersuchungen

	Oberstromige Quelle A	Unterstromige Quelle B	Unterscheidbarkeit
Quell-isotopen-signatur	positiver	negativer	eindeutig
	gleich	gleich	möglich, wenn oberstromig kontinuierliche Isotopenfraktionierung stattfindet
	negativer	positiver	wahrscheinlich, wenn Isotopenfraktionierung ausgeschlossen werden kann (z. B. bei PAKs)

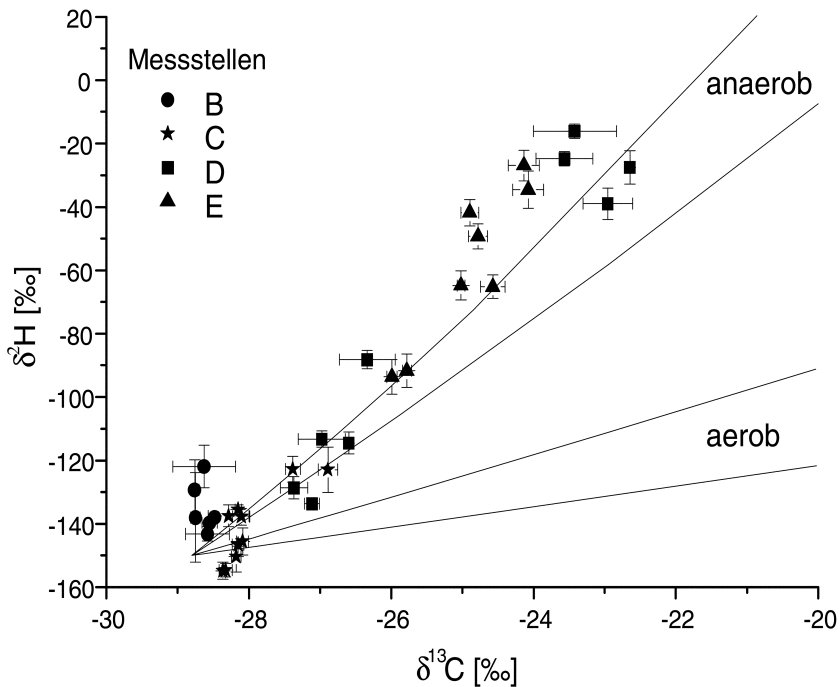
- 60 Die Datierung eines Kontaminationsereignisses mittels Isotopen ist nur in seltenen Ausnahmefällen möglich und mit großen Unsicherheiten verbunden. Zwar existieren theoretische Konzepte, die aufgrund bestimmter, zeitlich begrenzter Herstellungsverfahren von LCKWs eine Quellendatierung für die Primärisotopensignaturen von PCE und TCE noch nicht ausreichend überprüft und überschneiden sich sehr wahrscheinlich um mehrere Dekaden. Zur Eignung von Isotopenuntersuchungen für die zeitliche Bestimmung von Kontaminationsereignissen sind weiterführende wissenschaftliche Studien notwendig.

6.2 Charakterisierung von dominierenden Abbauprozessen anhand der Bestimmung mehrerer Isotopenverhältnisse

- 61 In jüngster Zeit werden neben der Isotopensignatur des Kohlenstoffs auch andere Elemente zur Bestimmung des biologischen Schadstoffabbaus in Altlasten herangezogen. Ziel dieses *zweidimensionalen Isotopenmonitorings* kann eine zuverlässigere Erkundung von Schadstoffquellen, eine höhere Genauigkeit bei der Abbauproduktifizierung oder die Charakterisierung spezifischer Abbauprozesse sein.
- 62 Mittels der Bestimmung von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopen lässt sich der aerobe und anaerobe Abbau von Benzol, Toluol und MTBE unterscheiden [4, 30]. Die Isotopenfraktionierung der Elemente ist bei diesen Substanzen jeweils spezifisch für verschiedene Abbauprozesse. Die an einem Feldstandort gemessenen Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopensignaturen für Benzol zeigten ein typisches Muster, das auf einen dominierenden anaeroben Abbau schließen ließ (Abb. 15). Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Erkenntnissen von hydrogeochemischen Untersuchungen. Auch für den Toluolabbau wurde eine abbauspezifische Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenfraktionierung erfasst, die sich vermutlich auf Feldstandorte anwenden lässt [31].
- 63 Die Chlorisotopenanalyse wird in absehbarer Zeit in der Altlastenerkundung einsetzbar sein. Ihre Anwendung bei der Charakterisierung des biologischen Schadstoffabbaus ist jedoch noch kaum validiert. Bei der biologischen Umsetzung von DCE und VC wurden für unterschiedliche Abbauprozesse verschiedene Kohlenstoff- und Chlorisotopenfraktionierungen beobachtet [32]. Ein zweidimensionales Isotopenmonitoring von Chlor und Kohlenstoff wird demnach in Zukunft eine differenzierte Erkundung von Abbauprozessen an LCKW-belasteten Standorten ermöglichen. Auch die

forensische Aufklärung von Boden- und Grundwasserschäden wird dadurch verbessert werden.

Abb. 15: Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse von Benzol, die in verschiedenen Tiefen von Messstellen in einem kontaminierten Grundwasserleiter bestimmt wurden (32, 33). Die Daten sind gegenüber der Isotopenfraktionierung, die aus Laborversuchen für aerobe und anaerobe Abbauprozesse bekannt ist (31), aufgetragen. Es zeigt sich, dass der anaerobe Benzolabbau am untersuchten Standort dominiert.



6.3 Charakterisierung des biologischen Schadstoffabbaus mittels der Isotopenuntersuchung von Mineralisierungsprodukten und Elektronenakzeptoren

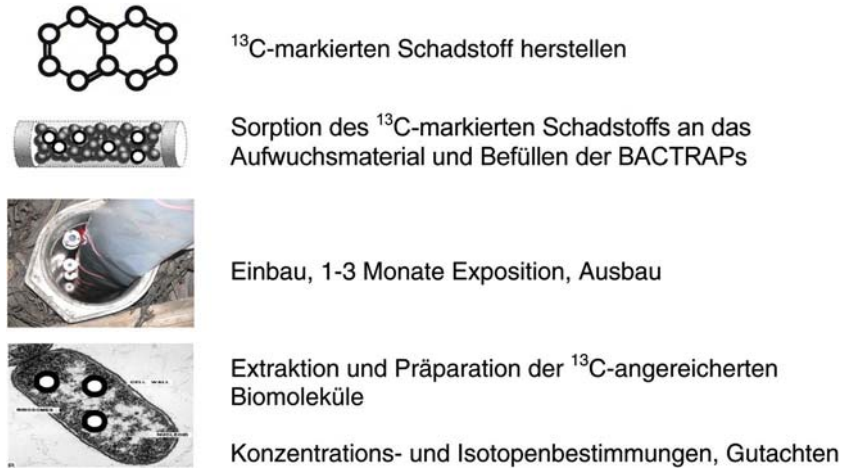
Neben der Erfassung der Isotopenfraktionierung von Schadstoffen kann auch ein *erweitertes Isotopenmonitoring* von Mineralisierungsprodukten wie Kohlendioxid (CO_2) und Methan (CH_4) sowie von Elektronenakzeptoren (Sulfat, Nitrat) zur Charakterisierung der Biodegradation in kontami-

nierten Grundwasserleitern durchgeführt werden. So kann durch die Veränderung des Isotopenverhältnisses von CO_2 die Mineralisierung innerhalb einer Schadstofffahne abgeschätzt werden [33]. Durch die Analyse der CH_4 -Isotopensignatur ist es möglich, Bildungswege und -zonen sowie Abbaubereiche des Methans in kontaminierten Grundwasserleitern zu untersuchen [33]. Weiterhin können durch die Erfassung der Isotopenverhältnisse von Sulfat ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) und Nitrat ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) Zonen geortet werden, in denen eine erhöhte Sulfat- bzw. Nitratreduktion erfolgt [33–35]. Das Anwendungsprinzip beruht ebenfalls auf der Anreicherung schwerer Isotopen durch biologischen Abbau.

6.4 Nachweis des biologischen Schadstoffabbaus durch *in situ* Mikrokosmen

- 65 Die Verwendung von *in situ* Mikrokosmen mit ^{13}C -markierten Schadstoffen ist im Vergleich zur Isotopenfraktionierung eine aufwändigere Methode. Sie ermöglicht eine qualitative und sensitive Bestimmung des biologischen Schadstoffabbaus. Zudem ist sie im Vergleich zu Isotopenuntersuchungen für eine weitere Schadstoffklasse, den PAKs (Naphthalin, Acenaphten, Acenaphtylen, Phenantren, u. a.), anwendbar [3, 36]. Die auch als BACTRAPs[®] bezeichneten *in situ* Mikrokosmen bestehen aus einem Aufwuchsmaterial, das mit einem isotopenmarkierten Schadstoff beladen wird (Abb. 16), dessen biologische Abbaubarkeit untersucht werden soll [3, 36]. Das Aufwuchsmaterial dient nach der Exposition in ausgewählten Grundwasserbrunnen als Besiedlungsoberfläche für Mikroorganismen, welche das adsorbierte, ^{13}C -markierte Substrat abbauen.
- 66 Die Transformation des ^{13}C -Kohlenstoffs in Biomasse und Abbauprodukte kann sehr sensitiv erfasst werden. Nach Entnahme der BACTRAPs aus dem Grundwasserleiter werden bestimmte Biomoleküle (sog. Biomarker) der angesiedelten Mikroorganismen extrahiert (meist Fettsäuren oder Aminosäuren) und deren Kohlenstoffisotopensignatur ermittelt. Zudem ist sie im Gegensatz zur Isotopenfraktionierung auch für PAKs (Naphthalin, Acenaphten, Acenaphtylen, Phenanthren u.a.) anwendbar.

Abb. 16: Arbeitsschritte für den Nachweis des biologischen Schadstoffabbaus mit Hilfe von *in situ* Mikrokosmen (BACTRAPs)



Zusätzlich können auch Abbauprodukte (Metaboliten) extrahiert werden, um anhand erhöhter ^{13}C -Werte dominierende Abbauwege nachzuweisen oder zu entschlüsseln [37, 38]. Darüber hinaus ist es möglich, das Erbgut (DNA, RNA) der auf den BACTRAPs siedelnden Mikroorganismen zu extrahieren. Dieses kann mit Hilfe von molekularbiologischen Verfahren auf spezifische Substratabbauer (taxonomische Information) oder abbauspezifische Enzyme (funktionelle Information) untersucht werden [37]. 67

7 Zusammenfassung und Zukunftsperspektiven

Die Isotopenanalyse von Kohlenstoff ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) zur Ermittlung des biologischen Schadstoffabbaus in Altlasten ist in den letzten 10 Jahren weitgehend ausgereift wurden. Auf Basis von Handlungsempfehlungen und zahlreichen wissenschaftliche Fallstudien kann diese Isotopenmethode als Standardverfahren für den Nachweis und die Quantifizierung der natürlichen biologischen Schadstoffminderung angesehen werden. Zunehmend werden Isotopenuntersuchungen auch als Erfolgskontrolle für *in situ* Biostimulationsverfahren eingesetzt. Die Komplexität der Isotopenanalytik und der Abbauberechnungen sowie die standortspezifische Interpretation der Isotopendaten wird auch in Zukunft Spezialdienstleister erfordern. 68

Der wissenschaftliche und technologische Fortschritt wird in nächster Zeit weitere Isotopenanwendungen in der Altlastenerkundung ermöglichen. So 69

werden die Abbauprozesse und Schadstoffquellen durch zusätzliche Isotopenanalysen von Wasserstoff ($^2\text{H}/^1\text{H}$) und Chlor ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) besser charakterisiert werden können (sog. zweidimensionales Isotopenmonitoring).

- 70 Für das Isotopenmonitoring weiterer Schadstoffe (Pestizide, sprengstofftypische Verbindungen, Flammschutzmittel) werden derzeit die wissenschaftlichen Grundlagen erarbeitet. Für Schadstoffe wie PAKs, die keine Isotopenfraktionierung zeigen, können *in situ* Mikrokosmen mit isotopenmarkiertem Substrat (BACTRAPs) für einen sensitiven Abbaunachweis eingesetzt werden.
- 71 Zudem werden Isotopenuntersuchungen von Elektronenakzeptoren (Nitrat, Sulfat) angewendet, um näher aufzuklären, in welchen Bereichen der Schadstofffahne ein bestimmter Redoxprozess (Nitratreduktion, Sulfatreduktion) dominiert. Die Isotopenanalyse von Mineralisierungsprodukten (CO_2 , Methan) ist ein weiteres Werkzeug, um den vollständigen Schadstoffabbau zu lokalisieren.
- 72 Klassische isotopehydrologische Methoden (Tritiumgehalt, $^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von Wasser) zur Bestimmung von Grundwasseralter und -einzugsbereich können wertvolle Zusatzinformationen zur Hydrogeologie von Altlastenstandorten liefern.
- 73 Das breite Spektrum der Isotopenmethoden wird in den nächsten Jahren eine differenziertere Erkundung von Altlasten erlauben. Damit wird es möglich sein, kostengünstige Sanierungskonzepte wie MNA- oder ENA-Maßnahmen verstärkt durchzuführen.

ANHANG

A Rechnerische Grundlagen

- 74 Anhand der Veränderung der Isotopensignatur eines Schadstoffes und eines substanzspezifischen Isotopenanreicherungsfaktors ϵ kann der mikrobielle Schadstoffabbau berechnet werden. Dabei wird für die prozentuale Abschätzung der mikrobiellen Schadstoffreduzierung (Biodegradation; B [%]) die Rayleigh-Gleichung (Gl. 1) verwendet [39]:

$$\frac{(\delta_1 + 1000)}{(\delta_0 + 1000)} = \left(\frac{C_1}{C_0} \right)^{\frac{\epsilon}{1000}} \quad (1)$$

δ_t und δ_0 bezeichnen die Isotopensignatur einer Verbindung zu Beginn der biologischen Umsetzung ($t = 0$) und zu einer bestimmten Zeit (t). C_t und C_0 geben die entsprechenden Konzentrationen an. Der Anreicherungsfaktor stellt den proportionalen Zusammenhang zwischen der Änderung der Isotopensignatur und der Konzentration her.

In der wissenschaftlichen Literatur ist auch der Isotopenfraktionierungsfaktor (α) gebräuchlich, aus dem sich der Anreicherungsfaktor ableiten lässt (Gl. 2). 75

$$\epsilon [\text{‰}] = 1000 \times (\alpha - 1) \quad (2)$$

Die biologisch bedingte Konzentrationsänderung C_t/C_0 zwischen einer oberstromigen Messstelle (0; meist die Schadstoffquelle) und einer in ihrem Grundwasserabstrom befindlichen Messstelle (t) wird analog zu Gl. 1 aus den beiden Isotopensignaturen und einem geeigneten Anreicherungsfaktor (ϵ) bestimmt (Gl. 3). Bei der Abschätzung wird davon ausgegangen, dass entlang der betrachteten Grundwasserfließstrecke der Anreicherungsfaktor konstant sowie repräsentativ für die intrinsische Biodegradation ist [8]. Weiterhin wird der Einfluss durch eventuelle zusätzliche Schadstoffquellen mit unterschiedlichen Ausgangsisotopensignaturen vernachlässigt. 76

$$B[\text{‰}] = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{\delta_t + 1000}{\delta_0 + 1000}\right)^{\left(\frac{1000}{\epsilon}\right)}\right] \cdot 100 \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung einer direkten hydrogeologischen Verbindung zwischen einer oberstromigen Grundwassermessstelle (Schadstoffquelle) und einer im Grundwasserabstrom befindlichen Messstelle können *in situ* Abbauratenkonstanten 1. und 0. Ordnung (λ , k) mit Hilfe der Veränderung des Isotopenverhältnisses und geeigneten Anreicherungsfaktoren berechnet werden [5, 8]. Die räumliche Abbauratenkonstante 1. Ordnung (λ_s) gibt den prozentualen Abbau bezogen auf die Fließstrecke an (s ; Distanz zwischen den beiden Messstellen) und lässt wie folgt berechnen: 77

$$\lambda_s = \frac{-1000}{\epsilon \times s} \ln \left(\frac{\delta_t + 1000}{\delta_0 + 1000} \right) \quad (4a)$$

- 78 Die zeitliche Abbauratenkonstante 1. Ordnung (λ_t) bezieht sich auf die Verweilzeit (t) der Schadstoffe auf der Fließstrecke. Für ihre Berechnung ist die Kenntnis der mittleren Abstandsgeschwindigkeit (v) erforderlich:

$$\lambda_t = \frac{-1000}{\varepsilon \times t} \ln \left(\frac{\bar{\delta}_t + 1000}{\bar{\delta}_0 + 1000} \right) \quad (4b)$$

$$t = \frac{s}{v} \quad (4c)$$

- 79 Auf Grundlage der Abbauratenkonstanten 1. Ordnung kann die Fließstrecke bzw. die Zeit berechnet werden, die aufgrund der Biodegradation bis zur Halbierung der Schadstoffkonzentration führt [27].

Halbwertsstrecke

$$s_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_s} \quad (5a)$$

Halbwertszeit

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_t} \quad (5b)$$

- 80 Absolute räumliche und zeitliche Abbauraten an einzelnen, entlang der untersuchten Fließstrecke gelegenen Messstellen (x), die sich auf die aktuelle Schadstoffbelastung C_x beziehen, berechnen sich ebenfalls aus den Abbauratenkonstanten 1. Ordnung:

$$k_s(x) = C_x \times \lambda_s \quad (6a)$$

$$k_t(x) = C_x \times \lambda_t \quad (6b)$$

- 81 Abbauratenkonstanten nullter Ordnung lassen sich für jeden Fließpfad ermitteln, für den aus den Isotopendaten die prozentuale biologische Schadstoffminderung B (%) bestimmt wurde. In diesem Fall wird nicht von einer exponentiellen (1. Ordnung), sondern von einer linearen Abbaukinetik entlang der Fließstrecke ausgegangen. Die Abbauratenkonstante nullter Ordnung ergibt sich aus der Schadstoffkonzentration in der oberstromigen Messstelle (C_0) und der prozentualen Biodegradation

für die Fließstrecke:

$$k_s = \frac{C_0 - \left(C_0 \times \frac{(1 - B[\%])}{100} \right)}{s} \quad (7a)$$

für die Fließzeit:

$$k_t = \frac{C_0 - \left(C_0 \times \frac{(1 - B[\%])}{100} \right)}{t} \quad (7b)$$

Mit Hilfe der räumlichen Abbauratenkonstanten (k_s , λ_s) kann die weitere Fließstrecke (Δs) der Schadstofffahne berechnet werden, die von einer bestimmten Messstelle entlang der angenommenen Grundwasserfließrichtung bis zum Erreichen eines Schadstoffgrenzwertes (C_{Limit}) benötigt wird [5]. Je nach Annahme der im Grundwasserleiter vermuteten Abbaukinetik kann dieser Reaktionsraum wie folgt berechnet werden:

nach Abbaukinetik

1. Ordnung (λ_s):

$$\Delta s = \frac{-\ln\left(\frac{C_{\text{Limit}}}{C_x}\right)}{\lambda_s} \quad (8)$$

nach Abbaukinetik

0. Ordnung (k_s):

$$\Delta s = \frac{C_x - C_{\text{Limit}}}{k_s} \quad (9)$$

B Abkürzungsverzeichnis

α	Isotopenfraktionierungsfaktor	83
B [%]	Prozentuale Biodegradation	
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole	
C	Konzentration	
^{12}C	Stabiles Kohlenstoffisotop mit der Atommasse 12	
C_0	Konzentration einer Verbindung vor der mikrobiellen Umsetzung bzw. in der Schadstoffquelle oder einer oberstromigen Messstelle	
C_t	Konzentration einer Verbindung an einer Messstelle im Abstand s von der Schadstoffquelle oder einer oberstromigen Messstelle; Konzentration einer Verbindung zu einer bestimmten Zeit (t) der mikrobiellen Umsetzung	
^{13}C	Stabiles Kohlenstoffisotop mit der Atommasse 13	
^{14}C	Radioaktives Kohlenstoffisotop mit der Atommasse 14	
C_n	Anzahl der Kohlenstoffatome einer Substanz	

CSIA	Komponenten-spezifische Analyse stabiler Isotope (Compound-specific stable isotope analysis)
δ	Isotopensignatur, Isotopenwert auf Grundlage der delta-Notation
‰	Tausendstel, Promille
δ_t	Isotopensignatur einer Verbindung zu einer bestimmten Zeit (t) der mikrobiellen Umsetzung
δ_0	Isotopensignatur einer Verbindung zu Beginn (t = 0) der mikrobiellen Umsetzung bzw. in der Schadstoffquelle oder einer oberstromigen Messstelle
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoffisotopensignatur, angegeben auf Grundlage der Delta-Notation
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$	Kohlenstoffisotopensignatur des Benzols
$\delta\text{D}, \delta^2\text{H}$	Wasserisotopensignatur, angegeben auf Grundlage der Delta-Notation
$\delta^{34}\text{S}$	Schwefelisotopensignatur, angegeben auf Grundlage der Delta-Notation
$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$	Schwefelisotopensignatur des Sulfats
DNA	Desoxyribonucleinsäure (desoxyribonucleic acid), Teil der Erbinformation
D	Deuterium, stabiles Wasserstoffisotop mit der Atommasse 2
DCE	Dichlorethen
ϵ	Isotopenanreicherungsfaktor
ENA	Sanierungsstrategie zur Erhöhung der natürlichen Selbstreinigung (Enhanced Natural Attenuation) mittels Zugabe von Biostimulationsmitteln
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butyl-ether
<i>ex situ</i>	im Labor, außerhalb der Untersuchungsstelle
GC-IRMS	Gaschromatographie – Isotopenverhältnis – Massenspektroskopie (gas – chromatography – isotope ratio mass spectrometry)
GWM	Grundwassermessstelle(n)
^1H	Stabiles Wasserstoffisotop mit der Atommasse 1
^2H	Deuterium, stabiles Wasserstoffisotop mit der Atommasse 2
<i>in situ</i>	vor Ort, unmittelbar an der Untersuchungsstelle
k	Abbauratenkonstante nullter Ordnung für lineare Abbaukinetik

λ	Abbauratenkonstante erster Ordnung für exponentielle Abbaukinetik
LCKW	Leichtflüchtige, chlorierte Kohlenwasserstoffe
MNA	Überwachung der natürlichen Selbstreinigung (Monitored Natural Attenuation)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PCE	Perchloroethen, Tetrachloroethen
P&T	Purge-and-Trap; Präparationsverfahren bei der Isotopenanalyse
RNA	Ribonukleinsäure, Teil der Erbinformation
R	Isotopenverhältnis von schweren und leichten Isotopen, Isotopenwert
R_0	Isotopenverhältnis einer Verbindung zu Beginn ($t = 0$) der mikrobiellen Umsetzung
R_t	Isotopenverhältnis einer Verbindung zu einer bestimmten Zeit (t) der mikrobiellen Umsetzung
s	Abstand zwischen zwei Messstellen
^{32}S	Stabiles Schwefelisotop mit der Atommasse 32
^{34}S	Stabiles Schwefelisotop mit der Atommasse 34
t	Zeit
TCE	Trichloroethen
US-EPA	US-amerikanische Umweltbehörde (United States Environmental Protection Agency)
v	Grundwasserfließgeschwindigkeit, mittlere Abstands-geschwindigkeit
VC	Vinylchlorid
V-PDB	Vienna-PeeDee-Belemnite-Standard, weltweite Referenzsubstanz zur Angabe der ^{13}C -Isotopensignatur

C Referenzen

- [1] *Meckenstock, R. U.; Morasch, B.; Griebler, C.; Richnow, H. H.* (2004): Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *J. Contam. Hydrol.* 75, 215–255
- [2] *Elsner, M.; Zwank, L.; Hunkeler, D.; Schwarzenbach, R. P.* (2005): A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6896–6916
- [3] *Fischer, A.; Stelzer, N.; Eisenmann, H.; Richnow, H. H.* (2006): Nachweis des mikrobiellen Schadstoffabbaus in Grundwasserleitern. *TerraTech* 1–2, 14–17
- [4] *Rosell, M.; Hügghblom, M. M.; Richnow, H. H.* (2007): Compound specific isotope analysis (CSIA) to characterise degradation pathways and to quantify in situ degradation of fuel oxygenates and other fuel derived contaminants. In: *Fuel Oxygenates*; Barceló, D., Ed.; Springer-Verlag
- [5] *Hunkeler, D.* (2008): Strategies to quantify contaminant degradation in groundwater using stable isotope data. In: *Advances in subsurface pollution of porous media: Indicators, processes and modelling*; Candela, L., Vadillo, I., Elorza, F. J., Eds.; CRC Press/Balkema
- [6] *Thullner, M.; Richnow, H. H.; Fischer, A.* (2009): Characterization and quantification of in situ biodegradation of groundwater contaminants using stable isotope fractionation analysis: Advantages and limitations. In: *Environmental and regional air pollution*; Gallo, D., Mancini, R., Eds.; Nova Science Publishers
- [7] *US-EPA* (2005): Monitored natural attenuation of MTBE as a risk management option at leaking underground storage tank sites.
- [8] *US-EPA* (2008): A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound specific isotope analysis (CSIA).
- [9] *DECHEMA* (2007): Handlungsempfehlung: Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden.
- [10] *Michels, J.; Stuhmann, M.; Frey, C.; Koschitzky, H.-P.* (2008): KORA-Handlungsempfehlung mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten.
- [11] *Hoefs, J.* (1997): *Stable isotope geochemistry*. 4 ed.; Springer-Verlag: Berlin
- [12] *NRC* (2000): *Natural attenuation for groundwater remediation*.

- [13] Zogorski, J. S.; Carter, J. M.; Ivahnenko, T.; Lapham, W. W.; Moran, M. J.; Rowe, B. L.; Squillace, P. J.; Toccalino, P. L. (2006): The quality of our nation's waters-Volatile organic compounds in the nation's ground water and drinking-water supply wells. Circular 1292
- [14] Arneth, J. D.; Milde, G.; Kerndorff, H. H.; Schleyer, R. (1989): Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In: The Landfill-Lecture Notes in Earth Sciences; Baccini, P., Ed.; Springer-Verlag: Berlin
- [15] Isodetect: Deutschland, 2004.
- [16] Blessing, M.; Jochmann, M. A.; Schmidt, T. C. (2008): Pitfalls in compound-specific isotope analysis of environmental samples. Anal. Bioanal. Chem. 390, 591–603
- [17] IAEA (1995): Standards and intercomparison materials for stable isotopes of light elements.
- [18] Smallwood, B. J.; Philp, R. P.; Allen, J. D. (2002): Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry. Org. Geochem. 33, 149-159
- [19] Ertl, S.; Seibel, F.; Eichinger, L.; Frimmel, F. H.; Kettrup, A. (1998): The C-13/C-12 and H-2/H-1 ratios of trichloroethene, tetrachloroethene and their metabolites. Isot. Environ. Health. S. 34, 245–253
- [20] Shouakar-Stash, O.; Frape, S. K.; Drimmie, R. J. (2003): Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. J. Contam. Hydrol. 60, 211–228
- [21] LABO (2005): Berücksichtigung natürlicher Schadstoff-Minderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung.
- [22] Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2004): Merkblatt Nr. 3.8/3: Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen – Natural Attenuation –.
- [23] US-EPA (1999): Use of monitored natural attenuation at superfund, RCRA corrective action, and underground storage tank sites.
- [24] www.isodetect.de.
- [25] Cichocka, D.; Imfeld, G.; Richnow, H. H.; Nijenhuis, I. (2008): Variability in microbial carbon isotope fractionation of tetra- and trichloroethene upon reductive dechlorination. Chemosphere 71, 639–648
- [26] Aronson, D.; Howard, P. H. (1997): Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies.

- [27] US-EPA (2002): Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies.
- [28] Richnow, H. H.; Meckenstock, R. U.; Reitzel, L. A.; Baun, A.; Ledin, A.; Christensen, T. H. (2003): *In situ*-biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *J. Contam. Hydrol.* 64, 59–72
- [29] Mäurer, D.; Stupp, H. D.; Heinrichs, D.; Haupt, T.; Eisenmann, H. (2009): Strategien zur Behandlung des CKW-BTEX-Grundwasserschadens Deponie Rondenbarg: Vergleich von Pump-and-Treat und MNA unter Berücksichtigung der Kosten. *Altlastenspektrum* 19, 225–231
- [30] Fischer, A.; Herklotz, I.; Herrmann, S.; Thullner, M.; Weelink, S. A. B.; Stams, A. J. M.; Schlömann, M.; Richnow, H. H.; Vogt, C. (2008): Combined carbon and hydrogen isotope fractionation investigations for elucidating benzene biodegradation pathways. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4356–4363
- [31] Vogt, C.; Cyrus, E.; Herklotz, I.; Schlosser, D.; Bahr, A.; Herrmann, S.; Richnow, H. H.; Fischer, A. (2008): Evaluation of toluene degradation pathways by two-dimensional stable isotope fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7793–7800
- [32] Abe, Y.; Aravena, R.; Zopfi, J.; Shouakar-Stash, O.; Cox, E.; Roberts, J. D.; Hunkeler, D. (2009): Carbon and chlorine isotope fractionation during aerobic oxidation and reductive dechlorination of vinyl chloride and *cis*-1,2-dichloroethene. *Environ. Sci. Technol.* 43, 101–107
- [33] Fischer, A.; Vieth, A.; Knöller, K.; Wachter, T.; Dahmke, A.; Richnow, H. H. (2004): Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit Hilfe von isotopenchemischen Methoden. *Grundwasser* 9, 159–172
- [34] Knöller, K.; Vogt, C.; Feisthauer, S.; Weise, S. M.; Weiss, H.; Richnow, H. H. (2008): Sulfur cycling and biodegradation in contaminated aquifers: Insights from stable isotope investigations. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7807–7812
- [35] Mariotti, A.; Landreau, A.; Simon, B. (1988): N-15 isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater – Application to the chalk aquifer of Northern France. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 52, 1869–1878
- [36] Kästner, M.; Fischer, A.; Nijenhuis, I.; Geyer, R.; Stelzer, N.; Bombach, P.; Tebbe, C. C.; Richnow, H. H. (2006): Assessment of microbial *in situ*-activity in contaminated aquifers. *Eng. Life Sci.* 6, 234–251

- [37] *Stelzer, N.; Büning, C.; Pfeifer, F.; Dohrmann, A. B.; Tebbe, C. C.; Nijenhuis, I.; Kästner, M.; Richnow, H. H. (2006): In situ microcosms to evaluate natural attenuation potentials in contaminated aquifers. Org. Geochem. 37, 1394–1410*
- [38] *Nijenhuis, I.; Stelzer, N.; Kästner, M.; Richnow, H. H. (2007): Sensitive detection of anaerobic monochlorobenzene degradation using stable isotope tracers. Environ. Sci. Technol. 41, 3836–3842*
- [39] *Mariotti, A.; Germon, J. C.; Hubert, P.; Kaiser, P.; Letolle, R.; Tardieux, A.; Tardieux, P. (1981): Experimental-determination of nitrogen kinetic isotope fractionation – some principles – illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant Soil. 62, 413–430*

Zitat für die vorliegende Publikation:

*Eisenmann, Heinrich und Fischer, Anko (2010)
Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung.
In: Handbuch der Altlastensanierung und Flächenmanagement
Hrsg: Franzius, Volker; Altenbockum, Michael; Gerhold, Thomas
60. Auflage 2010, ISBN 978-3-8114-9700-9, 47 S.
Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm, München.*

Kontaktadressen:

*Dr. Heinrich Eisenmann
Isodetect München
Ingolstädter Landstraße 1
85764 Neuherberg
Tel. 089-3187-3086
Fax 089-3187-3590
email: eisenmann@isodetect.de
www.isodetect.de*

*Dr. Anko Fischer
Isodetect Leipzig
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Tel. 0341-235-2599
Fax 0341-235-2598
email: fischer@isodetect.de
www.isodetect.de*