

# Sanierung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) in der wassergesättigten Bodenzone mittels Melasse (IRZ-Verfahren) auf dem Betriebsgelände einer Industriebrache



<b>Auftraggeber:</b>	Mittelständisches Bau- und Umweltunternehmen
<b>Planung:</b>	R & H Umwelt GmbH, Nürnberg
<b>Ausführung:</b>	R & H Umwelt GmbH, Nürnberg
<b>Ausführungszeitraum:</b>	seit September 2007
<b>Aufgabe:</b>	<b>ENA (Enhanced Natural Attenuation)</b> Unterstützung des mikrobiellen Abbaus von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) in der wassergesättigten Bodenzone
<b>Lösung:</b>	Erzeugung einer In-Situ-Reaktiven-Zone ( <b>IRZ</b> ) mittels Infiltration des Auxiliarsubstrates <b>Melasse</b>

## Historie zum Schadensfall

Bei dem Sanierungsgelände handelt es sich um eine Industriebrache mit einer Fläche von rund 80.000 m<sup>2</sup> im Südwesten Nürnbergs.

Seit 1917 diente der Industriestandort der Metallverarbeitung, insbesondere der Herstellung von Rohren, Blei-, Zinn- und Aluminiumtuben, Patronenhülsen, Kunststoffverpackungen, etc. Der Umgang mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) führte in mehreren Bereichen zu einer beträchtlichen Verunreinigung des Bodens.

Intensive Altlastenerkundungen seit 1989 erbrachten maximale LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft von rd. 15.000 mg/m<sup>3</sup> und im Grundwasser von rund 140 mg/l.

Von 1992 bis 2001 erfolgten in verschiedenen Bereichen des Sanierungsgeländes kombinierte Bodenluft- und Grundwassersanierungsmaßnahmen, durch welche insgesamt ca. 23 Tonnen LHKW aus dem Untergrund ausgebracht werden konnten.

Nach Abschluss eines öffentlich-rechtlichen Sanierungsvertrages zwischen dem Grundstückseigentümer, der Stadt Nürnberg und einem mittelständischen Bau- und Umweltunternehmen wurde die LHKW-Sanierung seit 2004 unter der gutachterlichen Überwachung R & H fortgesetzt.

Seit der Wiederaufnahme der Sanierungsmaßnahmen (Bodenluftabsaugung und pump & treat an insgesamt 16 Bodenluft- bzw. Grundwassermessstellen) durch die R & H Umwelt GmbH im Jahr 2004 konnten insgesamt weitere 7,8 Tonnen LHKW aus dem Untergrund ausgebracht werden.

Die Grundwasserbelastung ist bei höheren Fördermengen mittlerweile auf ca. 8 - 40 mg/l zurückgegangen.

## Geologie, Hydrogeologie

Im Untergrund des Geländes steht klüftig poröser Blasensandstein an, der von geringmächtigen anthropogenen Auffüllungen überdeckt wird.

Anhand von Aufschlussbohrungen, Rammkernsondierungen, Grundwassermessstellen und Baggerschürfen ist der Bodenaufbau wie folgt zu beschreiben:

Tiefe unter Geländeoberkante	Mächtigkeit	geologische Einstufung
0 bis max. 1 Meter	0 – 1 Meter	anthropogene Auffüllung
0 bis ca. 2,5 Meter	0 – 2,5 Meter	Blasensandstein, verwittert
ca. 2,5 bis ca. 4,5 m	1,0-2,0 Meter	Blasensandstein, verwittert
ca. 4,5 bis ca. 25 Meter	ca. 20 Meter	Blasensandstein
ca. 25 bis ca. 52 Meter	ca. 27 Meter	Lehrbergsschichten in sandiger Fazies
ca. 52 bis ca. 56 Meter	ca. 4 Meter	Schilfsandstein
ab 56 Meter	ca. 20 bis 30 Meter	Estheriensschichten

Tab. 1: Geologische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet

Das Gelände befindet sich im Bereich einer Grundwasserscheide mit einem Abströmen des Grundwassers nach Norden bzw. nach Westen. Der Grundwasserflurabstand beträgt ca. 5 – 6 Meter unter Gelände. Hydrogeologisch reicht der erste Grundwasserleiter bis ca. 52 Meter Tiefe bis zu den Estheriensschichten, die als Wasserstauer fungieren.

## Sanierungsziele

Im öffentlich-rechtlichen Sanierungsvertrag wurden folgende Sanierungsziele für die LHKW-Sanierung festgelegt:

### Bodenluft:

LHKW-Konzentrationen in der Bodenluft dauerhaft < 5 mg/m<sup>3</sup> oder LHKW-Austrag < 2 kg/a (je Messstelle)

### Grundwasser:

LHKW-Austrag < 1 kg/a (je Messstelle)

## Wirkungsweise des IRZ-Verfahrens

Durch die Injektion von Melasse (Endsirup bei der Zuckerherstellung) wird eine In-situ-Reaktive-Zone (IRZ) erzeugt, welche zum einen die natürlichen Milieubedingungen für einen mikrobiologischen Abbau höher chlorierter Kohlenwasserstoffe optimiert und zum anderen den für die reduktive Dechlorierung verantwortlichen Mikroorganismen das notwendige Auxiliarsubstrat bereitstellt, welches für den vollständigen Abbau der LHKW inkl. Vinylchlorid im anaeroben Milieu notwendig ist.

Im Zuge der Mineralisierung der Melasse werden zum Abbau der LHKW die vorhandenen Elektronenakzeptoren (Sauerstoffverbindungen) nach der Abbaufolge  $O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow Mn^{4+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow SO_4^{2-}$  reduziert, bis schließlich methanogene Bedingungen herrschen.

Unter diesen läuft die reduktive Dechlorierung der LHKW mit folgendem Reaktionsablauf bevorzugt ab:  $PCE \rightarrow TCE \rightarrow cDCE \rightarrow VC \rightarrow \text{Ethen/ Ethan} \rightarrow CO_2$

Durch die Zugabe von Melasse wird aufgrund der Erhöhung des organischen Kohlenstoffes im Untergrund eine verstärkte Desorption des bodengebundenen Schadstoffinventars bewirkt. Zusätzlich dienen die im Zuge des Melasse-Abbaus gebildeten Transformationsprodukte (molekularer Wasserstoff und Acetat) als Lösungsvermittler.

## Einsatz des IRZ-Verfahrens am Standort

Die Ausführung der Maßnahme wurde seitens des WWA Nürnberg wasserrechtlich bewertet und genehmigt.

Für die Sanierung der oberflächennahen LHKW-Verunreinigung mittels IRZ-Verfahren wurde in einem Teilareal mit insgesamt 3 installierten DN 125-Grundwassermessstellen der oberflächennahe Sandstein-aquifer bis in eine Tiefe von ca. 10 Metern ausgewählt.

Die Injektion von insgesamt 900 Litern Melasse erfolgte bisher pulsweise in 6 Injektionsschüben an zwei DN 125-Messstellen in einer Tiefe von ca. 8 Metern. Um eine gleichmäßige Verteilung des Substrats im Aquifer zu gewährleisten, wurde ein Mischungsverhältnis von 1 : 10 gewählt. Die Verteilung der Melasse im Aquifer erfolgt passiv mit dem Grundwasserstrom.

Seit Beginn der Injektion werden regelmäßig die chemisch-physikalischen Vor-Ort-Parameter (pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit, Redoxpotential, Sauerstoff und Temperatur) im Grundwasser der drei Messstellen bestimmt und Grundwasserproben zur chemischen Analytik entnommen.

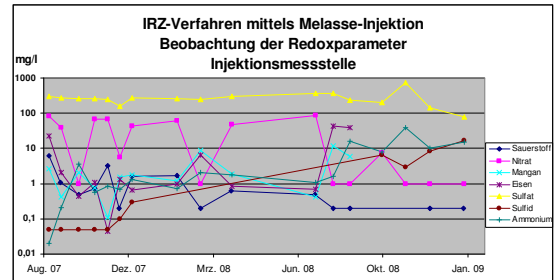
Als Analyseparameter werden in Anlehnung an die oben beschriebene Wirkungsweise des IRZ-Verfahrens neben den LHKW (inkl. VC) folgende Parameter im Zuge des Monitorings untersucht:

DOC, Sauerstoffzeiger ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $S^{2-}$ ) und Methan.

## Bisher erzielte Ergebnisse:

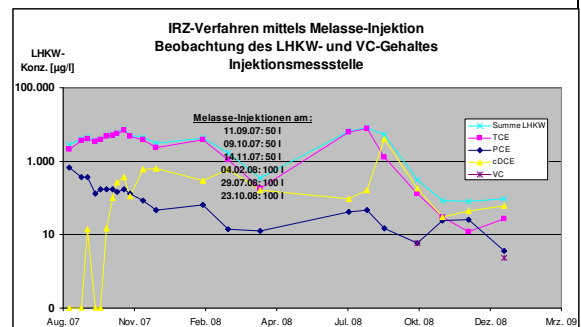
### Infiltrationsmessstelle

- Anstieg des DOC-Gehaltes im Grundwasser nach Melasseinjektionen; anschließend Rückgang durch mikrobiologische Aktivitäten
- Ausbildung der typischen Redoxzonierung (vgl. Grafik 1)
- methanogene Verhältnisse (bis zu 3.000 mg/l  $CH_4$  im Grundwasser)



Grafik 1:  $O_2$ -Zeiger an der Injektionsmessstelle

- zunächst deutlicher Anstieg der LHKW-Konzentration nach den ersten Melasseinjektionsschüben, aufgrund von erhöhter Desorption von LHKW aus der Bodenmatrix
- nach der vorerst letzten Injektion kein Anstieg der LHKW-Konzentration beobachtbar, momentan beträgt die LHKW-Konzentration nur noch 3,4 % der Ausgangskonzentration
- mikrobiologischer Abbau von PCE (24 %  $\rightarrow$  4 %) und TCE (76 %  $\rightarrow$  29 %) zu cDCE (0 %  $\rightarrow$  65 %)
- nach etwa einem Jahr Versuchsdauer erstmalig VC (3 %) nachweisbar (vgl. Grafik 2).



Grafik 2: LHKW- und VC-Gehalt an der Injektionsmessstelle

### Beobachtungsmessstelle

- Verschiebung der LHKW-Zusammensetzung PCE (97 %  $\rightarrow$  61 %), TCE (3 %  $\rightarrow$  35 %), cDCE (0 %  $\rightarrow$  5 %), VC wurde bis dato nicht nachgewiesen
- die Eingabe von Melasse führte zu kaum einer Veränderung der Redoxparameter
- die Eingabe von Melasse in die Infiltrationsmessstellen führte zu keiner spürbaren Erhöhung des DOC-Gehaltes in der Beobachtungsmessstelle

Die Maßnahme wird bis auf weiteres fortgesetzt und fortlaufend optimiert.