

Leipzig, 21. Dezember 2023

## **Schadstoffquellendifferenzierung und Abbaubewertung von BTEX und MTBE anhand von Isotopenanalysen und molekulargenetischen Analysen am Standort Tanklager Farge in Bremen (Bereich des Verladebahnhofs 2)**

**Auftraggeber:** Freie Hansestadt Bremen  
Performa Nord - Eigenbetrieb des Landes Bremen  
Geschäftsbereich Bundesbau  
Langenstraße 10-12  
28195 Bremen

**Ansprechpartner:** Franz-Josef Pape (Performa Nord), Stefan Ivert (BlmA)

**Auftragnehmer:** [Isodetect Umweltmonitoring GmbH](#)  
Deutscher Platz 5b · D-04103 Leipzig

**Projektnummer:** 23-21-L-IF

**Prüfort:** Tanklager Farge in Bremen - Bereich des Verladebahnhofs 2

**Probenahmen:** 11.-12.05.2023, 15.05.2023, 22-24.05.2023, 05.06.2023

**Bearbeiter:** Dr. Kevin Kuntze  
T: 0341 35535851; M: [kuntze@isodetect.de](mailto:kuntze@isodetect.de)  
Dr. Anko Fischer  
T: 0341 35535855; M: [fischer@isodetect.de](mailto:fischer@isodetect.de)

**Bearbeitungsumfang:** 30 Textseiten  
3 Tabellen  
5 Abbildungen  
5 Anhänge



.....  
Dr. Kevin Kuntze



.....  
Dr. Anko Fischer

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Veranlassung.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Umfang und Durchführung der Analysen.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
3.1	Allgemeines zum mikrobiellen Schadstoffabbau .....	4
3.2	Komponenten-spezifische Isotopenanalyse (CSIA) .....	8
3.2.1	Schadstoffquellenerkundung .....	9
3.2.2	Schadstoffabbaubewertung.....	9
3.2.3	CSIA-Kriterien zur Schadstoffquellenerkundung und -abbaubewertung .....	10
3.3	qPCR.....	11
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Interpretation .....</b>	<b>12</b>
4.1	Schadstoffquellenerkundung.....	12
4.1.1	MTBE.....	12
4.1.2	BTEX.....	15
4.2	Qualitative Schadstoffabbaubewertung anhand von CSIA .....	18
4.2.1	MTBE.....	18
4.2.2	BTEX.....	18
4.2.3	Vergleich zu vorhergehenden Isotopenanalysen .....	20
4.3	Qualitative Schadstoffabbaubewertung anhand von qPCR-Analysen.....	21
4.4	Quantitative Schadstoffabbaubewertung.....	23
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>28</b>
5.1	Schadstoffquellen.....	28
5.2	Schadstoffabbau.....	28
5.3	Ausblick.....	29
<b>6</b>	<b>Quellenverzeichnis .....</b>	<b>30</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>I</b>
<b>A</b>	<b>Durchführung und Messergebnisse der Isotopen- und qPCR-Analysen.....</b>	<b>I</b>
<b>B</b>	<b>Grundlagen der Isotopenanalysen .....</b>	<b>II</b>
<b>C</b>	<b>Ergebnisse der Isotopenanalysen .....</b>	<b>V</b>
<b>D</b>	<b>Ergebnisse der qPCR-Analysen .....</b>	<b>XIII</b>
<b>E</b>	<b>Ergebnisse der Isotopenanalysen in Bezug zur Topografie des Untersuchungsstandortes .....</b>	<b>XIV</b>

# 1 Veranlassung

Infolge von Kriegsschäden/-einwirkungen sowie Handhabungsverlusten ist es am Standort Tanklager Farge in Bremen unter anderem im Bereich des Verladebahnhofes 2 zu massiven Verunreinigungen des Bodens und Grundwassers, insbesondere mit monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) und MTBE gekommen.

Ausgehend von der Belastungsquelle hat sich eine BTEX-dominierte Schadstofffahne mit einer Länge von bis zu 1.000 m, einer Breite von ca. 250 m und einer Tiefenverlagerung von bis zu 30 m unter Flur im Abstrom bis zur Unterweser ausgebildet. Gegenwärtig erfolgt im Bereich des Verladebahnhofes 2 eine Grundwassersicherungsmaßnahme.

Die derzeitige Ausdehnung der MTBE- im Vergleich zur BTEX-Schadstofffahne abstromig des Verladebahnhofes 2 ist divergent (Abb. 1). Es stellt sich die Frage, wie dieses MTBE-Schadensbild zustande gekommen ist und warum dieses von der BTEX-Fahne so abweicht.

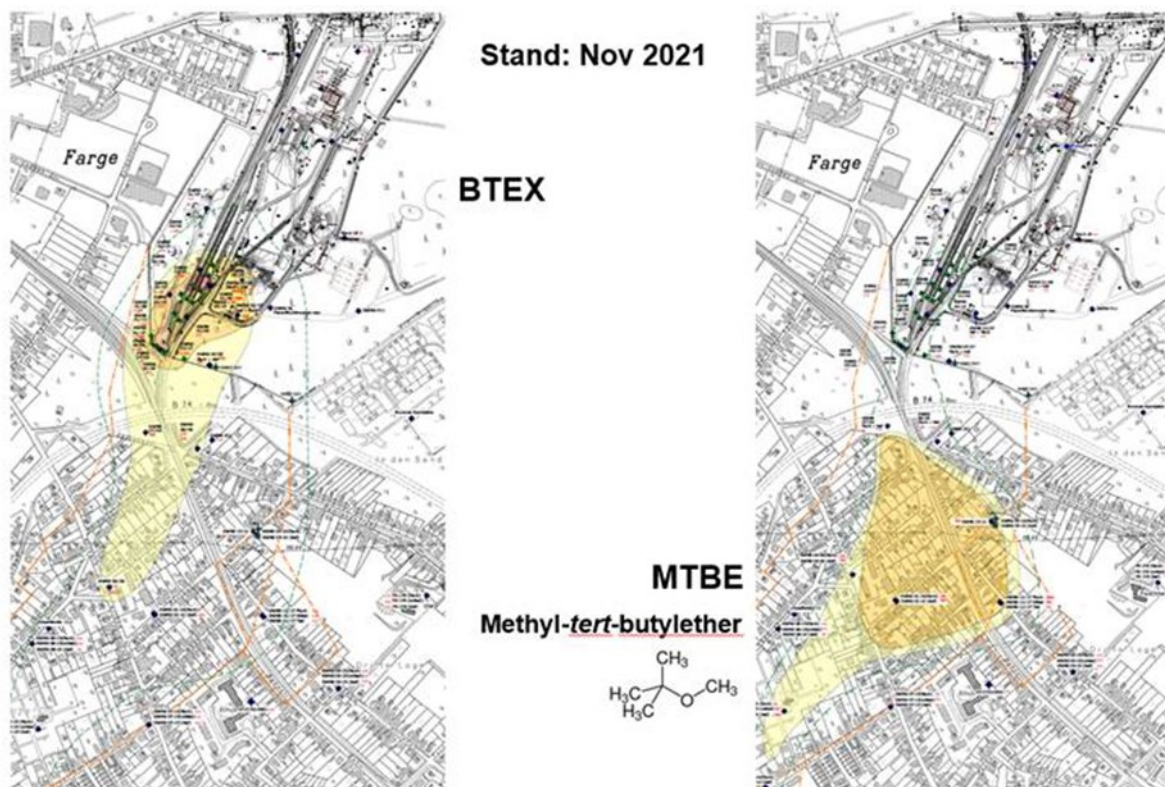


Abb. 1: Lage der BTEX- und MTBE-Schadstofffahne im Abstrom des Verladebahnhofes 2 (Stand: Nov. 2021; Zur Verfügung gestellt von S. Ivert)

Es ergeben sich folgende Zielstellungen, welche mit Hilfe der komponenten-spezifischen Analyse stabiler Isotope (CSIA – *Compound-specific Stable Isotope Analysis*) und qPCR-Analyse (*quantitative Polymerase Chain Reaction*) geklärt werden sollen:

- Schadstoffquellendifferenzierung des BTEX/MTBE-Schadensbereichs
- Bewertung und Quantifizierung des natürlichen Abbaus von BTEX und MTBE im Fahnenrandbereich

Für diese Leistungen hat die Performa Nord die

Isodetect GmbH  
Deutscher Platz 5b  
04103 Leipzig

beauftragt.

## 2 Umfang und Durchführung der Analysen

Die Grundwassermessstellen (GWMS) für die Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenanalysen ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA) sowie qPCR-Analysen wurden durch den Auftraggeber (AG) in Absprache mit Isodetect ausgewählt. Diese umfassten:

- Potenzielle Primärquelle I:
  - D 3-2 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 04/21f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
- Potenzielle Primärquelle II:
  - GWMS 1/06f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 1/06t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
  - GWM 02/13 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 02/08 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 04/09 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
- Unmittelbarer Abstrom BTEX / Anstrom MTBE
  - GWMS 03/21m ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
  - GWMS 08/09f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 08/09t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 07/09f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)
  - GWMS 07/09t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
- Hauptbelastung MTBE
  - GWMS 11/17f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 11/17m ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)
  - GWMS 13-12 ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 01-21f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 01-21t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 02-10f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 02-10t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 07-13f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA, qPCR)
  - GWMS 09/09f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
  - GWMS 09/09t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)

- Abstrom BTEX/MTBE

- GWMS 08-13m ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)
- GWMS 08-13t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
- GWMS 10-13m ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)
- GWMS 10-13t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)
- GWMS 12-17f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA, qPCR)
- GWMS 12-17m ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
- GWMS 01-10f ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA)
- GWMS 01-10t ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA,  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA)

Die Probenahme von Grundwasser für die Isotopen- und qPCR-Analysen erfolgte am 11.-12.05.2023, 15.05.2023, 22-24.05.2023 und 05.06.2023 durch die HPC AG (koordiniert durch Nicole Schroth, HPC AG, Wilhelm Herbst Straße 5, 28359 Bremen). Je GWMS wurden 3x 0.5 L Grundwasser entnommen, mit *tri*-Natriumphosphat-Dodecahydrat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) fixiert und bis zur Isotopenanalyse bei 4°C im Dunkeln gelagert. Für die qPCR-Analysen wurde 1x 1 L Grundwasser genommen. Die Proben wurden nach Eingang unmittelbar filtriert. Die für die DNA-Extraktion bestimmten Filter wurde zur Konservierung bis zur Aufarbeitung bei 4°C im Dunkeln gelagert. Eine detaillierte Beschreibung zur Durchführung der Isotopen- und qPCR-Analysen ist im Anhang A aufgeführt.

Die Schadstoffkonzentrationen wurden über die HPC AG der Isodetect GmbH zur Verfügung gestellt. Die Isotopenanalysen ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA und  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA für MTBE und BTEX) und qPCR-Analysen erfolgten durch die Isodetect GmbH.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Allgemeines zum mikrobiellen Schadstoffabbau

Beim mikrobiellen Abbau werden Elektronen von einem Elektronendonator (Reduktionsmittel, z. B. organische Verbindungen wie BTEX) auf einen Elektronenakzeptor (Oxidationsmittel, z. B. Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) übertragen, was zum Energiegewinn führt. Die aus den so genannten Redoxreaktionen stammende Energie nutzen Mikroorganismen für die Aufrechterhaltung ihres Stoffwechsels sowie zum Wachstum, d. h. zum Aufbau von Biomasse.

In einem Grundwasserleiter setzen sich im Allgemeinen die Mikroorganismen durch, die aus den bioverfügbaren Elektronendonatoren und -akzeptoren die meiste Energie gewinnen können. Bei gleichem Elektronendonator ergibt sich die höchste Energieausbeute bei der Umsetzung des Elektronenakzeptors Sauerstoff gefolgt von Nitrat, Mangan(IV), Eisen(III), Sulfat und  $\text{CO}_2$  (Abb. 2). Bei Verfügbarkeit von Sauerstoff stellt demnach die aerobe Atmung den bevorzugten Abbauprozess in kontaminierten Grundwasserleitern dar.

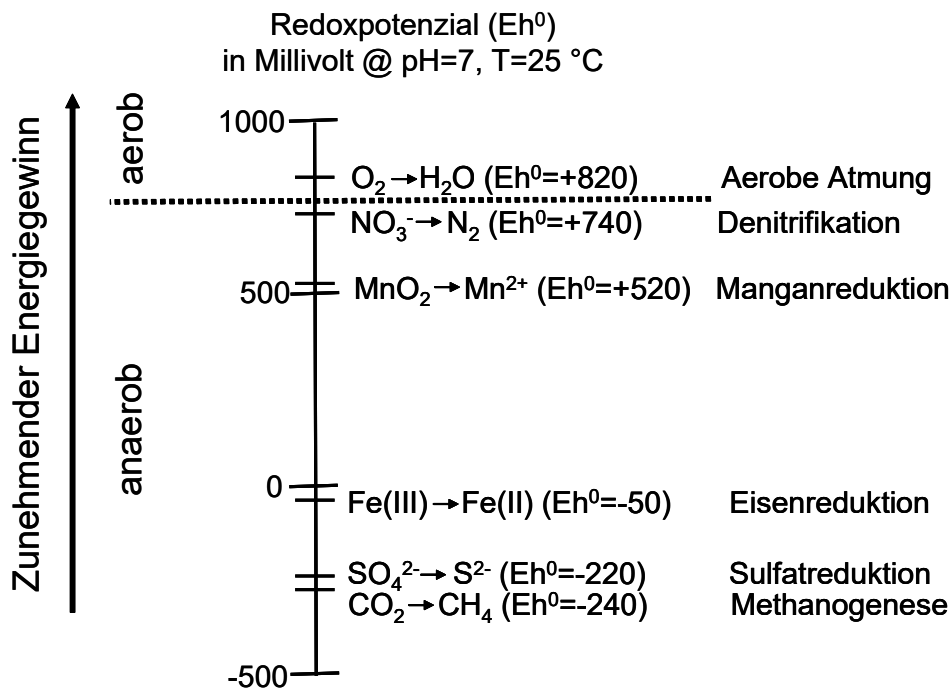
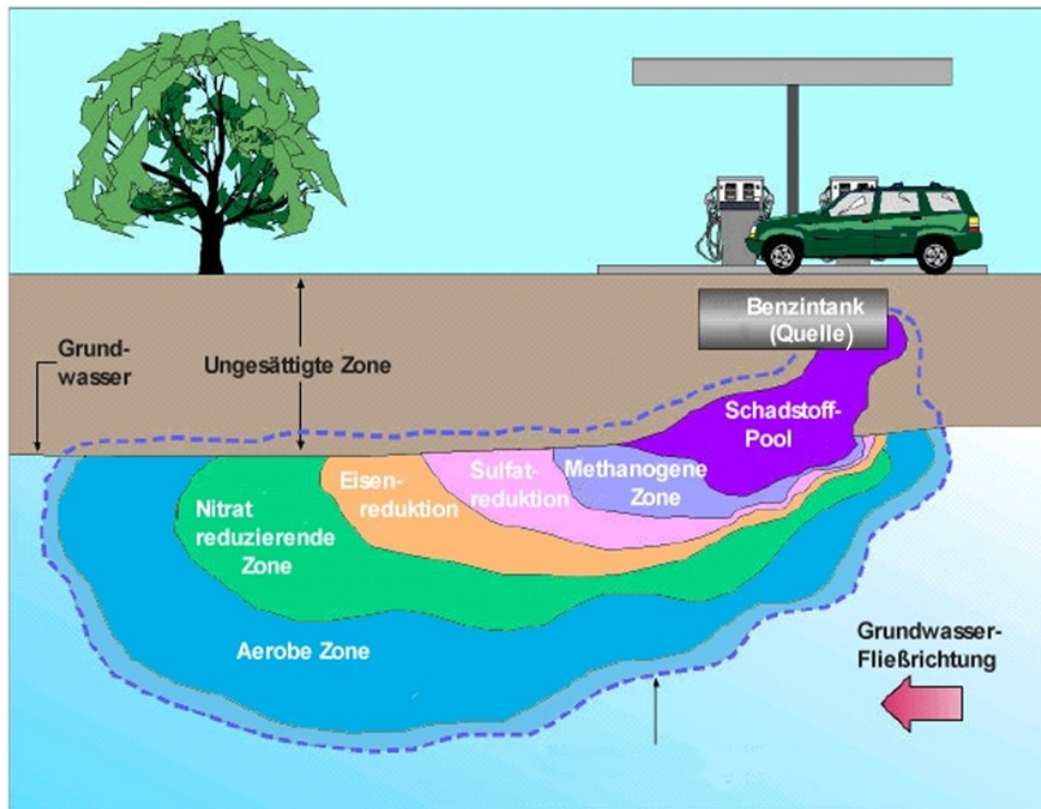


Abb. 2: Theoretischer Energiegewinn beim mikrobiellen Abbau.

Durch ein Kontaminationsereignis wird oftmals so viel Schadstoff in einen Grundwasserleiter eingetragen, dass ein Überangebot an Substrat (Elektronendonator) für Mikroorganismen vorliegt. Da die Nachlieferung von Sauerstoff ( $O_2$ ) meist deutlich geringer als dessen mikrobieller Verbrauch ist, unterliegt der Sauerstoff einer starken Zehrung. Somit sind im Schadensherd überwiegend anaerobe Redoxprozesse wie Sulfatreduktion oder Methanogenese vorherrschend, die nur eine relativ geringe Energieausbeute für die Mikroorganismen ermöglichen. Entlang des Grundwasserabstroms kommt es innerhalb der Schadstofffahne aufgrund der sukzessiven Zehrung von Elektronenakzeptoren zu einem Wechsel der dominanten Redoxprozesse (1). Dies führt zur Ausbildung charakteristischer Redoxzonen (Abb. 3). Der Energiegewinn für die schadstoffabbauenden Mikroorganismen ist am Fahnenrand am höchsten (aerober Abbau) und nimmt zum Schadenszentrum hin ab (Methanogenese). Dies ist eine verallgemeinerte Betrachtung, denn verschiedene Redoxprozesse können sich je nach Komplexität von hydraulischen und hydrogeochemischen Verhältnissen auch innerhalb eines relativ kleinskaligen Raumes von wenigen Zentimetern ausbilden (2).





*Abb. 3: Schematische Redoxzonierung in einem kontaminierten Grundwasserleiter.*

BTEX sind sowohl aerob als auch anaerob abbaubar. Der anaerobe Abbau der alkylierten Monoaromaten (Toluol, Ethylbenzol, Xylole - TEX) erfolgt meist über eine Addition von Fumarat an die Alkylgruppe (Abb. 4, (3)). Dieser Mechanismus wird als Benzylsuccinat-Abbaupfad bezeichnet. Für Ethylbenzol gibt es einen weiteren Abbauweg, bei dem als initialer Schritt eine Hydroxylierung der Ethyl-Gruppe stattfindet und (S)-1-Phenylethanol gebildet wird (3). Der initiale Angriff bei der anaeroben Umsetzung von Benzol ist nicht abschließend geklärt. Es wird vermutet, dass der Benzolabbau unter anoxischen Bedingungen durch eine Carboxylierung, Hydroxylierung oder Methylierung eingeleitet werden kann (Abb. 4, (3)).

Unter oxidischen Milieubedingungen kann der BTEX-Abbau über verschiedene initiale Reaktionsmechanismen erfolgen (4). Einerseits können 2 Sauerstoffatome an den aromatischen Ring angelagert werden. Diese Reaktion wird durch eine Dioxygenase katalysiert (Ring-Dihydroxilierung). Es besteht des Weiteren die Möglichkeit, dass nur ein Sauerstoffatom über eine Monooxygenase auf den aromatischen Ring übertragen wird (Ring-Monohydroxilierung). Für die alkylierten BTEX-Verbindungen kann die Anlagerung eines Sauerstoffatoms mittels einer Methylmonooxygenase an einer Seitenkette stattfinden (Methylmonohydroxilierung).

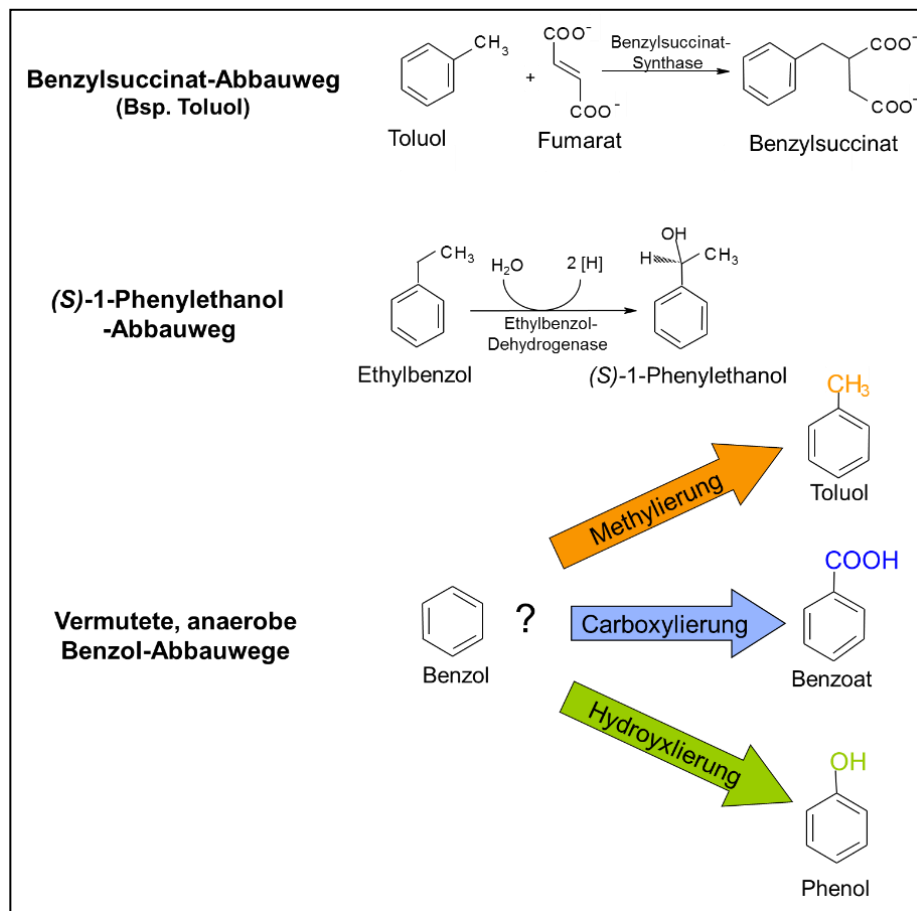


Abb. 4: Anaerobe BTEX-Abbauwege.

Der aerobe MTBE-Abbau kann metabolisch oder co-metabolisch in Gegenwart einer anderen Kohlenstoffquelle wie Butan oder Ethanol erfolgen (5). Der Co-Metabolismus ermöglicht ein schnelleres Wachstum und damit eine schnellere Umsetzung von MTBE. Der primäre Abbauschritt beim aeroben MTBE-Abbau ist normalerweise die Oxidation zu *tert*-Butylalkohol (TBA) und Ameisensäure, welche durch verschiedene Oxygenasen eingeleitet werden kann, darunter Methanmonooxygenase, Toluolmonooxygenasen, Cytochrom-P-450-Monooxygenasen, Propan-Monooxygenase, Toluol-Dioxygenase, Ammonium-Monooxygenase und Propylen-Monooxygenase. In manchen Fällen ist dies der einzige beobachtete Schritt. In anderen Fällen kommt es abhängig von den beteiligten Organismen und den Wachstumsbedingungen zu einer Mineralisierung zu Kohlendioxid. Der anaerobe MTBE-Abbau wurde unter nitrat-, mangan(IV), eisen(III)- und sulfatreduzierenden sowie methanogenen Bedingungen festgestellt (6). Bisher ist der Reaktionsmechanismus des anaeroben MTBE-Abbaus kaum aufgeklärt. Die meisten Studien zeigen keine vollständige Mineralisierung von MTBE unter anoxischen Verhältnissen. Stattdessen entsteht das Zwischenprodukt TBA und wird nicht weiter abgebaut. Es wird angenommen, dass die initiale Etherbindungsspaltung beim Abbau von MTBE zu TBA über eine O-Demethylierung stattfindet.



### 3.2 Komponenten-spezifische Isotopenanalyse (CSIA)

Isotope eines Elementes haben die gleiche Anzahl an Protonen, aber unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen, weshalb sie unterschiedliche Massen besitzen. Die meisten Elemente weisen mindestens zwei stabile Isotope auf. Der relative Unterschied von schweren zu leichten Isotopen eines Elementes wird als Isotopensignatur oder -verhältnis bezeichnet. Die genaue Bestimmung von Isotopensignaturen erfordert eine hochpräzise Analysetechnik, bei der spezielle Isotopenverhältnis-Massenspektrometer eingesetzt werden.

Das Verhältnis stabiler Isotope wird als  $\delta$ -Notation [‰] relativ zu einem internationalen Standard angegeben. Für MTBE und BTEX wurden Kohlenstoffisotopenverhältnisse ermittelt. Kohlenstoff besitzt zwei stabile Isotope, eines mit der Masse 12 ( $^{12}\text{C}$ ) und eines mit der Masse 13 ( $^{13}\text{C}$ ). Die Bestimmung der  $\delta$ -Notation von  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  beruht unter Berücksichtigung des internationalen V-PDB-Standards (Vienna Pee Dee Belemnite) auf folgender Gleichung (7):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Probe}} = \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} - 1 \quad (1)$$

Zusätzlich wurden die Wasserstoffisotopenverhältnisse ermittelt. Wasserstoff besitzt zwei stabile Isotope, eines mit der Masse 1 ( $^1\text{H}$ ) und eines mit der Masse 2 ( $^2\text{H}$ ). Die  $\delta$ -Notation von  $^2\text{H}/^1\text{H}$  wird in Bezug auf den internationalen V-SMOW-Standard (Vienna Standard Mean Ocean Water) bestimmt:

$$\delta^2\text{H}_{\text{Probe}} = \frac{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{Probe}}}{^2\text{H}/^1\text{H}_{\text{Standard}}} - 1 \quad (2)$$

Organische Schadstoffe weisen je nach Herstellungsprozess und Isotopenverhältnisse ihrer Ausgangsprodukte verschiedene Primärisotopenverhältnisse auf. Somit besteht die Möglichkeit, die Schadstoffbelastung potenziellen Kontaminationsquellen zuzuordnen (siehe Kap. 3.2.1), Mischungsanteile verschiedener Eintragsherde abzuleiten bzw. Eintragszeiträume von Kontaminationen abzuschätzen. Aufgrund des Abbaus kann sich die Ausgangsisotopensignatur eines Schadstoffs ändern (siehe Kap. 3.2.2), was bei der Schadstoffquellenerkundung berücksichtigt werden muss.

### 3.2.1 Schadstoffquellenerkundung

Zur Unterscheidung von zwei Kontaminationsquellen auf Basis von Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffisotopenverhältnissen gibt es drei verschiedene Szenarien, welche in Tab. 1 aufgeführt sind (8).

Tab. 1: Szenarien für die Unterscheidung von Schadstoffquellen anhand von Quellisotopensignaturen.

	<b>Oberstromige Quelle A</b>	<b>Unterstromige Quelle B</b>	<b>Unterscheidbarkeit</b>
<b>Quellisotopensignatur</b>	positiver	negativer	eindeutig
	negativer	positiver	wahrscheinlich
	gleich	gleich	bedingt

In der Regel ist eine eindeutige Erfassung zweier Eintragsherde möglich, wenn eine unterstromige Schadstoffquelle B eine negativere Quellisotopensignatur als eine oberstromige Quelle A aufweist.

Falls in der Schadstofffahne eine Umsetzung zu isotopisch nicht erfassbaren Abbauprodukten ausgeschlossen werden kann, ist eine Unterscheidung einer oberstromigen Quelle A mit negativerer Quellisotopensignatur gegenüber einer unterstromigen Quelle B mit positiverer Quellisotopensignatur möglich.

Wenn die Isotopensignaturen beider Quellen gleich sind, kann eine Identifizierung der beiden Quellen nur bedingt erfolgen. Im Grundwasserabstrom der oberstromigen Quelle A findet ein signifikanter Abbau statt, bei der das Quellisotopenverhältnis von Quelle A deutlich positiver wird. Erreicht der Schadstoff mit einem deutlich positiveren Isotopenverhältnis den potenziellen Einflussbereich von Quelle B, sollten im weiteren Grundwasserabstrom der Schadstofffahne wieder negativere Isotopensignaturen bestimmbar sein. Grundvoraussetzung für die Schadstoffquellenerkundung bei gleichen Quellisotopensignaturen ist ein homogener Aquifer und/oder eine gute Kenntnis der Grundwasserfließverhältnisse und Schadstoffabbauprozesse.

### 3.2.2 Schadstoffabbaubewertung

Die Grundlagen zur Charakterisierung des Schadstoffabbaus anhand der Veränderung von Isotopenverhältnissen sind im Anhang B ausführlich dargestellt. Prinzipiell werden die  $\delta^{13}\text{C}$ -, und  $\delta^2\text{H}$ -Werte der Schadstoffe mit zunehmendem Abbau positiver (8,9).

### 3.2.3 CSIA-Kriterien zur Schadstoffquellenerkundung und -abbaubewertung

Für die eindeutige Unterscheidbarkeit von Isotopenverhältnissen organischer Schadstoffe an Umweltproben empfiehlt die US-amerikanische Umweltbehörde (US-EPA), dass die Differenz zwischen den Werten viermal größer als der analytische Fehler ist (9). Dieser beträgt bei  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -CSIA von organischen Schadstoffen für gewöhnlich  $\pm 0,5\text{‰}$  bzw. bei  $^2\text{H}/^1\text{H}$ -CSIA  $\pm 5\text{‰}$ . Entsprechend des von der US-EPA erhobenen Kriteriums lassen sich folgende Bewertungsgrundlagen für die Schadstoffquellenerkundung und -abbaubewertung von anhand von  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte ableiten:

- Auf dem Fließweg zwischen zwei Messstellen ist ein signifikant positiverer  $\delta^{13}\text{C}$ - bzw.  $\delta^2\text{H}$ -Wert feststellbar. In diesem Fall kann ein Unterschied der  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte von  $>+2\text{‰}$  bzw.  $>+20\text{‰}$  als Nachweis für den Abbau gewertet werden, wenn sich der Einfluss von Schadstoffquellen mit positiverer Quellisotopensignatur ausschließen lässt. Geringere Unterschiede ( $>+1$  bis  $\leq +2\text{‰}$  für  $\delta^{13}\text{C}$  bzw.  $>+10$  bis  $\leq +20\text{‰}$  für  $\delta^2\text{H}$ ) können als Hinweis auf die Umsetzung des Schadstoffes gewertet werden.
- Wenn die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte eines Schadstoffes an einer Messstelle im Grundwasserabstrom einer Schadstoffquelle um  $>2\text{‰}$  bzw.  $>20\text{‰}$  negativer sind, belegt dies das Vorhandensein einer sekundären Schadstoffquelle. Bei geringeren Unterschieden ( $>-2$  bis  $\leq -1\text{‰}$  für  $\delta^{13}\text{C}$  bzw.  $>-20$  bis  $\leq -10\text{‰}$  für  $\delta^2\text{H}$ ) ergibt sich ein Hinweis einer sekundären Schadstoffquelle.
- Kann der Abbau von Schadstoffen ausgeschlossen werden, dann ist der um  $>+2\text{‰}$  positivere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, welcher an einer Messstelle im Grundwasserabstrom der primären Schadstoffquelle bestimmt wurden, ein Nachweis für eine sekundäre Schadstoffquelle. Geringere Unterschiede ( $>+1$  bis  $\leq +2\text{‰}$ ) indizieren das Vorhandensein einer sekundären Schadstoffquelle.

Weiterhin kann eine Bewertung des Schadstoffabbaus in Bezug zu deren herstellungsbedingten Primärisotopensignaturen erfolgen (10):

- Die Isotopenverhältnisse eines Schadstoffes sind an einer beliebigen Messstelle eindeutig positiver als es seine durch die Produktion resultierende Ausgangsisotopensignatur sein kann. Die primären  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte von Schadstoffen sind meist negativer als  $-22\text{‰}$  bzw.  $-30\text{‰}$  (ausgenommen TCE, welches deutlich positivere Primärwasserstoffisotopensignaturen aufweist). Daher können  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte positiver als  $-20\text{‰}$  bzw.  $\delta^2\text{H}$ -Werte positiver als  $-10\text{‰}$  auf Abbau zurückgeführt werden.

### 3.3 qPCR

Quantitative molekulargenetische Methoden wie die qPCR-Analyse ermöglichen eine Abundanzbestimmung von Genen, welche die funktionellen Enzyme im Schadstoffabbau bzw. bestimmte Gruppen von schadstoffabbauenden Mikroorganismen kodieren (11). Die Zusammensetzung der bakteriellen Populationen und die Bestimmung der Gesamtabundanz können charakteristische Potenziale und Veränderungen des *In-situ*-Schadstoffabbaus anzeigen.

Für den aeroben MTBE-Abbau stehen folgende qPCR-Analysen zur Verfügung:

- *Methylibium petroleiphilum* PM1 (Mikroorganismus, welcher zum aeroben Abbau von MTBE/TBA befähigt ist)
- *Tert*-butylalcohol Hydroxylase (*mdpJ*) (Enzym involviert im aeroben Abbau von MTBE/TBA)
- HIBA Mutase (*hcmA*) (Enzym involviert im aeroben Abbau von MTBE)

Für den aeroben und anaeroben Abbau von BTEX stehen folgende qPCR-Analysen zur Verfügung:

- *Deltaproteobacterium* ORM-2 (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut)
- *Peptococcaceae* (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut)
- Benzol-Carboxylase (*abcA*) (Enzym, welches den anaeroben Benzol-Abbau unterstützt)
- Benzylsuccinate-Synthase (*bssA*) (Enzym, welches den anaeroben Toluol-, Ethylbenzol- und Xylol-Abbau unterstützt)
- Toluol-4-Monooxygenase (*tmoa*) (Enzym, welches den aeroben Toluol-Abbau unterstützt)

## 4 Ergebnisse und Interpretation

Anhand der Bestimmung der Isotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte) von Schadstoffen kann zum einen eine Quellenerkundung von Schadstoffen und zum anderen eine qualitative und quantitative Bewertung von deren *In-situ*-Abbau erfolgen (8,9). Die im Rahmen der Isotopenuntersuchung ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte sind im Anhang C tabellarisch aufgeführt und in Anhang E in Bezug zur Topographie des Standorts dargestellt.

### 4.1 Schadstoffquellenerkundung

#### 4.1.1 MTBE

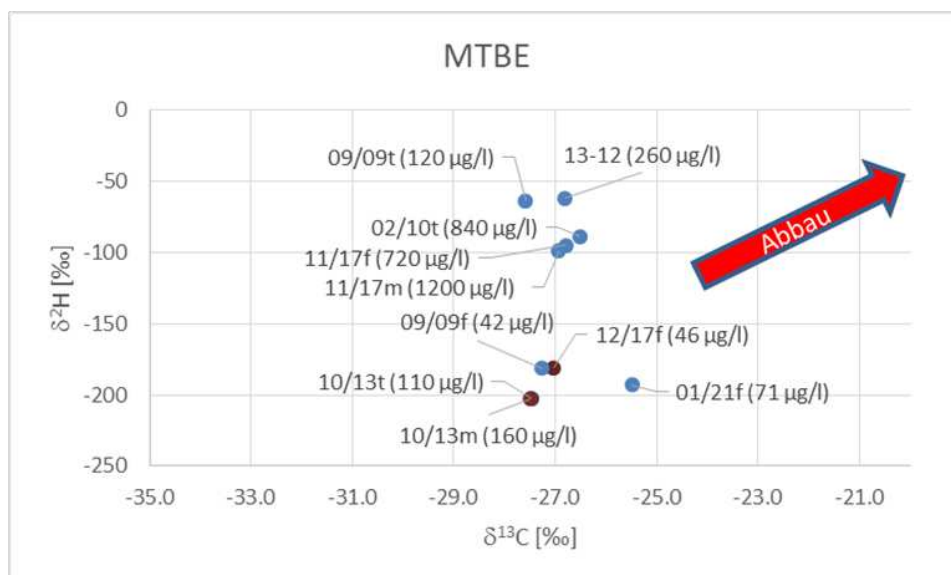
Im Bereich der potenziellen Primärquelle I waren die MTBE-Konzentrationen an D3-2 ( $<0,5 \mu\text{g/L}$ ) und 04/21f ( $8 \mu\text{g/L}$ ) sehr gering, sodass nur Kohlenstoffisotopenverhältnisse von MTBE ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ ) und keine Wasserstoffisotopenverhältnisse von MTBE ( $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ ) bestimmt werden konnten. Da auch für die GWMS D3-2 ein Messwert bestimmt werden konnte, der eine ausreichend hohe Signalintensität aufwies, ist davon auszugehen, dass die bestimmte MTBE-Konzentration von  $<0,5 \mu\text{g/L}$  geringfügig unterschätzt wurde. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte lagen bei  $-25,6 \text{‰}$  an D3-2 und  $-26,8 \text{‰}$  an 04/21f. Der geringe Unterschied von  $1,2 \text{‰}$  gibt entweder einen Hinweis auf einen Abbau von MTBE and D3-2, unter der Voraussetzung, dass der an 04/21f ermittelte  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Wert dem Ausgangs-/Primärisotopenverhältnis ( $\delta_0$ ) eines MTBE-Schadstoffeintrages entspricht. Ein MTBE-Eintrag zu unterschiedlichen Zeitpunkten und demnach verschiedene punktuelle MTBE-Quellen können in dem Bereich dennoch nicht ausgeschlossen werden.

An den Messstellen in der Zone der potenziellen Primärquelle II waren die MTBE-Konzentrationen zu gering ( $<0,5 - 0,8 \mu\text{g/L}$ ), um  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ - und  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte bestimmen zu können. Somit liegen für diesen Schadensbereich keine Referenzdaten für die Quellendifferenzierung von MTBE vor.

Im unmittelbaren Grundwasserabstrom der BTEX-Schadensherde und dem -anstrom der MTBE-Hauptbelastung lagen im Vergleich zum Bereich der potenziellen Primärquelle II geringfügig höhere MTBE-Gehalte ( $<2 - 10 \mu\text{g/L}$ ) vor. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte lagen bei  $-27,2 \text{‰}$  an 07/09f;  $-27,3 \text{‰}$  an 08/09f und bei  $-25,0 \text{‰}$  an 03/21m und sind demnach relativ übereinstimmend bzw. geringfügig positiver (3/21m) mit den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werten, die im Bereich der potenziellen Primärquelle I ( $-26,8 \text{‰}$  als negativste Quellisotopensignatur) ermittelt wurden. Dementsprechend ergibt sich kein eindeutiger Hinweis auf einen zusätzlichen MTBE-Eintrag im unmittelbaren Grundwasserabstrom der BTEX-Schadensherde und dem -anstrom der MTBE-Hauptbelastung.

Für den MTBE-Hauptbelastungsbereich lagen deutlich höhere MTBE-Konzentrationen ( $21 - 1200 \mu\text{g/L}$ ) als an den untersuchten GWMS in den Zonen von dessen unmittelbaren

Grundwasseranstroms sowie der potenziellen Primärquellen I und II vor. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte des MTBE-Hauptbelastungsbereichs variierten von -27,6 ‰ bis -25,5 ‰ und waren in relativer Übereinstimmung mit den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werten der potenziellen Primärquelle I (-26,8 ‰ als negativste Quellisotopensignatur) sowie des unmittelbaren Grundwasseranstroms der MTBE-Hauptbelastung (-27,3 ‰ bis -25,0 ‰). Aufgrund dieser Übereinstimmung ergibt sich kein Hinweis, ob das MTBE im MTBE-Hauptbelastungsbereich von lokal eigenständigen Einträgen stammt oder ob es sich um eine MTBE-Fahne handelt, die ihren Ursprung ausgehend von den Primärquellen I und/oder II hatte und wegen der versiegenden Quellenemission nun sich deren Konzentrationsschwerpunkt im weiteren Grundwasserabstrom befindet („abströmende Schadstofffahne“). Auch die Korrelation von Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnissen von MTBE (Abb. 5) ergibt diesbezüglich keine weiteren Erkenntnisse, da für die Bereiche der potenziellen Primärquelle I sowie des unmittelbaren Grundwasseranstroms der MTBE-Hauptbelastung aufgrund zu geringer MTBE-Gehalte keine  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte bestimmt werden konnten. Der MTBE-Hauptbelastungsbereich zeichnet sich dennoch durch eine hohe Schwankungsbreite der ermittelten  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte (-195 ‰ bis -62 ‰) aus. So wurden teilweise signifikante Unterschiede in unmittelbar benachbarten Messstellen (01/21f: -195 ‰, Filter bei 40-44 m; nahegelegene 13/12: -62 ‰, Filter bei 23-28m) festgestellt. Dass die Unterschiede der  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte auf Abbau zurückzuführen sind, ist eher unplausibel, da die dazugehörigen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte (13-12: -26,8 ‰; 09/09t: -27,6 ‰) nicht signifikant positiver als die anderen Kohlenstoffisotopenverhältnisse im MTBE-Hauptbelastungsbereich (-27,6 ‰ bis -25,5 ‰) sind.



**Abb. 5:** Korrelation der ermittelten Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse (als  $\delta^{13}\text{C}$ - bzw.  $\delta^2\text{H}$ -Werte) von MTBE an ausgewählten Messstellen am Standort des Tanklagers Farge in Bremen - Bereich des Verladebahnhofs. **Blaue Symbole** sind Messstellen des MTBE-Hauptbelastungsbereichs und **rotbraune Symbole** des Grundwasserabstroms der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs.



Damit ist anzunehmen, dass MTBE mit herstellungsbedingten unterschiedlichen primären  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werten eingetragen wurde, was auf zeitlich und evtl. auch lokal verschiedene Schadstoffeintragsereignisse hindeutet.

Allgemein kann festgehalten werden, dass im MTBE-Hauptbelastungsbereich eine relative hohe Schwankungsbreite der ermittelten  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte (-195 ‰ bis -62 ‰) zu verzeichnen ist, wohingegen die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte relativ einheitlich sind. Ob im MTBE-Hauptbelastungsbereich lokal eine 2. Quelle vorhanden ist oder es sich nur um einen Hauptbelastungsbereich in Folge von zeitlich unterschiedlichen Einträgen von MTBE mit herstellungsbedingt deutlich unterschiedlichen Wasserstoffisotopenverhältnisse im Bereich der Primärquellen I/II handelt, kann nicht eindeutig aufgelöst werden.

Im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs wurden im Vergleich zu den anderen Bereichen (Primärquelle I: -26,8 ‰ bis -25,6 ‰; Grundwasseranstrom der MTBE-Hauptbelastung: -27,3 ‰ bis -25,0 ‰; MTBE-Hauptbelastungsbereich: -27,6 ‰ bis -25,5 ‰) ähnliche und sehr einheitliche  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte (-27,5 ‰ bis -27,0 ‰) gemessen. Aufgrund der übereinstimmenden Kohlenstoffisotopenverhältnisse ergibt sich kein Hinweis auf einen zusätzlichen MTBE-Eintrag für den Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs. Die  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte (-203 ‰ bis -181 ‰) waren relativ negativ und übereinstimmend. Sie decken sich mit den negativsten  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werten vom MTBE-Hauptbelastungsbereich (-195 ‰ bis -62 ‰). Relativ einheitliche  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ - und  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte sind zwischen 09/09f (-27,3 ‰; -181 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich und 10/13m (-27,5 ‰; -203 ‰), 10/13t (-27,5 ‰; -202 ‰) sowie 12/17f (-27,0 ‰; -181 ‰) in dessen Grundwasserabstrom festzustellen. Somit scheint es plausibel, dass das MTBE an 10/13m, 10/13t sowie 12/17f von einem Schadstoffeintrag im Bereich von 09/09 (MTBE-Hauptbelastungsbereich) stammt. Fragwürdig erscheint, dass das MTBE an 10/13m (-27,5 ‰; -203 ‰), 10/13t (-27,5 ‰; -202 ‰) sowie 12/17f (-27,0 ‰; -181 ‰) von den am höchsten MTBE-belasteten Messstellen 11/17f (-26,8 ‰; -95 ‰), 11/17m (-26,9 ‰; -99 ‰) und 02/10t (-26,5 ‰; -89 ‰) vom MTBE-Hauptbelastungsbereich stammt. Zwar sind die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte ähnlich, die  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte an 10/13m, 10/13t sowie 12/17f (Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs) sind aber deutlich negativer als an 11/17f, 11/17m und 02/10t (MTBE-Hauptbelastungsbereich).

Prinzipiell kann eine klare Differenzierung von möglichen MTBE-Quellen zwischen den potenziellen Primärquellen I / II und dem MTBE-Hauptbelastungsbereich nur eingeschränkt erfolgen, da aufgrund der geringen MTBE-Gehalte nur an 04/21f und D3-2  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte (-26,8 ‰; -25,6 ‰) für die potenzielle Primärquelle I bestimmt werden konnten. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werte der potenziellen Primärquelle I sind nahezu übereinstimmend zu den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Werten, die im MTBE-Hauptbelastungsbereich ermittelt wurden (-27,6 bis -25,5 ‰). Das stützt die

Theorie einer abgerissenen MTBE-Fahne ausgehend von der potenziellen Primärquelle I. Jedoch kann dies anhand nicht bestimmbarer  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte aufgrund der zu geringen MTBE-Gehalte im Bereich des Anstroms des MTBE-Hauptbelastungsbereichs (vor allem potenziellen Primärquellen I / II) nicht näher verifiziert werden.

#### 4.1.2 BTEX

Im Bereich der potenziellen Primärquelle I waren die BTEX-Konzentrationen an D3-2 (153 µg/L) und 04/21f (107 µg/L) für einen Schadensherdbereich relativ gering. Anhand der Isotopenmesssignale ist analog zu MTBE von einer geringfügig unterschätzten BTEX-Konzentration an D3-2 auszugehen. Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse von Benzol ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ ) waren an beiden Messstellen identisch (-26,8 ‰). Für Toluol und Ethylbenzol konnten Kohlenstoffisotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ ;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ ) nur an D3-2 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ : -26,7 ‰;  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ : -28,8 ‰) gemessen werden. An 04/21f waren deren Gehalte zu gering, um  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ - und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Werte zu bestimmen. Die Konzentration und das Kohlenstoffisotopenverhältnis von *m/p*-Xylol ( $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol}}$ ) waren an D3-2 (73 µg/L; -27,9 ‰) höher beziehungsweise negativer als an 04/21f (13 µg/L; -26,4 ‰). Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede der beiden  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol}}$ -Werte könnte ein Abbau von *m/p*-Xylol-Abbau an 04/21f sein. Für *o*-Xylol war dahingegen ein gegenläufiger Trend an beiden Messstellen zu verzeichnen (04/21f: 85 µg/L; -28,8 ‰; D3-2: 9 µg/L; -26,7 ‰). Dies lässt sich potenziell anhand eines höheren Abbaus von *o*-Xylol an D3-2 im Vergleich zu 04/21f erklären. Eine weiterführende Prüfung von quellspezifischen oder abbaubedingten Unterschieden in den Kohlenstoffisotopenverhältnissen ist durch die Wasserstoffisotopenverhältnisse der BTEX nicht möglich, da diese wegen zu geringen Konzentrationen bzw. Messsignalüberlagerungen (insbesondere an D3-2 durch unbekannte Störkomponente) nicht bestimmt werden konnten.

Im Vergleich zur potenziellen Primärquelle I lagen im Bereich der potenziellen Primärquelle II teils deutlich höhere BTEX-Konzentrationen vor. Die höchsten Gehalte lagen an 01/06f (3850 µg/L) und 02/08 (2787 µg/L) vor. Es zeigten sich teils indikative Unterschiede in den Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffisotopenverhältnissen der BTEX. So waren die  $\delta^2\text{H}_{\text{Benzol}}$ -Werte ähnlich (01/06f: -92 ‰; 02/08: -97 ‰), jedoch zeigte sich ein geringer Unterschied bei den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Werten (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -26,2 ‰). Für Toluol und Ethylbenzol wurden ähnliche  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ - (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -27,5 ‰) und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Werte (01/06f: -27,7 ‰; 02/08: -28,3 ‰) bestimmt, während sich die  $\delta^2\text{H}_{\text{Toluol}}$ - (01/06f: -72 ‰; 02/08: -116 ‰) und  $\delta^2\text{H}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Werte (01/06f: -73 ‰; 02/08: -119 ‰) unterschieden. Die  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol}}$ - (01/06f: -27,2 ‰; 02/08: -28,4 ‰) und ( $\delta^2\text{H}_{o\text{-Xylol}}$ -Werte (01/06f: -83 ‰; 02/08: -103 ‰) waren indikativ verschieden. Nur *m/p*-Xylol wies ähnliche  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol}}$ - (01/06f: -27,9 ‰; 02/08: -28,4 ‰) und  $\delta^2\text{H}_{m/p\text{-Xylol}}$ -Werte (01/06f: -105 ‰; 02/08: -110 ‰) auf. Dennoch deuten die Unterschiede in den Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffisotopenverhältnissen auf verschiedene Eintragsereignisse der BTEX an 01/06f und 02/08. Mit Ausnahme des  $\delta^2\text{H}_{\text{Toluol}}$ -Wertes waren die Kohlenstoff-

Wasserstoffisotopenverhältnisse von Toluol, Ethylbenzol und den Xylenen an 02/13 ähnlich zu denen an 02/08, was die gleiche Quelle der BTEX an beiden Messstellen annehmen lässt. An 04/09 war nur ein  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Wert (-25,7 ‰) bestimmbar. Dieser war relativ übereinstimmend mit dem  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Wert an 02/08 (-26,2 ‰). Somit kann damit gerechnet werden, dass das Benzol an 04/09 von einem Zustrom aus Richtung von 02/08 stammt.

Die Kohlenstoffisotopenverhältnisse der BTEX sind an den potenziellen Primärquelle I und II weitgehend übereinstimmend, sodass die beiden Schadensherdbereiche anhand der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen BTEX nicht differenziert werden können. Eine weitere Prüfung der Unterscheidung ist auf Grundlage von Wasserstoffisotopenverhältnissen nicht möglich, da diese für die untersuchten Messstellen im Bereich der potenziellen Primärquelle I nicht bestimmbar waren.

Im unmittelbaren Grundwasserabstrom der BTEX-Schadensherde und dem -anstrom der MTBE-Hauptbelastung lagen überwiegend ähnliche  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Werte (07/09f: -26,8 ‰; 07/09t: -26,4 ‰; 08/09f: -28,2 ‰; 08/09t: -26,0 ‰) im Vergleich zu den BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -26,2 ‰) vor. Somit ergibt sich kein Hinweis auf eine sekundäre BTEX-Quelle im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen. Es kann damit gerechnet werden, dass die BTEX in diesem Bereich von der potenziellen Primärquelle II stammen. An 03/21m wurde ein vergleichsweise positiver  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Wert (-24,5 ‰) und geringe Benzolkonzentration (2 µg/l) gemessen, was offensichtlich auf den Einfluss von Abbau des Benzols im Bereich dieser Messstelle zurückzuführen ist. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ - und  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol}}$ -Werte an 07/09f (-23,4 ‰ bzw. -26,0 ‰), 08/09f (-23,7 ‰ bzw. -27,0 ‰) und 08/09t (-24,3 ‰ bzw. -22,2 ‰) waren indikativ bis teils signifikant positiver im Vergleich als an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (-27,3 ‰ bis -26,7 ‰ bzw. -28,4 ‰ bis -27,2 ‰). Offenbar wurde dies durch einen zunehmenden Abbau von Toluol und *m/p*-Xylol im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen verursacht. Gleiches kann für Ethylbenzol an 07/09f angenommen werden, da an dieser Messstelle ein positiverer  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ - und  $\delta^2\text{H}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Wert (-26,3 ‰; -74 ‰) als an der im Bereich der Primärquelle II gelegenen 02/08 (-28,3 ‰; -119 ‰) vorlag. Die ähnlichen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Werte an 08/09f (-28,6 ‰) und 02/08 (-28,3 ‰; im Bereich der Primärquelle II) deuten darauf hin, dass die BTEX an 08/09f von der potenziellen Primärquelle II stammen.

Im MTBE-Hauptbelastungsbereich wurden  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Werte von -26,1 ‰ bis -25,1 ‰ gemessen. Diese sind ähnlich bis positiver im Vergleich zu den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Werten an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -26,2 ‰) bzw. dem Grundwasseranstrom des MTBE-Hauptbelastungsbereichs (07/09f: -26,8 ‰; 07/09t: -26,4 ‰; 08/09f: -28,2 ‰; 08/09t: -26,0 ‰) vor. Somit ergibt sich kein Hinweis auf eine sekundäre BTEX-Quelle im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen. Es

kann damit gerechnet werden, dass die BTEX in diesem Bereich von der potenziellen Primärquelle II stammen. Die positiveren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol-}}$ -Werte im MTBE-Hauptbelastungsbereich können durch Benzolabbau verursacht sein. Auch für Toluol und *m/p*-Xylol wurden im MTBE-Hauptbelastungsbereich  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol-}}$  (-27,2 ‰ bis -21,6 ‰) bzw.  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol-}}$ -Werte (-27,4 ‰ bis -25,1 ‰) bestimmt, die ähnlich bis positiver als die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol-}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol-}}$ -Werte an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f: -27,3 ‰ bzw. -27,9 ‰; 02/08: -27,5 ‰ bzw. -28,4 ‰) sind. Somit lässt sich annehmen, dass die BTEX im MTBE-Hauptbelastungsbereich von der potenziellen Primärquelle II stammen. Die positiveren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol-}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol-}}$ -Werte im MTBE-Hauptbelastungsbereich können durch Toluol- bzw. *m/p*-Xylolabbau verursacht sein. Für *o*-Xylol war nur an 11/17f ein  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol-}}$ -Wert mit -27,3 ‰ bestimmbar, welcher mit den  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol-}}$ -Werten der am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f: -27,2 ‰; 02/08: -28,3 ‰) relativ übereinstimmt. Dies bekräftigt die Annahme, dass die BTEX im MTBE-Hauptbelastungsbereich von der potenziellen Primärquelle II stammen. Der einzige  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol-}}$ -Wert wurde an 09/09t mit -22,2 ‰ bestimmt. Da dieser im Vergleich zur Primärquelle II deutlich positiver ist, scheint Ethylbenzol an dieser Messstelle durch Abbau beeinflusst zu sein, was eine Quellzuordnung einschränkt.

Im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs waren die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol-}}$ -Werte (-25,3 ‰ bis -18,8 ‰) überwiegend positiver als an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -26,2 ‰), im unmittelbaren Grundwasserabstrom der BTEX-Schadensherde und dem -anstrom der MTBE-Hauptbelastung (07/09f: -26,8 ‰; 07/09t: -26,4 ‰; 08/09f: -28,2 ‰; 08/09t: -26,0 ‰) sowie des MTBE-Hauptbelastungsbereichs (-26,1 ‰ bis -25,1 ‰). Somit ergibt sich kein Hinweis auf eine sekundäre BTEX-Quelle im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs. 12/17f und 12/17m waren die beiden einzigen Messstellen, an denen die Gehalte von Toluol, Ethylbenzol und den Xylenen ausreichend hoch waren, um Kohlenstoffisotopenverhältnisse bestimmen zu können. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol-}}$  (-24,7 ‰),  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol-}}$  (-28,9 ‰; -23,7 ‰),  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol-}}$  (-26,7 ‰; -25,8 ‰) und  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol-}}$ -Werte (-26,0 ‰; -24,9 ‰) waren ähnlich bis teils positiver als an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II. Somit lässt sich annehmen, dass die BTEX im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs von der potenziellen Primärquelle II stammen. Die positiveren  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol-}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol-}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol-}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol-}}$ -Werte im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs können durch Toluol-, Ethylbenzol-, *m/p*-Xylol- bzw. *o*-Xylolabbau verursacht sein.

## 4.2 Qualitative Schadstoffabbaubewertung anhand von CSIA

### 4.2.1 MTBE

Entsprechend den ermittelten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ - und  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werten und deren Korrelation (Abb. 5) ergibt sich kein eindeutiger Nachweis auf MTBE-Abbau. An 03/21m, welche sich im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen und am Fahnenrand befindet, wurde eine sehr geringe MTBE-Konzentration (5 µg/l) und der positivste  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Wert (-25,0 ‰) ermittelt, was möglicherweise den MTBE-Abbau im Bereich dieser Messstelle indiziert.

### 4.2.2 BTEX

Ausgehend von der Annahme, dass die an den am stärksten BTEX-belasteten Messstellen der potenziellen Primärquelle II (01/06f; 02/08) ermittelten Kohlenstoffisotopenverhältnisse der BTEX repräsentativ für Quellisotopensignaturen sind, kann eine Abbaubewertung für die untersuchten GWMS erfolgen.

Entsprechend der zu erwartenden Quellisotopensignatur für Benzol (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -26,2 ‰) liegen positivere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Werte an folgenden Messstellen vor:

- 03/21m (-24,5 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 02/10f (-25,1 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich
- 08/13t (-23,7 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs
- 10/13m (-18,8 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs
- 10/13t (-24,3 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs

Für diese Messstellen ergab sich ein Hinweis (03/21m, 02/10f, 10/13t) bzw. Nachweis (08/13t, 10/13m) für den Benzolabbau.

Entsprechend der zu erwartenden Quellisotopensignatur für Toluol (01/06f: -27,3 ‰; 02/08: -27,5 ‰) liegen positivere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ -Werte an folgenden Messstellen vor:

- 07/09f (-23,4 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 08/09f (-23,7 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen

- 08/09t (-24,3 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 09/09t (-21,6 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich
- 12/17m (-24,7 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs

Für diese Messstellen ergab sich Nachweis für den Toluolabbau.

Entsprechend der zu erwartenden Quellsotopensignatur für Ethylbenzol (01/06f: -27,7 ‰; 02/08: -28,3 ‰) liegen positivere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Ethylbenzol}}$ -Werte an folgenden Messstellen vor:

- 07/09f (-26,3 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 09/09t (-22,2 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich
- 12/17m (-23,7 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs

Für diese Messstellen ergab sich ein Hinweis (07/09f) bzw. Nachweis (09/09t, 12/17m) für den Ethylbenzolabbau.

Entsprechend der zu erwartenden Quellsotopensignatur für m/p-Xylol (01/06f: -27,9 ‰; 02/08: -28,4 ‰) liegen positivere  $\delta^{13}\text{C}_{m/p\text{-Xylol}}$ -Werte an folgenden Messstellen vor:

- 04/21f (-26,4 ‰) im Bereich der potenziellen Primärquelle I
- 07/09f (-26,0 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 08/09t (-22,2 ‰) im unmittelbaren Grundwasserabstrom der potenziellen BTEX-Quellen
- 02/10f (-25,7 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich
- 11/17m (-25,1 ‰) im MTBE-Hauptbelastungsbereich
- 12/17f (-26,7 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs
- 12/17m (-25,8 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs

Für diese Messstellen ergab sich ein Hinweis (04/21f, 07/09f, 12/17f) bzw. Nachweis (08/09t, 02/10f, 11/17m, 12/17m) für den m/p-Xylolabbau.

Entsprechend der zu erwartenden Quellsotopensignatur für o-Xylol (01/06f: -27,2 ‰; 02/08: -28,3 ‰) liegen positivere  $\delta^{13}\text{C}_{o\text{-Xylol}}$ -Werte an folgenden Messstellen vor:



- 12/17f (-24,9 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs
- 12/17m (-26,0 ‰) im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs

Für diese Messstellen ergab sich ein Hinweis (12/17m) bzw. Nachweis (12/17f) für den *o*-Xylolabbau. Die Abbaubewertung von *o*-Xylol anhand der Isotopenmessungen war eingeschränkt, da nur an wenigen der untersuchten Messstellen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{o-Xylol}}$ -Werte bestimmt werden konnten. Dies war meist auf die für eine Isotopenmessung zu niedrigen *o*-Xylolkonzentrationen zurückzuführen. Die innerhalb der BTEX-Fahne anteilmäßig höhere Konzentrationsabnahme von *o*-Xylol im Vergleich zu Benzol kann durch den gegenüber Benzol bevorzugteren Abbau von *o*-Xylol bedingt sein, was ein häufig beobachtetes Phänomen ist (3). Jedoch ist zu berücksichtigen, dass *o*-Xylol aufgrund seiner höheren Sorptionsneigung stärker als Benzol entlang der Grundwasserfließrichtung retardiert wird und dies auch Ursache der innerhalb der BTEX-Fahne anteilmäßig höheren Konzentrationsabnahme von *o*-Xylol im Vergleich zu Benzol sein könnte.

#### 4.2.3 Vergleich zu vorhergehenden Isotopenanalysen

Im Nahbereich von 07/09 fand in 2018/2020 ein Feldversuch zur *in situ* biologischen Oxidation (ISBO) von BTEX und MTBE (12) statt. Dabei wurde Reinsauerstoff mithilfe von Injektionsbrunnen in den Aquifer injiziert, um den aeroben Schadstoffabbau zu stimulieren. Aufgrund des niedrigen pH-Wertes (4,6 bis 5,3) im Testfeld fand zusätzlich eine pH-Wert-Stabilisierung statt. Im Rahmen des 2. Abbaubversuchs (2019/2020) wurden im Zuge der Nullbeprobung (03.09.2019) aus den Messstellen ÜP1, P1 und P4 Kohlenstoffisotopenanalysen für BTEX und MTBE von der Universität Tübingen durchgeführt. Bei keinem der gemessenen Einzelstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol sowie MTBE konnte ein signifikanter Unterschied in den Kohlenstoffisotopenverhältnissen der untersuchten Messstellen festgestellt und somit kein biologischer Abbau im Testfeld nachgewiesen werden. Dies bestätigt die Annahme, dass der biologische Abbau von einem niedrigen pH-Wert gehemmt wird. Jedoch wurden für Toluol relativ positive  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ -Werte (-18,6 bis -17,6 ‰) bestimmt, welche belegen, dass Toluol im Zustrom des Testfeldes abgebaut wurde.

Im Juli 2020 ist wurde ein tendenziell positiver  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Benzol}}$ -Wert im Vergleich zur Nullbeprobung im September 2019 zu erkennen, jedoch ist der Wert zu gering, um von einem eindeutigen Nachweis des Abbaus von Benzol auszugehen (Änderung < 2 ‰). Für MTBE konnte kein Indikator eines Abbaus festgestellt werden. Die Konzentrationen für Toluol, Xylol und Ethylbenzol waren für eine Auswertung zu gering.

Mit Ausnahme für Toluol sind die im Rahmen des Feldversuches ermittelten Kohlenstoffisotopenverhältnisse negativer als die in 2023 bestimmten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, selbst für die Messstellen mit den höchsten MTBE- und BTEX-Konzentrationen.

Unter der Annahme einer direkten Vergleichbarkeit kann mit einer Zunahme des Abbaus von MTBE, Benzol, Ethylbenzol und *m/p*-Xylol gerechnet werden, da deren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aktuell positiver als in 2019/2020 waren. Für Toluol wäre von einem abnehmenden Abbau auszugehen, weil die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Toluol}}$ -Werte von 2019/2020 bis 2023 negativer wurden.

Eine anhaltende Stimulation des Schadstoffabbaus aufgrund der Sauerstoffinjektion während des ISBO-Versuchs ist eher unwahrscheinlich, da der damals eingetragene Sauerstoff nach mehr als 3 Jahren bereits gezehrt oder mit dem Grundwasserstrom abtransportiert sein müsste. Neben der Stimulation des Schadstoffabbaus aufgrund der Sauerstoffinjektion sollte durch die Einstellung eines neutralen pH-Wertes (Zielwert 6,0 bis 7,0) ein verbesserter Schadstoffabbau erreicht werden. Im Rahmen des CSIA-Monitorings wurde an 07/09-flach und 07/09-tief ein pH-Wert von 6,1 gemessen. Vor der In-situ-Maßnahme wurden pH-Werte von 4,7 – 5,4 gemessen. Durch die Erhöhung bzw. Stabilisierung des pH-Wertes in einen etwas neutraleren und damit hinsichtlich des mikrobiellen Abbaus begünstigten Bereiches, könnte geschlussfolgert werden, dass dies zu einer Zunahme des Schadstoffabbaus geführt hat.

### **4.3 Qualitative Schadstoffabbaubewertung anhand von qPCR-Analysen**

An ausgewählten Messstellen wurden qPCR-Analysen von MTBE- und BTEX-abbauspezifischen Genen durchgeführt (siehe Kap. 2 und 3.3). Die Ergebnisse sind in Anhang D aufgeführt.

Im unmittelbaren Grundwasserabstrom der BTEX-Schadensherde und dem -anstrom der MTBE-Hauptbelastung wurde an 07/09f eine Gesamtzahl an Prokaryoten (Bakterien und Archaeen) von  $1 \times 10^8$  Kopien je Liter Grundwasser ermittelt. Es konnten funktionelle Gene des aeroben MTBE-Abbaus (*Methylibium petroleiphilum* PM1, HIBA Mutase - *hcmA*) detektiert werden. Der Anteil an der Gesamtprokaryotengemeinschaft betrug maximal 0,07 %. Anhand der CSIA-Ergebnisse ergab sich kein Hinweis auf MTBE-Abbau an 07/09f (Kap. 4.2.1). Demnach sind zwar aerobe, MTBE-abbauende Mikroorganismen an der Messstelle vorhanden, welche aber derzeit nicht oder nur eingeschränkt (aufgrund möglicherweise zu geringer Abundanz) aktiv sind. Ein höherer Anteil (0,2 – 0,6 %) wurde vom funktionellen Gen der Toluol-4-Monooxygenase (*tmoa* - Enzym, welches den aeroben Toluol-Abbau unterstützt) bestimmt. Dies bestätigt den Toluolabbau nachweis anhand der CSIA-Untersuchung (Kap. 4.2.2). In geringeren Anteilen (0,003 – 0,01 %) wurde der Mikroorganismus *Peptococcaceae* (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut) bestimmt. Aufgrund dieser sehr geringen Abundanz ist kein signifikanter, anaerober

Benzolabbau an 07/09f zu erwarten, was anhand der CSIA-Untersuchung bestätigt wird (Kap. 4.2.2).

Im MTBE-Hauptbelastungsbereich wurden qPCR-Analysen an 09/09t, 11/17m und 07/13f durchgeführt. An 09/09t lag eine deutlich höhere Gesamtzahl an Prokaryoten ( $8 \times 10^7$  Kopien/L) als an 11/17m ( $1 \times 10^6$  Kopien/L) und 07-13f ( $7 \times 10^6$  Kopien/L) vor, was auf ein höheres mikrobielles Abbaupotenzial an 09/09t im Vergleich zu den anderen beiden Messstellen hindeutet. Es wurden spezifische Gene des aeroben MTBE-Abbaus (*Methylibium petroleiphilum* PM1, HIBA Mutase (*hcmA*), teils auch *Tert*-butylalcohol Hydroxylase – *mdpJ*) an 09/09t, 11/17m und 07-13f nachgewiesen. Der Anteil an der Gesamtprokaryotengemeinschaft betrug maximal 0,04 %. Anhand der CSIA-Untersuchung ist an diesen Messstellen von einem eingeschränkten MTBE-Abbau auszugehen (Kap. 4.2.1). Demnach sind zwar aerobe, MTBE-abbauende Mikroorganismen an den Messstellen vorhanden, welche aber derzeit nicht oder nur eingeschränkt (aufgrund möglicherweise zu geringer Abundanz) aktiv sind. Ein (aerobes) MTBE-Abbaupotenzial liegt dennoch an diesen GWMS vor. An 09/09t wurde ein relativ hoher Anteil (0,5 – 1 %) vom funktionellen Gen der Benzylsuccinate-Synthase (*bssA* - Enzym, welches den anaeroben Toluol-, Ethylbenzol- und Xylol-Abbau unterstützt) festgestellt. Außerdem konnte ein höherer Anteil (0,2 – 0,6 %) an Bakterien mit Toluol-4-Monooxygenase (*tmoa* - Enzym, welches den aeroben Toluol-Abbau unterstützt) bestimmt werden. Anhand der CSIA-Untersuchung wurde der Toluol- und Ethylbenzolabbau an 09/09t nachgewiesen (Kap. 4.2.2), was durch die qPCR-Analyse bestätigt wird. In geringen Anteilen (0,001 – 0,004 %) wurde der Mikroorganismus *Deltaproteobacterium* ORM-2 (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut) bestimmt. Aufgrund dieser sehr geringen Abundanz ist kein signifikanter, anaerober Benzolabbau an 09/09t zu erwarten, was anhand der CSIA-Untersuchung bestätigt wird (Kap. 4.2.2). Im Vergleich zu 09/09t wurden geringere Anteile an Mikroorganismen mit Benzylsuccinate-Synthase (*bssA* - Enzym, welches den anaeroben Toluol-, Ethylbenzol- und Xylol-Abbau unterstützt) bzw. Toluol-4-Monooxygenase (*tmoa* - Enzym, welches den aeroben Toluol-Abbau unterstützt) an 11/17m (*bssA*: nicht bestimmbar; *tmoa*: 0,004 – 0,01 %) und 07/13f (*bssA*: 0,04 – 0,1 %; *tmoa*: 0,02 – 0,05 %) nachgewiesen. Somit scheint an beiden Messstellen ein im Vergleich zu 09/09t geringeres BTEX-Abbaupotenzial vorzuliegen. Es wurde durch die CSIA-Untersuchung an 11/17m der Abbau von *m/p*-Xylol dennoch nachgewiesen.

Im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen und des MTBE-Hauptbelastungsbereichs wurden qPCR-Analysen an 08/13m, 10/13m und 12/17f durchgeführt. Die Gesamtzahlen an Prokaryoten waren mit  $8 \times 10^6$  bis  $2 \times 10^7$  Kopien/L ähnlich zueinander. Es wurden spezifische Gene des aeroben MTBE-Abbaus (*Methylibium petroleiphilum* PM1 und HIBA-Mutase (*hcmA*)) an 08-13m, 10-13m und 12-17f detektiert. Der Anteil von *M. petroleiphilum* PM1 an der Gesamtprokaryotengemeinschaft betrug maximal 0,2 % an 8-13m,

maximal 0,01 % an 12-17f und maximal 0,1 % an 10-13m. Anhand der CSIA-Ergebnisse ergaben sich keine Hinweise auf MTBE-Abbau an diesen GWMS (Kap. 4.2.1). Demnach sind zwar aerobe, MTBE-abbauende Mikroorganismen an der Messstelle vorhanden, welche aber derzeit nicht oder nur eingeschränkt (möglicherweise nicht ausreichende Abundanz) aktiv sind. An allen drei GWMS wurde das funktionelle Gen der Benzylsuccinate-Synthase (*bssA* - Enzym, welches den anaeroben Toluol-, Ethylbenzol- und Xylol-Abbau unterstützt) detektiert. Der Anteil an der Gesamtprokaryotengemeinschaft betrug maximal 0,2 – 0,6 %. Außerdem konnte ein höherer Anteil (bis zu 1 % an 10-13m) des funktionellen Gens der der Toluol-4-Monooxygenase (*tmoa* - Enzym, welches den aeroben Toluol-Abbau unterstützt) bestimmt werden. Anhand der CSIA-Untersuchung wurde der Xylolabbau an 12/17f nachgewiesen (Kap. 4.2.2), was durch die qPCR-Analyse bestätigt wird. Die Konzentration an Toluol, Ethylbenzol sowie Xylol (an 08/13m, 10/13m) waren zu gering für eine Isotopenbestimmung. Dennoch liegen an diesen GWMS ein, wenn auch zum Teil relativ geringes Abbaupotenzial für den Abbau dieser Verbindungen vor. In geringen Anteilen wurde der Mikroorganismus *Deltaproteobacterium ORM-2* (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut) wurde an 12/17f (0,001 – 0,004 %) und 10/13m (0,0004 – 0,001 %) nachgewiesen. Es ergab sich anhand der CSIA-Untersuchung an 10/13m ein Hinweis auf einen Benzolabbau, was durch die qPCR-Analysen bestätigt wird. An 12/17f war die Benzolkonzentration (<1 µg/L) zu gering für eine Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Ein Abbaupotenzial für Benzol liegt an dieser GWMS vor. Die geringere Benzolkonzentration im Vergleich zu oberstromigen GWMS könnte demnach auch abbaubedingt sein. Die Abundanz an *Deltaproteobacterium ORM-2* (Mikroorganismus, welcher Benzol unter anoxischen Verhältnissen abbaut) lag an 8/13m unterhalb der Nachweisgrenze, was auf ein eingeschränktes Benzolabbaupotenzial an dieser GWMS deutet. Dies wird durch die CSIA-Untersuchung bestätigt, welche keinen Hinweis auf einen Benzolabbau an dieser GWMS ergab.

In allen untersuchten GWMS lag die Abundanz der Benzol-Carboxylase (*abcA*; Enzym, welches den anaeroben Benzol-Abbau unterstützt) unterhalb der Nachweisgrenze. An den GWMS, wo sich ein Hinweis oder Nachweis eines Benzolabbaus bzw. Abbaupotenzials ergab, ist davon auszugehen, dass der Benzolabbau nicht primär durch dieses spezifische Enzym des anaeroben Benzolabbaus erfolgt.

#### **4.4 Quantitative Schadstoffabbaubewertung**

Die theoretischen Grundlagen für die quantitative Erfassung des mikrobiellen Schadstoffabbaus sind in Anhang A detailliert beschrieben. Eine Quantifizierung des Abbaus erfolgte für Schadstoffe, für die anhand der Kohlenstoffisotopenverhältnisse ein Hinweis bzw. Nachweis für den Abbau gegeben war (siehe Kap. 4.2).

Bei der Berechnung des Schadstoffabbaus anhand von Isotopendaten sind der Isotopenanreicherungsfaktor ( $\varepsilon$ ) und die Quellisotopensignatur ( $\delta_0$ ) kritische Parameter, da es für einen bestimmten Abbauweg mehrere  $\varepsilon$  geben bzw.  $\delta_0$  an einem Standort schwanken kann.

Am Standort ist überwiegend von anoxischen Verhältnissen auszugehen, jedoch treten auch teilweise oxische Zonen auf. Dass sowohl aerobe als auch anaerobe Abbauprozesse auftreten können, wird durch die qPCR-Analysen bestätigt (Kap. 4.3), bei der sowohl funktionelle und taxonomische Gene für den aeroben als auch anaeroben Schadstoffabbau nachgewiesen wurden. Aus diesem Grund wurden sowohl der aerobe als auch anaerobe prozentuale Abbau bzw. Abbauratenkonstanten berechnet. Um eine Überschätzung des Schadstoffabbaus bezüglich der Wahl eines geeigneten Isotopenanreicherungsfaktors ( $\varepsilon$ ) zu vermeiden, sollte stets der betragsmäßig höchste Wert, d.h.  $\varepsilon$ , welches die höchste Isotopenfraktionierung repräsentiert, verwendet werden (8,9).

Dementsprechend wurden für die Berechnung des Schadstoffabbaus die folgenden Kohlenstoffanreicherungsfaktoren ( $\varepsilon_C$ ,  $\varepsilon_H$ ) des anaeroben Schadstoffabbaus benutzt:

- MTBE: anaerob –  $\varepsilon_C = -15,6 \text{ ‰}$  (13); aerob –  $\varepsilon_C = -2,4 \text{ ‰}$  (14);
- Benzol: anaerob –  $\varepsilon_C = -3,6 \text{ ‰}$  (15); aerob –  $\varepsilon_C = -4,3 \text{ ‰}$  (16);
- Toluol: anaerob –  $\varepsilon_C = -6,2 \text{ ‰}$  (14); aerob –  $\varepsilon_C = -3,3 \text{ ‰}$  (17);
- Ethylbenzol: anaerob –  $\varepsilon_C = -2,2 \text{ ‰}$  (18); aerob –  $\varepsilon_C = -4,1 \text{ ‰}$  (18);
- *m/p*-Xylol: anaerob –  $\varepsilon_C = -2,7 \text{ ‰}$  (19); aerob –  $\varepsilon_C = -2,3 \text{ ‰}$  (17);
- *o*-Xylol: anaerob –  $\varepsilon_C = -3,2 \text{ ‰}$  (19); aerob –  $\varepsilon_C = -2,3 \text{ ‰}$  (17);

Es ist zu beachten, dass die Berechnung des Schadstoffabbaus auf konservativen Annahmen bzgl. der Wahl der  $\varepsilon_C$ -Werte beruhte und somit prinzipiell dem prozentualen Mindestabbau entspricht.

Als weiterer Berechnungsparameter ist die Quellisotopensignatur ( $\delta_0$ ) als Bezugspunkt für die Quantifizierung des Schadstoffabbaus festzulegen. Zur Schadstoffabbauberechnung wurden als  $\delta_0$ -Werte die Kohlenstoffisotopenverhältnisse von folgenden Messstellen verwendet:

MTBE:  $\delta_0 = -26,8 \text{ ‰}$  (04/21f)

Benzol:  $\delta_0 = -27,3 \text{ ‰}$  (01/06f)

Toluol:  $\delta_0 = -27,3 \text{ ‰}$  (01/06f)

Ethylbenzol:  $\delta_0 = -27,7 \text{ ‰}$  (01/06f)

*m/p*-Xylol:  $\delta_0 = -27,9 \text{ ‰}$  (01/06f)

*o*-Xylol:  $\delta_0 = -27,2 \text{ ‰}$  (01/06f)

Für die Berechnung des MTBE-Abbaus an 3/21m wurde als  $\delta_0$ -Wert der an 04/21f ermittelte  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Wert ( $-26,8 \text{ ‰}$ ) gewählt, weil sich diese Messstelle im potenziellen Grundwasseranstrom von 3/21m befindet. An 11/17 war die MTBE-Konzentration zwar

deutlich höher als an 04/21f. Da aber 11/17 im Grundwasserabstrom von 03/21m liegt, wurde der an 11/17 ermittelte  $\delta^{13}\text{C}_{\text{MTBE}}$ -Wert als Bezug für den  $\delta_0$ -Wert zur Berechnung des MTBE-Abbaus an 3/21m nicht berücksichtigt.

Auf Basis der gewählten Berechnungsparameter ( $\varepsilon_C$  und  $\delta_0$ ) wurde der prozentuale Abbau (A [%]) berechnet (Tab. 2 und 3). Der Schadstoffabbau in Grundwasserleitern wird häufig mit einer Kinetik 1. Ordnung beschrieben (20). Da in kontaminierten Grundwasserleitern die Veränderung der Isotopenverhältnisse eines Schadstoffs dessen Abbau widerspiegelt, können Abbauratenkonstanten 1. Ordnung anhand der Isotopenverhältnisse berechnet werden (8,9). Oftmals werden diese zur Veranschaulichung als Halbwertsstrecke bzw. Halbwertszeit angegeben (Tabelle 2). Dabei handelt es sich um die Strecke bzw. Zeit bis zu der die Hälfte des Schadstoffs umgesetzt wurde. Zur Berechnung der Abbauratenkonstanten bezogen auf die Fließstrecke (s) bedarf es der Länge des Grundwasserfließweges. Um eine zeitliche Abbauratenkonstante zu bestimmen, ist die Verweilzeit des Schadstoffes auf dem Grundwasserfließweg erforderlich. Die Fließgeschwindigkeit der Schadstoffe im Grundwasser wurde auf Grundlage des bisherigen Kenntnisstandes mit 30 m/a abgeschätzt (*persönliche Mitteilung von Nicole Schroth, HPC AG*).

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von MTBE für den Fließweg von 4/21f nach 3/21m betrug 11 bzw. 54 % (Tab. 2). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergab 0,0005 bzw. 0,0031  $\text{m}^{-1}$ , was einer Halbwertsstrecke von 1454 bzw. 222 m entspricht. Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit zwischen 4/21f und 3/21m ergab 0,00004 bzw. 0,0003  $\text{d}^{-1}$ , was Halbwertszeit von 17585 bzw. 2705 d entspricht.

**Tab. 2:** Prozentualer Abbau (A [%]) sowie Abbauratenkonstanten 1. Ordnung und Halbwertsstrecken bzw. -zeiten von MTBE für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet.

Schadstoff	Hydraulische Parameter			A [%] anaerob/ aerob	Abbauratenkonstante 1. Ordnung			
	Fließweg		Entf. [m]		bezogen auf Fließstrecke [1/m] anaerob / aerob	Halbwerts- strecke [m] anaerob / aerob	bezogen auf Fließzeit [1/d] anaerob / aerob	Halbwerts- zeit [d]
MTBE	von nach	4/21 f 3/21m	247	11 / 54	0,0005 / 0,0031	1454 / 222	0,00004 / 0,0003	17585 / 2705

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von Benzol für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet betrug 47 bis 91 % bzw. 41 bis 87 % (Tab. 3). Der höchste prozentuale Benzolabbau wurde auf dem Fließweg 01/06f nach 10/13m bestimmt (91 % bzw. 87 %). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergaben für Benzol 0,00008 bis 0,0004  $\text{m}^{-1}$  bzw. 0,00006 bis 0,0004  $\text{m}^{-1}$ . Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit ergaben für Benzol 0,00008 bis 0,0004  $\text{m}^{-1}$  bzw. 0,00006



bis  $0,0004 \text{ m}^{-1}$ . Obwohl an 03/21m mit einem Benzolabbau zu rechnen ist (siehe Kap. 4.2.2), kann nicht von einer unmittelbaren hydraulischen Verbindung zwischen 01/06f und 03/21m ausgegangen werden. Deshalb wurde auf eine Quantifizierung des Benzolabbaus an 03/21m verzichtet.

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von Toluol für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet betrug 35 bis 61 % bzw. 56 bis 83 % (Tab. 3). Der höchste prozentuale Toluolabbau wurde auf dem Fließweg 01/06f nach 09/09t bestimmt (61 % bzw. 63 %). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergaben für Toluol  $0,0003$  bis  $0,0021 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,0006$  bis  $0,0039 \text{ m}^{-1}$ . Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit ergaben für Toluol  $0,00003$  bis  $0,0002 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,00005$  bis  $0,0003 \text{ m}^{-1}$ .

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von Ethylbenzol für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet betrug 48 bis 92 % bzw. 30 bis 74 % (Tab. 3). Der höchste prozentuale Ethylbenzolabbau wurde auf dem Fließweg 01/06f nach 09/09t bestimmt (92 % bzw. 74 %). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergaben für Ethylbenzol  $0,0014$  bis  $0,0042 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,0008$  bis  $0,0022 \text{ m}^{-1}$ . Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit ergaben für Ethylbenzol  $0,0001$  bis  $0,0003 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,00006$  bis  $0,0002 \text{ m}^{-1}$ .

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von *m/p*-Xylol für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet betrug 36 bis 88 % bzw. 42 bis 92 % (Tab. 3). Der höchste prozentuale *m/p*-Xylolabbau wurde auf dem Fließweg 01/06f nach 08/09t bestimmt (88 % bzw. 92 %). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergaben für *m/p*-Xylol  $0,0004$  bis  $0,0069 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,0004$  bis  $0,0081 \text{ m}^{-1}$ . Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit ergaben für *m/p*-Xylol  $0,00003$  bis  $0,0006 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,00003$  bis  $0,0007 \text{ m}^{-1}$ .

Der prozentuale anaerobe bzw. aerobe Abbau von *o*-Xylol für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet betrug 32 bis 52 % bzw. 41 bis 64 % (Tab. 3). Der höchste prozentuale *o*-Xylolabbau wurde auf dem Fließweg 01/06f nach 12/17f bestimmt (52 % bzw. 64 %). Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Fließstrecke ergaben für *o*-Xylol  $0,0003$  bis  $0,0006 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,0004$  bis  $0,0008 \text{ m}^{-1}$ . Die Abbauratenkonstanten 1. Ordnung bezogen auf die Verweilzeit ergaben für *m/p*-Xylol  $0,00002$  bis  $0,00005 \text{ m}^{-1}$  bzw.  $0,00003$  bis  $0,00007 \text{ m}^{-1}$ .

**Tab. 3: Prozentualer Abbau (A [%]) sowie Abbauratenkonstanten 1. Ordnung und Halb-wertsstrecken bzw. -zeiten von BTEX für potenzielle Grundwasserfließwege im Untersuchungsgebiet.**

Schad- stoff	Hydraulische Parameter		A [%] anaerob/ aerob	Abbauratenkonstante 1. Ordnung				
	Fließweg			Entf. [m]	bezogen auf Fließstrecke [1/m] anaerob / aerob	Halbwerts- strecke [m] anaerob / aerob	bezogen auf Fließzeit [1/d] anaerob / aerob	Halbwerts- zeit [d]
	von	01/06f						
Benzol	nach	2/10f	642	47 / 41	0,0009 / 0,0008	709 / 848	0,00008 / 0,00007	8633 / 10311
	nach	08/13t	769	64 / 57	0,0013 / 0,0011	519 / 620	0,0001 / 0,00009	6316 / 7544
	nach	10/13m	916	91 / 87	0,0026 / 0,0022	263 / 314	0,0002 / 0,0002	3197 / 3819
	nach	10/13t	916	58 / 51	0,0009 / 0,0008	742 / 887	0,00008 / 0,00006	9032 / 10789
Toluol	nach	07/09f	310	48 / 70	0,0021 / 0,0039	333 / 177	0,0002 / 0,0003	4049 / 2155
	nach	08/09f	314	44 / 67	0,0019 / 0,0036	366 / 194	0,0002 / 0,0003	4447 / 2367
	nach	08/09t	314	39 / 61	0,0016 / 0,0029	438 / 233	0,0001 / 0,0002	5334 / 2839
	nach	09/09t	615	61 / 83	0,0015 / 0,0029	453 / 241	0,0001 / 0,0002	5507 / 2931
	nach	12/17m	1270	35 / 56	0,0003 / 0,0006	2045 / 1088	0,00003 / 0,00005	24877 / 13241
Ethyl- benzol	nach	07/09f	310	48 / 30	0,0021 / 0,0011	328 / 612	0,0002 / 0,00009	3995 / 7446
	nach	09/09t	615	92 / 74	0,0042 / 0,0022	166 / 310	0,0003 / 0,0002	2024 / 3773
	nach	12/17m	1270	85 / 63	0,0014 / 0,0008	472 / 879	0,0001 / 0,00006	5739 / 10696
m/p- Xylol	nach	04/21f	339	44 / 49	0,0016 / 0,0019	412 / 351	0,0001 / 0,0002	5012 / 4270
	nach	07/09f	310	51 / 57	0,0023 / 0,0027	297 / 253	0,0002 / 0,0002	3613 / 3078
	nach	08/09t	314	88 / 92	0,0069 / 0,0081	101 / 87	0,0006 / 0,0007	1224 / 1042
	nach	02/10f	642	57 / 63	0,0013 / 0,0015	532 / 453	0,0001 / 0,0001	6470 / 5512
	nach	11/17m	649	65 / 71	0,0016 / 0,0019	423 / 360	0,0001 / 0,0002	5141 / 4380
	nach	12/17f	1270	36 / 42	0,0004 / 0,0004	1923 / 1641	0,00003 / 0,00003	23433 / 19961
	nach	12/17m	1270	55 / 61	0,0006 / 0,0007	1101 / 938	0,00005 / 0,00006	13401 / 11416
o- Xylol	nach	12/17f	1270	52 / 64	0,0006 / 0,0008	1193 / 857	0,00005 / 0,00007	14508 / 10428
	nach	12/17m	1270	32 / 41	0,0003 / 0,0004	2285 / 1642	0,00002 / 0,00003	27802 / 19983

## 5 Zusammenfassung

### 5.1 Schadstoffquellen

Anhand der Ergebnisse der Isotopenanalysen ergibt sich kein Hinweis, ob das MTBE im MTBE-Hauptbelastungsbereich von lokal eigenständigen Einträgen stammt oder ob es sich um eine MTBE-Fahne handelt, die ihren Ursprung ausgehend von den Primärquellen I und/oder II hatte und wegen der versiegenden Quellenemission nun sich deren Konzentrationsschwerpunkt im weiteren Grundwasserabstrom befindet („abströmende Schadstofffahne“). Offenbar sind die variierenden  $\delta^2\text{H}_{\text{MTBE}}$ -Werte im MTBE-Hauptbelastungsbereich durch Einträge von MTBE mit stark unterschiedlichen Ausgangswasserstoffisotopenverhältnissen bedingt, was auf zeitlich und evtl. auch lokal verschiedene Schadstoffeintragsereignisse hindeutet.

Es ergibt sich kein Hinweis auf eine sekundäre BTEX-Quelle im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen. Es kann damit gerechnet werden, dass die BTEX im Grundwasserabstrom der BTEX-Schadstoffquellen hauptsächlich von der potenziellen Primärquelle II stammen.

### 5.2 Schadstoffabbau

Anhand der Isotopenuntersuchung ergibt sich im Untersuchungsgebiet kein eindeutiger Nachweis auf MTBE-Abbau. Somit ist davon auszugehen, dass MTBE am Standort weitgehend persistent ist und die MTBE-Konzentrationsminderung hauptsächlich durch physikalische Prozesse erfolgt. Einzig an der GWMS 3/21m ergab sich ein Hinweis MTBE-Abbau.

Die qPCR-Analysen weisen dennoch auf ein (aerobes) MTBE-Abbaupotenzial. Es wurden spezifische Gene des aeroben MTBE-Abbaus an allen untersuchten Messstellen nachgewiesen. Es sind demnach MTBE-abbauende Mikroorganismen am Standort vorhanden, deren Abbauaktivität aber aufgrund einer möglichen zu geringen Abundanz oder inhibitorischen Effekten wie hydrogeochemische Milieubedingungen aber derzeit eingeschränkt ist.

Für alle BTEX konnte anhand der Isotopenanalysen der Abbau im Abstrom der potenziellen Primärquelle II belegt werden. Es deutet sich an, dass Toluol und die Xylole besser als Ethylbenzol und Benzol abbaubar sind. Für den Abbau der Schadstoffe wurden Abbauratenkonstanten 1. Ordnung berechnet (siehe Kap. 4.4).

Die qPCR-Analysen bestätigen die Isotopenanalysen. Es wurden Gene des anaeroben Abbaus von alkylierten Benzolen sowie des aeroben Toluolabbaus nachgewiesen. Vereinzelt wurden auch Gene des anaeroben Benzolabbaus nachgewiesen. Die Abundanz ist gegenüber

den Alkylbenzol-abbauenden Mikroorganismen geringer, was auf einen gegenüber dem Toluol-/Xylolabbau verminderten Benzolabbau schließen lässt.

### **5.3 Ausblick**

Durch die bisherigen CSIA-Untersuchungen war es möglich, den Schadstoffabbau qualitativ und quantitativ zu bewerten. Damit konnte eine belastbare und repräsentative Datengrundlage für die Erfassung und Prognosen wirksamer Schadstoffminderungsprozesse am Standort geschaffen werden. Für die umfassende Beurteilung des Schadstoffabbaus muss vor allem deren Nachhaltigkeit sowie deren Relevanz gegenüber physikalischen Schadstoffminderungsprozessen ermittelt werden. Wie gezeigt werden konnte, eignet sich hierfür die Bestimmung von Isotopenverhältnissen relevanter Schadstoffe ( $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte für BTEX). Deshalb wird die Wiederholung der CSIA-Untersuchung in repräsentativen Zeitabständen von 1-2 Jahren empfohlen.

Für eine weiterführend (hoch-sensitive) Abbaubewertung bzw. mikrobielle Mineralisierung von MTBE (und ggf. Benzol) wird die Anwendung BACTRAP®-Untersuchungen empfohlen. Mit der BACTRAP-Methode wird gezeigt, ob Schadstoff abbauende Mikroorganismen im kontaminierten Grundwasser aktiv sind. Diese Methode ist gegenüber dem Abbaunachweis mittels Isotopenanalysen signifikant sensitiver, erlaubt jedoch nur eine semi-quantitative Auswertung.

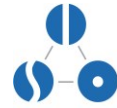
Um die Stimulierbarkeit des Abbaus von MTBE (und ggf. Benzol) zu ermitteln, wird eine Machbarkeitsstudie auf Grundlage einer Laborabbauuntersuchung mit Sediment und Grundwasser empfohlen, bei der verschiedene *In-situ*-Stimulationsoptionen getestet werden können.

## 6 Quellenverzeichnis

- (1) Lovley, D. R. (2001) Anaerobes to the rescue. *Science* 293, 1444-1446.
- (2) Meckenstock, R. U.; Elsner, M.; Griebler, C.; Lueders, T.; Stumpp, C.; Aamand, J.; Agathos, S. N.; Albrechtsen, H.-J.; Bastiaens, L.; Bjerg, P. L.; Boon, N.; Dejonghe, W.; Huang, W. E.; Schmidt, S. I.; Smolders, E.; Sørensen, S. R.; Springael, D.; van Breukelen, B. M. (2015) Biodegradation: Updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 49, 7073-7081.
- (3) Weelink, S. A. B.; van Eekert, M. H. A.; Stams, A. J. M. (2010) Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9, 359-385.
- (4) Gibson, D. T.; Subramanian V. (1984) Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In D. T. Gibson (ed.), *Microbial degradation of organic compounds*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- (5) Hyman, M. (2013) Biodegradation of gasoline ether oxygenates. *Curr. Opin. Biotechnol.* 24, 443-450.
- (6) Häggblom, M.M.; Youngster, L.K.; Somsamak, P.; Richnow, H.-H. (2007) Anaerobic biodegradation of methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) and related fuel oxygenates. *Adv. Appl. Microbiol.* 62, 1-20.
- (7) Coplen T.B. (2011) Guidelines and recommended terms for expression of stable-isotope-ratio and gas-ratio measurement results. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 25, 2538-2560.
- (8) Eisenmann, H.; Fischer, A. (2010) Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. In: *Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement*. Franzius, V.; Altenbockum, M.; Gerhold, T. Eds.; Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm.
- (9) US EPA (2008) A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound-specific isotope analysis (CSIA). EPA 600/R-08/148.
- (10) Thullner, M.; Centler, F.; Richnow, H. H.; Fischer, A. (2012) Quantification of organic pollutant degradation in contaminated aquifers using compound specific stable isotope 427 analysis - Review of recent developments. *Org. Geochem.* 42, 1440-1460.
- (11) ITRC (2011) Quantitative Polymerase Chain Reaction. EMD Team Fact Sheet.
- (12) HPC AG (2020) Tanklager Farge – Verladebahnhof 2 Feldversuch zur in situ biologischen Oxidation (ISBO) von BTEX und MTBE. Abschlussbericht für den Untersuchungszeitraum: März 2018 – Juli 2020
- (13) Somsamak, P.; Richnow, H. H. & Häggblom, M. M. (2005). Carbon Isotopic Fractionation during Anaerobic Biotransformation of Methyl-*tert*-Butyl Ether and *tert*-Amyl Methyl Ether. *Environ. Sci. Technol.* 39(1), 103–109.
- (14) Rosell, M.; Barceló, D.; Rohwerder, T.; Breuer, U.; Gehre, M.; & Richnow, H. H. (2007). Variations in  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $\text{D}/\text{H}$  Enrichment Factors of Aerobic Bacterial Fuel Oxygenate Degradation. *Environ. Sci. Technol.* 41(6), 2036–2043.

- (15) 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.
- (16) Fischer, A.; Herklotz, I.; Herrmann, S.; Thullner, M.; Weelink, S. A. B.; Stams, A. J. M.; Vogt, C. (2008). Combined Carbon and Hydrogen Isotope Fractionation Investigations for Elucidating Benzene Biodegradation Pathways. *Environ. Sci. Technol.* 42(12), 4356–4363.
- (17) Morasch, B.; Richnow, H. H.; Schink, B.; Vieth, A. & Meckenstock, R. U. (2002). Carbon and Hydrogen Stable Isotope Fractionation during Aerobic Bacterial Degradation of Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology* 68(10), 5191–5194.
- (18) Dorer, C.; Vogt, C., Kleinsteuber, S.; Stams, A.J.M.; Richnow, H. H. (2014) Compound-specific isotope analysis as a tool to characterize biodegradation of ethylbenzene. *Environ. Sci. Technol.* 48, 9122-9132.
- (19) Herrmann, S.; Vogt, C.; Fischer, A.; Kupparadt, A.; Richnow, H. H. (2009) Characterization of anaerobic xylene biodegradation by two-dimensional isotope fractionation analysis. *Environ. Microbiol. Rep.* 1, 535-544.
- (20) US-EPA (2002) Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies, EPA/540/S-02/500.





## Anhang

### A Durchführung und Messergebnisse der Isotopen- und qPCR-Analysen

Die Kohlenstoff- sowie Wasserstoffisotopenanalysen von MTBE und der BTEX wurden auf Grundlage der Purge&Trap-Methodik durchgeführt. Für dieses Verfahren wurden die Grundwasserproben in ein Purge&Trap-System überführt. Die Separation und Aufkonzentrierung der Analyten von der wässrigen in die Gasphase wurde durch Ausblasen mit Stickstoff und Sorption auf eine Aktivkohleoberfläche erreicht. Nach der Thermodesorption der Analyten erfolgt eine automatische Injektion der Probe in ein GC-IRMS-System (gas chromatography / isotope ratio mass spectrometry). Dieses bestand aus Gaschromatographen zur Trennung der Analyten, einem Verbrennungsofen für die Kohlenstoffisotopenanalyse zur Umsetzung der Analyten zum Messgas CO<sub>2</sub> bzw. einer Pyrolyseeinheit für die Wasserstoffisotopenanalyse zur Umsetzung der Analyten zum Messgas H<sub>2</sub> und einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Für die Identifizierung der Analyten wurden Standards mit einer bekannten chromatographischen Abfolge eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen der Analyten musste ein Teil der Proben mehrfach mit unterschiedlichen Split-Verhältnissen bzw. Verdünnungen gemessen werden. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopensignaturen wurden als  $\delta$ -Notation [‰] relativ zu dem internationalen V-PDB-Standard (Vienna-PeeDee-Belemnite mit  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = (11180,2 \pm 2,8) \times 10^{-6}$ ) bzw. V-SMOW (Vienna-Standard-Mean-Ocean-Water mit  $^2\text{H}/^1\text{H} = (155,75 \pm 0,08) \times 10^{-6}$ ) angegeben (siehe Gl. 1 und 2 im Hauptteil). Die Reproduzierbarkeit der gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^2\text{H}$ -Werte betrug  $\leq 0,5$  ‰ bzw.  $\leq 5$  ‰. Für gewöhnlich liegt der Messfehler der Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenanalyse organischer Schadstoffe bei  $\leq 0,5$  ‰ bzw.  $\leq 5$  ‰. Somit waren die Messschwankungen im Bereich des zu erwartenden Messfehlers.

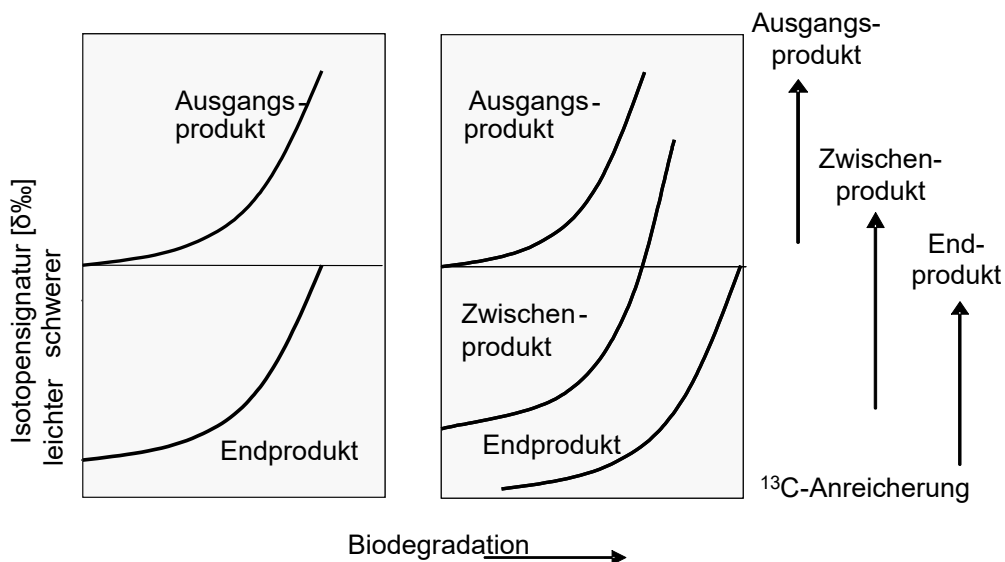
Vereinzelt konnten für einzelne Schadstoffe aufgrund von Überlagerungen (keine ausreichende Trennung) mit anderen (organischen) Komponenten keine Isotopenwerte bestimmt werden (markiert mit „n.d.\*“).

Für die PCR-Reaktion wurde zunächst DNA aus den Filterproben isoliert. Anschließend wurden zu den DNA-Extrakten kurze DNA-Fragmente (Primer) gegeben, die spezifisch an funktionelle oder taxonomische Zielgene binden. Während der PCR binden die spezifischen Primer an die DNA und ermöglichen in mehreren aufeinanderfolgenden Zyklen eine Vervielfältigung der DNA. Durch Verwendung von DNA-Fluoreszenzfarbstoffen werden die spezifischen Gene quantifiziert. Zur Prüfung der Funktionstätigkeit der Reaktion diente eine Positivkontrolle mit DNA eines Testorganismus. Die Einheit der qPCR-Analysen ist Anzahl der DNA-Kopien (=Zellen) pro Liter Grundwasser. Für jede Probe wurde die Bestimmungsgrenze auf Grundlage interner Standards ermittelt.

## B Grundlagen der Isotopenanalysen

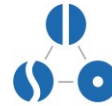
Isotope eines Elementes besitzen die gleiche Anzahl an Protonen, aber unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen, weshalb sie unterschiedliche Massen haben. Kohlenstoff weist zwei stabile Isotope auf; eines mit der Masse 12 ( $^{12}\text{C}$ ) und eines mit der Masse 13 ( $^{13}\text{C}$ ). Das Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen eines Elementes wird als Isotopensignatur oder Isotopenverhältnis bezeichnet (z.B.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) und im Allgemeinen als delta-Notation ( $\delta$  ‰) angegeben (Gl. 1, siehe Anhang A). Die genaue Bestimmung von Isotopenverhältnissen erfordert eine hochpräzise Analysetechnik, bei der spezielle Isotopenverhältnis-Massenspektrometer eingesetzt werden (1,2).

Infolge des biologischen Abbaus verändert sich meist das Isotopenverhältnis eines Schadstoffs, weil Mikroorganismen die Verbindung aus leichten Isotopen schneller verwerten. Dieser Prozess wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet. Während der biologischen Umsetzung kommt es zu einer Anreicherung von schweren Isotopen ( $^{13}\text{C}$ ;  $\delta$ -Wert wird positiver) beim noch nicht abgebauten Schadstoff (Abb. A1). Das Abbauprodukt (Endprodukt) zeigt in der Anfangsphase des Abbaus einen besonders leichten Isotopenwert ( $\delta$ -Wert ist negativer als der des Ausgangssubstrats). Im Verlauf der zunehmenden Umsetzung setzt eine Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  ein, bis schließlich das Abbauprodukt (Endprodukt) den Isotopenwert des mikrobiell nicht umgesetzten Ausgangssubstrats erreicht (Abb. A1-A). Kommt es zu einer weiteren Umsetzung des Abbauprodukts, welches somit zu einem Zwischenprodukt wird, kann dessen Isotopensignatur auch schwerer ( $^{13}\text{C}$ -Anreicherung) als die Anfangsisotopensignatur des primären Ausgangssubstrats werden (Abb. A1-B).



**Abb. A1:** Schematische Darstellung der Entwicklung der Isotopensignaturen von Primärsubstrat (Ausgangsprodukt) und Abbauprodukt (End- bzw. Zwischenprodukt) während der mikrobiellen Umsetzung. A: Das Abbauprodukt akkumuliert zum Endprodukt. B: Das Abbauprodukt wird seinerseits weiter zu einem Endprodukt abgebaut.

Die Isotopensignatur eines Schadstoffes wird im Grundwasser fast ausschließlich durch mikrobielle Abbauprozesse beeinflusst. Abiotische Effekte wie Verdünnung, Verflüchtigung oder Sorption sind in den überwiegenden Fällen vernachlässigbar. Die Veränderung der



Isotopensignatur von Schadstoffen in einem Grundwasserleiter ist deshalb grundsätzlich zur qualitativen und unter Umständen auch zur quantitativen Erfassung des biologischen *in situ*-Schadstoffabbaus geeignet.

Bei Standorten mit isotopisch heterogenen Schadstoffquellen ist eine gute hydrogeologische Erkundung notwendig, um potenzielle Unterschiede in den Isotopensignaturen der einzelnen Kontaminationszentren zu trennen.

Anhand der Veränderung der Isotopensignatur eines Schadstoffes kann dessen mikrobieller Abbau berechnet werden. Dabei wird für die prozentuale Abschätzung des Schadstoffabbaus (A [%]) die Rayleigh-Gleichung (Gl. A2) verwendet (3).

$$\frac{(\delta_t + 1000)}{(\delta_0 + 1000)} = \left( \frac{C_t}{C_0} \right)^{\frac{\varepsilon}{1000}} \quad (\text{A2})$$

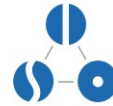
$\delta_t$  und  $\delta_0$  bezeichnen das Isotopenverhältnis einer Verbindung zu einer bestimmten Zeit (t) und zu Beginn der mikrobiellen Umsetzung (t = 0).  $C_t$  und  $C_0$  geben die Konzentration der Verbindung zu einer bestimmten Zeit (t) und am Anfang der Transformationsreaktion (t = 0) an. Der Anreicherungsfaktor  $\varepsilon$  stellt den Zusammenhang zwischen der Änderung der Isotopensignatur und der Konzentration dar.

Für die Berechnung des Schadstoffabbaus in einem kontaminierten Grundwasserleiter wird die Konzentrationsänderung  $C_x/C_0$  zwischen Schadstoffquelle (0) und einer im Grundwasserabstrom gelegenen Messstelle (x) aus der Änderung des Isotopenverhältnisses und einem geeigneten Anreicherungsfaktor ( $\varepsilon$ ) bestimmt (Gl. A3) (1,2). Bei der Abschätzung wird davon ausgegangen, dass entlang der betrachteten Grundwasserfließstrecke der Anreicherungsfaktor konstant sowie repräsentativ für den intrinsischen Abbau ist. Weiterhin wird der Einfluss durch weitere Schadstoffquellen mit unterschiedlichen Ausgangsisotopensignaturen vernachlässigt.

$$A [\%] = \left( 1 - \frac{C_x}{C_0} \right) \cdot 100 = \left[ 1 - \left( \frac{\delta_x + 1000}{\delta_0 + 1000} \right)^{\left( \frac{1000}{\varepsilon} \right)} \right] \cdot 100 \quad (\text{A3})$$

Ausgehend von einem homogenen Grundwasserfließfeld kann die zeitliche Veränderung der Isotopensignatur als räumliche Veränderung ausgedrückt werden. Somit stellt  $\delta_0$  die Isotopensignatur der Schadstoffquelle und  $\delta_x$  das Isotopenverhältnis an einer Messstelle im Grundwasserabstrom dar.

Unter der Voraussetzung einer direkten hydrogeologischen Verbindung zwischen Schadstoffquelle und einer im Grundwasserabstrom gelegenen Messstelle können *In-situ*-Abbauratenkonstante 1. Ordnung des Schadstoffabbaus  $\lambda$  mit Hilfe der Veränderung des Isotopenverhältnisses und einem geeigneten Anreicherungsfaktor berechnet werden (1,2). Die Abbauratenkonstanten bezogen auf die Fließstrecke (s) lassen sich wie folgt berechnen:



Abbauratenkonstante 1. Ordnung ( $\lambda_s$ ): 
$$\lambda_s = \frac{-1000}{\varepsilon \times s} \ln \left( \frac{\delta_x + 1000}{\delta_0 + 1000} \right) \quad (A4)$$

Die Abbauratenkonstante bezogen auf die Verweilzeit der Schadstoffe (t) lässt sich wie folgt berechnen.

Abbauratenkonstante 1. Ordnung ( $\lambda_t$ ): 
$$\lambda_t = \frac{-1000}{\varepsilon \times t} \ln \left( \frac{\delta_x + 1000}{\delta_0 + 1000} \right) \quad (A5)$$

Die Verweilzeit der Schadstoffe (t) kann über den Retardationsfaktor (R), die mittlere Abstandsgeschwindigkeit (v) und der Fließstrecke (s) abgeschätzt werden (Gl. A6).

$$t \approx R \cdot \frac{s}{v} \quad (A6)$$

Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit (v) lässt sich durch den mittleren horizontalen Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ), den hydraulischen Gradienten (i) und die effektive Porosität ( $n_e$ ) approximieren (Gl. A7).

Auf Grundlage der Abbauratenkonstanten 1. Ordnung kann die Strecke bzw. die Zeit berechnet werden, die aufgrund des Abbaus bis zur Halbierung der Schadstoffmenge benötigt wird (4).

Halbwertsstrecke 
$$s_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_s} \quad (A7)$$

Halbwertszeit 
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda_t} \quad (A8)$$

#### Quellenverzeichnis:

- (1) Eisenmann, H.; Fischer, A. (2010) Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung. In: Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement. Franzius, V.; Altenbockum, M.; Gerhold, T. Eds.; Verlagsguppe Hüthig Jehle Rehm.
- (2) US EPA (2008). A guide for assessing biodegradation and source identification of organic ground water contaminants using compound-specific isotope analysis (CSIA). EPA 600/R-08/148.
- (3) 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.
- (4) US EPA (2002) Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies, EPA/540/S-02/500.



## C Ergebnisse der Isotopenanalysen

Projektnummer: 23-21-IF

Standort: Bremen-Farge

Probenahme: Mai-Juni 2023

Komponente	Messstelle		GWMS	GWMS	GWMS	GWMS
	Probenahme		01/06 tief	01/06 flach	01/10 tief	01/10 flach
	Analyse		11.05.2023	11.05.2023	11.05.2023	11.05.2023
	Einheit		23-21-01	23-21-02	23-21-03	23-21-04
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	<b>-27,0</b>	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.b.
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,3</b>	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	<b>-92</b>	n.d.	n.b.
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,3</b>	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			<0,1		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	<b>-72</b>	n.d.	n.b.
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,7</b>	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	<b>-73</b>	n.d.	n.b.
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,9</b>	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	<b>-105</b>	n.d.	n.b.
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,2</b>	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	<b>-83</b>	n.d.	n.b.
MTBE	Konzentration	µg/l	0,8	< 0,5	36	2
Benzol	Konzentration	µg/l	< 1	460	< 1	< 1
Toluol	Konzentration	µg/l	< 1	910	< 1	< 1
Ethylbenzol	Konzentration	µg/l	< 1	650	< 1	< 1
m/p-Xylol	Konzentration	µg/l	< 2	1000	< 2	< 2
o-Xylol	Konzentration	µg/l	< 1	830	< 1	< 1

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge

**Probenahme:** Mai-Juni 2023

<b>Messstelle</b>			<b>13-12</b>	<b>GWMS 02/08</b>	<b>GWMS 02/13</b>	<b>GWMS 04/09</b>
Probenahme			11.05.2023	12.05.2023	12.05.2023	12.05.2023
Analysennummer			23-21-05	23-21-06	23-21-07	23-21-08
Komponente	Analyse	Einheit				
<b>MTBE</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	<b>-26,8</b>	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		<0,1			
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	<b>-62</b>	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$		5			
<b>Benzol</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	n.d.	<b>-26,2</b>	n.d.*	<b>-25,7</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1		0,2
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	n.d.	<b>-97</b>	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			5		
<b>Toluol</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	n.d.	<b>-27,5</b>	<b>-26,7</b>	n.d.*
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2	0,1	
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	n.d.	<b>-116</b>	<b>-49</b>	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			1	2	
<b>Ethylbenzol</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	n.d.	<b>-28,3</b>	<b>-28,1</b>	n.d.*
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,0	0,1	
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	n.d.	<b>-119</b>	<b>-115</b>	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			3	4	
<b>m/p-Xylol</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	n.d.	<b>-28,4</b>	<b>-27,2</b>	n.d.*
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,3	0,4	
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	n.d.	<b>-110</b>	<b>-103</b>	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			1	1	
<b>o-Xylol</b>	<b><math>^{13}\text{C}/^{12}\text{C}</math></b>	<b><math>\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}</math></b>	n.d.	<b>-28,3</b>	<b>-27,4</b>	n.d.*
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,3	<0,1	
	<b><math>^2\text{H}/^1\text{H}</math></b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}</math></b>	n.d.	<b>-103</b>	<b>-95</b>	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			2	1	
MTBE	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	260	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 1	77	8	< 1
Toluol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 1	1000	51	< 1
Ethylbenzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 1	400	150	< 1
m/p-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 2	590	500	3
o-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 1	720	430	2

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung





**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge

**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			D 3-2	11/17 m	11/17 f	12/17 m
Probenahme			12.05.2023	15.05.2023	15.05.2023	15.05.2023
Analysennummer			23-21-09	23-21-10	23-21-11	23-21-12
Komponente	Analyse	Einheit				
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-26,9</b>	<b>-26,8</b>	<b>-26,6</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1	0,2	0,2
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	<b>-99</b>	<b>-95</b>	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			1	1	
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-26,8</b>	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,3			
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-26,7</b>	n.d.	<b>-27,2</b>	<b>-24,7</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1		0,2	0,2
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-28,8</b>	n.d.	n.d.	<b>-23,7</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1			0,2
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.*	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-27,9</b>	<b>-25,1</b>	<b>-27,4</b>	<b>-26,7</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,2	0,2	0,2	0,4
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.*	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-26,7</b>	n.d.	<b>-27,3</b>	<b>-26,0</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1			0,3
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
MTBE	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 0,5	1200	720	9,8
Benzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	9*	< 1	< 1	< 1
Toluol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	6*	< 1	4	1
Ethylbenzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	56*	< 1	1	1
m/p-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	73*	4	5	6
o-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	9*	1	2	2

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung

\* = Konzentration geringfügig unterschätzt.



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge

**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			12/17 f	7/13 f	2/10 f	2/10 t
Probenahme			15.05.2023	22.05.2023	22.05.2023	22.05.2023
Analysennummer			23-21-13	23-21-14	23-21-15	23-21-16
Komponente	Analyse	Einheit				
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-27,0	n.d.	-27,3	-26,5
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,2		0,1	0,1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	-181	n.b.	n.d.*	-89
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$		7			2
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	-25,1	n.d.*
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$				0,1	
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.b.	n.d.*	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.b.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-28,9	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,2			
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.b.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-25,8	n.d.	-25,7	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,2		0,1	
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.b.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-24,9	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1			
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.b.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
MTBE	Konzentration	µg/l	46	< 0,5	190	840
Benzol	Konzentration	µg/l	< 1	< 1	22	9
Toluol	Konzentration	µg/l	1	1	< 1	< 1
Ethylbenzol	Konzentration	µg/l	2	< 1	< 1	< 1
m/p-Xylol	Konzentration	µg/l	8	4	3	2
o-Xylol	Konzentration	µg/l	2	1	3	< 1

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge

**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			8/13 m	8/13 t	1/21 f	1/21 t
Probenahme			22.05.2023	22.05.2023	23.05.2023	23.05.2023
Analysennummer			23-21-17	23-21-18	23-21-19	23-21-20
Komponente	Analyse	Einheit				
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-27,5	-27,5	-25,5	-26,0
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,4	0,1	0,3	0,5
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	-195	n.b.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$				1	
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-25,3	-23,7	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		<0,1	0,2		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
MTBE	Konzentration	µg/l	19	27	71	21
Benzol	Konzentration	µg/l	38	5	< 1	< 1
Toluol	Konzentration	µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1
Ethylbenzol	Konzentration	µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1
m/p-Xylol	Konzentration	µg/l	< 2	< 2	< 2	< 2
o-Xylol	Konzentration	µg/l	< 1	< 1	< 1	< 1

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge

**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			3/21 m	4/21 f	10/13 t	10/13 m
Probenahme			23.05.2023	24.05.2023	24.05.2023	24.05.2023
Analysennummer			23-21-21	23-21-22	23-21-23	23-21-24
Komponente	Analyse	Einheit				
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-25,0	-26,8	-27,5	-27,5
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1	0,1	0,1	0,1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	-202	-203
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$				1	1
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-24,5	-26,8	-24,3	-18,8
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1	0,5	0,1	0,3
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-26,4	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-28,8	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			<0,1		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.*	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
MTBE	Konzentration	µg/l	4,7	8,1	110	160
Benzol	Konzentration	µg/l	2,0	6	11	2
Toluol	Konzentration	µg/l	< 1	1	< 1	< 1
Ethylbenzol	Konzentration	µg/l	< 1	2	< 1	< 1
m/p-Xylol	Konzentration	µg/l	< 2	13	< 2	< 2
o-Xylol	Konzentration	µg/l	< 1	85	< 1	< 1

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge  
**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			07/09 t	07/09 f	08/09t	08/09 f
Probenahme			05.06.2023	05.06.2023	05.06.2023	05.06.2023
Analysennummer			23-21-25	23-21-26	23-21-27	23-21-28
Komponente	Analyse	Einheit				
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-27,2	n.d.*	-27,3
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,1		0,1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	-26,4	-26,8	-26,0	-28,2
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1	0,4	<0,1	0,1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.*	n.d.*	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-23,4	-24,3	-23,7
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2	0,1	0,2
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-26,3	n.d.	-28,6
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2		0,0
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	-74	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			2		
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	-26,0	-22,2	-27,0
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,4	<0,1	0,5
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$					
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.b.	n.d.	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$					
MTBE	Konzentration	µg/l	0,6	6,1	< 2,0	9,8
Benzol	Konzentration	µg/l	10	98	19	29
Toluol	Konzentration	µg/l	< 1	2	6	4
Ethylbenzol	Konzentration	µg/l	3	19	< 1	14
m/p-Xylol	Konzentration	µg/l	< 2	2	3	28
o-Xylol	Konzentration	µg/l	< 1	1	1	2

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung



**Projektnummer:** 23-21-IF

**Standort:** Bremen-Farge  
**Probenahme:** Mai-Juni 2023

Messstelle			09/09 t	09/09 f
Probenahme			05.06.2023	05.06.2023
Analysennummer			23-21-29	23-21-30
Komponente	Analyse	Einheit		
MTBE	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-27,6</b>	<b>-27,4</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,3	0,1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	<b>-64</b>	<b>-181</b>
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$		5	3
Benzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-26,1</b>	<b>-25,2</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,1	<0.1
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.*	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			
Toluol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-21,6</b>	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,5	
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			
Ethylbenzol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	<b>-22,2</b>	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$		0,4	
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			
m/p-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	<b>-27,0</b>
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			0,2
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			
o-Xylol	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰ VPDB}$	n.d.	n.d.
	s.d. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	$\delta^2\text{H}\text{‰ VSMOW}$	n.d.	n.d.
	s.d. $^2\text{H}/^1\text{H}$			
MTBE	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	120	42
Benzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	58	40
Toluol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	3	2
Ethylbenzol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	6	1
m/p-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 2	3
o-Xylol	Konzentration	$\mu\text{g/l}$	< 1	< 1

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.

n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration

n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung

n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration

s.d. = Standardabweichung

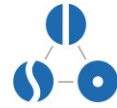




## D Ergebnisse der qPCR-Analysen

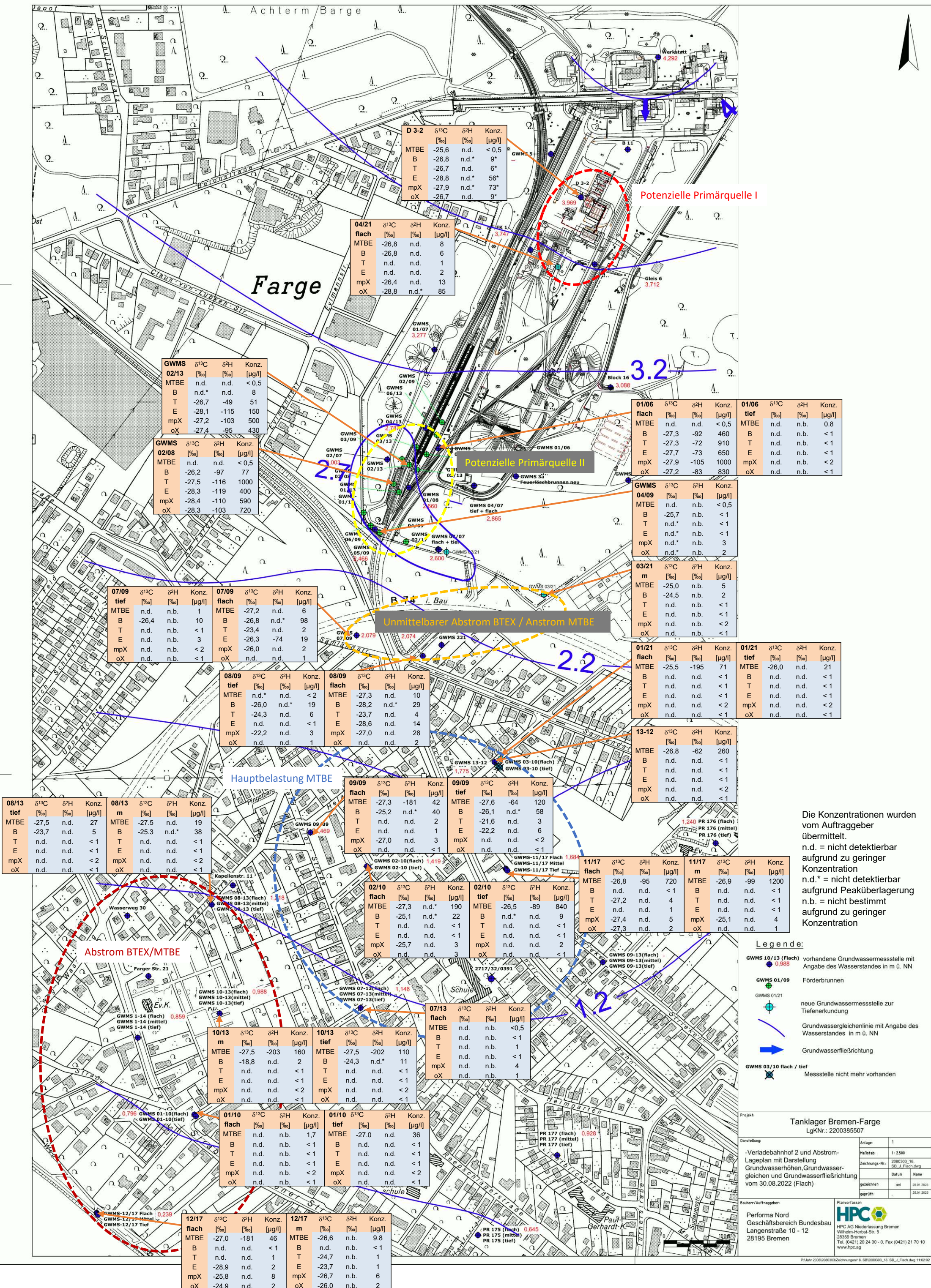
n.d. = Genkopiezahl liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze  
1 = Prozentualer Anteil des Zielgens an der mikrobiellen Population. Dieser Wert wird berechnet, indem die Anzahl der Kopien des Zielgens durch die Gesamtzahl der Bakterien, die anhand der Masse der aus der Probe extrahierten DNA geschätzt wird. Der Bereich repräsentiert normale Schwankungen bei der Auszählung. Die Quantifizierung des Ziels unterliegt der Variabilität der Methode, die nachweislich bei +/-60%.

GWMS		11/17m	12/17f	07/13f	08/13m	10/13m	07/09f	09/09t
Analysennummer		23-21-10	23-21-13	23-21-14	23-21-17	23-21-24	23-21-26	23-21-29
Bestimmungsgrenze	Zellen bzw. DNA-Kopien/L	6x10 <sup>2</sup>						
Aerober MTBE-Abbau								
<i>Methylibium petroleiphilum</i> PM1	Zellen/L (Anteil in %) <sup>1</sup>	1x10 <sup>4</sup> (0,008 - 0,02)	9x10 <sup>3</sup> (0,005 - 0,01)	4x10 <sup>3</sup> (0,002 - 0,006)	1x10 <sup>5</sup> (0,06 - 0,2)	7x10 <sup>4</sup> (0,04 - 0,1)	6x10 <sup>4</sup> (0,02 - 0,07)	3x10 <sup>4</sup> (0,01 - 0,04)
<i>Tert</i> -butylalcohol Hydroxylase ( <i>mdpJ</i> )	DNA-Kopien/L (Anteil in %) <sup>1</sup>	2x10 <sup>3</sup> (0,0009 - 0,003)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HIBA Mutase ( <i>hcmA</i> )	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	2x10 <sup>4</sup> (0,01 - 0,03)	4x10 <sup>3</sup> (0,002 - 0,006)	5x10 <sup>3</sup> (0,002 - 0,007)	6x10 <sup>3</sup> (0,003 - 0,01)	3x10 <sup>3</sup> (0,002 - 0,005)	3x10 <sup>3</sup> (0,001 - 0,004)	2x10 <sup>3</sup> (0,0009 - 0,003)
Aerober/Anaerober BTEX-Abbau								
Deltaproteobacterium ORM-2	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	n.d.	1x10 <sup>4</sup> (0,002 - 0,006)	n.d.	n.d.	7x10 <sup>2</sup> (0,0004 - 0,001)	n.d.	n.d.
<i>Peptococcaceae</i>	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3x10 <sup>3</sup> (0,003 - 0,01)	3x10 <sup>3</sup> (0,001 - 0,004)
Benzol-Carboxylase ( <i>abcA</i> )	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzylsuccinate-Synthase ( <i>bssA</i> )	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	n.d.	3x10 <sup>5</sup> (0,2 - 0,5)	8x10 <sup>4</sup> (0,04 - 0,1)	1x10 <sup>5</sup> (0,08 - 0,2)	3x10 <sup>5</sup> (0,2 - 0,6)	n.d.	1x10 <sup>6</sup> (0,5 - 1)
Toluol-4-Monooxygenase ( <i>tmoa</i> )	DNA-Kopien/ml (Anteil in %) <sup>1</sup>	7x10 <sup>3</sup> (0,004 - 0,01)	2x10 <sup>5</sup> (0,1 - 0,3)	4x10 <sup>4</sup> (0,02 - 0,05)	8x10 <sup>4</sup> (0,04 - 0,1)	6x10 <sup>5</sup> (0,4 - 1)	5x10 <sup>5</sup> (0,2 - 0,6)	4x10 <sup>5</sup> (0,2 - 0,5)
Gesamtbakterienzahl								
Prokaryoten (16S rDNA)	DNA-Kopien/ml	1x10 <sup>6</sup>	8x10 <sup>6</sup>	7x10 <sup>6</sup>	1x10 <sup>7</sup>	2x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>8</sup>	8x10 <sup>7</sup>



## **E Ergebnisse der Isotopenanalysen in Bezug zur Topografie des Untersuchungsstandortes**





D 3-2	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
MTBE	-25,6	n.d.	< 0,5
B	-26,8	n.d.*	9*
T	-26,7	n.d.	6*
E	-28,8	n.d.*	56*
mpX	-27,9	n.d.*	73*
oX	-26,7	n.d.	9*

04/21	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-26,8	n.d.	8
B	-26,8	n.d.	6
T	n.d.	n.d.	1
E	n.d.	n.d.	2
mpX	-26,4	n.d.	13
oX	-28,8	n.d.*	85

GWMS 02/13	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
MTBE	n.d.	n.d.	< 0,5
B	n.d.*	n.d.	8
T	-26,7	-49	51
E	-28,1	-115	150
mpX	-27,2	-103	500
oX	-27,4	-95	430

GWMS 02/08	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
MTBE	n.d.	n.d.	< 0,5
B	-26,2	-97	77
T	-27,5	-116	1000
E	-28,3	-119	400
mpX	-28,4	-110	590
oX	-28,3	-103	720

07/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	n.d.	n.b.	1
B	-26,4	n.b.	10
T	n.d.	n.b.	< 1
E	n.d.	n.b.	3
mpX	n.d.	n.b.	< 2
oX	n.d.	n.b.	< 1

07/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-27,2	n.d.	6
B	-26,8	n.d.*	98
T	-23,4	n.d.	2
E	-26,3	-74	19
mpX	-26,0	n.d.	2
oX	n.d.	n.d.	1

08/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	n.d.*	n.d.	< 2
B	-26,0	n.d.*	19
T	-24,3	n.d.	6
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	-22,2	n.d.	3
oX	n.d.	n.d.	1

08/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-27,3	n.d.	10
B	-28,2	n.d.*	29
T	-23,7	n.d.	4
E	-28,6	n.d.	14
mpX	-27,0	n.d.	28
oX	n.d.	n.d.	2

09/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-27,3	-181	42
B	-25,2	n.d.*	40
T	n.d.	n.d.	2
E	n.d.	n.d.	1
mpX	-27,0	n.d.	3
oX	n.d.	n.d.	< 1

09/09	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	-27,6	-64	120
B	-26,1	n.d.*	58
T	-21,6	n.d.	3
E	-22,2	n.d.	6
mpX	n.d.	n.d.	< 2
oX	n.d.	n.d.	< 1

02/10	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-27,3	-190	190
B	-25,1	n.d.*	22
T	n.d.	n.d.	< 1
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	-25,7	n.d.	3
oX	n.d.	n.d.	3

02/10	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	-26,5	-89	840
B	n.d.*	n.d.	9
T	n.d.	n.d.	< 1
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	n.d.	n.d.	< 1
oX	n.d.	n.d.	< 2

07/13	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	n.d.	n.b.	< 0,5
B	n.d.	n.b.	< 1
T	n.d.	n.b.	1
E	n.d.	n.b.	< 1
mpX	n.d.	n.b.	4
oX	n.d.	n.b.	1

10/13	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
m			
MTBE	-27,5	-203	160
B	-18,8	n.d.	2
T	n.d.	n.d.	< 1
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	n.d.	n.d.	< 2
oX	n.d.	n.d.	< 1

10/13	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	-27,5	-202	110
B	-24,3	n.d.*	11
T	n.d.	n.d.	< 1
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	n.d.	n.d.	< 2
oX	n.d.	n.d.	< 1

01/10	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	n.d.	n.b.	1,7
B	n.d.	n.b.	< 1
T	n.d.	n.b.	< 1
E	n.d.	n.b.	< 1
mpX	n.d.	n.b.	< 2
oX	n.d.	n.b.	< 1

01/10	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
tief			
MTBE	-27,0	n.d.	36
B	n.d.	n.d.	< 1
T	n.d.	n.d.	< 1
E	n.d.	n.d.	< 1
mpX	n.d.	n.d.	< 2
oX	n.d.	n.d.	< 1

12/17	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
flach			
MTBE	-27,0	-181	46
B	n.d.	n.d.	< 1
T	n.d.	n.d.	1
E	-28,9	n.d.	2
mpX	-25,8	n.d.	8
oX	-24,9	n.d.	2

12/17	$\delta^{13}C$	$\delta^2H$	Konz.
	[‰]	[‰]	[µg/l]
m			
MTBE	-26,6	n.b.	9,8
B	n.d.	n.b.	< 1
T	n.d.	n.b.	1
E	-23,7	n.b.	1
mpX	-26,7	n.b.	6
oX	-26,0	n.b.	2

Die Konzentrationen wurden vom Auftraggeber übermittelt.  
n.d. = nicht detektierbar aufgrund zu geringer Konzentration  
n.d.\* = nicht detektierbar aufgrund Peaküberlagerung  
n.b. = nicht bestimmt aufgrund zu geringer Konzentration