

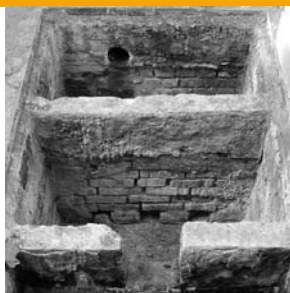
Leitfaden

Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten

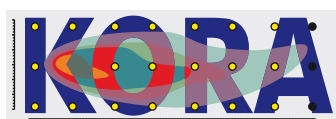
Methoden, Empfehlungen und Hinweise
zur Untersuchung und Beurteilung

KORA-Themenverbund 3

Chemische Industrie, Metallverarbeitung



Dezember 2008



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

LEITFADEN

Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten

Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung

Sibylle Grandel, Andreas Dahmke

im

BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ (KORA)

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek:

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Bezugsquelle

Herausgeber und Vertrieb:

S. Grandel, A. Dahmke

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Geowissenschaften, Abt. Angewandte Geologie

Ludewig-Meyn-Str. 10

24118 Kiel

Tel. 0431-880-2875

sg@gpi.uni-kiel.de

Druck

Schneider Druck GmbH, Rothenburg

Der Förderschwerpunkt KORA wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Der Leitfaden ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.

ISBN 978-3-00-026094-0

Impressum

Wissenschaftliche Leitung und Koordination des Themenverbundes 3

Andreas Dahmke & Sibylle Grandel

Institut für Geowissenschaften, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (IfG, CAU Kiel)

Verantwortlicher Hauptautor/Redaktion

Sibylle Grandel (IfG, CAU Kiel)

Beteiligte Autoren

Die verantwortlichen Autoren für die Standortkapitel C2.1 bis C2.6 sind die jeweiligen Projektbearbeiter. Aufgrund der Vielzahl der Autoren werden sie aus Platzgründen an dieser Stelle nicht aufgeführt, sondern sind vor den jeweiligen Kapitelabschnitten namentlich genannt und entsprechend hervorgehoben. Weiterhin sind einzelne Teilkapitel nicht vom Hauptautor erstellt, dies ist ebenfalls durch Nennung der jeweiligen Autoren kenntlich gemacht. Besonders hervorzuheben ist die Unterstützung von Frau Anita Peter (IfG, CAU Kiel), die mehrere Teilkapitel verfasst und große Teile des Leitfadens Korrektur gelesen hat.

Fachliche Anregungen und Korrekturen erfolgten durch (in alphabet. Reihenfolge)

Inge Bantz; Stadtverwaltung Düsseldorf

Sebastian Bauer; IfG, CAU Kiel

Christof Beyer; IfG, CAU Kiel

Gernot Döberl; Umweltbundesamt GmbH, Wien

Jochen Großmann, GICON GmbH, Dresden

Thomas Held; ARCADIS Consult GmbH, Darmstadt

Michael Heidinger; Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen

Götz Hornbruch; IfG, CAU Kiel

Dieter Hülppusch; Regierungspräsidium Darmstadt

Anna Jesußeck; IfG, CAU Kiel

Uwe Kallert; Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz, Hannover

Ulrike Lammers; GeoC GmbH, Kiel

Carsten Leven-Pfister; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ, Leipzig

Dietmar Müller; Umweltbundesamt GmbH, Wien

Johannes Müller; Landesamt f. Bergbau, Energie u. Geologie Niedersachsen, Hannover

Michael Neuhaus; FUGRO Consult GmbH, Burgwedel

Claus Nitsche; BGD, Dresden

Ute Passeck; Prebitz

Thomas Ptak; Universität Göttingen

Dirk Schäfer; IfG, CAU Kiel

Gottfried Schellartz; Stadtverwaltung Düsseldorf

Kathrin Schmidt; DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Christoph C. Tebbe; Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

Andreas Tiehm; DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Michael Valtl; Umweltbundesamt GmbH, Wien

Ulrike Werban; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ, Leipzig

Das Projekt „Koordination TV 3“ wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA“ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WN0302 gefördert.

Vorwort und Dank

Ziel des 2002 ins Leben gerufenen und vom BMBF geförderten Förderschwerpunktes KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) war es zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr in der Altlastensanierung berücksichtigt werden können. Für eine übergeordnete wissenschaftliche Begleitung der Forschungsarbeiten an den Referenzstandorten und die Zusammenführung der Themenverbundergebnisse in Form von Leitfäden wurden Vorhaben zur Koordinierung der jeweiligen Themenverbünde eingerichtet.

Für den Themenverbund 3 (TV 3) „Chemische Industrie, Metallverarbeitung“ – der sich mit Belastungen des Untergrundes mit Lösungsmitteln, den sogenannten leichtflüchtigen aliphatischen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) befasst – erfolgte die Koordination durch den Lehrstuhl Angewandte Geologie am Institut für Geowissenschaften der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Die Resultate der Forschungsarbeiten im Themenverbund 3 im Kontext des nationalen und internationalen Standes von Wissenschaft und Technik liegen Ihnen in Form dieses Leitfadens „Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten“ vor.

Die Koordination des TV 3 möchte an dieser Stelle dem BMBF für die Förderung und allen Wegbegleitern aus KORA für die konstruktive und gute Zusammenarbeit sowie die Unterstützung und Mitarbeit bei der Erstellung des Leitfadens danken.

Insbesondere bedanken wir uns sehr herzlich beim Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe Bereich Wassertechnologie und Entsorgung vertreten durch Frau Iris Bernhardt und Frau Vera Horak sowie Herrn Uwe Wittmann vom Projektträger Jülich. Für den Bezug zur Praxis ein Dank an alle Lenkungsausschussmitglieder, besonders ihrem Vorsitzenden Herrn Prof. Volker Franzius sowie den TV 3 LA-Mentoren Frau Dr. Inge Bantz, Herrn Gottfried Schellartz, Herrn Dr. Uwe Kallert und Herrn Michael Odensaß.

Weiterhin gilt unser Dank den anderen Themenverbundkoordinatoren und Managern – Prof. Georg Teutsch (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Leipzig) und Dorothea Wabbels (Univ. Tübingen) aus dem TV 1; Prof. Peter Werner, Dr. Peter Börke und Dr. Norbert Hüters (TU Dresden) aus dem TV 2; Prof. Ludwig Luckner und Dr. Thomas Luckner (DGFZ Dresden) aus den TVs 4 und 7; Prof. Hans-Joachim Knackmus und Annette Joos (IAB GmbH Berlin) aus dem TV 5; Prof. Frieder Häfner und Dr. Nils Hoth (TU Bergakademie Freiberg) aus dem TV 6; Dr. Wolf Dieter Sondermann und Birgit Hejma aus dem TV 8 – sowie den Vertretern der Projektübergreifenden Begleitung Dr. Jochen Michels, Christofer Frey (DECHEMA e.V., Frankfurt), Dr. Hans-Peter Koschitzky und Dr. Matthias Stuhmann (VEGAS, Univ. Stuttgart) für den konstruktiven fachlichen Austausch und die gute Zusammenarbeit. Zudem ein herzliches Dankeschön an alle Bearbeiter und Bearbeiterinnen aus den TV 3 Standortprojekten für die gute Kooperation, Zusammenarbeit und Unterstützung bei allen Aktivitäten des Themenverbundes 3.

Weitere Personen, die uns durch fachliche und inhaltliche Anregungen, Korrekturen und redaktionelle Überarbeitungen bei der Erstellung des Leitfadens unterstützt haben, sind im Impressum aufgeführt, auch ihnen an dieser Stelle vielen Dank.

Wir hoffen, dass wir Sie mit diesem Leitfaden bei der Untersuchung und Bewertung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen an LCKW-Standorten in Ihrer täglichen praktischen Arbeit unterstützen können und bedanken uns abschließend nochmals bei allen, die zu seiner Erstellung beigetragen haben.

A. Dahmke / S. Grandel

- Koordination TV 3 -

Hinweise zur Struktur und zum Inhalt des Leitfadens

Diese als Leseanleitung zu verstehende kurze Einführung soll den Aufbau des vorliegenden Leitfadens veranschaulichen, um dem Leser ein zielgerichtetes Lesen und Nutzen zu ermöglichen.

Der Leitfaden ist in **fünf Hauptkapitel** unterteilt:

In **Teil A** sind allgemeine Grundlagen zur Branchen- und Schadstoffcharakteristik (Kap. A2), den relevanten natürlichen Schadstoffminderungsprozessen bei LCKW-kontaminierten Standorten (Kap. A3) sowie den Zielsetzungen und Inhalten von KORA (Kap. A1) zu finden. Teil A fasst den aktuellen Wissenstand vor allem zu den beiden erst genannten Themen zusammen. Soweit für das Verständnis notwendig, sind fachliche Hintergrundinformationen aufgeführt. Diese sind in der Regel jedoch knapp gehalten, da der Leitfaden kein Lehrbuch darstellen soll und dieses auch nicht ersetzen kann. Dem interessierten Leser wird dazu an den entsprechenden Stellen weiterführende Literatur empfohlen.

In **Teil B** werden vor allem konzeptionelle Herangehensweisen für die Erkundung und Bewertung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (Kap. B1, B2) an einem LCKW-kontaminierten Standort sowie die dafür vorhandenen branchenspezifischen Erkundungs- und Untersuchungsmethoden (Kap. B3) vorgestellt. Zusätzlich erfolgt eine kurze Ausführung zur Stimulation von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen in Form von ENA-Maßnahmen (Kap. B4) und zu in-situ Quellensanierungsmaßnahmen (Kap. B5).

In **Teil C** sind die an den einzelnen Standorten des Themenverbundes 3 durchgeführten Arbeiten zur Untersuchung und Demonstration der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in vergleichbarem Aufbau ausgeführt. Ausführliche Beschreibungen dazu finden sich in Form von Abschlussberichten auf der beigefügten CD.

Teil D enthält die Zusammenfassung / Summary der Erkenntnisse aus den Arbeiten des Themenverbundes 3 und ist auch in englischer Sprache abgefasst.

Teil E enthält das Literaturverzeichnis, ergänzende Anlagen zu den Kapiteln A und B sowie eine Zusammenstellung weiterer Fallbeispiele.

Dem Leitfaden ist eine **CD** beigefügt. Darauf finden sich:

- Abschlussberichte der Themenverbund 3 Projekte
- KORA Handlungsempfehlungen (HE) inkl. Methodensammlung (HE/MS)
- KORA Standortkompendium
- Fachbroschüre KORA TV 8 - Untersuchung der rechtlichen Rahmenbedingungen für den kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen (Steiner)
- Fachbroschüre: Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden (Held et al.)

Im Sinne einer übergeordneten Struktur sind im Kapitel B für einen schnellen Überblick häufig Tabellen den Unterkapiteln vorangestellt, in denen auf die Abschnitte mit den detaillierten Methodenbeschreibungen verwiesen wird. Diese Art der Darstellung soll vor allem für das Kapitel B eine gezielte Suche nach geeigneten Methoden in Abhängigkeit der vorliegenden Fragestellung ermöglichen.

Verweise auf die Anhänge sind durch den Buchstaben „E“ gekennzeichnet, die weitere Nummerierung entspricht übergeordneten Themenbereichen.

Innerhalb des Textes sind wichtige Inhalte oder Verweise besonders hervorgehoben oder für eine schnelle Wiedererkennung und -Findung mit Symbolen am Seitenrand versehen. Hervorzuheben sind dabei die folgenden gestalterischen Merkmale:



Verweis auf weiterführende Literatur



Verweis auf Zusammenfassungen, wesentliche Informationen



Hervorhebung der Beispiel-Boxen



Hervorhebung von Definitionen, Begriffsbestimmungen



Verweis auf Anhänge, andere Kapitel im Leitfaden oder die Handlungsempfehlungen



Verweis auf TV 3 Fallbeispiele

Das übergeordnete Inhaltsverzeichnis (s. Seite VII) ist für einen schnellen Überblick nur in zwei Unterebenen gegliedert. Eine detaillierte Gliederung der fünf Hauptkapitel ist diesen jeweils vorangestellt.

INHALTSVERZEICHNIS

Impressum	I
Vorwort und Dank	III
Hinweise zur Struktur und zum Inhalt des Leitfadens	V
INHALTSVERZEICHNIS	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
TABELLENVERZEICHNIS	XII
VERZEICHNIS DER BEISPIEL-BOXEN	XIV

Eine weitere Untergliederung der Inhalte der Hauptkapitel erfolgt jeweils zu deren Beginn.

Teil A: GRUNDLAGEN	1
A1 Einführung	3
A1.1 Veranlassung und Zielsetzung	3
A1.2 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA	4
A1.3 Der KORA Themenverbund 3 „Chemische Industrie, Metallverarbeitung“	6
A1.4 Anwendungsbereiche des TV 3 Leitfadens	7
A1.5 Internationaler Kenntnisstand	8
A2 Branchen- und Schadstoffcharakteristik der LCKW	12
A2.1 LCKW-Nutzung und Historie der Kontaminationsproblematik	12
A2.2 Spezifische Stoffeigenschaften ausgewählter LCKW	14
A2.3 Ausbreitung der LCKW im Untergrund	16
A3 Relevante natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei LCKW-kontaminierten Standorten	26
A3.1 Allgemeines	26
A3.2 Mobilität und Verteilung der Schadstoffstoffe durch konservative Strömungs- und Transportprozesse	26
A3.3 Biologischer Abbau	27
A3.4 Chemische Transformation/Abiotischer Abbau	36
A3.5 Sorption	38
A 3.6 Volatilisierung und Verdampfung	40
A4 Zusammenfassung und Fazit	42
 Teil B: EMPFEHLUNGEN ZUR EINZELFALLBEARBEITUNG	 45
B1 Allgemeine Voraussetzungen für MNA	47
B2 Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise	49
B2.1 Stufenweises Vorgehen zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für MNA	49
B2.2 Empfehlungen zur Erstellung von Untersuchungs- und Bewertungskonzepten	57

B3	Erkundungs- und Untersuchungsmethoden	78
B3.1	Hydrogeologische Erkundung zur Charakterisierung der Strömungs- und konservativen Transportprozesse	79
B3.2	Charakterisierung und Erkundung der Schadstoffquelle	81
B3.3	Erkundung der Schadstofffahne	91
B3.4	Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse	100
B3.5	Prognose des Fahrenverhaltens	120
B3.6	Zusammenfassung	124
B4	ENA-Sanierungsmaßnahmen	125
B5	Verfahren und Effizienz von in-situ Quellensanierungsverfahren	129
B5.1	(Partielle) in-situ Quellensanierungsverfahren: Prinzipien und Anwendungsbereiche	129
B5.2	Nutzen und Wirkung von (partiellen) in-situ Quellensanierungsverfahren	133
B5.3	Auswirkungen von Quellensanierungsverfahren auf MNA	137
Teil C:	FALLBEISPIELE	139
C1	Übersicht zu den Projekten des KORA Themenverbundes 3	141
C2	Fallbeispiele des Themenverbundes 3	148
C2.1	Projekt 3.1 Hannover-Südstadt	148
C2.2	Projekt 3.2 Perleberg	157
C2.3	Projekt 3.3 Karlsruhe-Ost/Killisdorf	167
C2.4	Projekt 3.4 Düsseldorf	179
C2.5	Projekt 3.5 Rosengarten	191
C2.6	Projekt 3.6 Frankenthal	202
Teil D:	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	215
D1	Relevante NA-Prozesse an LCKW-kontaminierten Standorten	217
D2	Branchentypische TV 3 Fallbeispiele	218
D3	Ergebnisse	219
D3.1	Wesentliche Prüfkriterien und übergeordnete Vorgehensweisen	219
D3.2	Verfahren und Methoden	220
D3.3	Umsetzung und Anwendbarkeit der MNA-Prüfkriterien	226
D3.4	Behördliche Akzeptanz	227
D4	Schlussfolgerungen und Fazit	229
	SUMMARY AND CONCLUSIONS	231
D5	Relevant NA processes at sites contaminated by volatile chlorinated hydrocarbons	231
D6	Reference case studies in thematic network 3	232
D7	Results	233
D7.1	Fundamental test criteria and superordinate procedures	233
D7.2	Approaches and methods	234
D7.3	Implementation and application of MNA	240

D7.4	Regulatory acceptance	240
D8	Conclusions	243
Teil E: ANHÄNGE		245
	Abbildungsverzeichnis	247
	Tabellenverzeichnis	247
E1	Abkürzungen/Symbole	249
E2	Literatur	255
E2.I	Veröffentlichungen aus dem KORA Förderschwerpunkt	255
E2.II	Veröffentlichungen aus dem Themenverbund 3	256
E2.III	Referenzen	260
E3	Anlagen zu Kapitel A	279
E3.I	Auswahl von Protokollen, Richtlinien, Statusberichten zu MNA an LCKW-Standorten und zur Untersuchung und Sanierung von DNAPLs	279
E3.II	Branchen- und Schadstoffcharakteristik der LCKW	282
E3.III	Verteilung der DNAPLs im Untergrund	285
E3.IV	Diffusiver Transport in der ungesättigten Zone	292
E3.V	Ergänzende Informationen zum biologischen LCKW-Abbau	293
E4	Anlagen zu Kapitel B	301
E4.I	Beispiele zur Erstellung von Erkundungs-, Monitoring- und Beurteilungskonzepten	301
E4.II	Erkundungs- und Untersuchungsmethoden im Feld und Labor	311
E4.III	Modellansätze	337
E5	Fallbeispiele	361

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

A1-1	Übersicht zur zeitlichen Entstehung von relevanten Positionspapieren, Regelwerken und Protokollen zur Bewertung von MNA mit dem Schwerpunkt LCKW in den USA, Europa und Deutschland	9
A2-1	Häufigkeit der Schadstoffgruppen und LCKW-Einzelsubstanzen bei Grundwasserschadensfällen	12
A2-2	Schematische Darstellung der Ausbreitungsstadien von LCKW-Phase in Abhängigkeit von eingetragener Phasenmenge pro Flächeneinheit und Zeit	16
A2-3	Labor-Gerinneversuch zur DNAPL-Migration im gesättigten Untergrund mit unterschiedlich durchlässigen Bereichen	17
A2-4	Konzeptionelle Vorstellung zur den Prozessen bei der Schadstofffreisetzung aus kontaminierten Quell- und Fahnenbereichen	19
A2-5	Prozesse der Schadstofffreisetzung im Grundwasser zu verschiedenen Zeitpunkten	21
A2-6	Zeitliche Entwicklung einer Schadstofffahne	22
A2-7	Fahnenlängen an LCW-Standorten in Deutschland (a) und den USA (b)	23
A3-1	Übersicht zu natürlichen Schadstoffminderungsprozessen, die in der Schadstoffquelle und/oder Fahne wirksam sein können	26
A3-2	Schematische Übersicht zu den biologischen Abbaupfaden der chlorierten Ethene	27
A3-3	Abfolge der wesentlichen Reduktionsprozesse (beim Abbau organischer Substanzen) in natürlichen Systemen sowie entsprechende Einordnung der reduktiven LCKW-Dechlorierung und H ₂ -Nutzungsbereiche	29
A3-4	Konzeptionelle Modelle für Aufbau/Entwicklung einer LCKW-Fahne in Abhängigkeit der Standorttypen nach Wiedemeier et al. 1999	32
A3-5	Abiotische reduktive Dehalogenierung von PCE, TCE, cis-DCE und VC über die Abbaupfade Hydrogenolyse und Dihaloelimination	38
A4-1	Überblick zu den für die LCKW relevanten Schadstoffminderungsprozesse und deren Wirkung auf das Fahnenverhalten	42
B2-1	Empfohlene Arbeitsschritte/Checkliste zur Bearbeitung der in Stufe I vorgesehenen Prüfkriterien	51
B2-2	Empfohlene Arbeitsschritte/Checkliste zur Bearbeitung der in Stufe II und III vorgesehenen Prüfkriterien	52
B2-3	Iterativer Ansatz für die spezifische Standortuntersuchung zum Nachweis der Wirksamkeit von NA-Prozessen	53
B2-4	Frage- und Zielstellungen bei der Ermittlung der standortspezifischen Voraussetzungen für MNA	57
B2-5	Heterogenitätsskala für verschiedene Parameter, die für die Beurteilung der NA-Prozesse relevant sind	63
B2-6	Schematische Darstellung zur Positionierung von Beprobungspunkten bei der Erkundung	65
B2-7a	Aufsicht auf das VA-Modellgebiet und Anordnung von Stützstellen für die virtuelle Beprobung	67

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

B2-7b	Normierte Summe der absoluten Konzentrationsdifferenzen zwischen simulierter und interpolierter Schadstofffahne in Abhängigkeit unterschiedlicher Stützstellenzahlen und Anordnungen	67
B2-8	Fehler bei der tiefenintegrierten im Vergleich zur tiefendifferenzierten Probenahme	68
B2-9	VA-Studie zur Abschätzung des Fehlers bei der Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung an einem Standort anhand von Dateninterpolationen in denen fehlerhafte Daten berücksichtigt werden oder nicht	73
B2-10	Zusammenfassende Übersicht zu empfohlenen Vorgehensweisen und Konzepten, die bei der Standorterkundung bzw. dem Erstellen eines Monitoringkonzeptes berücksichtigt werden sollten	77
B3-1	Übersicht zur Gliederung des Kap. B3 in Anlehnung an die im LABO-Positionspapier geforderten Prüfkriterien von MNA	78
B3-2	Gesamtinterpretation der Grundwasserleiterbasis vor und nach der seismischen Erkundung am Standort Hannover-Südstadt	94
B3-3	Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der LCKW-Gehalte am Beispiel einzelner Messstellen in der südlichen Teilfahne des Standortes Karlsruhe	98
B3-4	Vertikale Verteilung der Chlorethene (a) und Redoxindikatoren (b) in der Fahnenachse am Standort Düsseldorf	106
B3-5	Vergleich des molekularbiologischen Nachweises von Dehalococcoides mit dem in Mikrokosmen bestimmten Dechlorierungspotenzial am Standort Perleberg	111
B3-6	Beispiele zur Isotopenfraktionierung bei verschiedenen LCKW-Abbauwegen, die anhand von Mikrokosmenstudien am Standort Frankenthal untersucht wurden	114
B3-7	Unterschiede in der Abfolge und Verteilung der Abbauprodukte mit Entfernung von der Quelle in Abstromrichtung anhand theoretischer Beispiele zum biologischen PCE- und abiotischen TCA-Abbau	117
B5-1a	Gesamtanzahl und %-Anteil von in-situ und ex-situ Anwendungen bei der Quellensanierung in den USA in den vergangenen Jahrzehnten	130
B5-1b	Übersicht zur zeitlichen Entwicklung der Anzahl der Vorträge zu den Themenfeldern ENA und in-situ Quellensanierungsmethoden bei LCKW/DNAPL-Schadensfällen auf der Internationalen Konferenz „Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds“ in Monterey, CA	130
B5-2	Frachtreduktion als Funktion von Massenreduktion in der Schadstoffquelle	135
C1-1	Übersicht zu den Standortprojekten und deren Lage hinsichtlich der Hydrogeologischen Bezugsseinheiten	142
C2-1	Abfolge der Redoxzonen entlang der Fahnenachse am Standort Düsseldorf	182
C2-2	Gesamtfrachten in den Transekten C (quellennah) - G (Fahnen spitze) im Zeitraum von 2000 bis 2003 am Standort Düsseldorf	183
C2-3	Verschiedene Transformationsgrade der LCKW-kontaminierten Fahnen	187
C2-4	Interpolierte Schadstoffverteilung (PCE, TCE, cis-DCE) in Frankenthal	204

TABELLENVERZEICHNIS

A1-1	Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA	5
A1-2	Übersicht zu den TV 3 Projekten, den an den Forschungsprojekten beteiligten Institutionen sowie den übergeordneten Projektzielen	6
A1-3	Inhalte und Anwendungsbereiche des TV 3 Leitfadens	7
A2-1	Historie zur Nutzung und Kontaminationsproblematik der LCKW in Deutschland	13
A2-2	Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Chlorethene, -Ethane und -Methane bei 25°C bzw. 20°C	14
A2-3	Mögliche Phasentransferprozesse zwischen den vier Phasen DNAPL, Wasser, Boden und Luft sowie die das Gleichgewicht zwischen den Phasen beschreibende Verteilungskoeffizienten und häufig verwendete Ansätze zur Beschreibung des kinetischen Transfers	20
A3-1	Relative Effektivität des biologischen Abbaus der chlorierten Ethene über die Abbaupfade reduktive Dechlorierung und mikrobielle Oxidation in Abhängigkeit des vorherrschenden terminalen Elektronenakzeptorprozesses	33
A3-2	Überblick über verschiedene mikrobielle Abbaukinetiken und ihre zugrundeliegenden Annahmen	33
A3-3	Übersicht zur Spannbreite und Variation von Abbauraten 1. Ordnung [1/d] in Abhängigkeit der Einzelsubstanzen und jeweiligen Abbauwege	34
A3-4	Übersicht zu möglichen abiotischen Abbaumechanismen bei den LCKW	37
A3-5	Qualitative Beschreibung der vermuteten Mechanismen zur Erklärung von beobachtetem Sorptionsverhalten unpolarer organischer Verbindungen an Geosorbenten	40
A4-1	Übersicht zu den NA-Prozessen sowie deren relative Effektivität bzgl. ausgewählter LCKW-Einzelsubstanzen	43
B2-1	Empfohlenes stufenweises Vorgehen zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept	49
B2-2	Derzeit gültige Prüf-, Grenz- oder Orientierungswerte für LCKW, die in der Altlastensanierung gebräuchlich sind	58
B2-3	Wesentliche „Zielbereiche“, die bei der Erkundung eines Schadensfalles zur Beurteilung von MNA betrachtet werden sollten	65
B2-4	Auswahl von Herangehensweisen zur Bestimmung redundanter Daten und Informationen zur Erarbeitung eines Monitoringkonzeptes	72
B2-5	Wesentliche Merkmale und Aussagemöglichkeiten einer Auswahl gebräuchlicher Interpolationsverfahren	75
B3-1	Methodenübersicht zur Ermittlung von Parametern für die Charakterisierung von Strömungs- und konservativen Transportprozessen	79
B3-2	Methodenübersicht zur Charakterisierung der Schadstoffquellenarchitektur (Inventar, Lage, Ausdehnung), der Schadstoffmasse in der Quelle sowie der Quellenemission	81
B3-3	Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele geophysikalischer Methoden zur Charakterisierung des Untergrundes und der Quellenarchitektur	83

TABELLENVERZEICHNIS

B3-4	Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele invasiver Erkundungsmethoden zur Charakterisierung der Quellenarchitektur	84
B3-5	Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadstoffmasse in der Quelle	86
B3-6	Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadensherdemission	88
B3-7	Methodenübersicht zur Erkundung der Schadstofffahne	91
B3-8	Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen Begrenzung der Schadstofffahne	93
B3-9	Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen und zeitlichen Ausbreitung einer Schadstofffahne	96
B3-10	Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadstofffracht	99
B3-11	Methodenübersicht zur Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse	101
B3-12	Bewertung des biologischen Abbaus anhand von Schadstoffkonzentrationen und geochemischen Parametern	103
B3-13	Bewertung des biologischen Abbaus mit mikrobiologischen Methoden	108
B3-14	Stabile Isotopenfraktionierungsanalysen für Kohlenstoff- und Chlorisotope	112
B3-15	Indikatoren zum Nachweis des abiotischen Abbaus anhand von Analysen von Grundwasser- und Feststoffproben auf Schadstoffgehalte und geochemische Parameter	117
B3-16	Methoden zur Ermittlung und Quantifizierung der Sorptions-/Desorptionsprozesse im Untergrund	118
B3-17	Auswahl von numerischen Transportmodellen mit sequenziellem biologischen Abbau	122
B3-18	Überblick zu den technischen Zielsetzungen und methodischen Verfahren für die Erkundung, Beurteilung und Überwachung von MNA an LCKW-Standorten	124
B4-1	Substrate, die für eine biologische ENA-Maßnahme genutzt werden können	126
B5-1	Übersicht zu aktuell erprobten und eingesetzten in-situ Quellensanierungsverfahren und ihre bisherigen Anwendungen	131
B5-2	Bisherige Anwendungsbereiche von in-situ Quellensanierungsverfahren und abgeschätzte Effizienz	134
B5-3	Vergleich der „Sanierungszeiträume“ von MNA mit denen aktiver Quellensanierungen anhand von vier verschiedenen Modellansätzen	136
B5-4	Kompatibilität und Auswirkungen von in-situ und ex-situ Quellensanierungsverfahren auf MNA in der Fahne	138
C1-1	Übersicht zu Schadens- und Standortcharakteristika der TV 3 Standorte	143
C1-2	Übersicht zu den an den TV 3 Standorten eingesetzten Methoden und untersuchten Parametern zur Charakterisierung der Schadstoffquelle und Schadstofffahne	145
C2-1	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Hannover-Südstadt	154
C2-2	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Perleberg	163

TABELLENVERZEICHNIS

C2-3	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positions-papiers (2005) am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf	173
C2-4	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positions-papiers (2005) am Standort Düsseldorf	185
C2-5	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positions-papiers (2005) am Standort Rosengarten	195
C2-6	Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positions-papiers (2005) am Standort Frankenthal	209
D3-1	Übersicht zum empfohlenen stufenweisen Vorgehen für die Untersuchung und Prüfung der Wirksamkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse	220
D3-2	Übersicht zu den in den TV 3 Projekten erprobten Methodenkombinationen, um die im LABO-Positionspapier genannten Prüfkriterien zu beantworten	222
D3-3	Overview of the recommended procedure for the investigation and assessment of the efficiency of natural attenuation processes	234
D3-4	Overview of the method combinations tested in TV 3 projects to respond to the test criteria listed in the LABO position paper	236

VERZEICHNIS DER BEISPIEL-BOXEN

Box-1	Beispiele zum räumlichen Ausmaß und der Dauer einer DNAPL-Migration	18
Box-2	Empirische Daten zur Ausdehnung von LCKW-Fahnen	23
Box-3	Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung	66
Box-4	Empfehlungen zur Konzipierung eines Monitoringprogrammes	71
Box-5	Handhabung fehlerhafter Daten	73
Box-6	Empfehlungen zur Vermeidung von Messfehlern und Artefakten bei der Probe-nahme	95
Box-7	Ergebnisse von VA-Studien zur Bewertung der Unsicherheiten bei der Be-stimmung von Abbauraten	115



Teil A:

GRUNDLAGEN

A1	Einführung	3
A1.1	Veranlassung und Zielsetzung	3
A1.2	Der BMBF-Föderschwerpunkt KORA	4
A1.3	Der KORA Themenverbund 3 „Chemische Industrie und Metallverarbeitung“	6
A1.4	Anwendungsbereiche des TV 3 Leitfadens	7
A1.5	Internationaler Kenntnisstand	8
A1.5.1	Regelwerke und Akzeptanz	8
A1.5.2	Voraussetzungen für die Implementierung	10
A2	Branchen- und Schadstoffcharakteristik der leichtflüchtigen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (LCKW)	12
A2.1	LCKW-Nutzung und Historie der Kontaminationsproblematik	12
A2.2	Spezifische Stoffeigenschaften ausgewählter LCKW	14
A2.2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften	14
A2.2.2	Toxikologische Eigenschaften	15
A2.3	Ausbreitung der LCKW im Untergrund	16
A2.3.1	Architektur von LCKW-Schadstoffquellen	16
A2.3.2	Mechanismen und Kinetik der Schadstofffreisetzung	19
A2.3.2.1	Schadstofffreisetzung aus der Schadstoffquelle	19
A2.3.2.2	Relevante Prozesse zur Ausbildung einer Schadstofffahne	20
A2.3.3	Beispiele zur Ausdehnung von LCKW-Fahnen	22
A2.3.4	Zusammenfassung und Fazit	25
A3	Relevante natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei LCKW-kontaminierten Standorten	26
A3.1	Allgemeines	26
A3.2	Mobilität und Verteilung der Schadstoffe durch konservative Strömungs- und Transportprozesse	26

A3.3	Biologischer Abbau	27
A3.3.1	Biologische Abbauwege der chlorierten Ethene	28
A3.3.1.1	Reduktive Dechlorierung	28
A3.3.1.2	Aerobe Oxidation	30
A3.3.1.3	Anaerobe Oxidation	30
A3.3.2	Sensitive Parameter für den biologischen LCKW-Abbau	31
A3.3.3	Kinetik des biologischen Abbaus	33
A3.3.4	Zusammenfassung und offene Fragen zum biologischen LCKW-Abbau	35
A3.4	Chemische Transformation/Abiotischer Abbau	36
A3.5	Sorption	38
A3.6	Volatilisierung und Verdampfung	40
A4	Zusammenfassung und Fazit	42

A1 Einführung

A1.1 Veranlassung und Zielsetzung

Die Arbeiten des Förderschwerpunktes KORA zum „Kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer“ wurden durch die Ausschreibung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im November 1999 veranlasst. Hintergrund für die Ausschreibung waren die „bisherigen Erfahrungen bei der Sanierung von Altlasten und kontaminierten Grundwasserleitern, die gezeigt haben, dass eine Reihe von Altlasten aus ökonomischen oder aber auch technischen Gründen nicht oder nicht vollständig saniert werden können. In diesen Fällen könnten kontrollierte natürliche Selbstreinigungsprozesse (Monitored Natural Attenuation – MNA) oder deren Stimulation (Enhanced Natural Attenuation – ENA) eine wichtige und sinnvolle Alternative bzw. wirksame Ergänzung zu den üblichen Sanierungstechniken darstellen und zukünftig bei der Altlastensanierung berücksichtigt werden“ (BMBF-Ausschreibung MNA, 1999).

Um zu beurteilen, ob und inwieweit diese Verfahren im Rahmen der nationalen Altlastenbearbeitung genutzt werden können, war neben einer Klärung der rechtlichen Einordnung und Definition von MNA und ENA vor allem wichtig, die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse an realen Standorten besser als bisher zu verstehen, nachzuweisen und zu beurteilen. Dazu wurde in KORA die Wirksamkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse an 24 Referenzstandorten untersucht, die entsprechend ihrer Schadstoffbelastung verschiedenen Themenverbünden zugeordnet wurden (Tab. A1-1).

Der vorliegende Leitfaden bezieht sich auf die Arbeiten des KORA Themenverbundes 3 (TV 3) „Chemische Industrie, Metallverarbeitung“. Darin wurden Standorte bearbeitet, die mit **leichtflüchtigen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen** (LCKW) verunreinigt sind. Andere Schadstoffgruppen aus dem großen Feld der chlorierten Kohlenwasserstoffe, wie chlorierte Aromaten, polychlorierte Biphenyle oder Pestizide wurden dabei nicht berücksichtigt (vgl. Kap. A2.1).

Aufgrund der in den 1990er Jahren gewonnenen Erkenntnisse, wonach LCKW unter bestimmten natürlichen Bedingungen im Untergrund abgebaut oder zurückgehalten werden können (s. Kap. A3), könnte die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse eine Option zum Umgang mit LCKW-Grundwasserschadensfällen darstellen. Diese Option ist von besonderer Relevanz, da zum einen aktive Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen bei LCKW-Schadensfällen unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit häufig ineffizient sind (z.B. NRC 1994). Zum anderen besteht ein großer Handlungsbedarf, da die LCKW in Deutschland mit ca. 60% die häufigste Schadstoffgruppe bei lokalen Grundwasserkontaminationen darstellen (s. Abb. A2-1, Kap. A2.1).

Jedoch wurden und werden die typischen Charakteristika von LCKW-Schadensfällen, wie z.B. große Längen und Tiefen der Schadstofffahnen, toxische Abbauprodukte und ein nur unter bestimmten Milieubedingungen wirksamer natürlicher Abbau (s. Kap. A2, A3) nach wie vor als Argument gegen eine Einbindung dieser Kontaminantengruppe in ein MNA-Konzept aufgeführt (HLUG 2004; MacDonald 2000). Gerade bei dieser Stoffgruppe werden die teilweise großen Gegensätze deutlich, die sich aus den Anforderungen der zuständigen Bodenschutzbehörden in Form entsprechender Regelwerke in Verbindung mit den zurzeit existierenden Erkundungsmethoden sowie den daraus abzuleitenden Erkenntnissen ergeben (vgl. Kap. B). Allerdings haben die praktischen Erkenntnisse und der damit einhergehende Paradigmenwechsel in den vergangenen Jahren gezeigt, dass MNA unter bestimmten Standortbedingungen als sinnvolle

und verhältnismäßige Ergänzung oder alleinige Handlungsoption auch für die „Sanierung“ einer LCKW-Schadstofffahne genutzt werden kann (s. Kap. A1.5, Kap. C).

Ziel des vorliegenden TV 3 Leitfadens ist es, methodische Vorgehensweisen, Ansätze und Arbeitshilfen aufzuzeigen, mit deren Hilfe die Wirksamkeit natürlicher Schadstoffminderungsprozesse an einem LCKW-kontaminierten Standort bewertet und prognostiziert werden kann, um sie ggf. im Zuge der Gefahrenbeurteilung und/oder Sanierung einer LCKW-Altlast zu nutzen. Als Bewertungskriterien dienen dabei die im LABO-Positionspapier (2005) genannten Anforderungen an ein MNA-Konzept (s. Kap. B1).

Dazu wurden an den Referenzstandorten des TV 3 (s. Kap. C) verschiedene Erkundungs-, Monitoring-, Beurteilungs- und Modellierungsansätze sowie geeignete Analyse- und Probenahmetechniken erprobt und entwickelt. Denn die Verfügbarkeit zuverlässiger und kosteneffizienter Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden ist eine wesentliche Voraussetzung für die Bewertung und damit Akzeptanz von MNA bzw. ENA durch die Beteiligten. Gerade für das praktische Vorgehen bei der Standortuntersuchung existierten zu Beginn von KORA in Deutschland jedoch kaum Erfahrungen und auch die bis dato verfügbaren internationalen Arbeiten wiesen in diesem Bereich die größten Lücken auf (siehe Kap. A1.5).

Neben der Darstellung und Bewertung von methodischen Vorgehensweisen wird die realistische Erreichbarkeit bestimmter MNA-Akzeptanzkriterien diskutiert und ggf. mit denen von Sanierungsmaßnahmen verglichen (s. Kap. B). In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass ein Großteil der hier vorgestellten Methoden nicht nur auf MNA-spezifische Fragestellungen anzuwenden ist. Vielmehr können sie generell für eine zielführende Altlastenerkundung und Gefahrenbeurteilung genutzt werden und so zur Ermittlung eines geeigneten Sanierungs- bzw. Handlungsansatzes beitragen.

Weiterhin ist anzumerken, dass die Synthese der Arbeiten und Ergebnisse aus dem KORA Themenverbund 3 zwar ein wesentliches Ziel und Inhalt dieses Leitfadens ist, die Ausführungen sich aber nicht auf die KORA internen Arbeiten beschränken. Vielmehr sind Erkenntnisse aus umfangreichen internationalen Arbeiten zur Schadstoffgruppe der LCKW in diesen Leitfaden integriert. Dies wurde als unerlässlich angesehen, um einen wissenschaftlich fundierten aber auch für die Praxis hilfreichen Leitfaden zu erstellen, der den aktuellen Stand des Wissens so weit als möglich zusammenfasst. In den Ausführungen wird nicht explizit zwischen Erkenntnissen aus KORA und anderen Untersuchungen unterschieden. Für eine schnelle Zuordnung sind die TV 3 Fallbeispiele in der Regel aber hervorgehoben.

A1.2 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA

C. Frey, H.-P. Koschitzky, J. Michels, M. Stuhmann (Projektübergreifende Begleitung, PüB)

Ziel des Förderschwerpunktes KORA war es, zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr im Zuge der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden können. Im Rahmen der Projekte von KORA sollten Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse entwickelt und dem Vollzug Werkzeuge zur Bewertung bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden zur Verfügung gestellt werden.

In den Förderschwerpunkt waren 74 Einzelvorhaben eingebunden; die Untersuchungen wurden auf 24 Standorten durchgeführt (Tab. A1-1). Die Vorhaben waren in 8 Themenverbünden (TV) zusammengefasst. In den Themenverbünden TV 1 - 6 sind branchen- bzw. standortspezifische

Aspekte bearbeitet worden. Die Themenverbünde TV 7 und TV 8 befassten sich mit den interdisziplinären Fragestellungen Modellierung bzw. Recht, Ökonomie und Fragen der Akzeptanz.

Der Förderschwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002 bis 2008 mit einem Fördervolumen von ca. 26,4 Mio. € unterstützt. Zuzüglich der Eigen- und Drittmittel wurden insgesamt ca. 32,7 Mio. € für die F&E-Arbeiten zur Verfügung gestellt.

Ein Lenkungsausschuss von Experten aus Bundes- und Landesbehörden, Fachverbänden und der Industrie begleitete die KORA-Projekte, um einen hohen Praxisbezug sicher zu stellen.

Tab. A1-1: Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA. Die KORA Produkte sind im Anhang E2.I zusammengefasst

TV	Titel	Schadstoffe	Untersuchte Standorte	Produkte
1	Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl	MKW, BTEX, MTBE	5	LF TV 1
2	Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung	PAK, Teeröle, Heterozyklen	4	LF TV 2
3	Chemische Industrie, Metallverarbeitung	LCKW (z.T. BTEX)	6	LF TV 3
4	Deponien, Altablagerungen	Deponiebürtige Schadstoffe	4	LF TV 4
5	Rüstungsaltslasten	Polare und unpolare STV	3	LF TV 5
6	Bergbau, Sedimente	Spuremetalle, Pestizide	2	LF TV 6
7	Modellierung und Prognose	–	–	LF TV 7, HE
8	Rechtliche und ökonomische Aspekte, öffentliche und behördliche Akzeptanz	–	–	HE

Die Ergebnisse des Förderschwerpunktes werden in Form von Leitfäden (LF) und Handlungsempfehlungen (HE) sowohl Planern als auch Behörden zur Verfügung gestellt. Dabei bieten die Leitfäden jeweils branchenspezifische Hilfestellungen und Standortbeispiele für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Sanierungspraxis.

Als Ergänzung der Leitfäden enthalten die KORA Handlungsempfehlungen die rechtlichen Rahmenbedingungen, die Grundlagen der ökonomischen Bewertung und Akzeptanzkriterien für die Umsetzung von MNA-Konzepten. Im Mittelpunkt der Handlungsempfehlungen steht das Prinzip einer vierstufigen Vorgehensweise zur Umsetzung von MNA in den Bereichen Erkundung und Monitoring, Untersuchung der NA-Prozesse sowie Modellierung und Prognose.

Dieses stufenweise Vorgehen ist an das Positionspapier der LABO (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“ (2005) angelehnt und wird in den Leitfäden konkretisiert.

Die Methodensammlung im Anhang der Handlungsempfehlungen ist eine weitere Verbindung zwischen Leitfäden und Handlungsempfehlungen. Hier werden Untersuchungsmethoden systematisiert dargestellt, die an den Standorten zum Teil erstmalig eingesetzt worden sind.

Die Querverweise zu den verschiedenen KORA Produkten erfolgen anhand der Abkürzungen LF TV x für den jeweiligen Leitfaden des Themenverbundes x, HE für die Handlungsempfehlungen sowie HE/MS für die KORA Methodensammlung in den Handlungsempfehlungen. Die vollständigen Zitate zu den genannten KORA Produkten finden sich im Anhang E2.I.

A1.3 Der KORA Themenverbund 3 „Chemische Industrie und Metallverarbeitung“

Im KORA Themenverbund 3 „Chemische Industrie, Metallverarbeitung“ wurden sechs Referenzstandorte (Projekte 3.1 - 3.6), die hauptsächlich mit leichtflüchtigen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen belastet sind, von Arbeitsgruppen verschiedener Fachdisziplinen untersucht (Tab. A1-2). Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind ausführlich in Kap. C dargestellt. Zusätzlich zu den Standortprojekten gab es ein übergeordnetes Koordinationsprojekt (3.0), das für die Erstellung des vorliegenden Leitfadens verantwortlich war.

Tab. A1-2: Übersicht zu den TV 3 Projekten, den an den Forschungsarbeiten beteiligten Institutionen sowie den übergeordneten Projektzielen

Nr.	Vorhabenbezeichnung (<u>Standort</u>) und beteiligte Institutionen
3.0	Koordinierung des TV 3, übergeordnete wissenschaftliche Begleitung und Erstellung eines Branchenleitfadens <i>Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel</i>
3.1	Raumdifferenziertes innovatives Monitoring von CKW-Grundwasserkontaminationen am Beispiel <u>Hannover-Südstadt</u> <i>Region Hannover, Fachbereich Umwelt (Koordination); Prof. Burmeyer Ingenieurgesellschaft GmbH, Hannover; Mull und Partner Ingenieurgesellschaft GmbH, Hannover; Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover; Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover; Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel; Institut für Geologie und Umweltschutz GmbH, Kiel; Institut für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben, Hannover</i> ⇒ Untersuchung der Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum bei gesicherter Primärquelle
3.2	Untersuchungen zur Indikation von mikrobiellem LCKW-Abbau am Beispiel des Standortes <u>Perleberg</u> <i>Institut für Agrarökologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig (Koordination); Technischer Umweltschutz Berlin; Brandenburgische Boden Gesellschaft, Wünsdorf-Wallstadt; Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart</i> ⇒ Verständnis und Nachweis des mikrobiellen Schadstoffabbaus, mikrobiologische Methodenentwicklung und Vergleich mit geochemischen Parametern, Test zur Wirksamkeit eines ENA-Ansatzes
3.3	Untersuchungen zu Natural Attenuation der LCKW-Verunreinigung in <u>Karlsruhe-Ost/Killisdorf</u> <i>G.U.C. GEO UMWELT CONSULT GmbH, Karlsruhe (Koordination); DVGW – Technologiezentrum Wasser, Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten, Karlsruhe; Steinbeis-Transferzentrum Grundwassermodellierung, Heidelberg</i> ⇒ Untersuchung der Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit mehreren Schadstoffquellen
3.4	Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes <u>Düsseldorf</u> <i>ARCADIS Consult GmbH, Darmstadt (Koordination); Institut für Hygiene und Umweltmedizin, Universitätsklinikum Aachen, RWTH Aachen; Institut WAR, Technische Universität Darmstadt; Institut für Geologie und Umwelt GmbH, Sehnde; Institut und Versuchsanstalt für Geotechnik, Technische Universität Darmstadt</i> ⇒ Untersuchung der Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit hydraulisch gesicherter Schadstoffquelle
3.5	Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand - Beispiel: CKW-Schaden, Chemische Reinigung in <u>Rosengarten-Ehestorf</u> <i>Landkreis Harburg (Koordination); TGF Tübingen; IGU Dr. Biernath-Wüpping GmbH Kiel; Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover</i> ⇒ Untersuchung der Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit den Implikationen der Erkundung eines tiefen Aquifers

Tab. A1-2 (Forts.): Übersicht zu den TV 3 Projekten

Nr.	Vorhabenbezeichnung (<u>Standort</u>) und beteiligte Institutionen
3.6	<p>Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes <i>Frankenthal</i></p> <p><i>DVGW-Forschungsstelle, Technologieberatung Gas, Karlsruhe (Koordination); DVGW – Technologiezentrum Wasser, Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten, Karlsruhe; Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen; Kompetenzzentrum Wasser Berlin GmbH; Geowissenschaftliches Zentrum, Universität Göttingen; Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen</i></p> <p>⇒ Untersuchung der Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit mehreren Schadstoffquellen</p>

A1.4 Anwendungsbereiche des TV 3 Leitfadens

Die Anwendungsbereiche des vorliegenden Leitfadens sind in Tab. A1-3 im Überblick zusammengefasst. Als Bewertungskriterien, zu denen die vorgestellten Untersuchungsansätze Entscheidungsgrundlagen liefern sollen, wurden die Anforderungen des LABO-Positionspapiers (2005) herangezogen (vgl. Kap. B1 - B3). Darin wird sowohl eine Charakterisierung der Quelle als auch der Fahne gefordert.

Tab. A1-3: Inhalte und Anwendungsbereiche des TV 3 Leitfadens

Anwendungsbereiche	Erläuterungen
Schadstoffgruppe	v.a. leichtflüchtige chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (LCKW)
Schadensbereich	Schadstoffquelle und Schadstofffahne, v.a. für die gesättigte Zone
Aquifertypen	<p>v.a. Lockergesteinsaquifere</p> <p>Bei nahezu allen in KORA bearbeiteten Referenzstandorten und auch der Mehrzahl der berücksichtigten Literatur handelt es sich um Schadensfälle in Lockergesteinsaquiferen. Untersuchungen zu NA-Prozessen in Kluft- oder Karstaquiferen liegen für LCKW-Standorte bislang kaum vor bzw. sind wenig publiziert (vgl. E5).</p> <p>Ein detailliertes Beispiel zur Erkundung und Anwendung von MNA in einem Kluftaquifer findet sich im Leitfaden des TV 1 (Standort Epple).</p>
Schadensfalltypen	<p>Für eine praktikable Herangehensweise erfolgte eine Unterteilung der Standorte anhand der folgenden Schadensfallmerkmale (siehe dazu Kap. C):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schadensfall im urbanen Raum - Kontamination von tiefen Aquiferen - Standorte mit Mischkontaminationen - Standorte mit mehreren Schadstoffquellen - Standorte mit Quellensanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen - Standorte, an denen die NA-Prozesse durch ENA-Maßnahmen stimuliert werden können
Stufen der Altlastenbearbeitung	<p>Der Leitfaden kann in allen Stufen der Altlastenbearbeitung genutzt werden (vgl. Kap. B2.1).</p> <p>Es ist hervorzuheben, dass die vorgestellten Untersuchungsansätze nicht zwingend in einer Berücksichtigung von MNA münden müssen. Vielmehr können Erkenntnisse aus einer umfassenden (Vorab-)Standorterkundung für eine zielgerichtetere Erarbeitung eines Sanierungskonzeptes genutzt werden. Es wäre wünschenswert, wenn die hier vorgestellten Methoden und Ansätze auch unabhängig von MNA im Rahmen von Standortuntersuchungen einer Altlast berücksichtigt werden würden.</p>

Da die Untersuchung der Schadstoffquelle nur bedingt Gegenstand von KORA war, basiert das entsprechenden Methodenkapitel B3.2 zum Großteil auf Auswertungen internationaler Arbeiten. Die Ausführungen zur Untersuchung der Schadstofffahne (Kap. B3.3 – B3.5) beinhalten die Ergebnisse der TV 3 Standortarbeiten (vgl. Kap. C) und sind durch Literaturlauswertungen ergänzt.

Die im Kap. B vorgestellten methodischen Ansätze stellen generell als auch hinsichtlich ihrer speziellen Eignung für LCKW-Standorte nur eine Auswahl dar. Weitere, nicht erwähnte Methoden können im Einzelfall durchaus geeignet und hilfreich für die Erkundung/Beurteilung einer LCKW-Altlast sein. Da der Leitfaden ein in sich geschlossenes Handbuch für die Bearbeitung einer LCKW-Altlast darstellen soll, sind neben LCKW-spezifischen Technologien auch allgemeine Standorterkundungs- und Bewertungsmethoden aufgeführt. Neben gängigen Verfahren werden zudem Technologien vorgestellt, die sich noch im Stadium der Entwicklung und Validierung befinden.

Soweit möglich, werden die Methoden hinsichtlich ihrer Anwendungsbereiche, Einsatzmöglichkeiten, Aussagesicherheiten und Limitierungen bewertet. Dies erfolgt sowohl aus übergeordneter Sicht (Kap. B, D) als auch konkret anhand der Standortbeispiele in Kap. C.

A1.5 Internationaler Kenntnisstand

A1.5.1 Regelwerke und Akzeptanz

Während in Deutschland einzelne Bundesländer oder Verbände ab 2003 Regelwerke für die Nutzung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse im Rahmen der Altlastenbearbeitung erstellt, wurden vor allem in den USA (U.S. EPA 1999a) aber auch in anderen europäischen Ländern bereits Ende der 1990er Jahre rechtliche Grundlagen erarbeitet (Abb. A1-1). Daneben entstanden verschiedenste technische Protokolle und Leitfäden, die Vorgehensweisen zum Nachweis von NA-Prozessen an LCKW-Standorten aufzeigen. Die wesentlichen internationalen und nationalen Papiere sind im zeitlichen Überblick in Abb. A1-1 dargestellt, Anhang E3.I enthält eine umfassende branchenrelevante Zusammenstellung.

Gemäß diesen Regelwerken wird die Option MNA an LCKW-Standorten zu berücksichtigen weder in den USA noch in Europa einschließlich Deutschland prinzipiell ausgeschlossen. Die Wahrscheinlichkeit einer Entscheidung für MNA wurde aber in den 1990er Jahren aufgrund der von dieser Schadstoffgruppe ausgehenden Problematik wie z.B. lange Schadstofffahnen, komplexe dreidimensionale Quellgeometrien, natürlicher Abbau nur unter bestimmten Milieubedingungen eher als Ausnahme angesehen (z.B. NRC 2000; Bradley 2003, s. Kap. A2.3).

Diese anfänglichen Bedenken wurden in den USA anhand der inzwischen gewonnenen Erfahrungen teilweise entkräftet. Eine im Auftrag des Department of Energy erstellte Studie von 2003 (McGuire et al.) zeigt, dass bei 75% von 191 LCKW-kontaminierten Standorten MNA als Handlungsoption akzeptiert wurde. In 30% der Fälle kam MNA sogar als alleinige Maßnahme zur Anwendung, an den anderen Standorten wurde MNA mit aktiven Maßnahmen kombiniert. Als alleinige Maßnahme wurde MNA hauptsächlich an Standorten mit Grundwasserfließgeschwindigkeiten kleiner 6 m/a und Fahnenlängen unter 150 m genutzt. Instationäre Fahnen und/oder zu langfristige Monitoring-Zeiträume waren die Hauptargumente gegen MNA.

Auf Basis einer im Auftrag des Altlastenausschusses in 2007 durchgeführten Umfrage nennt Odensaß 36 MNA-Konzepte, die sich aktuell in Deutschland in der Durchführung oder Planung befinden (pers. Mitteilung M. Odensaß, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, NRW). „Als Hauptschadstoffgruppen wurden 35% CKW angegeben, weitere sind 30% PAK+BTEX, 8% PAK, 15% MKW und 12% Sonstige. In 15 Fällen wurde der biologische Abbau,

in 4 Fällen Abbau und Sorption als maßgebliche Prozesse angegeben. In 13 Fällen wurde oder wird eine partielle Quellensanierung, in 7 Fällen eine vollständige Quellensanierung durchgeführt. Leider ist den Herausgebern nicht bekannt, auf welchen Untersuchungsverfahren bzw. welcher Datenbasis diese Angaben beruhen. Die Ergebnisse können deshalb mit den hier vorgestellten Beispielen z.B. hinsichtlich Prozessidentifikation oder der angestrebten vollständigen Quellensanierung nicht näher verglichen oder beurteilt werden. Im Rahmen des TV 3 wird MNA an vier der sechs untersuchten Standorte zur Anwendung kommen. Davon in drei Fällen in Kombination mit Quellensanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen, in Rosengarten als alleinige Option (vgl. Kap. C und D3.4).

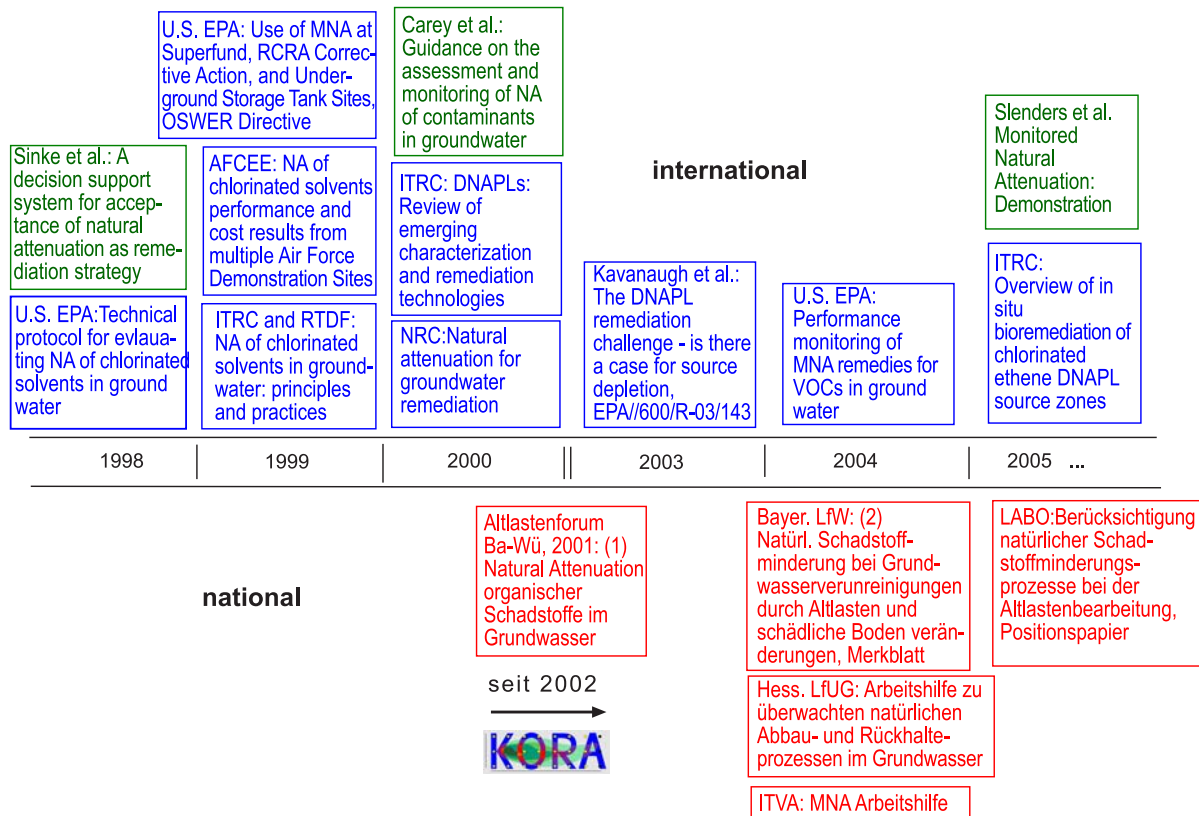


Abb. A1-1: Übersicht zur zeitlichen Entstehung von relevanten Positionspapieren, Regelwerken und Protokollen zur Bewertung von MNA mit dem Schwerpunkt LCKW in den USA (blau), Europa (grün) und Deutschland (rot). Die Abbildung enthält weiterhin einige Studien zur Quellenproblematik und ENA. Die vollständigen Zitate sowie weitere Referenzen finden sich in Anhang E3.1. (Erläuterungen (1): Arbeitskreis der Universität Tübingen und LfU Baden-Württemberg, (2): Bayer. Forschungsvorhaben: Nachhaltige Altlastenbewältigung unter Einbeziehung des natürlichen Reinigungsvermögens)

Neben der generell zunehmenden Akzeptanz von MNA bei LCKW-Schadensfällen zeigen die praktischen Erfahrungen der letzten 5-10 Jahre in den USA, dass im Zuge der Weiterentwicklung zuverlässiger Bewertungsmethoden auch die vorhandenen Regelwerke überarbeitet werden müssen. Zum einen wird durch technologische Entwicklungen die Umsetzung „neuer“ konzeptioneller Ansätze möglich, wie z.B. das in den USA aufgegriffene Mass-Balance Konzept (Looney et al. 2006), das in etwa der in Deutschland geforderten Frachtbetrachtung (LABO 2005) entspricht (vgl. Kap. B3.3.4). Zum anderen wird ersichtlich, dass einige der aufgestellten Kriterien nicht oder nur mit großem Aufwand erreicht werden oder auch nicht mehr als zielführende Paradigmen angesehen werden können (vgl. Kap. B2.2.4).

In diesem Zusammenhang besteht aus Sicht der Herausgeber noch Klärungsbedarf hinsichtlich einer realistischen und angemessenen Erreichbarkeit der behördlichen Anforderungen an MNA, bzw. anders ausgedrückt, einer Akzeptanz der Grenzen aktiver Sanierungsansätze. Damit soll keine Diskussion über die Konkurrenz oder Berechtigung von MNA im Gegensatz zu aktiven Maßnahmen erzeugt werden. Vielmehr sollen die Unsicherheiten in der Prognosefähigkeit zur Dauer und Realisierung von Zielvorgaben – die gleichermaßen bei MNA als auch bei traditionellen oder innovativen Sanierungsmaßnahmen existieren – bewußt gemacht werden. Diese sollten bei der ordnungsrechtlichen Abwägung, welche Maßnahmen oder Handlungsoptionen erforderlich und angemessen sind, entsprechend unabhängig voneinander analysiert werden.

A1.5.2 Voraussetzungen für die Implementierung

Die Voraussetzungen für die Implementierung von MNA unterscheiden sich in den USA, Großbritannien, den Niederlanden, Dänemark oder Deutschland insbesondere in den umweltrechtlichen Besonderheiten der jeweiligen Staaten, aber auch in der Definition der Schutzgüter und den Vorgaben zur Dauer von MNA.

In Großbritannien (Carey et al. 2000) ist die Dauer von MNA auf max. 30 Jahre beschränkt, in den USA wird ein im Vergleich zu anderen Maßnahmen angemessener bzw. vergleichbarer Zeitrahmen empfohlen (U.S. EPA 1999a). Deutschland sieht hierfür eine einzelfallbezogene Ermessensentscheidung vor (LABO 2005). Der für MNA angesetzte Zeitrahmen könnte somit mehrere Jahrzehnte umfassen, was auch für aktive Sanierungsmaßnahmen an LCKW-Standorten nicht unwahrscheinlich ist (z.B. LfUG Sachsen 2007).

In den USA, Großbritannien und den Niederlanden werden die Sanierungsziele, wie der Schutz möglicher Rezeptoren, die Vermeidung weiterer Gefahren nach einem einzelfallbezogenen „risk-based“ d.h. „rezeptororientierten“ Ansatz festgelegt (Small 1998). Dabei ist die Schadstoffkonzentration am Rezeptor die entscheidende Beurteilungsgröße. In Deutschland ist bereits das Grundwasser als solches, unabhängig seiner Nutzung, als Schutzgut zu betrachten, sodass hier allgemeingültige Bewertungsmaßstäbe (in Deutschland: Geringfügigkeitsschwellen nach LAWA, vgl. Tab. B2-2) für eine Gefahrenbeurteilung anzulegen sind. Dieser Ansatz basiert auf dem im Wasserhaushaltsgesetz verfolgten Vorsorgeprinzip, bei dem gemäß des Besorgnisgrundsatzes Grundwasser per se ein Schutzgut darstellt (WHG 2007, vgl. HE Kap. 3.2.2). Eine Berücksichtigung von MNA in Deutschland erfolgt generell wie auch bei der Entscheidung über andere Maßnahmen nach Prüfung der Verhältnismäßigkeit (vgl. Kap. B1).

Die Sicherung der Quelle wird laut U.S. EPA (1999a) als wesentliche Komponente einer MNA-Anwendung angesehen. In Deutschland ist gemäß LABO (2005) sofern die Quelle nicht 100% dekontaminiert oder gesichert ist – wobei aus wissenschaftlicher Sicht die 100%-Zielvorgabe kaum erreichbar und insbesondere schwer überprüfbar ist (vgl. Kap. B5, B3.2) – ihre Charakterisierung erforderlich.

In Deutschland kann der Nachweis der Wirksamkeit der NA-Prozesse in Anlehnung an die Kriterien des LABO-Positionspapiers (2005), die ITVA- (2004) oder die länderspezifischen Arbeitshilfen erfolgen, die sich teilweise in ihren Anforderungen unterscheiden (vgl. Kap. B2.2.1.2). Die Anforderungen beinhalten im allgemeinen die Erhebung standortspezifischer Daten, die Erstellung eines konzeptionellen Standortmodells, die Identifikation und Bewertung der Effektivität der NA-Prozesse, eine Prognose zur Dauer von MNA sowie die Erarbeitung eines MNA-Konzeptes. Ergänzend wurde ein Parameterumfang definiert (vgl. U.S. EPA 1998), um die NA-Prozesse zu identifizieren und zu quantifizieren (vgl. Abb. B3-1).

Als übergeordnete Vorgehensweise wurde in den USA eine „3-stufige Beweisführung“ entwickelt, das sog. „three lines of evidence concept“ (U.S. EPA 1999a), woran sich die euro-

päischen Regelwerke im Großen und Ganzen anlehnen. Dieses Konzept umfasst drei aufeinanderfolgende „Beweisstufen“, die vom Nachweis eines Trends (Stufe 1), dem indirekten Nachweis anhand von hydrogeologischen und geochemischen Daten (2) bis zum direkten Prozessnachweis anhand von mikrobiellen Daten (3) reichen. Die Stufen 2 und 3 sind laut der OSWER-Direktive (U.S. EPA 1999a) nicht zwingend erforderlich, sofern die Behörde die Informationen aus der ersten Beweisstufe als ausreichend für eine Bewertung von MNA erachtet. Dies wird für den Realfall jedoch als äußerst unwahrscheinlich angesehen. Das deutsche LABO-Positionspapier (2005) verlangt einen qualitativen Nachweis der wirksamen NA-Prozesse, was in etwa dem Umfang der 3-stufigen Beweisführung nach U.S. EPA (1999a) entspricht, sowie eine quantitative Bewertung der Wirksamkeit der NA-Prozesse und/oder eine Frachtbetrachtung (vgl. Kap. B1-B3).

A2 Branchen- und Schadstoffcharakteristik der leichtflüchtigen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (LCKW)

A2.1 LCKW-Nutzung und Historie der Kontaminationsproblematik

Mit über 50% stellen die leichtflüchtigen chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (LCKW) die häufigste Schadstoffgruppe im Grundwasser dar (Abb. A2-1). Die chlorierten Aromaten wie z.B. polychlorierte Biphenyle – die als Hydraulikflüssigkeit in Transformatoren und Kondensatoren oder als Weichmacher genutzt werden – oder Pestizide sind für die Grundwasserbelastung von geringerer Bedeutung, weshalb in diesem Rahmen nicht näher auf sie eingegangen wird.

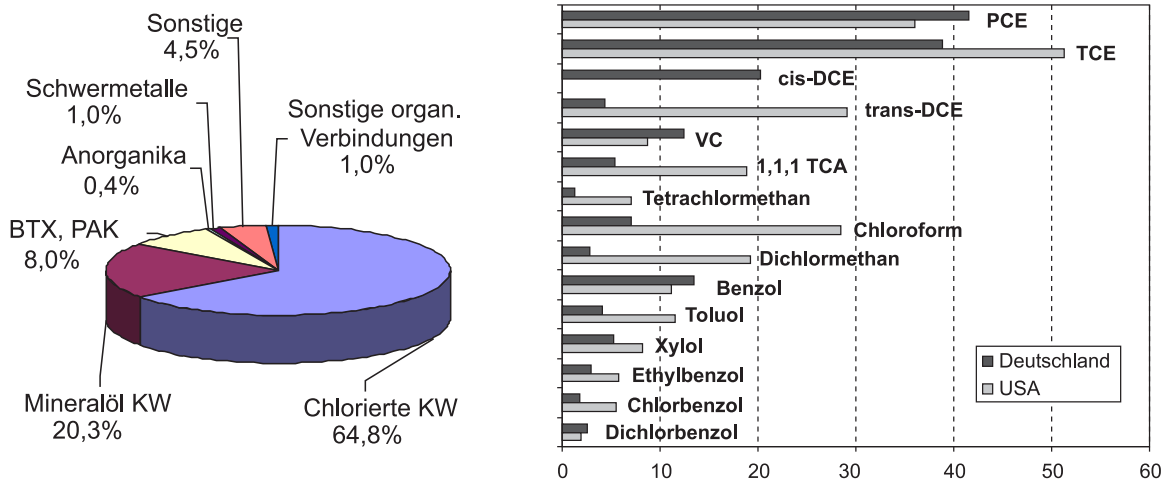


Abb. A2-1: Häufigkeit der Schadstoffgruppen (links) und LCKW-Einzelsubstanzen (rechts) bei Grundwasserschadensfällen. Datenquellen: linke Abb.: Teusch et al. (2001), nach Daten der LfU BaWü 09/96; rechte Abb.: Arneth et al. (1989)

Die hohe Umweltrelevanz bzw. das Gefährdungspotenzial der LCKW resultiert aus ihrer weitverbreiteten Verwendung (vgl. Tab. A2-1), ihrem hohen Ausbreitungspotenzial im Untergrund aufgrund ihrer stoffspezifischen physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften (Kap. A2.2.1) sowie ihrem toxikologischen Potenzial (Kap. A2.2.2).

Die grundwassergefährdenden LCKW, die in Deutschland hauptsächlich die chlorierten Ethene umfassen (Abb. A2-1), wurden in zwei Hauptanwendungsbereichen genutzt. Als Ausgangsstoff für die Kunststoffproduktion diente Vinylchlorid (VC). Perchlorethen (PCE) und Trichlorethen (TCE) werden bzw. wurden als Lösungs- und Reinigungsmittel eingesetzt (vgl. Tab. E3.II-1). Daneben akkumulieren Vinylchlorid und vor allem cis-Dichlorethen (cis-DCE) als biologische Abbauprodukte von PCE und TCE häufig im Grundwasser (vgl. Abb. A2-1, Kap. A3.3).

Die chlorierten Ethane und Methane, die einen ähnlichen Anwendungsbereich wie die Ethen-Derivate haben (vgl. Tab. E3.II-1) sind in Deutschland – im Gegensatz zu den USA – für die Grundwasserbelastung aufgrund einer unterschiedlichen historischen Nutzung und Produktion von geringerer Relevanz (Abb. A2-1). Im Leitfaden werden deshalb vor allem die Belastungen bzw. die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse für die chlorierten Ethene thematisiert. Die Historie der LCKW-Nutzung in Deutschland und die damit verbundene Kontaminationsproblematik ist in Tab. A2-1 in einem kurzen chronologischen Überblick zusammengefasst.

Kontaminationen des Untergrundes wurden vor allem zu Beginn der LCKW-Nutzung aufgrund von Unkenntnis über ihre Umweltwirkungen durch unsachgemäßen Gebrauch und Entsorgung z.B. bei Grundstücksentwässerungsleitungen oder öffentlichen Kanalisationen verursacht.

Weitere Ursachen sind Leckagen in Rohrleitungen oder Tanklagern sowie Unfälle. Aufgrund der weitverbreiteten LCKW-Nutzung lassen sich nur bedingt typische Branchen mit hohem LCKW-Kontaminationspotenzial ableiten. Neben Branchen aus der chemischen Industrie und Metallverarbeitung, wie z.B. Anlagenbau, Schlossereien, Lackierereien, Galvanik, Stahl-, Fahrzeug-, Elektro- oder Maschinenbau sind vor allem chemische Reinigungen sowie Bekleidungsbetriebe, Tuchfabriken oder Wollwäschereien zu nennen. Weitere Hinweise zur Gefährdungseinstufung von Branchen bzgl. einer potenziellen LCKW-Belastung geben die länderspezifischen Arbeitshilfen zur Erfassung von Altlasten (z.B. Kötter et al. 1989; LANU S.H. 2003).

Tab. A2-1: Historie zur Nutzung und Kontaminationsproblematik der LCKW in Deutschland (s. auch Pankow et al. 1996, Tab. E3.II-1)

Zeitraum	Historie
seit 1930	Vertrieb von PCE und TCE als Lösungs- und Reinigungsmittel dokumentiert.
ab 1960	PCE wird aufgrund seiner hervorragenden fettlösenden Eigenschaften und geringen Brennbarkeit verstärkt in der chemischen Reinigung genutzt. TCE wird vermehrt in der metallverarbeitenden Industrie als Lösungs- oder Entfettungsmittel eingesetzt.
	Feststellung erster LCKW-Grundwasserschadensfälle.
ab 1970	TCE wird zunehmend durch 1,1,1-Trichlorethan ersetzt.
Ende 1980	Höchste Produktionsmengen mit 147.000 t PCE und 49.000 t TCE (nur alte Bundesländer), danach waren Produktions- und Einsatzmengen aufgrund der Erkenntnisse über ihre Umweltwirkungen rückläufig (Falbe & Regitz 1992). So umfasste die Jahresproduktion von TCE in Westdeutschland 1991 nur noch 5 700 t (Umweltlexikon-online.de 2008).
ab 1980	Zunehmende Erkenntnisse über den Beitrag der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) zum Abbau der Ozonschicht sowie zum Umfang der LCKW-Kontaminationen in Boden und Grundwasser und dem damit verbundenen Gefährdungspotenzial (Matthess 1986, Schwille 1988). Unter anderem weil in diesem Zeitraum erst Analysemethoden entwickelt wurden, um die LCKW in Konzentrationsbereichen von wenigen µg/L nachzuweisen, wodurch eine gezielte routinemäßige „Suche“ in Grundwasserproben erst möglich wurde. Im Gegensatz zu den Mineralölprodukten sind die LCKW bei typischen Grundwasserkonzentrationen (µg/L – mg/L) i.d.R. nicht anhand von Geschmack oder Geruch zu detektieren.
	Beginn der Regelungen für Produktion, Einfuhr und Verwendung der einzelnen LCKW, wie z.B. FCKW-Halon-Verordnung, Bundes-Immissionsschutz-Verordnung, usw. (vgl. Bender et al. 2000).
ab Mitte 1980	Einstufung der LCKW als wassergefährdende Stoffe durch gesetzliche Regelungen und Nutzungseinschränkung, z.B. 1986 Festlegung von LCKW-Grenzwerten für das Trinkwasser (Aurand et al. 1987).
seit Ende 1980	Erkenntnis, dass die LCKW häufig auch als Phase, sog. DNAPL (dense non-aqueous phase liquid) im gesättigten Untergrund vorliegen (z.B. Mackay et al. 1985; Mercer & Cohen 1990; Schwille 1988). Revidiert die bis dahin geltenden Vorstellungen, dass der Hauptschadstoffeintrag ins Grundwasser über bereits gelöste Schadstoffe oder Leachingprozesse in der ungesättigten Zone erfolgt (Feenstra et al. 1996; Mackay et al. 1991). Inzwischen geht man davon aus, dass ein Großteil der im Grundwasser vorliegenden LCKW aus persistenten DNAPL-Massen gelöst wird, die sich im Aquifer oder auf dem Aquitard befinden und somit als Langzeitquellen wirken können (Grathwohl 2006, Kavanaugh et al. 2003; NFESC 2004). Dies ist ein wesentlicher Grund, warum an vielen LCKW-Standorten mit Pump&Treat-Maßnahmen vorgegebene Sanierungszielwerte innerhalb der prognostizierten Zeiträume beim Vorliegen von DNAPL selten bis nie erreicht wurden (Mackay & Cherry 1989; NRC 1994; Stroo et al. 2003).

A2.2 Spezifische Stoffeigenschaften ausgewählter LCKW

A2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die nachfolgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der LCKW sind im Wesentlichen für ihr hohes Ausbreitungspotenzial verantwortlich (Pankow et al. 1996). Generell nimmt mit abnehmender Zahl der Chloratome die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der LCKW zu. Zahlenangaben zu diesen physikalisch-chemischen Kenngrößen sind in Tab. A2-2 für ausgewählte LCKW zusammengefasst.

- **Höhere Dichte** als Wasser (Ausnahmen Vinylchlorid, Chlorethan, Chlormethan, s. Tab. A2-2): bei entsprechend großer Eintragsmenge sinken schwere LCKW als separate Phase durch den Grundwasserkörper hindurch, bis sie entweder Residualsättigung oder schlechter durchlässige Schichten erreichen und dort Pools ausbilden (s. Abb. A2-3)
- **Geringe Viskositäten**: d.h. gute Fließfähigkeiten, die ein „leichtes“ Eindringen in den Untergrund ermöglichen
- **Geringe Grenzflächenspannung** zu Wasser: DNAPL kann relativ leicht in mit Wasser benetzte Porenräume und Spalten eindringen
- **Geringe absolute Löslichkeiten**: LCKW-Phase ist schwer aus der Grundwasserzone zu entfernen, v.a. Pools oder Blobs stellen eine Langzeitquelle dar
- **Hohe Wasserlöslichkeit relativ zu Trinkwassergrenzwerten/Sanierungszielwerten**: hohes Kontaminationspotential relativ zu tolerierbaren toxischen Grenzwerten bzw. Sanierungszielwerten für den Einzelfall
- **Gute natürliche Abbaubarkeit nur unter bestimmten Milieubedingungen**, d.h. unter Umständen lange Verweilzeiten im Untergrund

Tab. A2-2: Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Chlorethene, -Ethane und -Methane bei 25°C bzw. bei * 20°C. Datenquellen: ¹⁾ Pankow & Cherry (1996); ²⁾ Wiedemeier et al. (1999); ³⁾ Schwarzenbach et al. (2003); ⁴⁾ Mercer & Cohen (1990)

	PCE	TCE	cis-1,2-Di-chlorethen	trans-1,2-Dichlorethen	VC
Molare Masse (g/mol) ³⁾	165,8	131,4	96,9	96,9	62,5
Dichte (g/cm ³) ¹⁾	1,63	1,46	1,28	1,26	0,91 *
Absolute / Dynamische Viskosität (cP) ¹⁾	0,9	0,57	0,48	0,4	-
Kinematische Viskosität (cS) ¹⁾	0,54	0,39	0,38	0,32	-
Dampfdruck (kPa) ³⁾	2,5	10	28,2	40,7	354,8
Siedepunkt (°C) ³⁾	121,1	87	60	48	-13,7
Wasserlöslichkeit (g/L) ^{1),2)}	0,14*	1,10*	0,8*	0,60*	1,6*
Grenzflächenspannung (Phase/Wasser) (dyn/cm) ⁴⁾	44,4	34,5	30 *	30 *	
Grenzflächenspannung (Phase/Luft) (dyn/cm) ⁴⁾	32,86 *	29,5 *	24 *	24 *	
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log K _{ow} ³⁾	2,88	2,42	1,86	2,09	1,27
Sorptionskoeffizient log K _{oc} (1/kg) bei 20-25°C ²⁾	2,43	1,26	1,38	1,46	0,39

Tab. A2-2 (Forts.): Physikalisch-chemische Eigenschaften ausgewählter Chlorethene, -Ethane und -Methane bei 25°C bzw. bei * 20°C

	1,1,1-Trichlorethan	1,1,2-Trichlorethan	1,1-Dichlorethan	1,2-Dichlorethan	Chlorethan	Tetrachlorkohlenstoff (CT)	Chloroform (CF)	Dichlormethan (DCM)	Chlormethan (CM)
Molare Masse (g/mol) ³⁾	133,4	133,4	99	99	62,4	153,8	119,4	84,9	50,5
Dichte (g/cm ³) ¹⁾	1,35	1,44	1,17	1,25	0,92*	1,59	1,48	1,33	0,92 *
Absolute / Dynamische Viskosität (cP) ¹⁾	0,84	1,19	0,5	0,84	-	0,97	0,56	0,44	-
Kinematische Viskosität (cS) ¹⁾	0,62	0,83	0,43	0,67	-	0,61	0,38	0,32	-
Dampfdruck (kPa) ³⁾	16,6	4,0	30,9	11,2	1,342*	14,4	25,1	57,5	575,4
Siedepunkt (°C) ³⁾	73,9	113,6	57,3	83,6	12,3	76,7	61,4	40,1	-24,2
Wasserlöslichkeit (g/l) ^{1),2)}	0,87*	3,97	5,10*	8,60*	5,70*	0,81*	8,3*	17,00*	7,20*
Grenzflächenspannung (Phase/Wasser) (dyn/cm) ⁴⁾	45 *			30			32,8 *	28,3 *	
Grenzflächenspannung (Phase/Luft) (dyn/cm) ⁴⁾	28,28	37,40	27,03	35,43			29,91	30,41	
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log K _{ow} ³⁾	2,49	2,34	1,79	1,46	1,4	2,77	1,95	1,31	0,91
Sorptionskoeffizient log K _{oc} (1/kg) bei 20-25°C ²⁾	2,45	1,75	1,76	1,76	1,25	2,67	1,93	1,23	1,40

cP: P(Poise) mit 1P = 0,1 Pa s (Pascal-Sekunde); cS: S (Stoke) mit 1S = 10⁻⁴ m² s⁻¹

zum Vergleich Wasser: Dampfdruck 3,17 kPa (25°C); absolute Viskosität 1,0 cP (20°C), 0,891 (25°C)

Die genannten Eigenschaften bedingen mittelbar oder unmittelbar, dass sich die LCKW je nach Untergrundheterogenitäten sowohl als Phase vertikal und horizontal im Untergrund ausbreiten können als auch gelöst und gasförmig eine hohe Mobilität besitzen. Theoretische und konzeptionelle Vorstellungen zum schadstoffspezifischen Ausbreitungsverhalten der LCKW und die daraus resultierenden „strukturellen“ Charakteristika einer DNAPL-Quelle bzw. LCKW-Fahne werden in Kap. A2.3 detaillierter ausgeführt.

A2.2.2 Toxikologische Eigenschaften

Die schädlichen Auswirkungen der einzelnen LCKW auf den Menschen umfassen Reizungen der Augen- und Atemwege oder der Haut, Schädigungen von Leber, Niere oder des zentralen Nervensystems und kanzerogene Wirkungen. Die akute Toxizität der LCKW wird als mäßig bis gering eingestuft (Falbe & Regitz 1992). Die toxischen Wirkungen bei oraler oder inhalativer Aufnahme sind für die einzelnen Substanzen in Tab. E3.II-2 zusammengefasst. Im Gegensatz zu anderen Chlorkohlenwasserstoffen wie den Pestiziden oder den Polychlorierten Biphenylen akkumulieren die LCKW nicht in Nahrungsketten (Pankow et al. 1996; Doucette et al. 2007).

A2.3 Ausbreitung der LCKW im Untergrund

Für die Beurteilung und letztendlich Sanierung eines Schadensfalles wird zwischen zwei generellen „Ausbreitungsformen“, der Schadstoffquelle und der Schadstofffahne unterschieden, die folgendermaßen definiert sind (s. auch Kap. A2.3.2.2):

Als **Schadstoffquelle** werden im LABO-Positionspapier (2005) „Bereiche mobiler und residual gesättigter Phase sowie die in der Bodenmatrix der ungesättigten und gesättigten Zone sorbierten Schadstoffe“ bezeichnet. Sale & McWhorter (2001) und Kavanaugh et al. (2003) prägten den Begriff der **Quellenarchitektur**, der die Geometrie, das heißt Form, Größe, räumliche Verteilung und den Gehalt an Phase im Untergrund umfasst. „Als **Schadstofffahne** wird das Grundwasservolumen im Abstrom einer Schadstoffquelle verstanden, in dem die Stoffkonzentrationen über der jeweiligen Geringfügigkeitsschwelle liegen“ (LABO 2005).

A2.3.1 Architektur von LCKW-Schadstoffquellen

Das Ausbreitungsverhalten von schweren LCKW-Phasen – die nachfolgend als **LCKW-DNAPLs** (dense non aqueous phase liquids) bezeichnet werden – und die daraus resultierende Quellenarchitektur wird von deren physikalisch-chemischen Eigenschaften in Verbindung mit den hydraulischen Eigenschaften des Untergrundes bestimmt. Die in diesem Abschnitt aufgeführten Beispiele zur Ausbreitung von LCKW-Phase beziehen sich vor allem auf die Substanzen PCE und TCE. Auf drei wichtige Eigenschaften der LCKW-DNAPLs, die grundlegend ihre Migration durch den Untergrund beeinflussen, sei an dieser Stelle nochmals verwiesen: (1) die größere Dichte gegenüber Wasser, (2) die niedrigere Viskosität, die in Verbindung mit höheren Dichten zu höheren hydraulischen Durchlässigkeiten des Untergrundes bei LCKW-DNAPLs im Vergleich zu Wasser führen kann sowie (3) die Benetzungseigenschaften von LCKW-DNAPLs (s. E3.III.1).

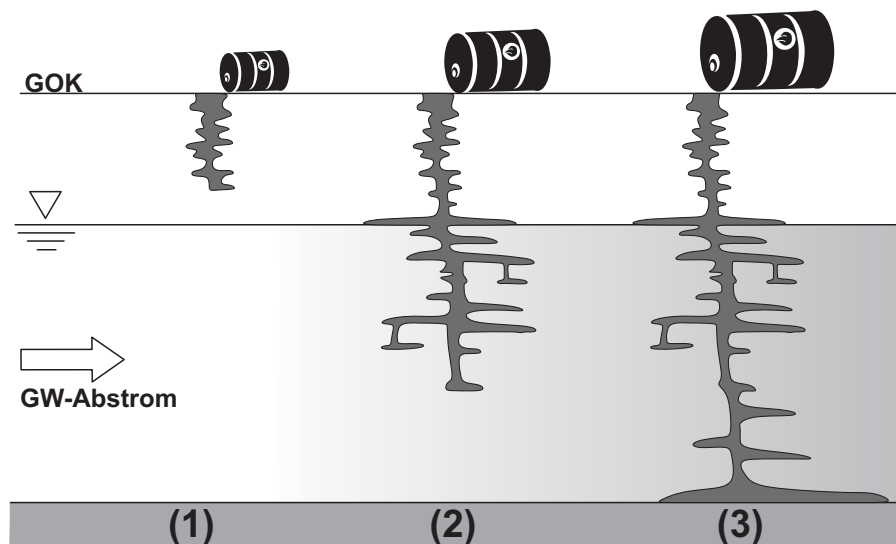


Abb. A2-2: Schematische Darstellung der Ausbreitungsstadien von LCKW-Phase in Abhängigkeit von eingetragener Phasenmenge pro Flächeneinheit und Zeit. Um aus der ungesättigten Zone durch den Kapillarsaum in die gesättigte Zone einzudringen, muß die organische Phasensäule den entsprechenden Druck ausüben, d.h. es muss ausreichend Phase eingetragen werden (2, 3). Kleine Eintragsmengen können unter Umständen in der ungesättigten Zone völlig zurückgehalten werden (1). Migriert der DNAPL bis zum Aquitard, kann er sich auf dessen Oberfläche gemäß Druck und Gefälle lateral ausbreiten (3)

Bei der Migration von schweren LCKW-Phasen in Lockersedimenten können die Ausbreitungsstadien Versickerung in die ungesättigte Zone, Transport durch die ungesättigte und ggf. gesättigte Zone sowie Stagnation der Verteilung unterschieden werden (vgl. Abb. A2-2). Die sich dabei bildenden typischen Quellarchitekturelemente wie **Pools**, **Tropfen** (sog. „Blobs“) oder **Ganglia** sind in Abb. A2-3 veranschaulicht. Ob die aufeinanderfolgenden Ausbreitungsstadien bei einem LCKW-DNAPL-Eintrag alle „durchlaufen“ werden, ist neben den genannten physikalisch-chemischen LCKW-Stoffeigenschaften vor allem vom Kapillardruck und der eingetragenen Phasenmenge pro Flächeneinheit abhängig (siehe dazu mathematische Beschreibungen in Anhang E3.III).

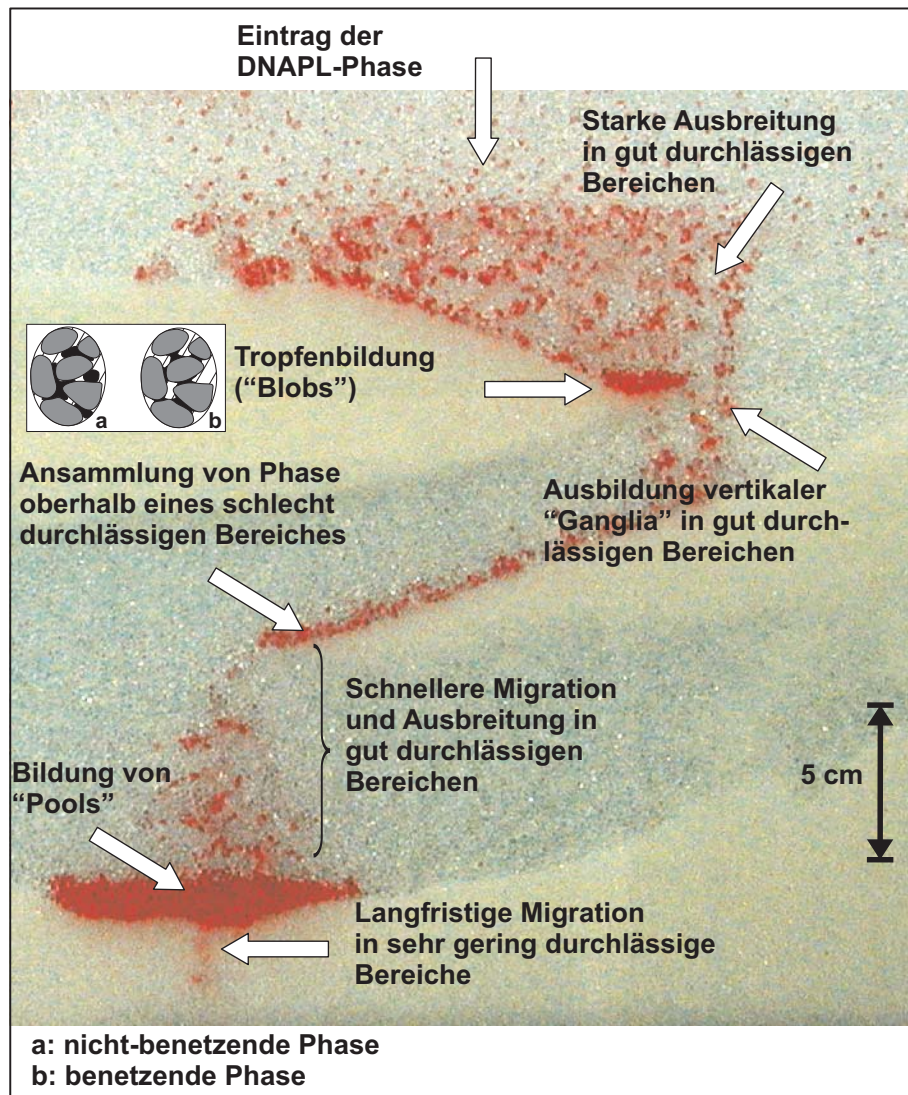


Abb. A2-3: Labor-Gerinneversuch zur DNAPL-Migration (durchgeführt bei VEGAS, Univ. Stuttgart) im gesättigtem „Untergrund“ mit unterschiedlich durchlässigen Bereichen (Fein-/Grobsand, Glasperlen). Tropfen bilden sich am Ende von Ganglien durch Abreißen der Phasenstränge in kleinen Poren oder durch Haftungsmechanismen. Form und Lage der Ganglia bzw. Tropfen werden vor allem durch die Kapillarkräfte und weniger durch den hydrostatischen Druck (im Gegensatz zu den Pools) bestimmt. Pools können bis zu mehreren cm dick werden und verflachen nach abgeschlossener Infiltration unter dem Einfluss der Grenzflächenkräfte. Akkumuliert ausreichend Phase im Pool, kann genügend hoher Kapillardruck aufgebaut werden, so dass der DNAPL auch in sehr gering durchlässige Schichten eindringt. Mathematische Beschreibungen zu Mehrphasensystemen und –transport finden sich im Anhang E3.III

Um das Gefährdungspotenzial von LCKW-Schadensquellen einzuschätzen, wurden das räumliche Ausbreitungspotenzial sowie die Migrationszeiträume von LCKW-DNAPLs anhand von Modell-, Labor- und Pilotfeldstudien untersucht (vgl. Kap. B3.2). Insbesondere in den Modellstudien wurden die verschiedenen Einflussparameter bezüglich ihrer Relevanz bzw. Sensitivität auf die Phasenausbreitung untersucht. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Studien auf den realen Feldfall ist mit Unsicherheiten behaftet, da i.d.R. deutlich kleinere Eintragsmengen, Flächen/Volumina sowie Versuchszeiträume betrachtet wurden. Deshalb lassen sich nur bedingt allgemeingültige Aussagen zur DNAPL-Ausbreitung ableiten (vgl. Box-1), da die Randbedingungen, die im Wesentlichen die Ergebnisse der Untersuchungen beeinflussen, häufig nicht vergleichbar oder nicht bekannt sind (s. Tab. E3.III-2).

Box-1: Beispiele zum räumlichen Ausmaß und der Dauer einer DNAPL-Migration

→ ausführliche Beschreibungen und weitere Beispiele siehe Tab. E3.III-2

- ▲ Neben der klein- und großskaligen Schichtung des Untergrundes wird die Eindringtiefe bei gleichem eingetragenen Volumen durch die Eintragsfläche bzw. Eintragsrate beeinflusst. Ein langandauernder kleinräumiger Eintrag, z.B. in Form einer Tankleckage kann größere LCKW-DNAPL-Eindringtiefen verursachen als ein einmaliger großflächiger Eintrag (Poulsen & Kueper 1992; Kueper & Gerhard 1995). Laut Poulsen&Kueper (1992) migrierten 6 L PCE, die einmalig innerhalb von Sekunden auf einer kreisförmigen Fläche mit einem Radius von 18 cm eingetragen wurden, in der ungesättigten Zone (Fein-/Mittelsand) innerhalb von 5 Tagen bis in Tiefen von 2 m. Dieselbe Menge wurde über 1,5 Stunden auf einen Punkt getropft und bis in Tiefen von 3,5 m nachgewiesen. Weitere Bsp. siehe Kueper et al. (1993), Brewster et al. (1995) in Tab. E3.III-2.
- ▲ PCE und TCE haben vergleichsweise Dichten, zeigen ähnliche Verbreitungsmuster und tendieren zu geringerer horizontaler Ausbreitung. DCE-Phase, mit einer geringeren Dichte, weist im Vergleich dazu mehr „gewundene“ Fließwege, größere laterale Ausbreitungen und höhere Sättigungsgrade in Bereichen oberhalb von undurchlässigeren Schichten auf (Gerhard et al. 2007).
- ▲ Laut der Modellstudie von Gerhard et al. (2007) wird die Dauer der Migrationszeit im Wesentlichen von der Dichte und Viskosität des DNAPL sowie der mittleren hydraulischen Leitfähigkeit des Aquifers beeinflusst. Bei Einträgen von 1 bis 40 Fässern verschiedener LCKW-DNAPLs dauert es laut Modell Monate bis wenige Jahre, bis die Migration in einem heterogenen, sandigen Aquifer mit einem mittleren K_f von $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ zum Stillstand kommt. Dagegen beeinflusst das eingetragene Schadstoffvolumen zwar die Größe des kontaminierten Untergrundes, aber kaum die Gesamtmigrationszeit.

Die für Lockersedimente beschriebene Verteilung von schweren LCKW-Phasen bzw. die genannten Architekturelemente (vgl. Abb. A2-3) können nur bedingt auf Kluft- und Karstgesteine übertragen werden. Man geht davon aus, dass LCKW-DNAPLs in ungesättigten Klüften von ca. 0,1-0,2 mm und größer rasch nach unten bzw. entlang der Klufttrichtung migrieren, ohne dass nennenswerte Mengen an den Kluftwänden hängen bleiben. Erst bei geringeren Kluftweiten wird der LCKW-DNAPL nennenswert zurückgehalten bzw. kann in porösere Bereiche diffundieren (vgl. Lenczewski et al. 2006; O'Hara et al. 2000; Parker et al. 2004; Schwille 1988).



Weiterführende Literatur:

Grathwohl (1998); Huling & Weaver (1991); Kavanaugh et al. (2003); Mercer & Cohen (1990); Miller et al. (1998); Pankow & Cherry (1996); Schwille (1988); Helmig (1997); ITRC (2000, 2002, 2003a, 2004)

A2.3.2 Mechanismen und Kinetik der Schadstofffreisetzung

Für die Schadstofffreisetzung in das Grundwasser oder die Bodenluft sind im Wesentlichen die in den Abb. A2-4 und A2-5 veranschaulichten Prozesse verantwortlich

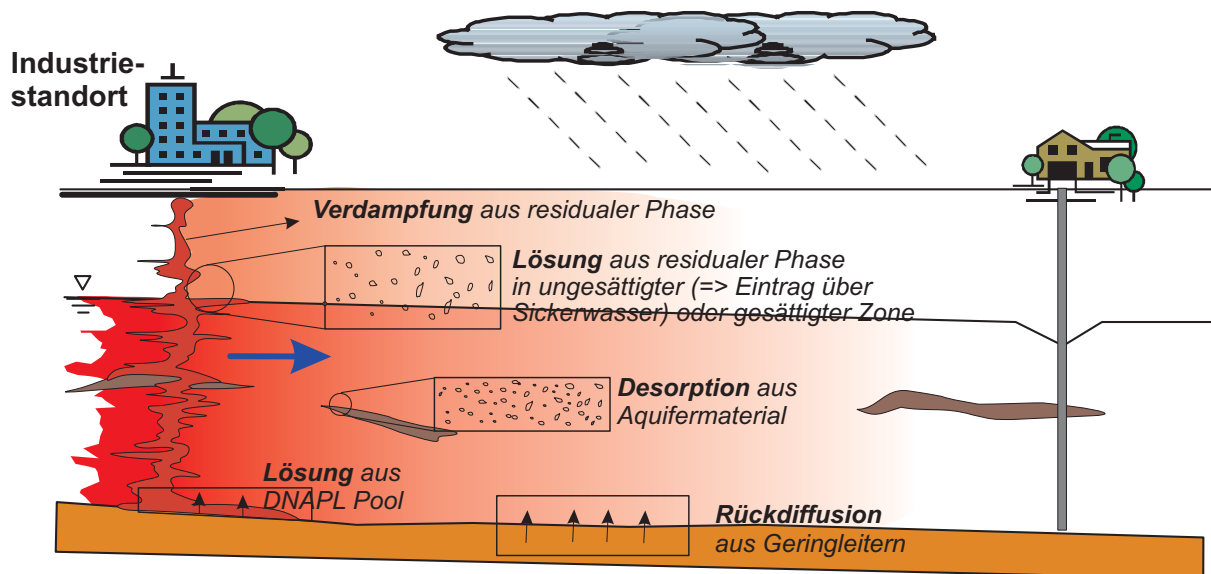


Abb. A2-4: Konzeptionelle Vorstellung zu den Prozessen bei der Schadstofffreisetzung aus kontaminierten Quell- und Fahnenbereichen (Skizze in Anlehnung an Grathwohl 2006)

A2.3.2.1 Schadstofffreisetzung aus der Schadstoffquelle

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Aufgrund der geringeren Masse sowie der größeren Oberfläche, die mit dem strömenden Grundwasser in Kontakt kommt, sind Ganglia und Tropfen deutlich schneller aufgelöst als Pools. Die zur Auflösung einer LCKW-Schadstoffquelle unter natürlichen Umständen notwendigen Zeitskalen umfassen nach Modellberechnungen von Grathwohl (2006) in Abhängigkeit von deren Architektur wenige Jahre (diffusionslimitierte Desorption, Blobs), über Jahrzehnte (Matrixdiffusion aus gering durchlässigen Schichten, Ganglia) bis zu mehreren Jahrhunderten (Pools).

Unter Gleichgewichtsbedingungen wird der Phasentransfer zwischen den vier Phasen DNAPL-Wasser-Boden-Luft mit den sog. Verteilungskoeffizienten (s. Tab. A2-3) beschrieben. Im Fall von Mehrkomponentengemischen wird für den Transferpfad DNAPL-Wasser bzw. DNAPL-Luft das Raoult'sche Gesetz angewendet, sodass anstelle der Löslichkeit bzw. des Dampfdrucks die sog. effektive Löslichkeit bzw. die Sättigungskonzentrationen im Grundwasser bzw. der Bodenluft verwendet werden, um die Emission aus dem Schadensherd zu berechnen (siehe dazu Kap. B3.2.3).

Gleichgewichtsbedingungen können für Phasentransferprozesse nur dann angenommen werden, wenn der jeweilige Transferprozess (z.B. Lösung, Verdampfung bzw. Desorption) schneller ist, als die schadstofftransportierenden Prozesse innerhalb der betrachteten Phasen, also Advektion, Dispersion sowie Diffusion und die Phasen als gemischt angenommen werden können. Während dies für den Transfer DNAPL-Bodenluft meist gegeben ist, da in der Bodenluft i.d.R. Diffusionsprozesse dominieren und Gasadvektion unter natürlichen Bedingungen eher zu vernachlässigen ist, laufen die Phasentransferprozesse Lösung aus dem NAPL und Desorption

von der Festphase ins Grundwasser häufig unter Ungleichgewichtsbedingungen ab. Lediglich bei niedrigen Grundwasserfließgeschwindigkeiten kann die DNAPL-Lösung und/oder die Desorption mit Gleichgewichtsbedingungen angenähert werden. Können keine Gleichgewichtsbedingungen angenommen werden, kann die Kinetik der DNAPL-Lösung oder auch der Desorption durch eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben werden. Dieser Ansatz entspricht einem sogenannten Filmmodell, bei dem ein immobiliser Film zwischen den beiden Phasen angenommen wird, durch den die Stoffe nach dem 1. Fick'schen Gesetz hindurch diffundieren müssen und somit die Diffusion ratenlimitierend wird (s. E3.IV).

Komplexere Diffusionsmodelle führen zu komplexeren Beschreibungen der ratenlimitierten Lösungs- und Desorptionsprozesse, die in der weiterführenden Literatur ausführlich beschrieben werden (z.B. Grathwohl 1998; Pankow & Cherry 1996). Aus diesen Modellen abgeleitete analytische Ansätze zur Berechnung der Schadstofffreisetzung unterschiedlicher Quellarchitekturelemente sind in Kap. B3.2.3 und Anhang E4.III.3 zu finden.

*Tab. A2-3: Mögliche Phasentransferprozesse zwischen den vier Phasen DNAPL, Wasser, Boden und Luft sowie die das Gleichgewicht zwischen den Phasen beschreibenden Verteilungskoeffizienten und häufig verwendete Ansätze zur Beschreibung des kinetischen Phasentransfers. Die mit * markierten Prozesse Lösung, Verdampfung und Desorption stellen dabei Freisetzungprozesse aus dem Schadensherd dar. Der Phasentransfer zwischen Feststoff und Bodenluft ist hier nicht aufgeführt, da er in natürlichen Systemen (sogar ungesättigte Zone) nahezu keine Rolle spielt*

Prozess	Phasentransfer	Verteilungskoeffizient/Parameter	Häufig verwendete Kinetik
DNAPL-Lösung*	DNAPL – Grundwasser oder Sickerwasser	Löslichkeit	Kinetik 1.Ordnung
DNAPL-Verdampfung*	DNAPL – Bodenluft (ungesättigte Zone)	Dampfdruck	Kinetik spielt i.d.R. keine Rolle, da meist schnelle Gleichgewichtsreaktion
Desorption *	Feststoff – Wasser	lineare oder nicht-lineare Isothermen	Kinetik 1.Ordnung, Diffusionsmodelle
Volatilisierung	Wasser - Bodenluft	Henry-Konstante	

A2.3.2.2 Relevante Prozesse zur Ausbildung einer Schadstofffahne

Der Schadstoffeintrag ins Grundwasser, d.h. die Emission aus der Quelle ist die primäre Steuergröße für die Entwicklung einer Schadstofffahne (Falta et al. 2005a). Die Emission wird vom Kontakt und Austausch zwischen DNAPL und Bodenluft oder Sicker- bzw. Grundwasser und damit der Quellarchitektur beeinflusst (z.B. ITRC 2004; Kavanaugh et al. 2003). Wesentliche Mechanismen für die (stationäre) Fahnenausdehnung sind die Transportprozesse Advektion, longitudinale Dispersion und Diffusion (Martian et al. 2003; McNab Jr. & Dooher 1998a; Zhang & Heathcote 2003; Cirpka et al. 1999, 2006) sowie die den Abbau- und Rückhalt bestimmenden Prozesse Sorption, biologischer Abbau und Transformation (vgl. Abb. A2-5).

Die zeitliche Entwicklung einer Abstromfahne ist abhängig vom Verhältnis des Schadstoffeintrages zur Summe der Schadstoffminderungsprozesse (vgl. Abb. A2-6). Ist die Fahne stationär oder quasi-stationär sind Schadstoffeintragsrate und Abbaurate im Gleichgewicht.

Neben der **Primärquelle** sind insbesondere bei älteren LCKW-Schadensfällen auch **Sekundärquellen** als Schadstoffeintragsquelle für die Fahne zu berücksichtigen. Diese entstehen vor

allem durch Sorption von Schadstoffen in C_{org} -haltigen Aquiferbereichen (vgl. Kap. A3.5) oder durch die Migration von Phase auf oder in den Aquitard. Die so retardierten oder vom primären Schadensherd isolierten Schadstoffquellen können die sorbierten Schadstoffe bei entsprechend niedrigen Schadstoffkonzentrationen wieder ins Grundwasser nachliefern.

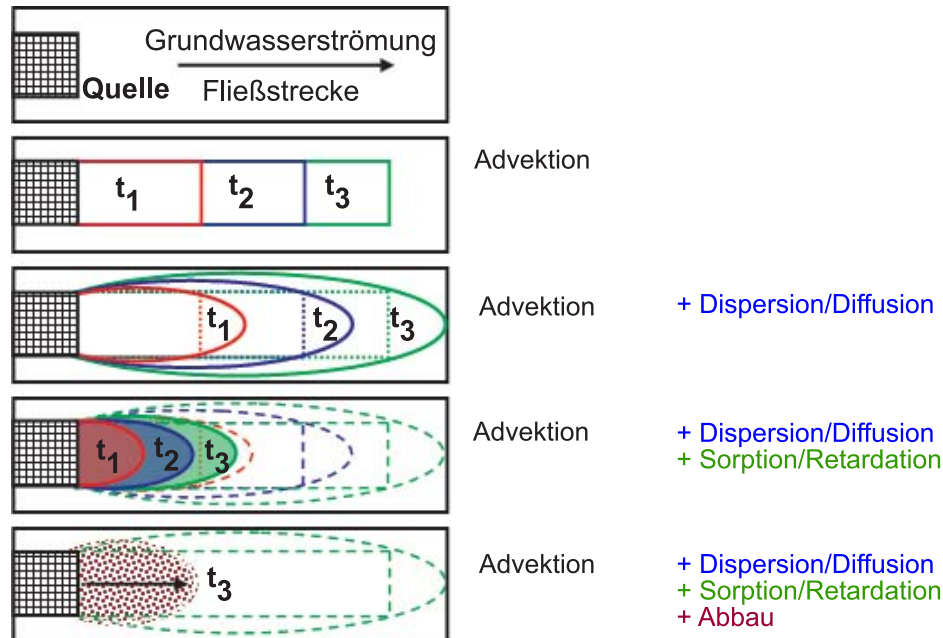


Abb. A2-5: Prozesse der Schadstoffausbreitung im Grundwasser, t_1 bis t_3 entsprechen verschiedenen Zeitpunkten (Grafik aus Schiedek et al. 1997)

Ein wesentliches Ergebnis aus KORA (TV3: Rosengarten, Kap. C2.5, TV1: Brand/Niedergörsdorf s. Peter et al. 2008), das durch Modellstudien (Falta et al. 2005a) untermauert wird, ist die Erkenntnis, dass die Fahnenlänge nur zu einem geringen Teil von der Schadstoffmasse in der Quelle beeinflusst wird, da der Schadstoffeintrag hauptsächlich durch die Löslichkeit beeinflusst wird. Laut Falta et al. (2005a) reduziert sich die maximale Fahnenausdehnung mit einer logarithmischen Abnahme der anteilig entfernten Quellenmasse. Dabei wird im Modell von einem linearen Zusammenhang zwischen DNAPL Masse und Emissionsstärke ausgegangen.

Im Gegensatz dazu wird die Lebensdauer einer Fahne maßgeblich von der in der Schadstoffquelle vorhandenen Masse beeinflusst. Quellensanierungen, die schnell nach dem Schadstoffeintritt durchgeführt werden, können somit die Schadstoffkonzentrationen in der Fahne und die in die Fahne eingetragene Schadstoffmasse deutlich reduzieren (Falta et al. 2005a). Weitere Ausführungen dazu finden sich in Kap. B5.

Der biologische Schadstoffabbau – als wesentlicher Schadstoffminderungsprozess für die LCKW – wird unter Feldbedingungen vor allem durch die Zuführung von Reaktionspartnern gesteuert (Azadpour-Keeley et al. 2001; McCarty & Spormann 2000). Im Fall der LCKW sind dies v.a. Elektronendonatoren für die reduktive Dechlorierung (vgl. Kap. A3.3.2). Der maßgebende Prozess für die Ausbildung einer stationären Fahne ist somit die Vermischung (Grathwohl et al. 2000; Ham et al. 2004). Eine weitere Voraussetzung ist die Anwesenheit LCKW-abbaufähiger Mikroorganismen, deren weite Verbreitung in Feldstudien nachgewiesen wurde (Bradley 2003; Hendrickson et al. 2002; Schmidt et al. 2006).

Als sensitive und damit zu bestimmende Parameter für die Ermittlung, ob und wie sich eine Fahne ausbreitet, werden Grundwasserfließgeschwindigkeit, -Fließrichtung, Dispersion und Abbauraten angesehen (vgl. Kap. B3.1, Tab. B3-9).

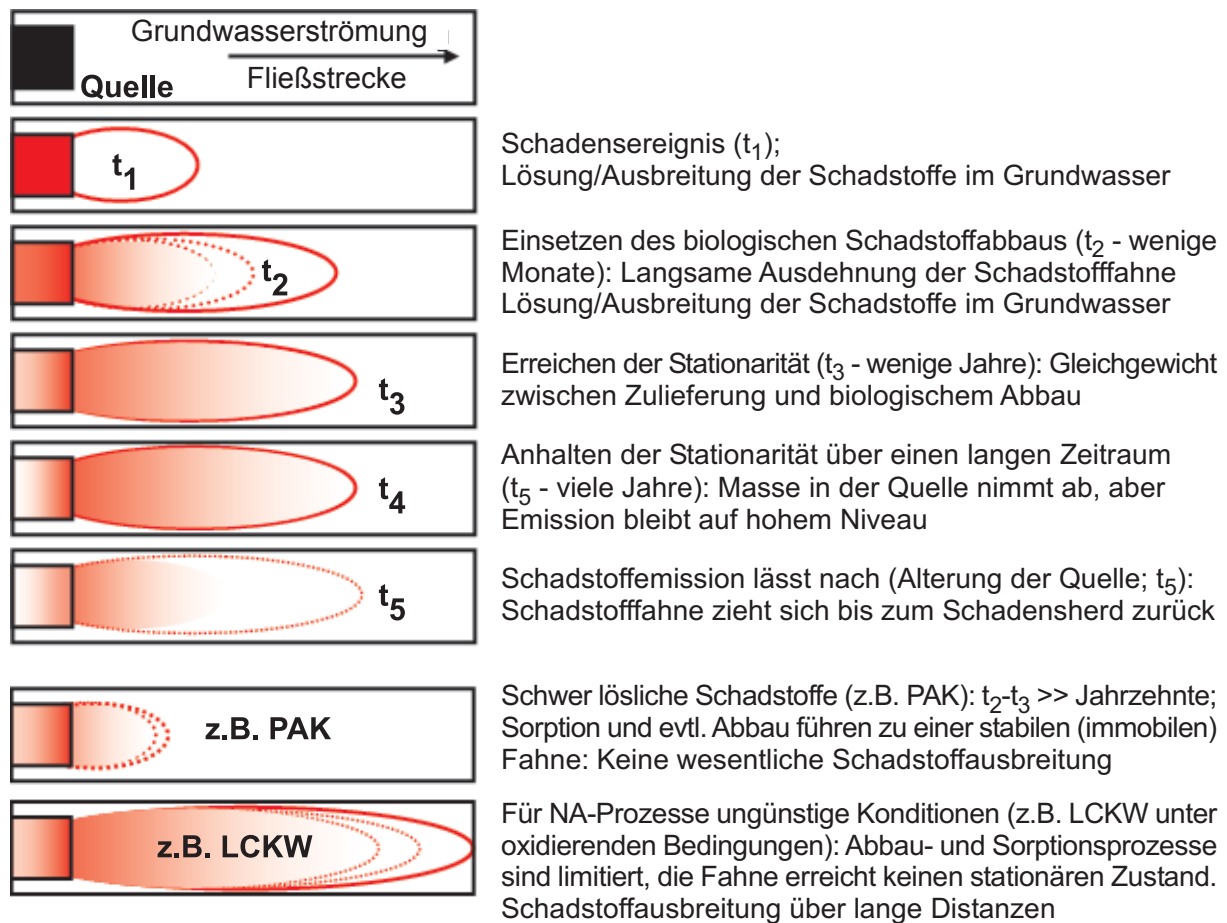


Abb. A2-6: Zeitliche Entwicklung (t₁ bis t₅) einer Schadstofffahne (Grafik aus Teutsch & Rügner 1999)

A2.3.3 Beispiele zur Ausdehnung von LCKW-Fahnen

Typische Ausdehnungen von LCKW-Fahnen in der gesättigten Zone wurden durch die Sammlung empirischer Daten auf nationaler und internationaler Ebene ermittelt. Die Ergebnisse sind in Box-2 zusammengefasst.

Daneben können die LCKW aufgrund ihrer teilweise hohen Dampfdrücke auch in der ungesättigten Zone Gasfahnen ausbilden. Feldversuche in einem porösen Sandaquifer zeigten, dass sich innerhalb von 1 Monat eine bis zu 10 m lange und 2-3 m tiefe TCE-Gasfahne ausbildete (Eintrag 0,5m³ in residualer Konz., zitiert in Feenstra et al. 1996). Am Standort Rosengarten umfasst die Verunreinigung in der ehemaligen Verrieselungszone eine Fläche von ca. 585 m², mit maximalen PCE Konzentrationen in der Bodenluft von 3660 mg/m³ in 5 m Tiefe. Es wurden aber noch Konzentrationen von 1070 mg/m³ in 25-30 m Tiefe gemessen. Eine gesundheitsgefährdende Raumluftbelastung in Wohn- oder Kellerräumen der betroffenen Anlieger konnte mit Ausnahme des Souterrains direkt auf dem ehemaligen Betriebsgelände nicht festgestellt werden.

Die Beispiele in Box-2 machen deutlich, dass die LCKW-Fahnen eine enorme Spannbreite in ihren Ausdehnungen aufweisen und im Einzelfall Fahnenlängen von mehreren Kilometern erreicht werden können. Die an den deutschen Standorten ermittelten Fahnenlängen waren bei einer Grenzkonzentration bis zu 100 µg/L (vgl. Abb. A2-7a) in 70% der Fälle kürzer als

2 km. Beim Vergleich der Einzelsubstanzen leiten Aziz et al. (2000) und McNab Jr. et al. (1999, 2000) als wesentliches Ergebnis ab, dass die Fahnenlängen der Tochtersubstanzen (cis-DCE, VC) in 70-80% der Fälle die der Ausgangssubstanzen nicht überschreiten. In Anlehnung an die vertikale DNAPL-Verteilung können LCKW-Fahnen unter Umständen sehr differenzierte Tiefenverteilungen aufweisen, weshalb eine tiefendifferenzierte Beprobung für die Fahnen erkundung wesentlich ist (vgl. Box-3, Teil 3).

Im Vergleich zu den anderen grundwasserrelevanten Schadstoffgruppen sind die LCKW-Fahnen deutlich länger. Mineralölbürtige Fahnen weisen i.d.R. Längen < 300 m (siehe LF TV 1) auf, für teerölbürtige Fahnen ermittelte Schiedek et al. (1997) eine mittlere Länge von 277 m (siehe LF TV 2).

Box-2: Empirische Daten zur Ausdehnung von LCKW-Fahnen

- ▲ An Schadensfällen in Deutschland wurden in Porengrundwasserleitern Fahnenlängen zwischen 30-7000 m, bei Grenzwerten für das Fahnenende von $\leq 100 \mu\text{g/L}$ ermittelt (s. Abb. A2-7a). Abb. A2-7b zeigt Fahnenlängen an amerikanischen Standorten.
- Die Datenauswertung und Vergleichbarkeit der verschiedenen Studien ist nur sehr eingeschränkt möglich, da die Fahnenenden anhand unterschiedlicher Grenzkonzentrationen definiert wurden und in der Mehrzahl Angaben fehlen, ob die Fahnen hinsichtlich ihrer zeitlichen Dynamik stabil sind.
- Die geringeren Fahnenlängen an den US-Standorten (Abb. A2-7b) mit einem Median von 335 m bei einer Grenzkonzentration von $100 \mu\text{g/L}$ im Vergleich zu 1900 m (Abb. A2-7a) können aufgrund fehlender Metadaten nicht näher erklärt oder begründet werden.

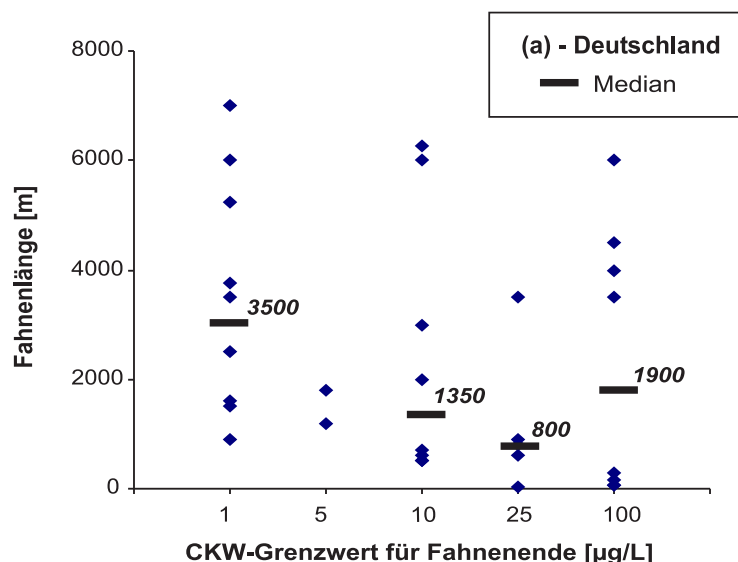


Abb. A2-7a:
Fahnenlängen an LCKW-Standorten in Deutschland (nur Porengrundwasserleiter) in Abhängigkeit verschiedener Grenzkonzentrationen für die Definition des Fahnenendes (x-Achse). Dargestellt sind Median (Balken) und Einzelwerte (Punkte). Die Abbildung enthält Daten aus ca. 30 Standorten für stationäre Fahnen (Schiedek et al. 1997, Drangmeister et al. 2007)

Box-2 (Forts.): Empirische Daten zur Ausdehnung von LCKW-Fahnen

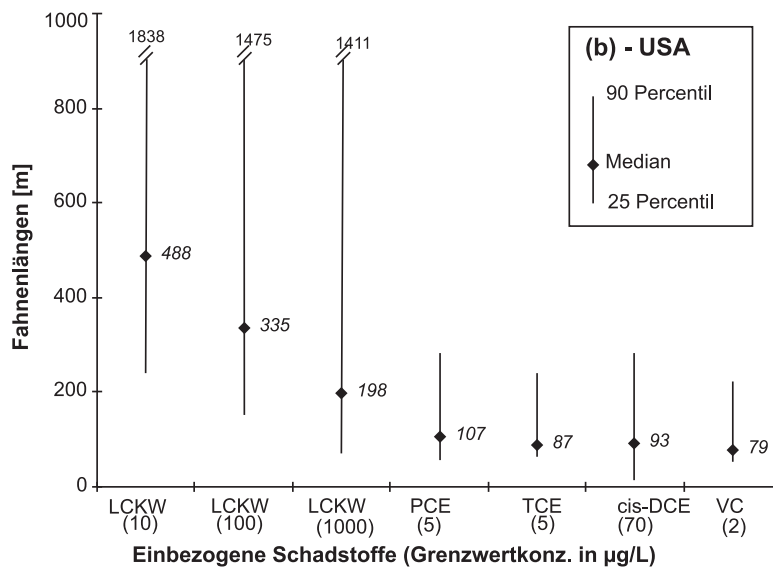


Abb. A2-7b:

Fahnenlängen an LCKW-Standorten in den USA (nur Porengrundwasserleiter) in Abhängigkeit der betrachteten Schadstoffe und verschiedener Grenzkonzentrationen für die Definition des Fahnenendes (x-Achse). Dargestellt sind Median (Raute) und Spannweiten. In die Berechnung der einzelnen Mediane gingen etwa 60 Daten ein (Aziz et al. 2000; McNab Jr. et al. 1999; Suarez et al. 2004; Wiedemeier et al. 1999)

- ▲ Für Kluftgrundwasserleiter wurden an 9 deutschen Standorten LCKW-Fahnenlängen im Bereich von 100-10000 m Länge ermittelt, mit einem Median von 1300 m (Drangmeister et al. 2007; Schiedek et al. 1997).
- ▲ Abschätzungen zur Breite von PCE-Fahnen, die an amerikanischen Standorten ermittelt wurden, schwanken zwischen 50 m (5 µg/L) und 229 m, wobei teilweise Konzentrationsangaben für die Definition des Fahnenendes fehlen (Aziz et al. 2000; Suarez et al. 2004).
- ▲ Die Fahnenausdehnungen an den KORA TV 3 Standorten bewegen sich mit Längen von 950-4400 m, Breiten bis zu 900 m und Tiefen von 15-70 m (Grenzkonz. i.d.R. 10 µg/L ~ Geringfügigkeitsschwellenwert) im Bereich der oben genannten Spannweiten.

A2.3.4 Zusammenfassung und Fazit

Das Ausbreitungsverhalten von schweren LCKW-Phasen, das sind im wesentlichen PCE und TCE, wird vor allem beeinflusst durch:

- Physikalisch-chemische Eigenschaften (größere Dichte und geringere Viskosität im Vergleich zu Wasser, Benetzungseigenschaften)
- Hydraulische Untergrundeigenschaften
- Kapillardruck
- Eingetragene Phasenmenge pro Flächeneinheit und Zeit

Die Quellenarchitektur kann sich in Lockersedimenten auf Skalen im mm bis 100 m Bereich in Abhängigkeit der oben genannten Einflussgrößen erstrecken. Neben der vertikalen Migration können die DNAPL auch horizontal auf schlecht durchlässigen Schichtgrenzen „fließen“ (vgl. Abb. A2-3), wodurch auch Sekundärquellen entstehen können. PCE- und TCE-Phasen weisen ähnliche Verbreitungsmuster auf und tendieren zu geringerer horizontaler Ausbreitung (vgl. Box-1).

Der Schadstoffeintrag ins Grundwasser, d.h. die Quellemission ist die primäre Steuergröße für die Entwicklung einer Schadstofffahne. Die Fahnenausdehnung wird im Wesentlichen durch die Transport- sowie Abbau- und Rückhalteprozesse gesteuert. Die zeitliche Entwicklung der Schadstofffahne bzw. das Erreichen eines stabilen Zustandes ist abhängig vom Verhältnis des Schadstoffeintrages zur Summe der Schadstoffminderungsprozesse (vgl. Abb. A2-6, A4-1). Für die Ermittlung, ob und wie sich eine Fahne ausbreitet, werden als sensitive und damit zu bestimmende Parameter Grundwasserfließgeschwindigkeit, -Fließrichtung, Dispersion, Abbauraten und Sorption bzw. die ihnen zugrundeliegenden Kinetiken angesehen (vgl. Kap. A3).

Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeiten relativ zu tolerierbaren Grenzwerten und bei ungünstigen Milieubedingungen für einen natürlichen Abbau (vgl. Kap. A3.3) können sich die LCKW in gelöster Form bis zu mehreren km ausbreiten. Für in Deutschland untersuchte LCKW-Schadensfälle liegen die empirisch ermittelten Fahnenlängen an 70% der Standorte unter 2 km, bei einer Grenzkonzentration von 100µg/L.

Wesentlich für die Bearbeitung eines Standortes im Hinblick auf eine sinnvolle, sich ergänzende Quellen- und Fahnenbehandlung ist die Erkenntnis, dass die Fahnenlänge nur zu einem geringen Teil von der in der Quelle vorliegenden Schadstoffmasse sondern vielmehr von den Lösungsprozessen bzw. der Quellarchitektur beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu wird die Lebensdauer einer Fahne maßgeblich von der in der Quelle vorhandenen Masse beeinflusst.

Bei Quellensanierungen, die schnell (wenige Jahre) nach dem Schadenseintritt durchgeführt werden, kann die in die Fahne eingetragene Schadstoffmasse erheblich reduziert werden. Erfolgt die Quellensanierung sehr viel später (Jahre bis Jahrzehnte), wird der Großteil des „Schadstofffahnenkörpers“ deutlich geringer von der Quellensanierung beeinflusst, so dass eine Kontrolle oder Sanierung des Fahnenbereichs notwendig wird.

Es ist zu vermuten, dass die Mehrzahl der aktuell untersuchten LCKW-Schadstofffahnen an Altlasten bezüglich ihrer zeitlichen Entwicklung einen stationären oder annähernd stationären Zustand erreicht haben, während die Emissionen aus der Quelle noch über lange Zeiträume andauern können. Sofern MNA an einem dieser Standorte als alternative oder ergänzende Handlungs-option in Betracht kommt, muss dort ebenso wie beim herkömmlichen Pump&Treat-Verfahren von längeren Zeiträumen (Jahrzehnte) für eine Fahnenbehandlung ausgegangen werden.

A3 Relevante natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei LCKW-kontaminierten Standorten

A3.1 Allgemeines

Natürliche Schadstoffminderungsprozesse (Natural Attenuation – NA) werden definiert als physikalische, chemische und biologische Prozesse, die ohne menschliches Eingreifen zu einer Reduzierung der Masse, der Toxizität, der Mobilität, des Volumens oder der Konzentration eines Stoffes im Boden oder Grundwasser führen (LABO 2005). Zu diesen Prozessen zählen biologischer Abbau, chemische Transformation, Sorption, Dispersion, Diffusion und Verflüchtigung (Volatilisierung) – vgl. Abb. A3-1.

Jeder Schadstoffminderungsprozess kann bezüglich seiner Wirkung nach zwei Kriterien klassifiziert werden: (a) destruktiv und nicht destruktiv, d.h. der Schadstoff wird transformiert und (b) frachtreduzierend und nicht frachtreduzierend (vgl. Abb. A4-1). Nicht destruktive, aber frachtreduzierende Prozesse verlagern den Schadstoff aus dem Grundwasser in eine andere Phase (Festphase/Gasphase). Der potenzielle „Wirkungsort“ der einzelnen Prozesse im Quell- und/oder Fahnenbereich ist in Abb. A3-1 skizzenhaft veranschaulicht.

Aufgrund der höheren Relevanz der chlorierten Ethene bei der Grundwasserbelastung in Deutschland (vgl. Abb. A2-1) werden im vorliegenden Leitfaden vor allem die für diese LCKW wichtigen NA-Prozesse dargestellt.

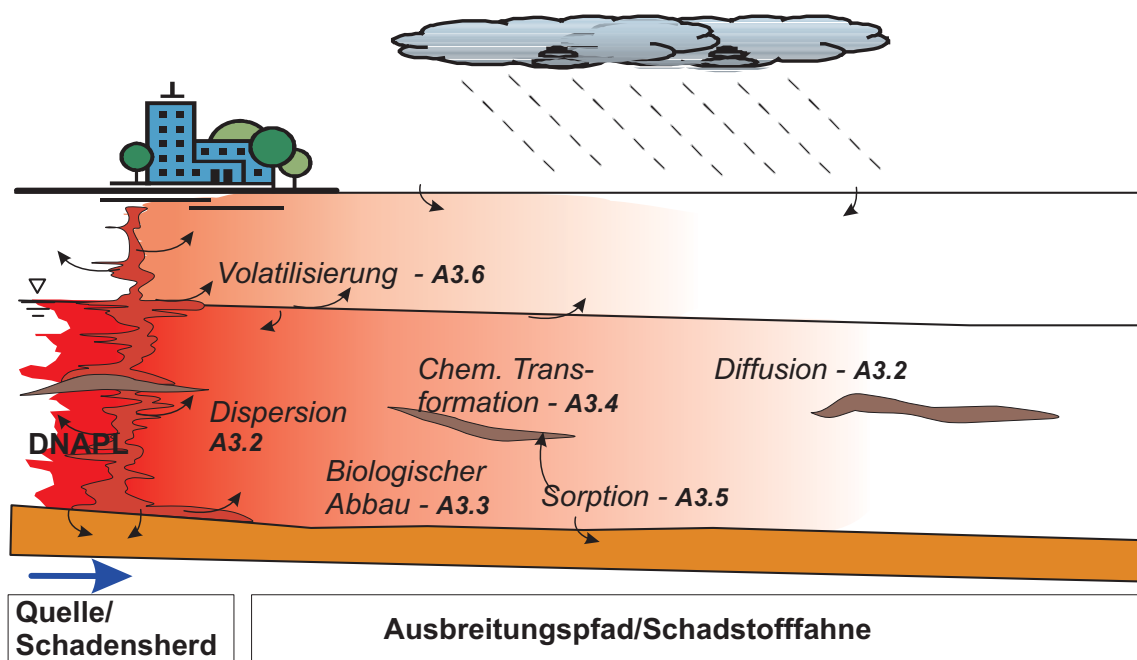


Abb. A3-1: Übersicht zu natürlichen Schadstoffminderungsprozessen, die in der Schadstoffquelle und/oder Fahne wirksam sein können. Die Zahlenangaben bei den jeweiligen Prozessen, verweisen auf die Kapitel in denen die Prozesse ausführlich erläutert sind

A3.2 Mobilität und Verteilung der Schadstoffe durch konservative Strömungs- und Transportprozesse

Advektion und hydrodynamische Dispersion (Diffusion, mechanische Dispersion) bewirken ein Ausbreiten der Schadstoffe mit der Fließbewegung des Grundwassers, wodurch sich die Schadstofffahne im durchströmten Medium ausbildet. In homogenen, gut durchlässigen (z.B.

sandigen) Aquiferen ist die Advektion der dominierende Transportprozess für die gut löslichen LCKW. Die mechanische Dispersion, der durch lokale Schwankungen in der Fließgeschwindigkeit verursachte Mischungsprozess, spielt auch in homogenen Aquiferen eine Rolle ist aber besonders in heterogenen relevant. Dispersion und Diffusion gleichen Konzentrationsgradienten aus, wodurch beispielsweise Verdünnungseffekte an den Fahnenrändern auftreten. Bei sehr langsamen Fließgeschwindigkeiten ist die Diffusion der dominierende Verdünnungsprozess (mathematische Beschreibung Anhang E3.IV).

A3.3 Biologischer Abbau

Die Wichtigkeit der biologischen Transformation von organischen Schadstoffen, wie den LCKW, beruht auf den hohen biologischen Abbaugeschwindigkeiten. Mikroorganismen können Reaktionen, die thermodynamisch möglich sind, aufgrund kinetischer Limitationen häufig aber extrem langsam verlaufen, erheblich beschleunigen (Schlegel 1992). Verantwortlich dafür sind die von den Organismen produzierten Enzyme, die bei den physiologisch gekoppelten Redoxreaktionen als Katalysatoren wirken, indem sie beispielsweise die Aktivierungsenergie einer Reaktion senken. Beim **produktiven Abbau** gewinnen die Organismen Energie für ihren Stoffwechsel oder das Wachstum. Im Gegensatz dazu erfolgt der **cometabolische Abbau** eher zufällig und ohne direkten Vorteil bzw. Energiegewinn für die Organismen. Findet ein vollständiger biologischer Abbau von organischen Substanzen bis zum CO_2 oder Methan statt, wird dies als **Mineralisation** bezeichnet.

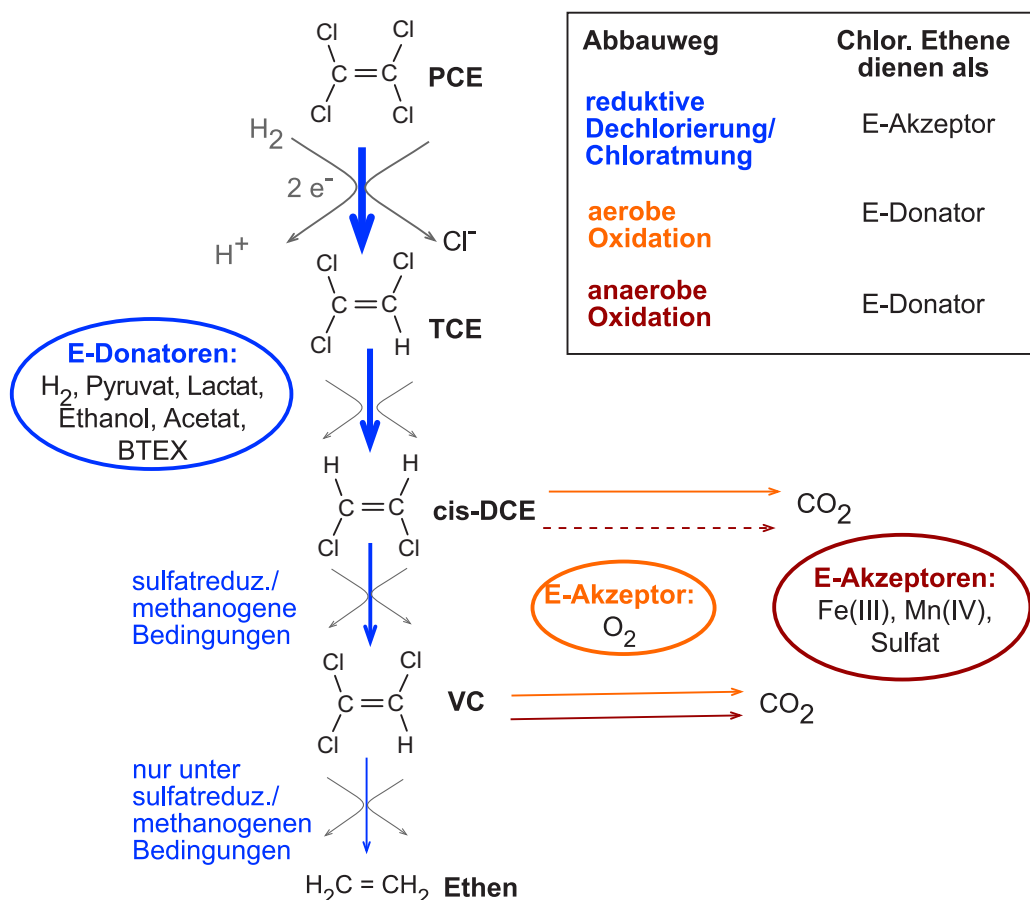


Abb. A3-2: Schematische Übersicht zu den biologischen Abbaupfaden der chlorierten Ethene. Die Pfeilstärken verdeutlichen die Wahrscheinlichkeit des ablaufenden Prozesses (E-: Elektronen)

Erst in den 1980er Jahren wurde erkannt, dass Organochlorverbindungen und speziell die LCKW als anthropogen erzeugte Substanzen, überhaupt biologisch produktiv abgebaut werden. Vorher galten diese Verbindungen als bioabbauresistent (siehe Überblick in Bradley 2003). Die reduktive Dehalogenierung ist der Hauptabbauweg der chlorierten Ethene unter anaeroben Bedingungen (Kap. A3.3.1.1). Generell gilt, je höher der Chlorierungsgrad, desto höher kann das für den Abbau erforderliche Redoxpotential sein und umso wahrscheinlicher und effizienter ist eine Reduktion des chlorierten Ethens. Umgekehrt wird bei abnehmendem Chlorierungsgrad ein oxidativer Abbau wahrscheinlicher (Abb. A3-2). Die für einen biologischen Abbau günstigen Milieubedingungen sowie weitere Einflussfaktoren und die über die verschiedenen Abbauwege erzielten Raten werden in Kap. A3.3.2 bzw. A3.3.3 näher erläutert.



Weiterführende Literatur:

Bradley (2003); Held et al. (2007); Tiehm & Schmidt (2007); Tiehm et al. (2005, 2007); Wiedemeier et al. (1999)

Kurzdarstellungen in den Kap. C2 und den Abschlussberichten der Projekte Frankenthal, Karlsruhe, Perleberg und Düsseldorf. Vor allem letzterer enthält im Anhang eine umfassende Darstellung zu den Grundlagen des LCKW-Abbaus.

A3.3.1 Biologische Abbauwege der chlorierten Ethene

A3.3.1.1 Reduktive Dechlorierung

Der Hauptabbauweg der chlorierten Ethene unter anaeroben Bedingungen, bei dem die Organismen Energie für das Wachstum gewinnen, ist die reduktive Dechlorierung (z.B. Holliger & Schraa 1994; Middeldorp et al. 1999), die im Folgenden als **Chloratmung** bezeichnet wird. Hierbei werden die LCKW als Elektronenakzeptor genutzt. Als Elektronendonator dient bevorzugt Wasserstoff (Yang & McCarty 1998), der durch Fermentation aus einer Vielzahl von natürlichen oder anthropogenen organischen Substanzen, z.B. Lactat oder Ethanol produziert wird (z.B. Fennell et al. 1997; Carr & Hughes 1998; Lee et al. 2007). Die Chloratmung erfolgt sequenziell, dabei wird sukzessiv ein Cl-Atom durch ein H-Atom ersetzt (vgl. Abb. A3-2). Mit abnehmender Zahl der Cl-Substituenten an den Ethenen sinkt die Abbaupräferenz. Die für den anaeroben Abbau verantwortlichen Enzyme werden als reduktive Dehalogenasen bezeichnet (z.B. Middeldorp et al. 1999).

Methanogene und sulfatreduzierende Organismen können LCKW cometabolisch reduktiv dechlorieren. Löffler et al. (1999) gehen davon aus, dass die reduktive Dechlorierungsaktivität in anaeroben Grundwassersystemen in der Mehrzahl als Chloratmung erfolgt. Dabei können deutlich höhere Abbauraten als beim cometabolischen Abbau erreicht werden (s. Tab. A3-3).

Eine Vielzahl zur Chloratmung fähiger Reinkulturen wie z.B. *Dehalobacter restrictus* (Holliger et al. 1993), *Desulfitobacterium* sp. (Löffler et al. 1999), *Desulfuromonas* (Löffler et al. 2000) etc. wurden isoliert (s. Tab. E3.V-1). Bislang konnte jedoch nur ein einziger Organismus – *Dehalococcoides ethenogenes* Stamm 195 – isoliert und kultiviert werden, der zu einer vollständigen Mineralisation von PCE in der Lage ist (Fennell et al. 2004; Maymo-Gatell et al. 1997; Maymo-Gatell et al. 1995). Allerdings wiesen Fennell et al. (2001) auch einen vollständigen Abbau von PCE zu Ethen an Standorten nach, an denen dieser Organismus nicht gefunden wurde, so dass zunehmend auch von PCE mineralisierenden Mischkulturen

ausgegangen wird.

Vertreter der *Dehalococcoides*-Gruppe – mit verschiedenen Dechlorierungsfähigkeiten – und auch andere zur Dechlorierung fähige Mikroorganismen sind natürlicherweise weit verbreitet (Fennell et al. 2001; Hendrickson et al. 2002). Eine molekularbiologische Unterscheidung der verschiedenen *Dehalococcoides* Stämme und damit deren Abbaupotenziale ist allerdings bis dato noch nicht zufriedenstellend möglich bzw. nach wie vor Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten (z.B. He et al. 2003a, b; Müller et al. 2004; Waller et al. 2005; Holmes et al. 2006).

Es besteht inzwischen Konsens darüber, dass eine mikrobielle Dechlorierung in anaeroben mit LCKW-kontaminierten natürlichen Grundwassersystemen erfolgen kann. Die Effizienz des Abbaus variiert allerdings sehr und ist abhängig von den verfügbaren Elektronendonatoren, den vorliegenden Redoxbedingungen und der Anwesenheit zum Abbau fähiger Mikroorganismen(-gemeinschaften) (z.B. Tiehm & Schmidt 2007; Schmidt et al. 2006; Chapelle et al. 2003; McCarty 1996).

Optimale Bedingungen für die Chloratmung, bei denen sich die Dechlorierer gegenüber anderen wasserstoffnutzenden Organismen durchsetzen können, wurden anhand von theoretischen H_2 -Grenzkonzentrationen definiert, die bestimmten H_2 -konsumierenden Abbauprozessen zugeschrieben werden (vgl. Abb. A3-3). Für die Dechlorierung wurde ein optimaler Bereich von 0,4-2 nM H_2 ermittelt, in dem die Dechlorierer bei der H_2 -Nutzung gegenüber den Sulfat-reduzieren und methanogenen Bakterien konkurrenzfähig sind (Robinson & Tiedje 1984; Lovley & Goodwin 1988; Fennell & Gossett 1998; Yang & McCarty 1998; Kassenga et al. 2004; Löffler et al. 1999; Gonsoulin et al. 2004).

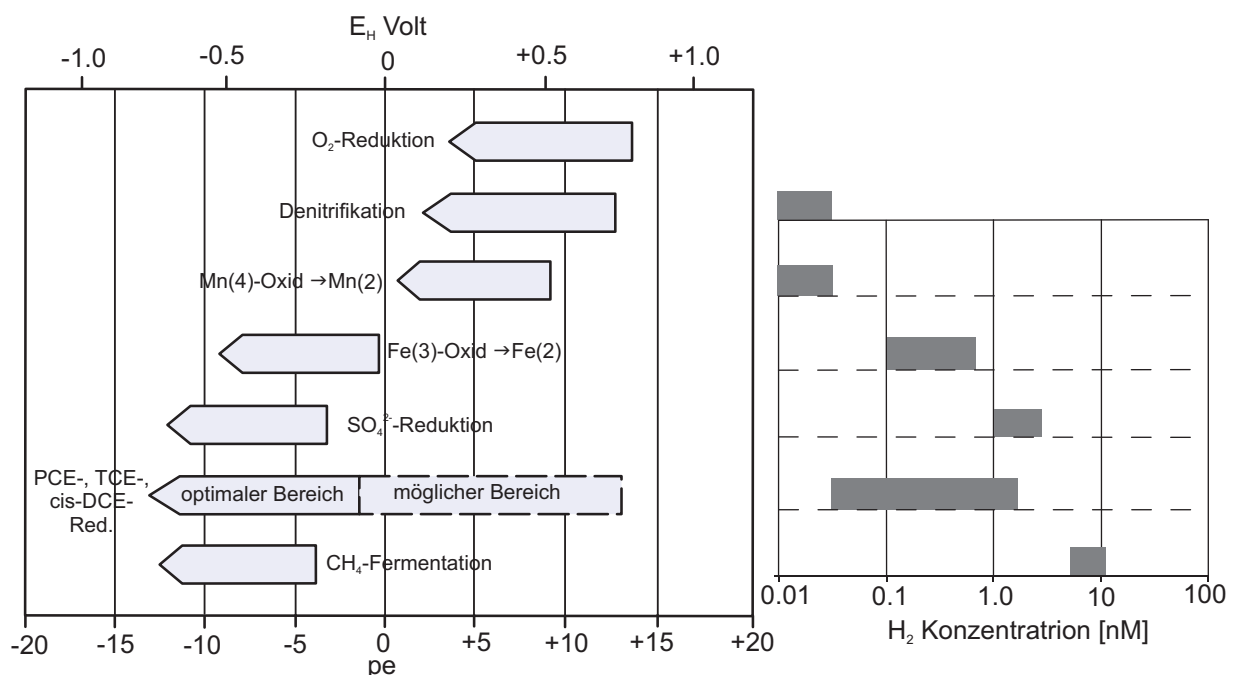


Abb. A3-3: Abfolge der wesentlichen Reduktionsprozesse (beim Abbau organischer Substanzen) in natürlichen Systemen sowie entsprechende Einordnung der reduktiven LCKW-Dechlorierung (linke Abb.). Die rechte Abbildung zeigt die geeigneten H_2 -Nutzungsbereiche für die jeweiligen Abbaureaktionen (detaillierte Angaben siehe Tab. E3. V-2)

A3.3.1.2 Aerobe Oxidation

Die Wahrscheinlichkeit, dass Chlorethene oxidiert werden steigt – im Gegensatz zur reduktiven Dechlorierung (vgl. Abb. A3-2) – mit abnehmender Zahl der Chlorsubstituenten (Vogel et al. 1987). Vor allem die Metabolite cis-DCE und VC sind unter aeroben Bedingungen abbaubar, wobei Sauerstoff als terminaler Elektronenakzeptor dient.

Ein rascher und vollständiger Abbau von Vinylchlorid ist aus der Literatur (Bradley & Chapelle 1998a, b) bekannt und wurde auch an den KORA Standorten Karlsruhe und Frankenthal beobachtet (s. Kap. C2.3, C2.6, Tiehm et al. 2008). VC kann dabei von den Mikroorganismen als alleinige Kohlenstoffquelle für das Wachstum und den Stoffwechsel genutzt werden (Bradley & Chapelle 1998a; Coleman et al. 2002a; Verce et al. 2000, 2002; Tiehm et al. 2007, Sing et al. 2004). Weiterhin wurde vereinzelt gezeigt, dass cis-DCE bis zum CO₂ auch ohne Co-Substrat aerob oxidiert werden kann, d.h. als Primärsubstrat genutzt wird (Bradley & Chapelle 2000; Coleman et al. 2002b).

Unter aeroben Bedingungen können TCE, DCE, VC und bedingt PCE auch cometabolisch zu CO₂ oxidiert werden, wobei Ammonium, Methan, Propan, Ethen oder aromatische Verbindungen als Primärsubstrat genutzt werden (z.B. McCarty et al. 1998; Verce et al. 2001a, b). Der zufällige Abbau erfolgt v.a. durch unspezifische Oxygenase-Enzyme, wobei die Anwesenheit von Sauerstoff und eines Primärsubstrates erforderlich ist, um die Produktion der Oxygenasen zu initiieren.

Der aerobe oxidative Abbau wird unter Feldbedingungen im Quellbereich als wenig bedeutend eingeschätzt, da die dafür notwendigen natürlichen Verhältnisse in den seltensten Fällen gegeben sind (Bradley & Chapelle 1998a). Cis-DCE und VC werden als Abbauprodukt der reduktiven Dechlorierung bevorzugt in anaeroben Bereichen produziert und akkumulieren dort. Müller et al. (2006), Taylor et al. (2007) und Schäfer et al. (2007b) weisen jedoch darauf hin, dass VC auch in aerobe Zonen transportiert werden kann. Ein wirkungsvoller aerober oxidativer Abbau ist in der Regel auf Fahnenränder oder Grenzbereiche zwischen Grund- und Oberflächenwasser beschränkt, in die Sauerstoff und potentielle Auxiliarsubstrate durch Diffusion und Querdispersion nachgeliefert werden (Bradley & Chapelle 1997). Die Arbeiten am TV 3 Standort Frankenthal zeigen die große Bedeutung aerober Abbauprozesse für die Schadstoffelimination (vgl. Kap. C2.6).

A3.3.1.3 Anaerobe Oxidation

In Laborversuchen unter anaeroben Bedingungen konnten Mikroorganismen VC und cis-DCE als Elektronendonator verwenden und zu CO₂ oxidieren (Bradley et al. 1996, 1998; Hata et al. 2003). Die Reaktionsraten bei der VC-Oxidation sind jedoch abhängig von der Verfügbarkeit eines ausreichend starken Oxidationsmittels, wie z.B. Fe(III), Mn (IV) oder Sulfat (Bradley & Chapelle 1996). Ein anaerober oxidativer Abbau von DCE zu CO₂ erfordert ein stärkeres Oxidationsmittel als Fe(III) und wurde unter Mn(IV)-reduzierenden Bedingungen im Labor beobachtet (Bradley et al. 1998).

Bis dato gibt es nur Hinweise auf eine anaerobe Oxidation von cis-DCE oder VC anhand von Mikrokosmenstudien im Labor (Bradley & Chapelle 1996, Bradley et al. 1998). Der direkte Nachweis im Feld gestaltet sich schwierig, da er nicht anhand von messbaren Endprodukten belegt werden kann (s. Abb. A3-2). Ein indirekter Rückschluss könnte anhand von Massenbilanzen erfolgen, wenn z.B. cis-DCE und VC nicht im Grundwasser akkumulieren und Ethen und Ethan nicht nachgewiesen werden können. Bislang ist allerdings immer noch unklar, inwieweit die anaerobe Oxidation überhaupt unter natürlichen Bedingungen erfolgt und damit für ein MNA-Konzept relevant ist.

A3.3.2 Sensitive Parameter für den biologischen LCKW-Abbau

Der biologische LCKW-Abbau bzw. dessen Geschwindigkeit hängen unter Feldbedingungen vor allem von den Transportprozessen ab, die die Nachlieferung der für den Abbau wichtigen Reaktionspartner bzw. die Aufrechterhaltung eines geeigneten Redoxmilieus gewährleisten (Martian et al. 2003; McNab Jr. & Doohar 1998b; Zhang & Heathcote 2003; Azadpour-Keeley et al. 2001; McCarty & Spormann 2000; Atteia & Guillot 2007; Widdowson 2004).

Daneben ist eine zum LCKW-Abbau fähige Mikroorganismengemeinschaft am Standort notwendig (z.B. Bradley 2003; Chapelle et al. 2004; Haston & McCarty 1999; Lee et al. 2004). Deren Aktivität wird abgesehen von den oben genannten Faktoren auch durch geochemische Milieubedingungen wie z.B. Temperatur und pH-Wert beeinflusst. Optimale Temperaturbereiche für den LCKW-Abbau für Mischkulturen liegen im Bereich von 15-30°C (Friis et al. 2007a, Heimann et al. 2007), er kann aber auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen (4°C) stattfinden (Bradley et al. 2005).

Hinsichtlich der **Bereitstellung von Reaktionspartnern**, d.h. Elektronendonatoren für den anaeroben biologischen LCKW-Abbau unterscheiden Wiedemeier et al. (1999) drei Standorttypen, die den natürlichen Schadstoffabbau und damit die Entwicklung einer LCKW-Fahne beeinflussen. Daraus resultierende typische Verteilungsmuster der Schadstoffe und der geochemischen Redoxpartner mit der Fließrichtung sind in Abb. A3-4 veranschaulicht:

- Typ 1: Anaerobe Systeme – verfügbarer Kohlenstoff (Elektronendonatoren) aus anthropogenen Quellen
 - Ko-Kontamination durch BTEX oder Deponieeinträge (H_2 -Produktion über Fermentation)
 - Reduzierende Verhältnisse, dadurch schneller Abbau von PCE, TCE, evtl. Akkumulation von cis-DCE und VC aufgrund eines langsameren Abbaus dieser Metabolite
 - Langzeitaspekte: Ist H_2 -Lieferung ausreichend für vollständigen LCKW-Abbau, stehen geeignete und genügend Elektronendonatoren zur Verfügung, um konkurrierende Elektronenakzeptoren zu „entfernen“?
- Typ 2: Anaerobe Systeme – verfügbarer Kohlenstoff (Elektronendonatoren) aus natürlichen Quellen
 - Hohe natürliche C_{org} -Gehalte (z.B. Küstengebiete, Flussablagerungen, Torfeinlagerungen)
 - Im Vergleich zu Typ 1 i.d.R. langsamerer Abbau von PCE und TCE
- Typ 3: Aerobe Systeme – keine verfügbaren Elektronendonatoren
 - z.B. in magmatischen und metamorphen Gesteinen
 - Grundwasserkörper mit Sauerstoffgehalten im Bereich von > 1 mg/L
 - Keine biologische Dechlorierung von PCE, TCE oder TCA; aerober Abbau von VC

In Abhängigkeit der Standortgegebenheiten können in verschiedenen Bereichen einer LCKW-Fahne Mischformen der Typen 1-3 auftreten. Je nach Distanz zur Quelle bzw. vorliegenden Schadstoffen kann dies den biologischen Abbau der LCKW fördern (z.B. Quellbereich Typ 1, Fahnenspitze Typ 3) oder eher einschränken (z.B. Quellbereich Typ 3). Neben den Schadstoffkonzentrationen sollten deshalb die Redoxzonierungen als wesentlicher Bestandteil der geochemischen Standortuntersuchungen ermittelt werden (vgl. Tab. A3-1, Tab. B3-12).

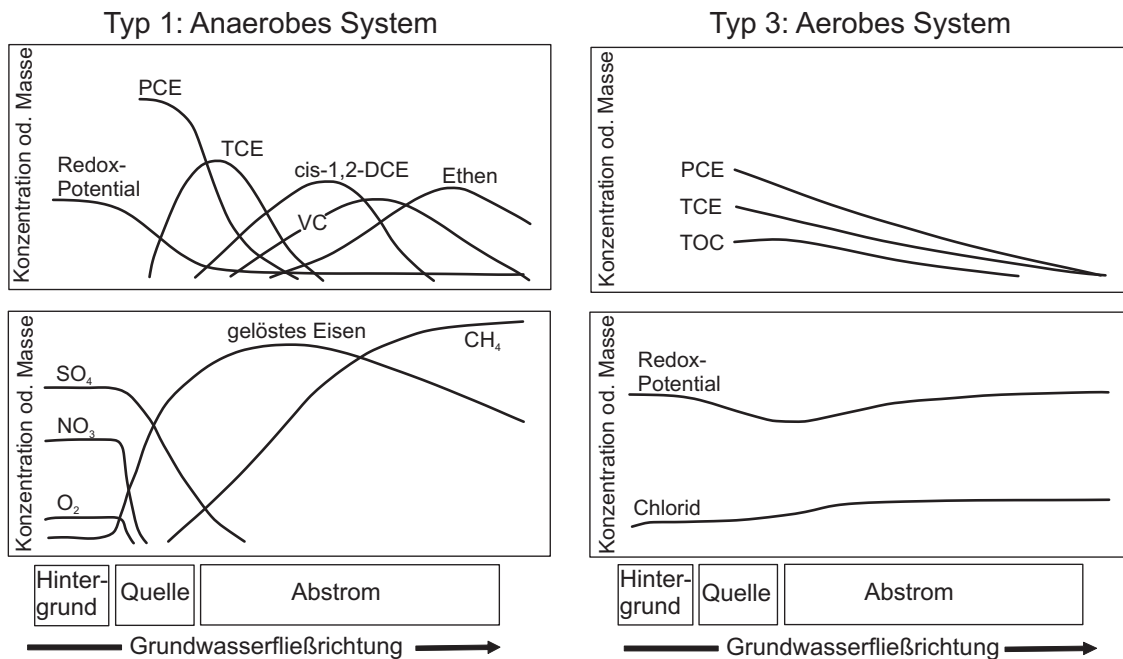


Abb. A3-4: Konzeptionelle Modelle für Aufbau/Entwicklung einer LCKW-Fahne in Abhängigkeit der Standorttypen (nach Wiedemeier et al. 1999)

Newell & Aziz (2004) schätzten den Einfluss konkurrierender Elektronenakzeptoren, wie Sauerstoff, Nitrat und Sulfat, hinsichtlich des H₂-Verbrauches auf den LCKW-Abbau ab. Für den Standorttyp 1, der einen Überschuss an Elektronendonatoren bereitstellt, berechneten sie, basierend auf Standortdaten (n=13), mittlere und maximale Eintragsfrachten der konkurrierenden Elektronenakzeptoren (Mediane/Maximum in kg/a: 11/179 O₂, 5/235 NO₃⁻, 89/1753 SO₄²⁻). Unter der Voraussetzung eines 100% effizienten Abbaus würden die durch die anwesenden Elektronenakzeptoren verbrauchten H₂-Äquivalente den PCE-Abbau im Mittel/Maximum um 226 bzw. 4621 kg/a PCE verringern. Derartige Überlegungen sind insbesondere hinsichtlich einer sinnvollen Nutzung bzw. Konzipierung einer ENA-Maßnahme wichtig (vgl. Kap. B4).

Die relative Effektivität des biologischen LCKW-Abbaus in Abhängigkeit der **in-situ Redoxbedingungen** ist in Tab. A3-1 zusammengefasst (vgl. auch Abb. A3-2, A3-3). Das in einem Aquifer vorherrschende Redoxmilieu wird im Feld üblicherweise anhand von Konzentrationsmessungen der terminalen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Fe(II), usw. und teilweise auch über Redoxmessungen bestimmt (vgl. Kap. B3.4.1.1). Rückschlüsse aus den Konzentrationsmessungen auf den im Aquifer vorherrschenden dominierenden Elektronenakzeptor bzw. Abbauprozess sind jedoch unsicher, unter anderem weil die an einem Punkt gemessenen geochemischen Parameterkonzentrationen nicht unbedingt aus dem dort stattfindenden Abbau resultieren müssen, sondern auch durch Transportprozesse verursacht sein können (z.B. McGuire et al. 2000). Weitere Unsicherheiten können aus Artefakten oder messtechnisch nicht auflösbaren Skalen resultieren.



Gezielte oder eher unbeabsichtigte Änderungen des geochemischen Milieus durch Nutzungsänderungen wie Flächenversiegelungen aber auch ENA-Maßnahmen oder Quellensanierungsverfahren, die die Nachlieferung von Reaktionspartnern beeinflussen können, müssen deshalb im Rahmen eines (Langzeit)-MNA-Konzeptes entsprechend berücksichtigt werden (siehe z.B. Standort Düsseldorf Kap. C2.4 oder Hornbruch et al. 2008; Miles et al. 2008).

Tab. A3-1: Relative Effektivität des biologischen Abbaus der chlorierten Ethene über die Abbaupfade reduktive Dechlorierung und mikrobielle Oxidation in Abhängigkeit des vorherrschenden terminalen Elektronenakzeptorprozesses (TEA). Verändert in Anlehnung an Bradley (2003). Legende: -: kein Effekt, *: schwach bis kein Effekt, +: mittelmäßig, ++: gut, +++: exzellent, ¹⁾ nur aerober cometabolischer Abbau

LCKW	Abbaumechanismus	Vorherrschender TEA Prozess				
		Sauerstoff	Mn(IV)	Fe(III)	Sulfat	Methanogen
PCE	redukt. Dechlorierung	-	++	++	+++	+++
	mikrobielle Oxidation	+ ¹⁾	-	-	-	-
TCE	redukt. Dechlorierung	-	+	++	++	+++
	mikrobielle Oxidation	+ ¹⁾	-	-	-	-
cis-DCE	redukt. Dechlorierung	*	*	*	+	++
	mikrobielle Oxidation	+++	*	*	*	*
VC	redukt. Dechlorierung	*	*	*	+	+
	mikrobielle Oxidation	+++	*	*	*	*

A3.3.3 Kinetik des biologischen Abbaus

Der Abbau organischer Substanzen durch Mikroorganismen(-gemeinschaften) ist ein komplexes Wechselspiel vieler Enzyme und Teilreaktionen, bei dem die beteiligten Prozesse, ihre Abfolge sowie limitierende Faktoren häufig nicht in vollem Umfang bekannt sind (Chapelle 1993; Schlegel 1992; Garcia-Viloca et al. 2004). In Abhängigkeit der untersuchten Zeitskala und der vorliegenden Stoffkonzentrationen wird die Abbaukinetik anhand verschiedener kinetischer Ansätze berechnet (vgl. Tab. A3-2), die von unterschiedlichen „vereinfachenden“ Annahmen ausgehen (Koch 1998; Schwarzenbach et al. 2003).

Tab. A3-2: Überblick über verschiedene mikrobielle Abbaukinetiken und ihre zugrundeliegenden Annahmen (nach Suarez & Rifai 1999; Schäfer et al. 2007). Die mathematischen Gleichungen zur Berechnung der Kinetiken finden sich im Anhang E3.V

Abbau-kinetik	Annahmen/Anwendung
Geochem. Gleichgewicht	Kinetiken der mikrobiellen Reaktionen werden vernachlässigt, sie werden als Gleichgewichtsreaktionen interpretiert (Jakobsen & Postma 1999).
Abbau nullter Ordnung	Annahme, dass bei konstanter Bakterienpopulation der Substratverbrauch konstant, also unabhängig von der Substratkonzentration ist.
Abbau erster Ordnung	Weitere Vereinfachung durch Annahme eines Abbaus 1. Ordnung. Dabei hängt der Abbau nur von der Konzentration des abzubauenen organischen Schadstoffes ab. Falls zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort ausreichend Elektronenakzeptoren für den Abbau zur Verfügung stehen, wird das mikrobielle Wachstum allein durch die Verfügbarkeit des organischen Schadstoffes gesteuert.
Michaelis-Menten	Eine Vereinfachung des Monod-Ansatzes, die von einer konstanten Population bzw. Aktivität der Mikroorganismen ausgeht und damit die zeitliche und räumliche Variabilität der max. Umsatzraten vernachlässigt. ⇒ Anwendung in numerischen Modellen, geringerer Parameterbedarf im Vergleich zur Monod-Kinitik.

Tab. A3-2 (Forts.): Überblick über verschiedene mikrobielle Abbaukinetiken und ihre zugrundeliegenden Annahmen

Abbau-kinetik	Annahmen/Anwendung
Monod-Kinetik	<p>Beschreibt das Wachstum mikrobieller Populationen und somit die Veränderung der Mikroorganismendichte in Abhängigkeit eines limitierenden Substrates. Die damit verbundene max. Umsatzrate hängt somit nicht-linear von den Konzentrationen der Elektronendonatoren und –Akzeptoren ab. Erweiterungen der Monod-Kinetik berücksichtigen z.B. die Anwesenheit einzelner für das Wachstum erforderlicher Substrate, Inhibitionsterme, durch die eine Verlangsamung des mikrobiellen Wachstums berücksichtigt wird und mikrobielle Sterbeterme.</p> <p>⇒ Anwendung in numerischen Modellen. Der Nachteil ist die große Anzahl erforderlicher, aber häufig unbekannter oder schwer bestimmbarer Parameter und die dadurch eingeschränkte Übertragbarkeit ins Feld.</p>

Aufgrund der höheren Anzahl an erforderlichen Parametern, die für die Bestimmung von Abbauraten über die Monod- und Michaelis-Menten Ansätze notwendig sind, ist deren Zahl an Anwendungsbeispielen deutlich geringer als die ermittelten Abbauraten 1. Ordnung (vgl. Abb. E3.V-1). Beispiele zu in Feld- und Laborversuchen ermittelten Abbauraten 1. Ordnung für die verschiedenen chlorierten Ethene in Abhängigkeit der Abbauwege sind in Tab. A3-3 zusammengestellt.

Generell ist die über die Literatur verfügbare Datenlage an Abbauraten ausreichend, um erste Anhaltswerte für die Erstellung von Best-/Worst-Case Modellszenarien zu gewinnen. Inwieweit Abbauraten standortspezifisch bestimmt werden müssen oder von anderen Standorten bzw. Literaturstudien übernommen werden können ist aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung und den hohen Schwankungsbreiten, die selbst an einem Standort auftreten können, noch nicht abschließend geklärt (vgl. Kap. B3.4.1.4). Die Übertragbarkeit von im Labor in Mikrokosmosstudien ermittelten Abbauraten auf das Feld ist generell nur eingeschränkt möglich, vor allem, wenn die Laborversuchsbedingungen deutlich von der in-situ Situation abweichen (z.B. hinsichtlich Nachlieferungsprozesse, Temperatur).

Tab. A3-3: Übersicht zur Spannbreite und Variation von Abbauraten 1. Ordnung [1/d] in Abhängigkeit der Einzelsubstanzen und jeweiligen Abbauwege. Zur Verdeutlichung der Abbauraten-Variabilitäten sind für TCE Abbauraten aufgeführt, die an einem Standort ermittelt wurden. (Datenquellen: Suarez & Rifai 1999, Aronson et al. 1997, siehe auch Abb. E3.V-1 sowie Beispiele in Kap. C)

Redoxregime	Studienart	Median	Minimum	Maximum	Anzahl Datenpunkte
<i>PCE</i>					
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Feld/in-situ		0	0,080	13
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Labor		0	0,410	23
Aerober Cometabolismus	Labor		0	0,054	3
Aerobe Oxidation	Labor		0	0,004	7
<i>TCE</i>					
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Feld/in-situ		0	0,023	32
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Labor		0	3,13	24

Tab. A3-3 (Forts.): Übersicht zur Spannbreite und Variation von Abbauraten 1. Ordnung [1/d]

Redoxregime	Studienart	Median	Minimum	Maximum	Anzahl Datenpunkte
<i>TCE</i>					
Reduktive Dechlorierung (Standort St. Joseph, methanogene/sulfatreduzierende Bedingungen)	Feld/in-situ	0,0034	0,00082	0,0069	15
Reduktive Dechlorierung (Standort St. Joseph, methanogene/sulfatreduzierende Bedingungen)	Labor	0,035	0,005	0,092	6
Reduktive Dechlorierung (Standort Picatinny, sulfat-/Fe(III) reduzierende Bedingungen)	Feld/in-situ	0,0029	0,00014	0,011	9
Reduktive Dechlorierung (Standort Picatinny, sulfat-/Fe(III) reduzierende Bedingungen)	Labor	0,0023	0,00057	0,0029	5
Aerober Cometabolismus	in-situ		0,105	1,41	3
Aerober Cometabolismus	Labor		0,024	1,65	14
Aerobe Oxidation	Labor		0	0,028	10
<i>cis-DCE</i>					
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Feld/in-situ		0	0,130	17
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Labor		0,001	0,200	8
Aerober Cometabolismus	in-situ		0,281	1,96	3
Aerober Cometabolismus	Labor		0,081	0,434	2
<i>VC</i>					
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Feld/in-situ		0	0,007	4
Reduktive Dechlorierung (aerob/anaerob)	Labor		0	0,520	4
Aerober Cometabolismus	in-situ		1,5	1,96	2
Aerober Cometabolismus	Labor		0,055	0,576	2
Aerobe Oxidation	Labor		0,043	0,125	4
Anaerobe Oxidation	Labor		0,008	0,120	6

A3.3.4 Zusammenfassung und offene Fragen zum biologischen LCKW-Abbau

Bei geeigneten Milieubedingungen ist der biologische Abbau unter anaeroben Bedingungen (Chloratmung) der wesentliche frachtreduzierende und destruktive natürliche Schadstoffminderungsprozess an LCKW-kontaminierten Standorten. Wesentlich für eine Akzeptanz von MNA ist dabei sicherlich, ob ein vollständiger Abbau stattfindet, oder aber *cis*-DCE oder VC – das eine höhere Toxizität als die Ausgangssubstanzen besitzt – akkumulieren.

Trotz der prinzipiellen Abbaubarkeit der LCKW und der Annahme, dass die zum Abbau fähigen Organismen in der Natur weit verbreitet sind (Hendrickson et al. 2002), wird im Feld häufig eine andauernde Persistenz von PCE bzw. TCE oder eine Akkumulation der Abbauprodukte *cis*-DCE und VC beobachtet. Für eine vollständige Standortsanierung sind daher neben der reduktiven Dechlorierung ggf. auch andere aerobe oder anaerobe oxidative Abbauprozesse erforderlich, durch die insbesondere *cis*-DCE und VC am Fahnenrand abgebaut werden. Hierbei ist die

Relevanz des anaeroben Oxidationsprozesses unter natürlichen Bedingungen noch unklar.

Die Akkumulation von cis-DCE und VC wird auf verschiedene Faktoren zurückgeführt wie z.B. die Abwesenheit von *Dehalococcoides*-Vertretern (Major et al. 2002), die Anwesenheit von hemmenden Substanzen, wie z.B. Sulfid (He et al. 2005; Hoelen & Reinhard 2004), ungünstige pH-Bedingungen (Brennan et al. 2006a), nicht ausreichende Reaktionszeiten zwischen Freisetzung von cis-DCE, VC und dem Beobachtungsbrunnen (Brennan et al. 2006b) oder die Anwesenheit konkurrierender Elektronenakzeptoren wie Fe(III) oder Sulfat (Luitjen et al. 2004). Wahrscheinlich ist aber auch, dass sich mit zunehmender Entfernung von der Quelle die Redoxbedingungen nach Erschöpfung des Elektronendonators zunehmend zu mehr oxidierenden Bedingungen ändern, während für einen vollständigen reduktiven Abbau der gering chlorierten Metabolite zunehmend negativere Redoxpotenziale erforderlich wären, die nicht mehr gegeben sind (Held, 2008).

Daten- und Wissenslücken zum Prozessverständnis beim biologischen Abbau existieren unter anderem noch zu den folgenden Themen:

- Sind nur *Dehalococcoides*-Vertreter in der Lage Chlorethene reduktiv vollständig abzubauen?
 - In Anreicherungskulturen oder Standorten, an denen ein vollständiger PCE/TCE Abbau bis zum Ethen erfolgte, wurden *Dehalococcoides* verwandte Organismen gefunden (z.B. Hendrickson et al. 2002; Maymo-Gatell et al. 2001, Schmidt et al. 2006; Fennell et al. 2001; Holmes et al. 2006)
- Welchen Einfluss haben verschiedene C-Quellen (Elektronendonatoren) auf den Abbau?
 - Neben der nach wie vor strittigen Frage, ob und in welchem Maße eine Fermentation zu H₂ notwendig ist, oder das Ausgangssubstrat selbst als Elektronendonator genutzt werden kann (z.B. Carr & Hughes 1998; Yang & McCarty 1998; Tiehm et al. im Druck), herrscht auch Unklarheit darüber, in welchen Konzentrationen die Substrate vorliegen müssen, um eine vollständige Dechlorierung zu fördern (Chapelle et al. 2003)
- Standort-spezifischer Nachweis, ob anaerobe oder aerobe, produktive oder cometabolische Abbauewege vorliegen
- Die Relevanz der anaeroben Oxidation von cis-DCE und VC in natürlichen Systemen ist unklar, daneben fehlen Kenntnisse über die Bedingungen für die Abbaumechanismen von cis-DCE und VC
- Kenntnisse zur Art der Korrelation zwischen Milieubedingungen und ablaufenden Abbauewegen sind noch nicht ausreichend
- Weitere Identifikation von Konkurrenzmechanismen durch andere terminale Elektronenakzeptoren

A3.4 Chemische Transformationen/Abiotischer Abbau

Ein abiotischer Abbau der LCKW im Grundwasser kann prinzipiell als Hydrolyse, Dehydrohalogenierung oder als Hydrogenolyse und Dihaloelimination – was einer abiotischen reduktiven Dechlorierung entspricht – erfolgen. Die wichtigsten Grundlagen zu diesen Abbauprozessen sind in Tab. A3-4 zusammengefasst. Hydrogenolyse und Dihaloelimination stellen die wesentlichen abiotischen Abbaumechanismen für die chlorierten Ethene dar (vgl. Abb. A3-5). Sie erfolgen unter anderem auch an Fe⁰-Oberflächen, was gezielt in Form von reaktiven permeablen Wänden bei der Altlastensanierung genutzt wird (vgl. Burmeier et al. 2006).

Abiotische Abbauprozesse werden bei der Ermittlung von NA-Prozessen an LCKW-Standorten

häufig nicht berücksichtigt, d.h. nicht spezifisch untersucht. Brown et al. (2007) postulieren, dass sie bei entsprechenden Milieubedingungen, d.h. bei hohen Fe(II)-Gehalten im Untergrund, eine wichtige Rolle spielen können. Es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, dass die unter günstigen Laborversuchsbedingungen erzielten hohen, d.h. mit biologischen Abbauraten vergleichbaren Werte (vgl. Tab. A3-3, Tab. A3-4), unter natürlichen Bedingungen erreicht werden.

Tab. A3-4: Übersicht zu möglichen abiotischen Abbaumechanismen bei den LCKW. Die Abbaupfade und dabei entstehenden Abbauprodukte der reduktiven Dehalogenierung sind in Abb. 3-5 veranschaulicht

Prozess	Definition	Einflussfaktoren, Abbauprodukte
Hydrolyse	Substitutionsreaktion bzw. Spaltung kovalenter Bindungen durch die Reaktion mit Wasser, wobei ein Halogen durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird. Kein Elektronentransfer, strikt aerober Prozess.	Eine höhere Zahl an halogenierten Substituenten reduziert die Wahrscheinlichkeit einer Hydrolysereaktion, weiterhin sind Bromidsubstituenten anfälliger für die Hydrolyse als Chloridsubstituenten. Hydrolysereaktionen werden häufig bei 1,1,1-TCA beobachtet, als Abbauprodukte entstehen zu ca. 80% Essigsäure (CH_3COOH) und zu 20% 1,1-DCE (McCarty 1996; Chapelle et al. 2003 sowie darin zitierte Referenzen S. 27-37). Im Gegensatz zu den chlorierten Methanen und Ethanen, werden die Ethene kaum bzw. nur sehr langsam hydrolysiert. Die Hydrolyse kann durch Tonminerale, die als Katalysatoren wirken, beschleunigt werden. Die Raten werden i.d.R. über eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben (Vogel et al. 1987; Butler & Barker 1996; Wiedemeier et al. 1999; Washington 1995).
Dehydrohalogenierung	Spaltungsreaktion; 2-Schritt-Reaktion: zuerst Abspaltung eines Halogens vom C-Atom, danach eines H-Atoms von benachbartem C-Atom, so dass ein Alken entsteht. Keine Änderung der Oxidationsstufe bzw. Elektronentransfer.	Die Wahrscheinlichkeit einer Dehydrohalogenierung steigt mit der Zahl der Halogensubstituenten, so dass i.d.R. an Monohalogenen keine Dehydrohalogenierung stattfindet. Mehrfach chlorierte Alkane können besonders unter extrem basischen Bedingungen diese Reaktion eingehen, unter neutralen pH-Bedingungen ist die Hydrolyse der dominierende Prozess. Ebenso wie bei der Hydrolyse, sind Bromidsubstituenten reaktiver als Chloridsubstituenten (Chapelle et al. 2003 sowie darin zitierte Referenzen S. 27ff.; Wiedemeier et al. 1999).
Reduktive Dehalogenierung	Erfolgt über zwei Abbaupfade (siehe Abb. A3-5): 1. <u>Hydrogenolyse</u> : Austausch eines Halogen- gegen ein H-Atom. Die Hydrogenolyse ist eine weitverbreitete biologisch katalysierte Reaktion, sie kann aber auch abiotisch erfolgen. - 2. <u>Dihaloelimination</u> (β -Elimination): Reduktive Spaltung, d.h. Abspaltung eines Halogens und Bildung einer dreifach ungesättigten C-Bindung, ggf. Addition eines H-Atoms.	Obwohl die abiotische reduktive Dehalogenierung in Anwesenheit von z.B. Pyrit (FeS_2), Magnetit (Fe_3O_4) oder Eisensulfid thermodynamisch möglich ist, findet sie häufig nur im Beisein biologischer Prozesse statt (Butler & Hayes 1999; Lee & Batchelor 2002a, b, 2003). Indirekt werden dadurch die für den abiotischen Abbau notwendigen reduzierenden Milieubedingungen geschaffen oder im Fall von Eisensulfid der Reaktionspartner geliefert (Butler & Barker 1996; Wiedemeier et al. 1999). Die abiotischen und biologischen Anteile am LCKW-Abbau sind daher nicht immer eindeutig zu differenzieren (Chapelle et al. 2003). Beispiele aus Laborversuchen (Lee & Batchelor 2002a, b, 2003): - Der Fe(II)-Gehalt in den Mineralen ist direkt proportional zum Umsatz von PCE. Eine Fe(II)-Zugabe steigerte die Abbauraten von cis-DCE und VC in Magnetitsuspensionen nahezu um den Faktor 10. - Die reduktiven Kapazitäten für PCE von Pyrit, Green Rust (GR_{SO_4} ; Sulfatform eines gemischten Fe(II,III)-Eisenhydroxides) oder Magnetit liegen 1-3 Größenordnungen über denen von eisenhaltigen Schichtsilikaten (z.B. Biotit, Vermiculit, Montmorillonit). Dabei werden reduktive Abbauraten im Bereich von $1,71 \text{ d}^{-1}$ (VC) > $1,6 \text{ d}^{-1}$ (TCE) > $1,01 \text{ d}^{-1}$ (PCE) > $0,98 \text{ d}^{-1}$ (cis-DCE) für Pyrit; von $0,35 \text{ d}^{-1}$ (VC) > $0,28 \text{ d}^{-1}$ (cis-DCE) > $0,25 \text{ d}^{-1}$ (TCE) > $0,2 \text{ d}^{-1}$ (PCE) für Magnetit und für GR_{SO_4} etwa 3,4 – 8,2 mal höhere Raten im Vergleich zu Pyrit in der Reihenfolge PCE > VC > TCE > cis-DCE erreicht.

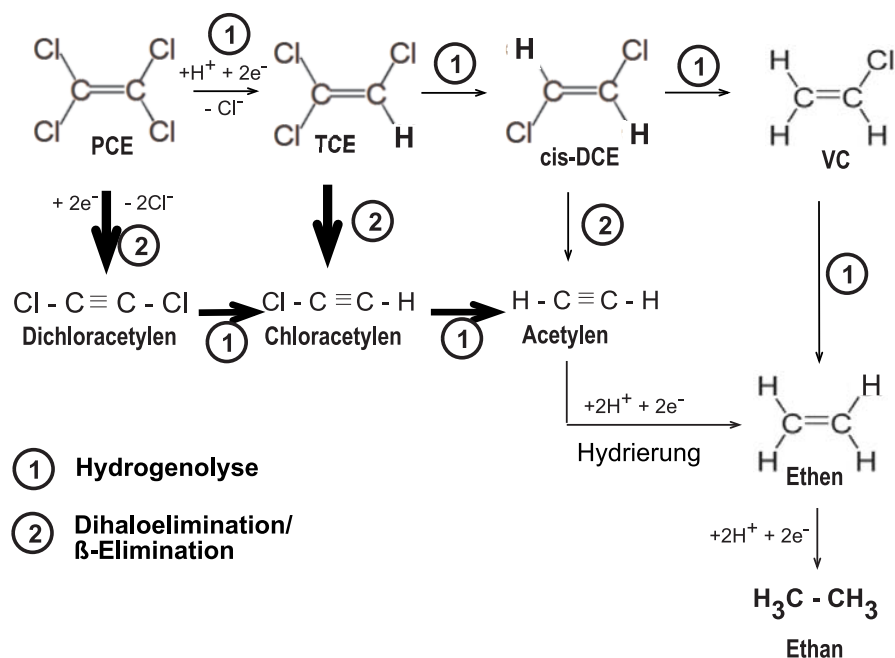


Abb. A3-5: Abiotische reduktive Dehalogenierung von PCE, TCE, cis-DCE und VC über die Abbaupfade Hydrogenolyse und Dihaloelimination (β-Elimination). Die Pfeilstärken verdeutlichen die Wahrscheinlichkeit, dass der Abbau über diesen Pfad abläuft (Darstellung verändert nach Brown et al. 2007, Daten aus Chapelle et al. 2003)

A3.5 Sorption

Unter **Sorption** versteht man die Anreicherung von Schadstoffen in Böden in Form von Absorption und Adsorption (Grathwohl 2003). Die Absorption beschreibt die Aufnahme von Schadstoffmolekülen (Sorbit) in die dreidimensionale Matrix des Sorbenten, während sich bei der Adsorption der Schadstoff an die zweidimensionale unpolare Oberfläche eines Sorbenten anlagert. Da die beiden Phänomene häufig parallel auftreten und experimentell oft nicht unterschieden werden können, wird der Begriff „Sorption“ in Anlehnung an Grathwohl (2003) übergeordnet verwendet.

Die Sorption hydrophober organischer Schadstoffe, wie den LCKW, basiert im Wesentlichen auf physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem Schadstoff und dem Sorbenten, wie den Van-der-Waals-Kräften bzw. Dipol-Wechselwirkungen (Grathwohl 2003). Die Sorption der LCKW ist in der Regel reversibel, so dass, wenn die Rückhaltekapazität der Matrix ausgeschöpft ist bzw. sich die Konzentrationsverhältnisse umkehren, die sorbierten Schadstoffe wieder freigesetzt werden. Dies äußert sich z.B. in Form des sogenannten „Rebound-Effektes“ – einem Konzentrationsanstieg in der Fahne, der u.a. nach Beendigung von Pump&Treat-Maßnahmen beobachtet wird. Ausmaß bzw. zeitliche Dauer des Rückhaltes ist abhängig von den jeweils wirksamen Sorptionsmechanismen, -Kapazitäten und -Raten.

Wesentlicher Sorbent für hydrophobe organische Schadstoffe ist das im Untergrund enthaltene organische Material (Grathwohl 1998), im Folgenden als C_{org} bzw. SOM (soil/sediment organic matter) bezeichnet.

Die Gleichgewichtsverteilung der Schadstoffe zwischen der gelösten Phase und dem Boden bzw. Sediment wird anhand verschiedener **Sorptionsmodelle** beschrieben, die ausführlich im Anhang E4.III.7 erläutert sind. Im einfachsten Fall geht man von einer linearen Verteilung

aus. Dieser stark vereinfachende konzeptionelle Ansatz steht jedoch selten in Einklang mit den im Feld beobachteten Sorptionsphänomenen, wie z.B. nicht lineare Sorption, Sorptions-Desorptions-Hysterese oder langsame Sorptions-/Desorptionsraten bzw. kinetisch kontrollierte Sorption (Grathwohl 1998; Huang et al. 2003, s. auch Anhang E4.III.7).

Die nicht lineare Sorption resultiert u.a. aus der begrenzten Sorptionskapazität des organischen Materials. Diese variiert in Abhängigkeit des organischen Materials aufgrund verschiedener struktureller Heterogenitäten, die auf unterschiedliche O/C-Verhältnisse zurückgeführt werden können (Huang et al. 2003). Inzwischen werden zwei für die Sorption wesentliche SOM-Typen differenziert, die unterschiedliche diagenetische Entwicklungsstadien und daraus resultierende Sorptionseigenschaften aufweisen (Cornelissen et al. 2005; Huang et al. 2003; Kleineidam et al. 1999; Song et al. 2002a; Weber et al. 1992):

- sog. „soft SOM“, v.a. amorphe Huminstoffe
- sog. „hard SOM“ oder „kohlehaltige Geosorbenten“, z.B. Rußpartikel, Holzkohle oder Kerogene

Aufgrund der hoch sorptiven Oberflächen sowie Meso- und Mikroporenstrukturen der „hard SOM“ ist deren Sorptionskapazität im Vergleich zum „soft SOM“ um einen Faktor von 10 - 100 größer (Cornelissen et al. 2005). Der durchschnittliche Anteil dieser Geosorbenten am C_{org} -Material im Boden wird von den Autoren auf 4% geschätzt (Median, n=90). Die Adsorption an amorphen Huminstoffen („soft SOM“) folgt einem nahezu linearen Sorptionsprozess, im Gegensatz zur ggf. gleichzeitig ablaufenden nicht linearen Adsorption am „hard SOM“ (vgl. Tab. A3-5). Die verschiedenen **Sorptionsmechanismen** sind in Tab. A3-5 im Überblick zusammengefasst. Danach lassen sich folgende Empfehlungen zur Bewertung von Sorptionsprozessen im Rahmen von MNA ableiten:

- In Abhängigkeit der Art bzw. der relativen Zusammensetzung des organischen Materials geht man davon aus, dass im Untergrund Mischformen von linearer Adsorption v.a. an amorphem C_{org} und nicht linearer Adsorption an kohlehaltigen Geosorbenten („hard SOM“) stattfinden. Das bedeutet, dass weniger die Quantität des organischen Materials, sondern vielmehr dessen Qualität die Sorptionseigenschaften sowie –Mechanismen im Untergrund bestimmen (Huang & Weber Jr. 1997).
- Für eine verlässliche quantitative Bewertung der Sorption/Desorption sind deshalb Sorptionsversuche mit Standortmaterial evtl. in Kombination mit Modellierungen erforderlich, da Literaturwerte aufgrund der Abhängigkeit der Sorption vom Standortuntergrund nur bedingt aussagekräftig sind (vgl. E4.III.7, Kap. B3.4.3)
- Sekundärquellen im Fahnenbereich („Fahne als Quelle“) können im Zuge von späten Quellensicherungs-/Sanierungsmaßnahmen an „alten“ Standorten entstehen (Chapelle et al. 2003). Vor allem, wenn kohlehaltige Geosorbenten („hard SOM“) im Fahnenbereich vorliegen, können die LCKW über lange Zeiträume dort akkumulieren und bei veränderten „Nachlieferungsbedingungen“ wieder aus der Matrix oder dem Aquitard desorbieren (Liu & Ball 2002). Dies wurde z.B. am Standort Hannover-Südstadt beobachtet (vgl. Kap. C2.1).

Die Sorption und Desorption von Schadstoffen am C_{org} oder Boden erfolgt über einen vielstufigen Stofftransport der Schadstoffmoleküle über die Festphasen-Flüssigkeits-Grenzschicht und Diffusionsprozesse in der festen Matrix (Grathwohl 1998). Während der Stoffaustausch an der Grenzschicht bei guten Durchmischungsverhältnissen vergleichsweise schnell oder sogar unmittelbar stattfindet, können die Diffusionsprozesse in der SOM-Matrix extrem langsam verlaufen und stellen den limitierenden Schritt bei der Sorption/Desorption dar (s. Tab. A3-5).

Die Zeiträume für die Einstellung eines Sorptionsgleichgewichts bewegen sich in Abhängigkeit der gelösten Schadstoffkonzentrationen und der Art des SOM bei den LCKW in Zeitskalen von Tagen bis Jahren (Ball & Roberts 1991; Pignatello & Xing 1996). Der Einfluss der „**kinetischen Sorption**“ muss deshalb sowohl bei der zeitlichen Konzipierung von Sorptionsversuchen als auch bei der Nutzung der daraus ermittelten Daten im Rahmen der Sorptionsmodellierung berücksichtigt werden.

Tab. A3-5: Qualitative Beschreibung der vermuteten Mechanismen zur Erklärung von beobachtetem Sorptionsverhalten unpolarer organischer Verbindungen an Geosorbenten, Tabelle in Anlehnung an Luthy et al. (1997)

Mechanismus	Kinetik	Isotherme	Sorbat	Konkurrenz um Sorptionsplätze
Absorption an amorphem „soft SOM“	schnell (< Min.), wenn Partikel disaggregiert	linear	sterische Effekte haben keinen Einfluss	nein
Absorption an Rußpartikeln	langsam (> Tage), Sorptions/Desorptions-Hysterese	evtl. linear nach langen Zeiträumen, nicht linear bei variablen Matrix-zwischenräumen	sterische Effekte beeinflussen Diffusion durch die Matrix	ja
Adsorption an „hard SOM“	schnell (< Min.)	nicht linear	sterische Effekte können Oberflächen-Interaktionen beeinflussen	ja
Adsorption an mikroporösen Mineralen (z.B. Zeolith)	langsam (> Tage); Sorptions/Desorptions Hysterese	nicht linear bei variabler Porengröße	sterische Effekte beeinflussen Diffusionsvermögen des Sorbats (enge Poren)	ja
Adsorption an exponierten wasserbenetzten mineral. Oberflächen (Quarz)	schnell (< Min.)	linear aufgrund der Konkurrenz mit Wassermolekülen	sterische Effekte beeinflussen Oberflächenkontakt zwischen Sorbat und Sorbent	nein

A3.6 Volatilisierung und Verdampfung

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Bei der Volatilisierung bzw. Verdampfung erfolgt eine Reduktion der Schadstoffmasse aus dem Grundwasser bzw. dem DNAPL durch Verflüchtigung des Schadstoffes in die Gasphase (Bodenluft, Atmosphäre). Der Übergang des Schadstoffes in die Gasphase kann durch Verdampfung aus dem DNAPL oder Volatilisierung aus der wässrigen Phase erfolgen (siehe dazu Kap. A2.3.2). Die Gleichgewichtsverteilung einer Substanz zwischen der Gas- und Wasserphase wird mit dem Henry-Koeffizienten beschrieben, zwischen der Gas- und DNAPL-Phase anhand des Sättigungsdampfdrucks.

Nach dem Phasenübergang aus der Fluidphase (DNAPL oder Wasser) in die Gasphase breiten sich die Schadstoffe in der ungesättigten Zone hauptsächlich diffusiv aus. Advektionsprozesse spielen in der Gasphase der ungesättigten Zone meist eine untergeordnete Rolle, da Druckdifferenzen – die dafür treibende Kraft – in ungestörten Böden eher gering sind. Weniger

als 10% des Gesamtgas austausches in der ungesättigten Zone werden durch Temperatureffekte, Luftdruckänderungen, Wind und Verdunstung verursacht (Jury et al. 1991, zit. in Grathwohl 1998). Der Diffusionskoeffizient in der Gasphase ist ca. 10 000-fach größer als in der flüssigen Phase, die Diffusion in der ungesättigten Zone ist somit abhängig vom luftgefüllten Porenraum bzw. dem Wassergehalt. Die mathematische Beschreibung des diffusiven Transports erfolgt anhand der Fick'schen Gesetze, siehe dazu Anhang E3.IV.

Aufgrund der teilweise hohen Dampfdrücke der LCKW (Tab. A2-2) müssen Volatilisierungsprozesse aus dem Untergrund vor allem hinsichtlich Raumluftbelastungen berücksichtigt werden. In der Regel geht man jedoch davon aus, dass sich die LCKW aufgrund ihrer Dichte und vor allem, wenn sie als Phase eingetragen werden, schnell durch die ungesättigte Zone bewegen, so dass Lösungsprozesse durch das Sickerwasser oder Grundwasser im Vergleich zur Volatilisierung/Verdampfung überwiegen (Chapelle et al. 2003). Laut einer Übersichtsstudie erfolgten die wesentlichen NA-Prozesse nur an 2% der Standorte in der ungesättigten Zone, und an 16% der Standorte im Kapillarsaum (Chapelle et al. 2003).

A4 Zusammenfassung und Fazit

Die für die LCKW relevanten natürlichen Schadstoffminderungsprozesse sind in Abb. A4-1 unter Hervorhebung ihrer konzentrationsverringern, frachtreduzierenden oder destruktiven Wirkungen im Überblick dargestellt.

Welche spezifischen Transformations-, Sorptions- oder physikalischen Prozesse bei den LCKW-Einzelsubstanzen wirksam sein können, ist in Anlehnung an Beobachtungen aus Feld- oder Laboruntersuchungen in Tab. A4-1 als Übersicht zusammengefasst.

Die Relevanz der einzelnen Schadstoffminderungsprozesse wurde anhand einer übergeordneten Sammelstudie, in der 45 LCKW-Standorte berücksichtigt wurden, abgeschätzt (Mc Guire et al. 2003). An mehr als 70% der Standorte wurde der anaerobe Bioabbau als der primäre/ relevante NA-Prozess eingestuft. Als weitere aktive Prozesse wurden Verdünnung, Sorption und Bioabbau unter aeroben Bedingungen genannt, wobei deren Relevanz ebenso wie die abiotische Transformation auf weniger als 10% eingeschätzt wurde.

Die für die Akzeptanz von MNA erforderliche nachhaltige Effektivität der Schadstoffminderungsprozesse ist abhängig von den am Standort vorherrschenden hydraulischen und geochemischen Bedingungen, der Bereitstellung bzw. Nachlieferung von Reaktionspartnern und den anwesenden Mikroorganismen. Methodische Vorgehensweisen und konzeptionelle Ansätze zur Erkundung und Bewertung der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse werden ausführlich in Kapitel B erläutert.

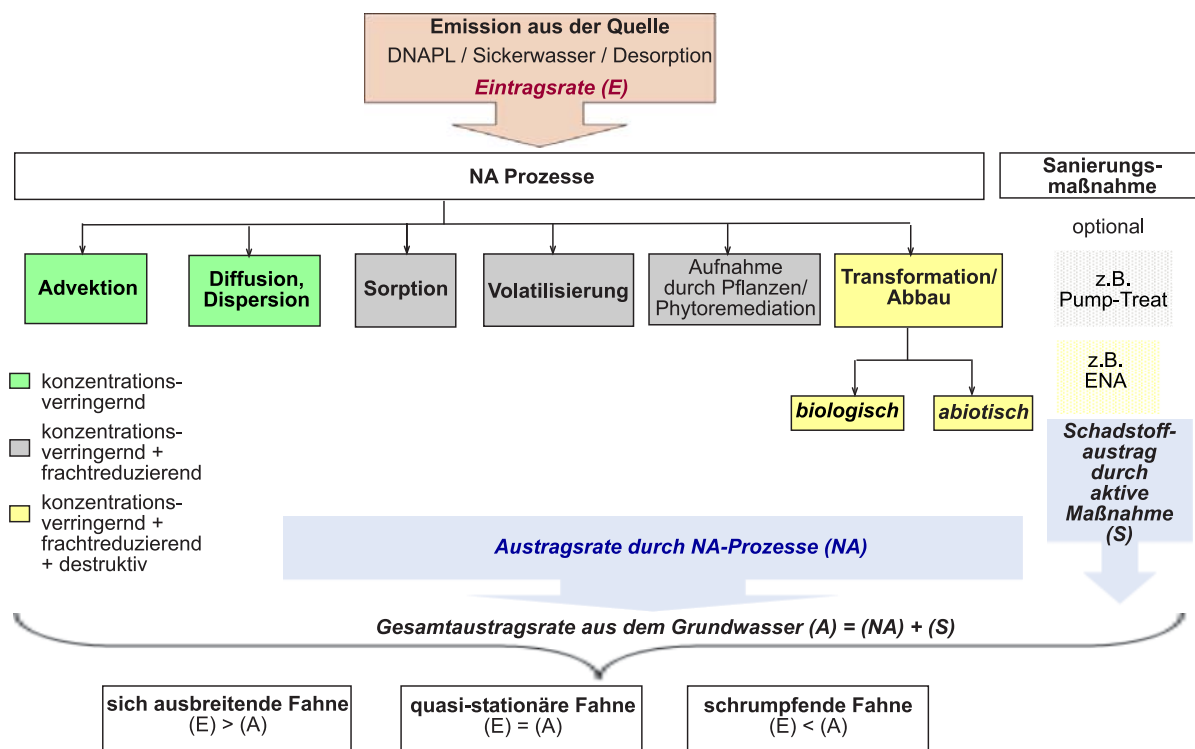


Abb. A4-1: Überblick zu den für die LCKW relevanten Schadstoffminderungsprozesse und deren Wirkung auf das Fahnenverhalten

Das Fahnenverhalten, d.h. ob sich die Fahne ausbreitet, stationär ist oder schrumpft, hängt vom Verhältnis der Schadstoffeintragsrate aus der Quelle ins Grundwasser zur Austragsrate der Schadstoffe aus dem Grundwasser ab (vgl. Abb. A4-1). Zur Eintragsrate der Schadstoffe ins Grundwasser tragen die DNAPL-Lösung in der gesättigten ggf. auch ungesättigten Zone

mit anschließendem Transport über das Sickerwasser ins Grundwasser sowie Desorptions- und/oder Rückdiffusionsprozesse aus kontaminierten Aquiferbereichen bei. Die Austragsrate aus dem Grundwasser wird durch die Gesamtrate der NA-Kapazität – d.h. die Summe aller wirksamen NA-Prozesse, die frachtreduzierend und/oder destruktiv wirken – sowie durch die Schadstoffentnahme oder -Eliminationsraten aufgrund möglicher Sanierungsmaßnahmen bestimmt.

Tab. A4-1: Übersicht zu den NA-Prozessen sowie deren relative Effektivität bzgl. ausgewählter LCKW-Einzelsubstanzen (nach Looney et al. 2006). Die grau unterlegten Felder heben die für die einzelnen Substanzen wichtigsten Abbaumechanismen hervor

Prozess	Chlorethene				Chlorethane				Chlormethane				Daten	
	PCE	TCE	Dichlorethen (cis/trans-1,2-)	VC	Trichlorethane (1,1,1-, 1,1,2-)	1,1-Dichlorethan	1,2-Dichlorethan	Chlorethan	Tetrachlorkohlenstoff (CT)	Chloroform (CF)	Dichlormethan (DCM)	Chlormethan (CM)	Laborstudien	Feldstudien
BIOLOGISCHER ABBAU														
Reduktive Dechlorierung	+	+	+	(+)	+	+	+	(+)	+	+	+	(+)	ja	ja
Anaerobe Oxidation	-	-	(+)	(+)	?	?	?	?	(+)	(+)	(+)	?	ja	~
Aerobe Oxidation	-	-	+	+	?	?	+	+	-	-	?	+	ja	ja
Aerober Cometabolismus	(+)	(+)	+	+	(+)	+	+	+	-	+	+	+	ja	ja
Phytodegradation	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	~	~
ABIOTISCHER ABBAU														
Reaktion mit reduzierten Mineralphasen	(+)	-	-	-	(+)	?	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	ja	~
Hydrolyse	-	-	-	-	+/ (+)	(+)	(+)	(+)	(+)	-	?	?	ja	~
PHYSIKAL. PROZESSE														
Sorption	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	ja	~
Volatilisierung & Phytoextraktion	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	+	(+)	(+)	+	+	ja	ja

+: Prozess wurde beobachtet (bzw. es liegen ausreichend Informationen dazu vor).

(+): Prozess kann stattfinden, ist aber eingeschränkt durch langsame Reaktionsraten im Vergleich zu „+“ bzw. wird an weniger Standorten beobachtet (bzw. es liegen weniger Informationen dazu vor).

?: nicht bekannt

-: unwahrscheinlich, dass Prozess stattfindet

ja: Datenlage gut / ~: eingeschränkte / geringe Datenlage

Die bisherigen Ausführungen und die Tatsache, dass die LCKW die häufigste Schadstoffgruppe bei den Grundwasserbelastungen darstellen (s. Abb. A2-1), unterstreichen den nach wie vor aktuellen Handlungsbedarf bei LCKW-Altlasten.

Dies wird auch anhand der großen Zahl von wissenschaftlichen (inter-)nationalen Veröffentlichungen zu den Themen MNA, ENA an LCKW-Standorten sowie LCKW-Schadstoffquellen deutlich. Die im Rahmen des TV 3 Koordinationsprojektes zusammengestellte Literaturdatenbank umfasst ca. 2000 Einträge über einen Zeitraum von 1995 – 2008. Die höchsten Publikationstätigkeiten (ca. 120 pro Jahr) wurden zwischen 2000 und 2005 verzeichnet. In diesem Zeitraum rückten aufgrund der technologischen Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Erkundung vor allem die Themen DNAPL/Quellencharakterisierung sowie Methoden zur in-situ Sanierung und deren Auswirkungen auf MNA in der Fahne in den Fokus der Forschung (Grandel & Dahmke, 2004, 2005a,b; Simon 2004, 2006, Kap. B5.1).

Zum derzeitigen Stand existieren noch folgende übergeordnete Fragestellungen und Wissenslücken zum Themengebiet MNA/ENA an LCKW-Standorten:

1. Das Wissen über die in der Quelle vorliegende Schadstoffmasse und deren Verteilung ist vor allem für die Prognose der Dauer von MNA wesentlich. Besonders unter Feldbedingungen existieren noch unzureichende Kenntnisse, Bewertungsmaßstäbe und Methoden zur Beurteilung der Effizienz von Quellensanierungsmaßnahmen. Weiterhin ist die zeitliche Entwicklung des Schadstoffaustrages mit oder ohne Quellensanierungsmaßnahmen kaum quantifizierbar. → s. Kap. B3.2, B5
2. Bewertung der hydraulischen und hydrogeologischen Heterogenität im Feld sowie entsprechende konzeptionelle Ansätze für die Felderkundung. Wissenslücken und Unsicherheiten existieren beispielsweise auf dem Gebiet der Messnetzkonzipierung, der Erfassung von räumlichen Daten, der Bestimmung von Massenflüssen oder fehlenden Indikatorparametern. → s. Kap. B2.2
3. Bedarf an Methoden für einen direkten Nachweis eines wirksamen Abbaus im Feld. Zudem fehlen indikative Ansätze und Verfahren die über eine reine Prozessbeurteilung hinaus die Ermittlung und Prognose eines nachhaltig wirksamen natürlichen Abbaus im Rahmen eines Langzeitmonitorings ermöglichen („from process to performance“, vgl. Looney et al. 2006). → s. Kap. B2.2, B3

Diese offenen Fragen waren z.T. auch Thema der Arbeiten in KORA und sind unter den oben aufgeführten Verweisen ausführlicher erläutert.



Teil B:

EMPFEHLUNGEN ZUR EINZELFALLBEARBEITUNG

B1	Allgemeine Voraussetzungen für MNA	47
B2	Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise	49
B2.1	Stufenweises Vorgehen zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für MNA	49
B2.1.1	Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA	50
B2.1.2	Stufe II: Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der NA-Prozesse	53
B2.1.3	Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA	54
B2.1.4	Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle (MNA)	55
B2.2	Empfehlungen zur Erstellung von Untersuchungs- und Beurteilungskonzepten	57
B2.2.1	Prüfkriterien und Sanierungsziele	57
B2.2.1.1	LCKW-relevante Prüfwerte in der Altlastenbearbeitung und Ort der Beurteilung	57
B2.2.1.2	MNA-Prüfkriterien vs. LCKW-typische Schadenscharakteristika	59
B2.2.1.3	Sanierungsziele	60
B2.2.2	Erkundung und Monitoring	61
B2.2.2.1	Probenahme und Analyse	61
B2.2.2.2	Erstellung von Erkundungs- und Monitoringkonzepten	61
B2.2.2.2.1	Bewertung und Umgang mit Untergrundheterogenitäten	61
B2.2.2.2.2	Dimensionierung und Dichte des Messnetzes für die Erkundung	64
B2.2.2.2.3	Konzepte für das Monitoring	70
B2.2.3	Beurteilungsansätze für MNA	73
B2.2.3.1	Handhabung fehlerhafter Daten	73
B2.2.3.2	Interpolationsverfahren zur Abbildung von Schadstofffahnen	74
B2.2.4	Zusammenfassung und Fazit	76

B3	Erkundungs- und Untersuchungsmethoden	78
B3.1	Hydrogeologische Erkundung zur Charakterisierung der Strömungs- und konservativen Transportprozesse	79
B3.2	Charakterisierung und Erkundung der Schadstoffquelle	81
B3.2.1	Erkundung der Quellenarchitektur (Inventar, Lage, Ausdehnung)	82
B3.2.1.1	Auswertung historischer Daten	83
B3.2.1.2	Geophysikalische Methoden	83
B3.2.1.3	Invasive Erkundung im Feld zur Ermittlung der Quellenarchitektur	84
B3.2.2	Ermittlung der Schadstoffmasse in der Quelle	86
B3.2.3	Ermittlung der Schadensherdemission	88
B3.2.4	Zusammenfassung und Fazit	90
B3.3	Erkundung der Schadstofffahne	91
B3.3.1	Ermittlung des Schadstoffinventars (Schadstoffarten, Metabolite, Masse)	92
B3.3.2	Räumliche Begrenzung der Schadstofffahne	93
B3.3.3	Räumliches und zeitliches Ausbreitungsverhalten der Schadstofffahne	96
B3.3.4	Bestimmung von Schadstofffrachten	98
B3.3.5	Zusammenfassung und Fazit	100
B3.4	Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse	100
B3.4.1	Biologischer Abbau	102
B3.4.1.1	Schadstoffkonzentrationen und geochemischer Parameter als Indikatoren für den biologischen LCKW-Abbau	102
B3.4.1.2	Mikrobiologische Methoden	108
B3.4.1.3	Komponentenspezifische Isotopenfraktionierung	111
B3.4.1.4	Abbauraten	114
B3.4.2	Abiotischer Abbau	117
B3.4.3	Sorption	118
B3.4.4	Zusammenfassung und Fazit	119
B3.5	Prognose des Fahnenverhaltens	120
B3.5.1	Analytische Modelle für Prognosen der Fahnenentwicklung	121
B3.5.2	Numerische Modelle für Prognosen der Fahnenentwicklung	122
B3.5.3	Zusammenfassung und Fazit	123
B3.6	Zusammenfassung	124
B4	ENA-Sanierungsmaßnahmen	125
B5	In-situ Quellensanierungsverfahren	129
B5.1	(Partielle) in-situ Quellensanierungsverfahren: Prinzipien und Anwendungen	129
B5.2	Nutzen und Wirkung (partieller) in-situ Quellensanierungsverfahren	133
B5.3	Auswirkungen von in-situ Quellensanierungsverfahren auf MNA	137

Art, Ausdehnung und zeitliche Existenz einer LCKW-Grundwasserverunreinigung unter natürlichen Bedingungen werden durch Maßnahmen an der Schadstoffquelle, die spezifischen Stoffeigenschaften und die bei den LCKW potenziell wirksamen natürlichen Schadstoffminderungsprozesse beeinflusst, die ausführlich in Kap. A und Anhang E3 dargestellt sind. Für die Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung werden deshalb einleitend nochmals die für die LCKW typischen Schadenscharakteristika stichpunktartig aufgelistet.

- **3D-Quellenarchitektur:** vertikal und horizontal mobile DNAPL, Ausbildung von residualen Blobs, Ganglia oder Pools im gesättigten Bereich wahrscheinlich, im Gegensatz zu LNAPL bei den BTEX (vgl. TV 1)
- **Zeitskala zur Auflösung von DNAPL unter natürlichen Grundwasserbedingungen:** Jahre (Blobs), Jahrzehnte (Ganglia) bis Jahrhunderte (Pools)
- **Typische Fahnenlängen:** in ca. 70% der Fälle < 2 km, es können aber mehrere Kilometer erreicht werden; BTEX und PAK Fahnen sind deutlich kürzer (vgl. TV 1, 2)
- **Stoffspektrum:** nur ca. 20 relevante Einzelsubstanzen (Ausgangssubstanzen & Metabolite), die i.d.R. mit Standardanalytik nachweisbar sind, im Unterschied zu den PAK mit vielen teilweise nicht nachweisbaren Einzelstoffen (vgl. TV 2); VC als toxischer Metabolit

B1 Allgemeine Voraussetzungen für MNA

Welche Handlungsoptionen für die Erkundung und Sanierung eines Boden- und/oder Grundwasserschadens erforderlich und geeignet sowie welche Ziele zu erreichen sind, ist kein standardisierbares Verfahren, sondern eine standortabhängige, von den Beteiligten und insbesondere von der zuständigen Behörde zu treffende Einzelfallentscheidung.

Die Voraussetzungen und Kriterien für die Berücksichtigung von MNA sind in Deutschland länderübergreifend in der ITVA-Arbeitshilfe (2004) und im LABO-Positionspapier (2005) benannt, sowie teilweise durch länderspezifische Papiere, z.B. in Hessen oder Bayern, geregelt (s. Abb. A1-1, Anhang E3.I). Die KORA Leitfäden und Handlungsempfehlungen orientieren sich hauptsächlich an den Anforderungen des LABO-Positionspapiers (2005), da dieses durch die Umweltminister der Länder zur Anwendung empfohlen wurde und es in der Praxis in vielen Bundesländern als Bewertungsgrundlage für MNA genutzt wird.

Nach derzeit geltenden umweltrechtlichen Rahmenbedingungen in Europa und Deutschland ist die Nutzung von NA-Prozessen im Rahmen der Altlastensanierung grundsätzlich zulässig (z.B. EU-Bodenschutzrichtlinie, vgl. HE Kap. 3.1.1). Laut Steiner (2005) nach Maßgaben des Berücksichtigungsgebotes in der EU-Umwelthaftungsrichtlinie für „neue“ Altlasten sogar vorgegeben. NA-Prozesse werden im LABO-Positionspapier (2005) als beurteilungserhebliche Standortgegebenheiten eingestuft, so dass sie im Sinne des BBodSchG (1998) weder mit einer Sanierungsmaßnahme gleichzusetzen, noch als Schutz- oder Beschränkungsmaßnahme einzustufen sind. Unter der Voraussetzung, dass eine alleinige Sanierung in Gänze unverhältnismäßig ist, können in Deutschland NA-Prozesse im Rahmen eines MNA-Konzeptes berücksichtigt werden (LABO 2005). Weitere Ausführungen zu rechtlichen Rahmenbedingungen finden sich in Kap. 3 der HE.

Die Entscheidung, ob natürliche Schadstoffminderungsprozesse unter (teilweisem) Verzicht auf Sanierungsmaßnahmen berücksichtigt werden, hängt von bestimmten standortspezifischen Rahmenbedingungen ab. Zur **Prüfung der standortbezogenen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept** sind laut LABO (2005) folgende Bereiche zu betrachten (vgl. HE, Kap. 4):

- Betrachtung der Schadstoffquelle:
 - Schadstoffmenge in und die Schadstoffemission aus der Quelle sollte reduziert werden,

um weitere Gefahren für das Grundwasser oder weitere Schutzgüter abzuwenden und/oder den Zeitraum der Existenz eines Grundwasserschadens zu verkürzen

- Sofern die Schadstoffquelle nicht 100%ig dekontaminiert oder gesichert ist, setzt die Durchführung von MNA grundsätzlich eine Charakterisierung der Schadstoffquelle voraus
- Betrachtung der Schadstofffahne
 - Ermittlung der relevanten natürlichen Schadstoffminderungsprozesse am Standort
 - Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse sollte den maßgeblichen Anteil der am Standort ablaufenden NA-Prozessen darstellen, Verdünnungsprozesse sollten nur eine untergeordnete Rolle spielen
- Prognose zum Fahrenverhalten/Betrachtung noch nicht beeinträchtigter Schutzgüter
 - Prognose sollte ergeben, dass die Fahne „quasi stationär“ oder schrumpfend ist, damit eine Verunreinigung/Gefährdung weiterer Schutzgüter ausgeschlossen werden kann

Zur Prüfung dieser standortspezifischen Voraussetzungen wird ein systematisches vierstufiges Vorgehen in Anlehnung an die HE empfohlen (s. HE, Kap. 4-6), auf das im nachfolgenden Abschnitt B2.1 näher eingegangen wird.

Die grundsätzliche Entscheidung über die Notwendigkeit (Entscheidungsermessen) und Art (Auswahlermessen) von weiteren Maßnahmen zur Gefahrenabwehr nach Feststellung einer Gefahr bzw. eines Schadens ist Ergebnis einer **Verhältnismäßigkeitsprüfung** (BBSchG 1998 s. auch HE Kap. 3.2.3). Unter Berücksichtigung der festzulegenden Sanierungszielwerte sind im Rahmen einer Sanierungsuntersuchung dazu die Maßnahmen zu ermitteln und ein Variantenvergleich durchzuführen. Bei dem durch die Behörde auszuübenden **Auswahlermessen** für eine Maßnahme sind nacheinander die Kriterien „Geeignetheit“, „Erforderlichkeit“ und „Angemessenheit“ zu prüfen (Verhältnismäßigkeitsgrundsatz). In diesem Kontext gibt das LABO-Positionspapier (2005) für die Handlungsoption MNA eine ermessensleitende Empfehlung:

„Die Durchführung von MNA als alleinige Maßnahme ist nur dann möglich, wenn nach der Gefährdungsabschätzung die standortbezogenen Voraussetzungen im Einzelfall erfüllt sind und Sanierungsmaßnahmen als unverhältnismäßig eingeschätzt werden. ... Die Durchführung von MNA kann in Verbindung mit bzw. im Anschluss an eine Sanierung angemessen sein. Es ist zu erwarten, dass MNA-Konzepte vorrangig in Verbindung mit Sanierungsmaßnahmen zum Tragen kommen“.

Die Prüfung der Verhältnismäßigkeit kann gerade an LCKW-Standorten, die i.d.R. größere Schadstoffausbreitungen aufweisen, bezüglich der Bereitstellung der Datengrundlage für die Prognose und/oder einen Variantenvergleich sehr aufwändig sein. Im Einzelfall – im Einvernehmen mit der zuständigen Behörde – sollten, sofern geeignet, für Teilbereiche eines Standortes im Rahmen eines „Erstvergleiches von Handlungsoptionen“ Vorgehensweisen auf Basis der beim Abschluss der Detailuntersuchung vorliegenden Daten betrachtet werden (s. HE Kap. 4.3).

Da weder die Nutzung noch das Monitoring von NA-Prozessen im derzeitigen Umweltrecht gesetzlich geregelt sind, wird empfohlen, um bis zum Inkrafttreten ergänzender Rechtsvorschriften eine höhere Rechtssicherheit im Einzelfall herzustellen, die Rahmenbedingungen eines MNA-Konzeptes durch einen Öffentlich-Rechtlichen Sanierungsvertrag zu regeln, sofern MNA nicht Bestandteil einer Sanierung ist, die als Sanierungsplan für verbindlich erklärt werden kann. Die Voraussetzungen zum Abschluss sowie die Inhalte eines solchen Vertrages werden im Kap. 3.3 der HE detailliert beschrieben.

B2 Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise

B2.1 Stufenweises Vorgehen zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für MNA

Das in diesem Abschnitt vorgestellte stufenweise Vorgehen ist als eine Art übergeordnete Checkliste zu verstehen, in der wesentliche durchzuführende Arbeitsschritte zur Prüfung der MNA-Kriterien aufgelistet sind. Die praktischen Herangehensweisen in Form von konzeptionellen sowie methodischen Ansätzen werden in den nachfolgenden Kapiteln B2.2 bzw. B3 erläutert, auf die entsprechend verwiesen wird.

Zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept gemäß LABO (2005) wird aufbauend auf den KORA Handlungsempfehlungen (Kap. 4-7) ein vierstufiges Vorgehen empfohlen (s. Tab. B2-1). Diese Überprüfung sollte nicht losgelöst von der herkömmlichen Altlastenbearbeitung erfolgen und kann grundsätzlich bereits auf der Stufe der Detailuntersuchung (DU) berücksichtigt werden (vgl. LABO 2005). Die Stufen II und III werden im Rahmen der Sanierungsuntersuchung (SU) empfohlen. Stufe IV beinhaltet die eigentliche Umsetzung des MNA-Konzeptes im Anschluss an die Verhältnismäßigkeitsprüfung.

Tab. B2-1: Empfohlenes stufenweises Vorgehen zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept (vgl. Abb. B2-1, B2-2, B2-3 sowie HE Kap. 4-7)

Stufe	Bezeichnung	Aufgaben & Ziele
I	<i>Prüfung der Voraussetzungen für MNA</i> → B2.1.1	(I.1) Grundsätzliche Überprüfung, ob MNA unter den Randbedingungen der Standortnutzung realisierbar ist (I.2) Bewertung des standortspezifischen NA-Potenzials bzgl. Grundwasserhydraulik, Schadstoffgehalte, Hydrochemie auf Basis des Kenntnisstandes aus histor. Erkundung, Orientierende und Detailuntersuchung (OU, DU) (I.3) Festlegung des für eine nähere NA-Betrachtung relevanten Untersuchungs-/Reaktionsraumes (I.4) Erstellung eines hydrogeologisch-geochemischen Struktur-/Konzeptmodells
II	<i>Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der NA-Prozesse</i> → B2.1.2	(II.1) Ermittlung der Frachtreduktion (II.2) Identifizierung und Quantifizierung der relevanten standortspezifischen NA-Prozesse (II.3) Schaffung der Datengrundlage für die Prognose
III	<i>Prognose und Entscheidung über MNA</i> → B2.1.3	(III.1) Erstellung eines Prognosemodells zur Beurteilung der Wirksamkeit der NA-Prozesse (III.2) Entscheidung über MNA nach Prüfung der Verhältnismäßigkeit (III.3) Erstellung eines MNA-Konzeptes: Definition von Beurteilungskriterien und Erarbeitung eines Überwachungsplans
IV	<i>Überwachung und Abschlusskontrolle (MNA)</i> → B2.1.4	(IV.1) Kontinuierliche Kontrolle der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der NA-Prozesse (Monitoring) (IV.2) Beweissicherung, SOLL-IST-Vergleich anhand von Beurteilungskriterien und Überwachungsplan

B2.1.1 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA

Die Betrachtungen in Stufe I zielen darauf ab, prinzipielle Voraussetzungen für MNA zu überprüfen, um qualitative Aussagen auf Grundlage des Kenntnisstandes von Wissenschaft und Technik und den vorhandenen Standortdaten zu den nachfolgenden Punkten abzuleiten (vgl. Abb. B2-1).

- (I.1) Ist MNA unter den Randbedingungen der Standortnutzung realisierbar?
- (I.2) Sind basierend auf der vorhandenen Datenlage NA-Prozesse am Standort wirksam bzw. nachweisbar?
- (I.3) Festlegung des für eine nähere MNA-Betrachtung relevanten Untersuchungs-/ Reaktionsraumes
- (I.4) Erstellung eines hydrogeologisch-geochemischen Konzeptmodells

Als „Vorab“-Ausschlusskriterien für ein MNA-Konzept an LCKW-Altlasten in Stufe I, die nicht oder nicht primär mit der Wirksamkeit der NA-Prozesse in Zusammenhang stehen, gelten:

- Nachweis der Verhältnismäßigkeit für eine Sanierungsmaßnahme
- Es ist absehbar, dass eine Maßnahme zur Gefahrenabwehr unmittelbar notwendig wird
- Es ist absehbar, dass für MNA notwendige Erkundungen am Standort aufgrund von Unzugänglichkeiten und/oder technischen Limitierungen nicht möglich oder unverhältnismäßig sind. Dies kann jedoch in gleichem Maße auch für Sanierungsoptionen gelten, da es sich gegebenenfalls um ein standortspezifisches Merkmal handelt
- Die Nutzungsperspektive des Standortes widerspricht einer langfristig angelegten Handlungsoption, wie sie MNA in der Regel darstellt
- Ausschlusskriterien aufgrund von (länderspezifischen) rechtlichen Regelungen (vgl. Kap. B2.2.1.2)

Empfohlenes Vorgehen in Stufe I

Zur Klärung der prinzipiellen Voraussetzungen für MNA in Stufe I sollten vorwiegend bereits vorhandene Unterlagen zur Standorthistorie, Hydrogeologie und Geochemie aus der OU/DU sowie ggf. Literaturangaben zum Stoffverhalten herangezogen werden.

Das hydrogeologische Konzeptmodell sowie die Festlegung des Untersuchungsraumes kann auf einfachen Modellvorstellungen über hydrogeologisch-geochemische Strukturen beruhen oder bereits mit analytischen oder numerischen Modellen erstellt werden, die unter Umständen NA oder ENA-Prozesse berücksichtigen können (vgl. HE, Kap. 5.1, 7 und Synopse des TV 7 oder Aziz et al. 2000; FH-DGG 1999, 2002a, b). Das Modell dient im Wesentlichen zur Visualisierung und Beschreibung der vorherrschenden Strömungs- und Transportverhältnisse sowie der Hydrochemie am Standort.

Zur Prüfung der Punkte (I.1) bis (I.4) werden die in Abb. B2-1 dargestellten Arbeitsschritte empfohlen.

ANMERKUNGEN

In Abhängigkeit der Datenlage und der Heterogenität des Untergrundes sollte eine erste grobe Abschätzung zur horizontalen Ausdehnung der LCKW-Fahne und des zu betrachtenden Untersuchungsraumes in Stufe I möglich sein. Eine räumliche Abgrenzung der Quelle wird auf Basis der in Stufe I vorliegenden Informationen als unrealistisch angesehen, da die dafür

notwendigen Standorterkundungen in der Detailuntersuchung nicht ausreichend durchgeführt werden und daher eher in Stufe II erfolgen müssen. Unter Umständen ist auch die Erarbeitung eines ersten hydrogeologischen Standortkonzeptmodells aufgrund einer ungenügenden Datenlage nicht oder nur eingeschränkt möglich.

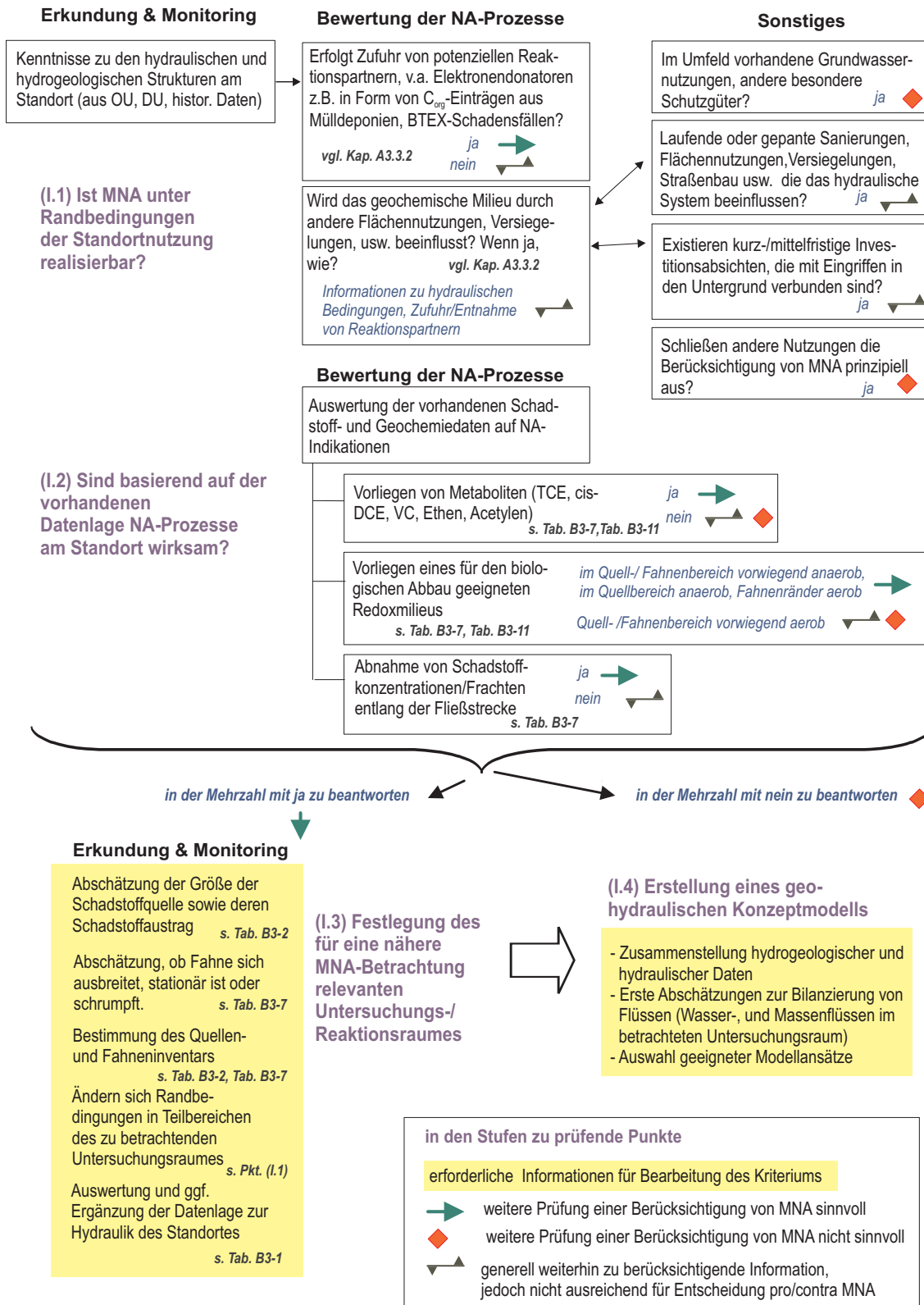


Abb. B2-1: Empfohlene Arbeitsschritte/Checkliste zur Bearbeitung der in Stufe I vorgesehenen Prüfkriterien

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

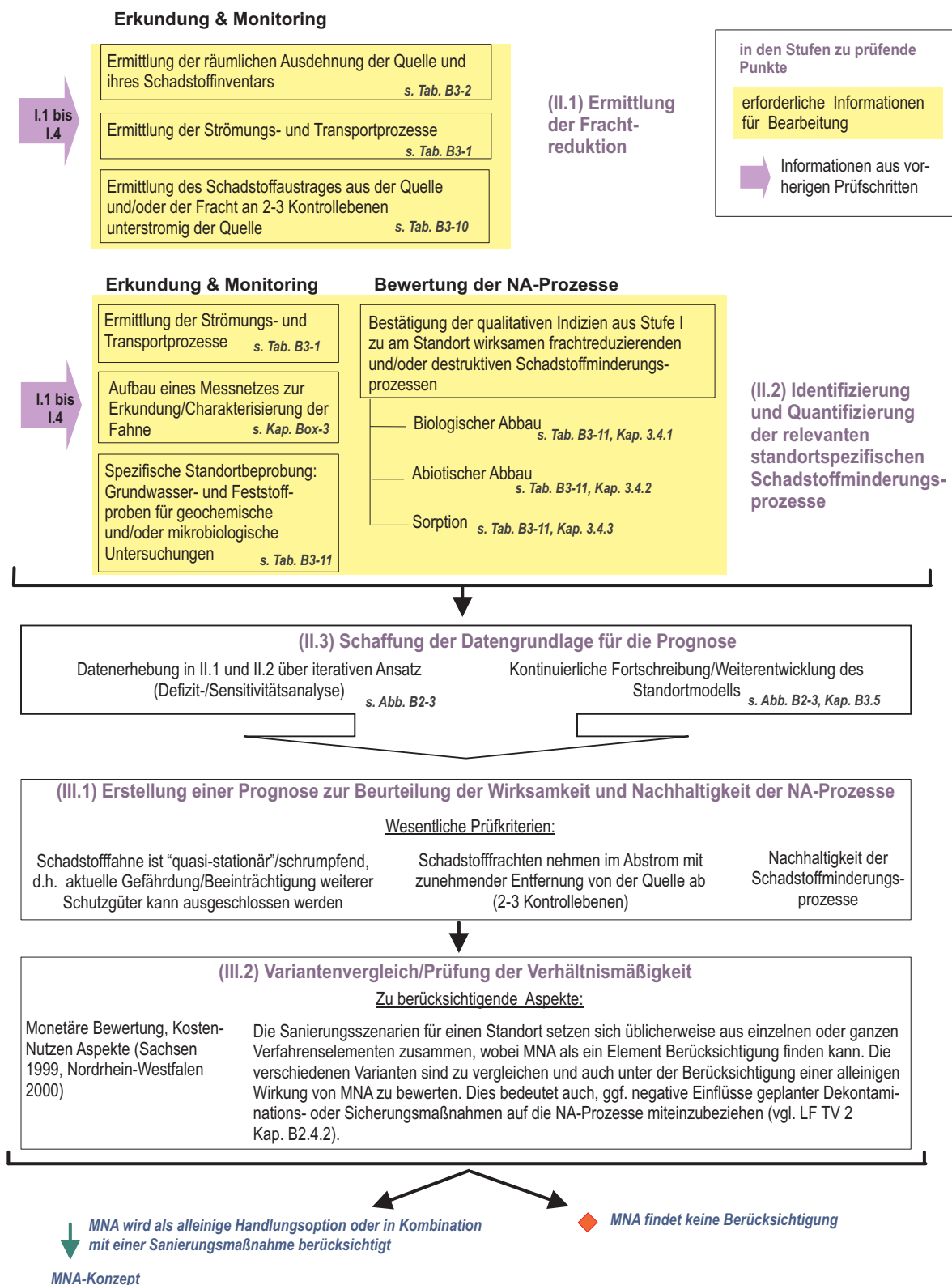


Abb. B2-2: Empfohlene Arbeitsschritte/Checkliste zur Bearbeitung der in Stufe II und III vorgesehenen Prüfkriterien

B2.1.2 Stufe II: Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der NA-Prozesse

In Stufe II sind die standortbezogenen Voraussetzungen für MNA gemäß des LABO-Positionspapiers (2005) anhand der folgenden Punkte zu prüfen (vgl. Tab. B2-1):

- (II.1) Ermittlung der Frachtreduktion
- (II.2) Identifizierung und Quantifizierung der relevanten standortspezifischen Schadstoffminderungsprozesse
- (II.3) Schaffung der Datengrundlage für die Prognose

Empfohlenes Vorgehen in Stufe II

Zur Prüfung der Kriterien in Stufe II für den Einzelfall ist in der Regel eine weitere Standorterkundung sowie Datenerhebung im Feld und evtl. Labor notwendig, wofür die in Abb. B2-2 dargestellten Arbeitsschritte empfohlen werden. Für die Datenerhebung selbst wird eine iterative Vorgehensweise, die insbesondere Defizit- und Sensitivitätsanalysen einschließen sollte, in Anlehnung an die HE (Kap. 5.2) empfohlen (Abb. B2-3).

Generell sollte, sofern noch nicht erfolgt, im Rahmen der Datenzusammenstellung im Vorfeld der Erkundungsarbeiten in Stufe II recherchiert werden, ob für den Standort noch weitere Informationen in Form von bereits erstellten Gutachten, Karten, Bauplänen, Produktionsberichten, Ergebnissen von Standortuntersuchungen usw. vorliegen.

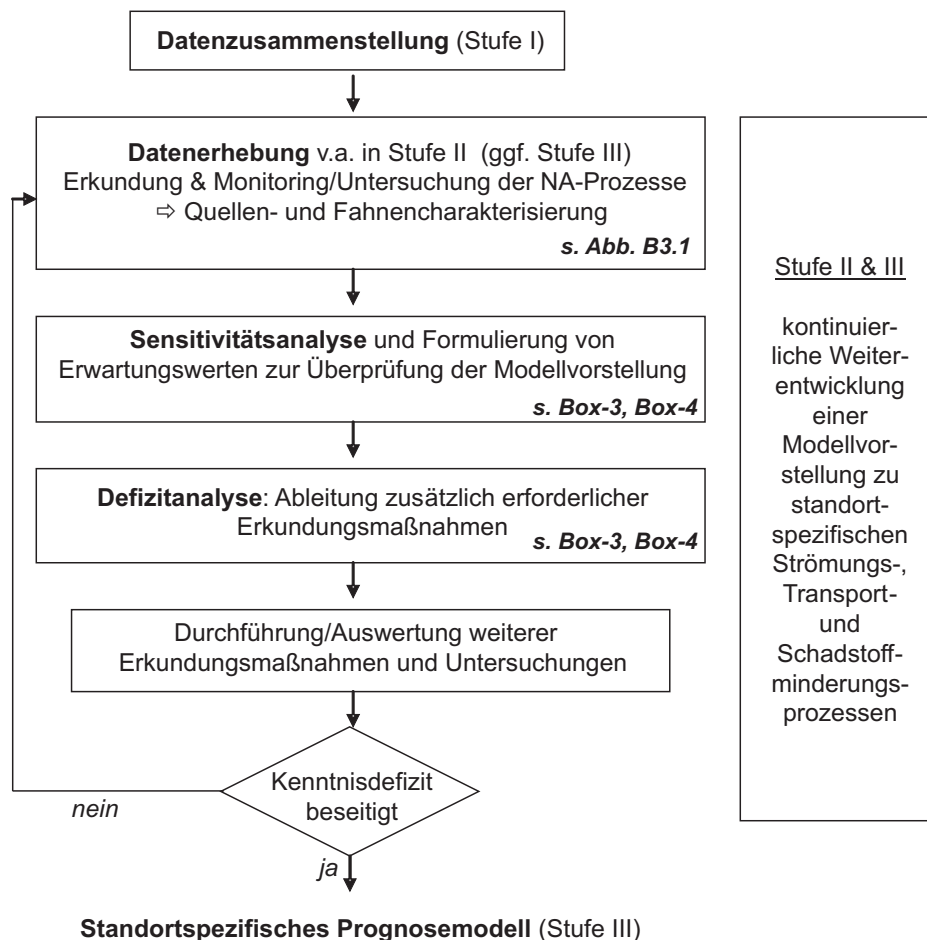


Abb. B2-3: Iterativer Ansatz für die spezifische Standortuntersuchung zum Nachweis der Wirksamkeit von NA-Prozessen (in Anlehnung an HE Abb. 5.1)



ANMERKUNGEN

„Die Reduktion der Schadstoffmenge in und/oder des Austrags der Schadstoffe aus der Quelle durch Sanierungsmaßnahmen wird als Möglichkeit zur erheblichen Verkürzung der Existenz eines Grundwasserschadens angesehen“ (LABO 2005). Generell ist jedoch aufgrund des Vorliegens von DNAPL – wovon bei LCKW-Schadensquellen in der Mehrzahl auszugehen ist – der Erfolg einer Quellensanierung auch bei der Anwendung eines geeigneten Sanierungsverfahrens mit Unsicherheiten behaftet (vgl. Kap. B5). Da die Massentransferraten vor allem von der Quellenarchitektur und deren Ausrichtung im Strömungsfeld abhängen, sind die kurz- und mittelfristigen Auswirkungen einer Quellensanierung auf die Schadstoffemission sowie die Existenz einer Quelle nur schwer vorherzusagen, da die dafür notwendigen Informationen mit den bislang vorliegenden Erkundungstechnologien nicht erhoben werden können (vgl. Kap. B3.2, B5).

Weitere Einschränkungen in den Aussagen zum NA-Potenzial bzw. der Quantifizierung der NA-Prozesse im Rahmen von Stufe II bzw. Stufe III ergeben sich aus den methodischen Limitierungen in der Datenerfassung und daraus resultierenden Defiziten in der Bereitstellung notwendiger Daten für die Modellierung (vgl. Kap. B3.5). Die damit bedingten Unsicherheiten bei der Modellprognose, die zum großen Teil nicht quantitativ beschrieben werden können, sind jedoch nur zu einem geringen Anteil NA-spezifisch, sondern resultieren aus den generellen Problemen bei der Erkundung eines heterogenen dreidimensionalen Raumes.

Wesentlich sind somit neben dem Bewußtsein und Wissen um die Unsicherheiten entsprechende Überlegungen zu akzeptablen Toleranzgrenzen bzw. Entscheidungen hinsichtlich erforderlicher Aussagegenauigkeiten vor dem Hintergrund der technischen Möglichkeiten. Untersuchungen oder Herangehensweisen zu derartigen Abschätzungen erfolgen z.B. in Form von Best-/Worst-Case Szenarienmodellierungen bzw. Prognosen unter konservativen Annahmen (vgl. Kap. B2.2.2, B3.5).

B2.1.3 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA

Stufe III beinhaltet die folgenden Teilaufgaben (vgl. Tab. B2-1).

- (III.1) Erstellung eines Prognosemodells zur Beurteilung der Wirksamkeit der NA-Prozesse
- (III.2) Entscheidung über MNA nach Prüfung der Verhältnismäßigkeit
- (III.3) Erstellung eines MNA-Konzeptes: Definition von Beurteilungskriterien, Erarbeitung eines Überwachungsplans

Empfohlenes Vorgehen in Stufe III

Die wesentlichen zu berücksichtigenden Kriterien für die Prognose (Pkt. III.1) sowie die bei der Prüfung der Verhältnismäßigkeit zu berücksichtigenden Aspekte (Pkt. III.2) sind in Abb. B2-2 zusammengefasst.

Bei einer Berücksichtigung von MNA sollen im Rahmen eines MNA-Konzeptes die Beurteilungskriterien für das Monitoring festgelegt bzw. nach der Entscheidung für MNA ein entsprechender Überwachungsplan erarbeitet werden (Pkt. III.3). Darin sollten Rahmenbedingungen benannt werden, welche SOLL-IST Abweichungen toleriert werden bzw. welche Handlungsschritte bei darüber hinausgehenden Abweichungen eingeleitet werden müssen („Abbruchkriterien“, Rückfallszenario s. auch HE Kap. 4.2.4).

Anhand der Beurteilungskriterien im Rahmen eines Monitorings soll festgestellt werden, ob die

NA-Prozesse dauerhaft und nachhaltig in der prognostizierten Weise wirken. Folgende Kriterien können hierfür in Betracht gezogen werden. Mindestens zwei der Kriterien sollten turnusmäßig überprüft werden (vgl. Bsp. Kap. C2.1, C2.5).

- Konzentrationsmessung an einer/mehreren Prüfstellen
- Räumliche Ausdehnung eines oder mehrerer Schadstoffe
- Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Frachten

Zur Überprüfung der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit wird für das Monitoring ein sogenannter Überwachungsplan erstellt (vgl. Kap. B2.1.4). Die im Rahmen der TV 3 Projekte vorgesehenen Monitoringkonzepte bestehen aus zwei Untersuchungsprogrammen. Einem Trendmonitoring, das an ausgewählten Messstellen mit eingeschränktem Parameterumfang in kürzeren Abständen (jährlich) durchgeführt wird. Sowie einem "vollständigen Monitoring/Statusuntersuchung", das eine Beprobung aller Messstellen und einen umfangreichen Parameterkatalog in 3-5 jährigem Abstand umfasst (vgl. Kap. C2.1, C2.5).

Da weder die Nutzung noch das Monitoring von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen derzeit gesetzlich geregelt sind, wird aktuell die Berücksichtigung von MNA meist in Form eines Öffentlich-Rechtlichen Sanierungsvertrages geregelt (Details dazu finden sich in HE Kap. 3.3).

ANMERKUNGEN

Die „quasi-stationäre Fahne“ – die ein wesentliches Kriterium für die Berücksichtigung von MNA darstellt – wird aufgrund bislang fehlender eindeutiger Bewertungsgrundlagen wann eine Fahne als stationär einzustufen ist, aus wissenschaftlicher Seite zumindest als diskussionswürdig angesehen. Für die Einzelfallentscheidung wären vor dem Hintergrund begrenzter ökonomischer Kapazitäten übergeordnete Angaben sehr hilfreich (s. Kap. B2.2.2, Kap. B2.2.4).

Mit einer Entscheidung für MNA sind häufig längerfristige Nutzungseinschränkungen des betroffenen Gebietes verbunden. Dies betrifft besonders Maßnahmen, die die Nachlieferung von Elektronendonatoren z.B. aus Deponien oder im Zustrom zur Quelle verändern (vgl. Bsp. Karlsruhe, Düsseldorf - Kap. C2.3, C2.4). Sofern dort spätere hydraulische Sanierungen oder anderweitige temporäre Wasserhaltungsmaßnahmen erfolgen, sind die Auswirkungen auf MNA zu berücksichtigen bzw. ist ein neuer Sanierungsplan für den gesamten Standort zu erstellen.

B2.1.4 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle (MNA)

In Stufe IV erfolgt die Beweissicherung auf Grundlage der in Stufe III festgelegten Beurteilungskriterien und des Überwachungsplanes. Die Überwachung dient gemäß LABO (2005):

- (IV.1) der kontinuierlichen Kontrolle der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der Schadstoffminderungsprozesse (Monitoring)
- (IV.2) der Überprüfung der Prognose in Form eines SOLL-IST-Vergleiches

Die Dauer der Überwachung, die relevanten Untersuchungsparameter und vor allem die Überwachungsintervalle können dabei von der erreichten Aussagesicherheit abhängig gemacht und ggf. im Verlauf der Überwachung geändert werden. Methodische und konzeptionelle Herangehensweisen zum (Langzeit-)monitoring werden in Kap. B2.2.2.2.3 näher ausgeführt. Wie schon in Kap. B2.1.3 erwähnt, sollten Abbruchkriterien definiert werden, die Dauer und Maß einer nicht mehr tolerierbaren SOLL-IST Abweichung bestimmen. Unter Umständen

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

kann die Vereinbarung über MNA bereits Vorschläge zu Ausstiegsszenarien oder alternativen Handlungsoptionen enthalten (siehe Beispiele in Kap. C2.1, C2.5).

Da sich die Überwachung bei LCKW-Schadensfällen unter Umständen über mehrere Jahrzehnte erstrecken kann, wird aus praktikablen Gesichtspunkten empfohlen, Regelungen für eine Kontinuität bei der Beprobung und Datenauswertung sowie für ein längerfristiges Datenmanagement zu treffen (vgl. Kap. HE 5.4 oder Kap. B2.5 im LF des TV 2).

Nach Erreichen der vereinbarten Ziele am Standort schließen sich Kontrolluntersuchungen an, die sich grundsätzlich nicht von den wirkungspfadbezogenen Untersuchungen im Rahmen der Nachsorge, die nach Abschluss einer Sanierung erfolgen müssen, unterscheiden (LABO 2005). Diese Überwachung erfolgt in der Regel nur noch konzentrations- und nicht mehr prozessbezogen.

B2.2 Empfehlungen zur Erstellung von Untersuchungs- und Beurteilungskonzepten

Die hier vorgestellten Empfehlungen zu konzeptionellen Ansätzen für eine Standortuntersuchung sollen neben praktischen Herangehensweisen insbesondere auch Fragen oder Schwierigkeiten aufzeigen, die bei der Erkundung und Beurteilung eines Feldstandortes auftreten können, um daraus gegebenenfalls einen Handlungsbedarf abzuleiten (s. Zsf. Kap. B2.2.4). Im Einzelnen wird auf die Themen „Prüfkriterien und Sanierungsziele“ (Kap. B2.2.1), „Erkundung und Monitoring“ (Kap. B2.2.2) sowie „Beurteilung von MNA“ (B2.2.3) eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf LCKW-spezifischen Aspekten, wobei aber auch allgemeingültige Fragestellungen aufgeführt sind.

Die vorgestellten Konzepte eignen sich besonders für die Standorterkundung und Entscheidungsfindung zur Beurteilung der Wirksamkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse, die in Stufe II erfolgt. Weiterhin werden Ansätze vorgestellt, die für die Entwicklung des Monitorings in Stufe IV hilfreich sind (vgl. Box-4). Wie in Abb. B2-4 verdeutlicht, spiegelt sich der Umfang der erhobenen Daten- und Parameterbasis im zeitlichen Verlauf der Standortbearbeitung wider, dabei erfolgt die größte Datenerhebung normalerweise in Stufe II im Rahmen der Erkundung. Die für die jeweiligen Fragestellungen/Untersuchungen zu erhebenden Parameter sind in Abb. B3-1 zusammengefasst.

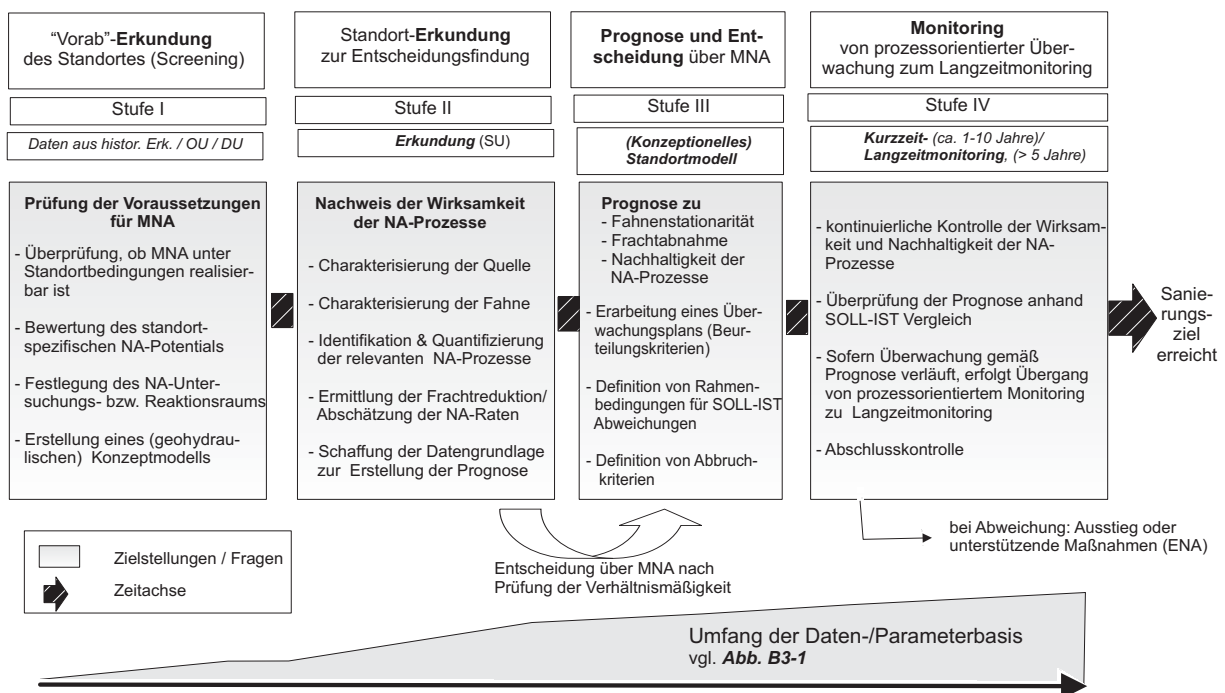


Abb. B2-4: Frage- und Zielstellungen bei der Ermittlung der standortspezifischen Voraussetzungen für MNA. Grafik verändert nach Gilmore et al. (2006)

B2.2.1 Prüfkriterien und Sanierungsziele

B2.2.1.1 LCKW-relevante Prüfwerte in der Altlastensanierung und Ort der Beurteilung

Für die generelle Beurteilung, „ob“ eine Gefahr besteht, werden in Deutschland – je nach gesetzlicher Grundlage bzw. von der Kontamination betroffenen Kompartiment – derzeit Prüf-, Grenz- und Orientierungswerte herangezogen, um einen Handlungsbedarf im Rahmen der Altlastensanierung geltend zu machen. Die für die LCKW relevanten Werte und der ihnen zugrunde liegende Handlungsbedarf sind in Tab. B2-2 zusammengefasst.

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

Tab.B2-2: Derzeit (Stand 2008) gültige Prüf-, Grenz- oder Orientierungswerte für LCKW in µg/L, die im Rahmen der Altlastensanierung gebräuchlich sind. Referenzen ¹⁾ LAWA (2004), Anhang 2, Teil 2; ²⁾ BBodSchV(1999), Anhang 2; ³⁾ LAWA (1994), Tab. 1 und 2; ⁴⁾ TrinkWV (2001), Anlage 2

Bewertungs-kriterium und Referenz	Verwendung (Verw.)/ Handlungsbedarf (HB)	Σ	Σ TCE, PCE	1,2 Dichlor- ethan	VC	Σ LCKW karzi- nogen
Geringfügigkeits-schwellenwert (GFS) ¹⁾	Verw.: Abgrenzung der Schadstofffahne vom nicht verunreinigten Grundwasser. HB: GFS dient nicht als Maß, ob und welche Sanierungsmaßnahme an einem Standort ergriffen werden muss und ist nicht als Sanierungszielwert zu verstehen, er dient lediglich zur Beurteilung einer lokal begrenzten Verunreinigung.	20 *	10	2	0,5	
Prüfwert nach BBodSchV ²⁾	Verw.: Zur Beurteilung des Wirkungspfad des Boden-Grundwasser, d.h. der Prüfwert gilt für den Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone (Ort der Beurteilung) und somit für das Sicker- nicht aber für Grundwasser (vgl. HE, Kap. 3.2.2). HB: Wert, bei dessen Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung vorliegt.	10				
Prüfwert (P) für Basisparameter zur Vor- und Hauptuntersuchung von Grundwasser ³⁾	Verw.: Abschätzung einer möglichen Grundwasserbelastung. HB: Bei Überschreitung von P ist eine Einzelfallprüfung (i.d.R. Hauptuntersuchung) erforderlich, bei Unterschreitung gilt Gefahrenverdacht i.d.R. als ausgeräumt. P ist als rechtlich nicht verbindlicher Orientierungswert definiert, bei dessen Überschreitung keine rechtlichen oder ökonomischen Folgen zu ziehen sind.	5				
Prüf- (P) und Maßnahmen-schwellenwert (M) für Leitparameter der Hauptuntersuchung von Grundwasser ⁴⁾	Verw.: Untersuchung des GW-Schadens. HB: Bei Überschreitung von P ist eine Einzelfallprüfung erforderlich, bei Überschreitung von M werden in der Regel weitere Maßnahmen, z.B. eine Sicherung oder Sanierung ausgelöst. P und M sind als rechtlich nicht verbindliche Orientierungswerte definiert, bei deren Überschreitung keine rechtlichen oder ökonomischen Folgen zu ziehen sind.	2-10 (P) 20-50 (M)				1-3 (P)** 5-15 (M)**
Grenzwert nach TrinkWV ⁴⁾	HB: Unverzüglicher Handlungs-, Entscheidungsbedarf, inwieweit Grenzwertüberschreitung die menschliche Gesundheit von Betroffenen gefährdet.		10	3	0,5	

* LCKW gesamt: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, d.h. Summe der halogenierten C1- und C2-Kohlenwasserstoffe einschließlich Trihalogenmethane. Die GFS zu Tri- und Tetrachlorethen, Dichlorethan und VC ist zusätzlich einzuhalten.

** Summe Tetrachlormethan, VC und 1,2-Dichlorethan.

ANMERKUNGEN

Abgesehen von den Diskussionen zur rechtlichen Verbindlichkeit der verschiedenen „Prüfwerte“ ist für die Praxis wesentlich, dass das „wo“, d.h. der Ort der Gefahrenbeurteilung (s. BBodSchV) oder im Falle von MNA der Ort, an dem die Wirkung der Prozesse oder der Frachteintrag nachgewiesen werden sollen (vgl. LABO 2005) im Feld selten eindeutig definiert werden kann.

Bezüglich des Schadstoffeintrages in das Grundwasser über das Sickerwasser ist bereits in der BBodSchV (Anhang 2, Pkt. 3.2) angemerkt, dass der Ort der Probenahme nicht notwendigerweise mit dem Ort der Beurteilung übereinstimmt. Der Schadstoffeintrag ins Grundwasser kann unter Umständen im Feld nicht direkt gemessen oder im ungünstigsten Fall anhand der vorliegenden Daten auch nicht indirekt abgeleitet werden. Dies ist sicherlich ein Grund, weshalb Sickerwasserprognosen schwer in der Praxis umzusetzen sind. Ein Beispiel zu daraus resultierenden Aussageunsicherheiten wurde anhand einer Modellstudie von Beyer et al. (2004) für die Verlagerung von Cadmium mit dem Sickerwasser aufgezeigt. Demnach ist insbesondere die Prognose des Zeitpunktes, nicht aber das Eintreten von Prüfwertüberschreitungen an sich durch Datenvariabilitäten und –Unsicherheiten in Frage gestellt.

Ähnliche Unsicherheiten existieren bei der Ermittlung des Schadstoffaustrages aus der Quelle anhand von sogenannten Bilanz- oder Kontrollebenen (vgl. Abb. B2-6) aufgrund der Unkenntnis über die "richtige Positionierung" der Kontrollebene, d.h. deren Abstand zur Quelle (siehe dazu Kap. B3.2.3).

B2.2.1.2 MNA-Prüfkriterien vs. LCKW-typische Schadenscharakteristika

Zur Bewertung, ob MNA allein oder ergänzend zu einer Sanierungsmaßnahme zur Gefahrenabwehr an einem Standort zu berücksichtigen ist, werden in der Regel die bereits in Kap. B1 aufgeführten standortbezogenen Prüfkriterien für ein MNA-Konzept gemäß LABO (2005) herangezogen, die hier nochmals stichpunktartig aufgeführt sind:

- Betrachtung der Schadstoffquelle
- Betrachtung der Schadstofffahne
 - Bestimmung des Ist-Zustandes
 - Ermittlung und Quantifizierung der relevanten NA-Prozesse
- Prognose zum Fahnenverhalten/Betrachtung noch nicht beeinträchtigter Schutzgüter
 - Fahne sollte „quasi stationär“ oder schrumpfend sein

Neben diesen Rahmenbedingungen können weitere Kriterien für die Akzeptanz von MNA eine Rolle spielen, die vor allem in den länderspezifischen Regelwerken aufgeführt sind. Aus den in der HE in Kap. 4.1 genannten Beispielen sind speziell für die LCKW die folgenden Bedingungen zu nennen:

- „Bildung von Abbauprodukten, die toxischer und/oder mobiler als die Ausgangssubstanzen sind, kann die Nutzung von MNA einschränken oder ausschließen“ (HLUG 2004)
- „Es dürfen keine mobilen Schadstoffphasen vorliegen und vertikale Schadstoffverlagerungen in weitere Grundwasserstockwerke müssen ausgeschlossen sein“ (BLfW 2004)
- Die Nutzung von NA-Prozessen bei Karst- oder Kluftaquiferen wird in der Hessischen Arbeitshilfe (HLUG 2004) von vornherein ausgeschlossen und im Bayerischen Merkblatt (BLfW 2004) als nicht geeignet eingestuft

ANMERKUNGEN

Das typische Schadensbild der LCKW (vgl. Kap. A) bedingt, dass die Gegensätze zwischen vorliegenden Schadensmerkmalen und behördlichen Prüfkriterien für eine Berücksichtigung von MNA im Einzelfall besonders sichtbar werden. Als konkrete Beispiele sind hier zu nennen:

- Das Abbauprodukt VC ist toxischer als die Ausgangssubstanzen PCE, TCE. Hier ist anzumerken, dass die Bildung von VC kein MNA-spezifisches „Problem“ darstellt, sondern auch durch in-situ Quellensanierungsverfahren oder ENA-Maßnahmen verursacht werden kann (vgl. Kap. B4, B5)
- Das Abbauprodukt DCE ist mobiler, d.h. besser wasserlöslich und weniger sorptiv als PCE (vgl. Tab. A2-2)
- Eine vertikale Schadstoffverlagerung von LCKW-DNAPL (v.a. PCE, TCE) ist bei ausreichend hohen Eintragsmengen keinesfalls auszuschließen. Mobile Phase ist unter Feldbedingungen jedoch schwer nachzuweisen, so dass dieses Kriterium am Standort kaum überprüfbar ist (vgl. Kap. A2.3.1, Kap. B3.2.1).
- Ein genereller Ausschluss von MNA in Karst- oder Kluftaquiferen wird aus wissenschaftlicher Sicht trotz der schwierigen Erkundung weder als sinnvoll noch begründbar erachtet. In der Praxis finden sich dazu auch Anwendungsbeispiele (vgl. E5 oder auch Kap. D6 im LF TV 1)

Diese Beispiele verdeutlichen, dass aufgrund der typischen LCKW-Schadensmerkmale sowie technologischer Limitierungen bei strikter Einhaltung der genannten länderspezifischen Prüfkriterien eine Berücksichtigung von MNA von Beginn an ausgeschlossen werden könnte. Es ist in diesem Zusammenhang jedoch zu betonen, dass die aufgeführten Beispiele nur in wenigen Punkten ein MNA-spezifisches Problem darstellen, sondern in der Mehrzahl durch die Schadstoffeigenschaften und Standortgegebenheiten hervorgerufen werden. Somit wird das Bewußtsein um die Grenzen aller Verfahren als wesentliche Grundlage einer Verhältnismäßigkeitsprüfung bzw. Ermessensentscheidung angesehen.

B2.2.1.3 Sanierungsziele

Die in den derzeit vorliegenden gesetzlichen Regelwerken formulierten Sanierungsziele stellen eher allgemeine Vorgaben dar, wie z.B. „Schutz und Vermeidung weiterer Gefahren für die Allgemeinheit und den Einzelnen bzw. Unterschreitung der Gefahrenschwelle“ (BBodSchG) oder „Erreichung eines guten mengenmäßigen und chemischen Zustands des Grundwassers“ (EU-Wasserrahmenrichtlinie, vgl. HE Kap. 3.1.2). Diese Ziele sollen zudem unter möglichst ökonomischen Bedingungen und innerhalb kurzer/überschaubarer oder teilweise vorgegebener Zeiträume erreicht werden, um eine zukünftige (Wieder-)Nutzung der Flächen zu gewährleisten.

Für MNA sind zwei wesentliche übergeordnete Untersuchungsziele, nämlich der Nachweis der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der Schadstoffminderungsprozesse formuliert (s. Abb. B2-4). Vor dem Hintergrund dieser eher allgemeingültigen Vorgaben müssen für den Einzelfall durch die zuständige Behörde standortspezifische Zielvorgaben bestimmt werden.

Die Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung (Tab. B2-2) sind zwar ein wünschenswertes, aber in der Realität weder für MNA noch für aktive Sanierungen i.d.R. erreichbares Ziel, so dass bislang nur wenige konkrete Zahlenangaben zu angestrebten Restkonzentrationen oder anderweitig festgelegten Zielwerten vorliegen, die von den verantwortlichen Behörden als „Vorlage“ für die Erarbeitung eines MNA-Konzeptes genutzt werden könnten. Beispiele finden sich bei den TV 3 Standorten, an denen MNA berücksichtigt wird (Kap. C2.1, C2.5, C2.6).

B2.2.2 Erkundung und Monitoring

Das inhärente Problem der Erkundung liegt in der Unkenntnis über die exakte hydrogeologische Untergrundstruktur sowie die zeitlich-räumliche Verteilung der Grundwasserinhaltsstoffe im zu untersuchenden Aquifer. Deshalb ist eine Bewertung der Erkundungssicherheiten für den Feldfall nur bedingt umsetzbar und unterscheidet sich damit auch grundlegend von der Qualitätsbeurteilung von Analyseverfahren (vgl. Kap. B2.2.2.1). So reicht selbst an gut untersuchten Standorten eine hohe Untersuchungsintensität oft nicht aus, um die kleinräumigen Variabilitäten der Konzentrationsverteilungen oder der Strömungs- und Prozessparameter zu erfassen (s. Abb. B2-5).

Ein Lösungsansatz zur besseren Qualitätsbewertung von Felduntersuchungen sind Modelluntersuchungen, wie z.B. der so genannte „Virtuelle Aquifer“ (vgl. Synopse TV 7, Teil B, oder www.virtual-aquifer.de), der im Rahmen des KORA TV 7 entwickelt wurde. Ziel dieser dort durchgeführten Szenarienstudien war die Erprobung und Beurteilung von Erkundungs- und Monitoringmethoden in einer virtuell erschaffenen und damit bekannten „Realität“. Im Virtuellen Aquifer (VA) wurden so generierte Schadstofffahnen beispielhaft und kostengünstig untersucht und die daraus abgeleiteten „Erkundungsergebnisse“ mit der tatsächlich vorliegenden Situation – die im Gegensatz zum Feldstandort bekannt ist – verglichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gewonnenen Erkenntnisse und Empfehlungen auf den zugrundeliegenden Modellannahmen basieren und somit streng genommen nur für diese gültig sind. Zur Bewertung der Übertragbarkeit wurden deshalb soweit vorhanden, die Erkenntnisse der Standortbearbeitungen den Ergebnissen der Modellstudien gegenübergestellt.

B2.2.2.1 Probenahme und Analyse

Die Datenunsicherheiten bei Feldproben werden zu 70-90% durch räumliche und zeitliche Variabilitäten im Untergrund verursacht. Der Anteil von Probenahme, Analyse und Auswertungsmethoden an der Gesamtdatenunsicherheit beträgt dagegen in der Regel nur 10-30% (Crumbling et al. 2001, 2003; U.S.EPA 2004a).

Datenvariabilitäten, die durch Analysefehler verursacht werden, liegen in der Regel unter 5% (Ramsey 1998), bei der Probenahme können im Einzelfall Fehler bis zu 50% entstehen (Ramsey 1997; Taylor et al. 2004). Messfehler oder Artefakte können in Form von eher zufälligen Fehlern wie z.B. durch fehlerhafte Messstellen, eine fehlerhafte Probenahme (Kontaminationsverschleppung, Verluste durch LCKW-Ausgasung) sowie systematisch durch die Probenahmeart, bei der Probenvorbereitung oder der Analyse hervorgerufen werden. Je nach Art des Fehlers kann dieser überhaupt entdeckt und unter Umständen auch nachvollzogen werden (Bücherl 2004).

Zur Vermeidung von bekannten Fehlerquellen bei der Probenahme und Analyse sind Hinweise in einschlägigen Regelwerken enthalten (s. Kap. E4.II.5, Box-6). Abgesehen von der Qualitätssicherung bei der Datenerhebung, ist das Bewußtsein um die Fehlermöglichkeiten wichtig. Deshalb sollte überlegt werden, wie mit fehlerbehafteten Daten umgegangen werden soll, insbesondere vor dem Hintergrund, dass selbst wenn die Fehlerbehaftungen erkannt werden, diese weder zu vermeiden noch zu bemessen sind (siehe dazu Kap. B2.2.3.1)

B2.2.2.2 Erstellung von Erkundungs- und Monitoringkonzepten

Die Ausgestaltung eines Untersuchungskonzeptes, d.h. der methodische Aufwand sowie der zu ermittelnde Parameter- und Datenumfang, ist je nach den zugrundeliegenden kurz-, mittel- oder langfristigen Zielsetzungen bzw. Fragestellungen bei der Erkundung bzw. dem Monitoring

unterschiedlich. Die Menge als auch die Anforderungen an die gewonnenen Daten spiegeln dabei in der Regel den zeitlichen Verlauf einer Standortbearbeitung von der Erkundung bis zum (im Fall einer Akzeptanz von MNA) Monitoring wider (vgl. Abb. B2-4, Abb. B3-1).

Die Herausforderung bei der Erstellung eines Erkundungskonzeptes ist die Ermittlung der notwendigen räumlichen und zeitlichen Auflösung bei der Probenahme, um die Heterogenität im Feld zu erfassen bzw. repräsentative Proben zu gewinnen (vgl. Kap. B2.2.2.2.1 und B2.2.2.2.2). Speziell für die Gestaltung eines (Langzeit-)Monitoringkonzeptes ist zu klären, inwieweit das im Rahmen der Erkundung aufgebaute Messnetz unter möglichst hoher Kosteneinsparung aber minimalem Informationsverlust einzuschränken ist (s. Kap. B2.2.2.2.3).

B2.2.2.2.1 Bewertung und Umgang mit Untergrundheterogenitäten

Die Untergrundheterogenität sowie deren Einfluss auf die Strömungs-, Transport- und Abbauprozesse ist die wesentliche Ursache für die Unsicherheiten einer Standortbewertung, unabhängig von der zu ergreifenden Sanierungsoption (Crumbling et al. 2001). Die Herausforderungen bei der Konzeption der Datenerhebung im Feld sowie der darauf aufbauenden standortbezogenen Modellierung liegen in der Gewinnung von repräsentativen Proben unter Berücksichtigung bzw. Beurteilung der hydrogeologischen Heterogenität am Standort, die sich auf Skalen im mm-Bereich (Poren) bis zu mehreren km (Grundwasserkörper) bewegen kann (Abb. B2-5). Noch schwieriger ist es, den Einfluss dieser klein- oder großskaligen Heterogenitäten im Aquifer auf die verschiedenen Transport- und Abbauprozesse zu bewerten bzw. trotz der Heterogenitäten zutreffende Aussagen zu Zielparametern wie Fahnenstationarität oder Abbauraten zu machen. Die Skalen auf denen relevante NA-Prozesse wirksam sind, sind zwar bis zu einem gewissen Grad bekannt (vgl. Abb. B2-5), die Definition übergeordneter Heterogenitätsgrade wird jedoch dadurch erschwert, dass sich die Heterogenitätsskalen der Parameter in Abhängigkeit der betrachteten Prozesse unterscheiden können und außerdem neben räumlichen Variabilitäten auch noch zeitlichen Variationen unterworfen sein können.

Die Datenstreuung kann generell durch statistische Kennwerte wie Mittelwert, Median sowie Standardabweichungen und Varianzen beschrieben werden. Da sich hydrogeologische Fragestellungen immer auf einen dreidimensionalen Raum beziehen, was die Regionalisierung wichtiger Kenngrößen erforderlich macht, sollte die **räumliche Variabilitätsstruktur** der Parameter, die in der Mehrzahl auf Punktmessungen beruhen, betrachtet werden (Schafmeister 1999). Dies erfolgt i.d.R. durch geostatistische Verfahren. Dabei unterscheidet man grundlegend zwischen der Strukturanalyse, bei der die räumliche Variabilität der Parameter mathematisch z.B. anhand von Variogrammanalysen beschrieben wird und der anschließenden Erstellung eines räumlichen Modells durch Interpolationen wofür Verfahren wie Kriging oder stochastische Simulationsmethoden genutzt werden. Eine Auswahl gängiger Methoden findet sich in Tab. B2-5.

In der Regel fehlen jedoch für viele Parameter, die zur Charakterisierung der Transport- und Abbauprozesse herangezogen werden, geostatistisch untermauerte Angaben über deren räumliche Verteilung.

Statistische Angaben und Abschätzungen zu Größenordnungen der Heterogenitätsskalen liegen für K_f -Werte und Dispersionskoeffizienten anhand einiger sehr gut untersuchter Standorte sowie in Form von Übersichtsartikeln vor (vgl. Abb. B2-5, Tab. E4.1-1). Ein in der stochastischen Hydrogeologie gebräuchliches Maß zur Quantifizierung der Aquiferheterogenität ist die Varianz der hydraulischen Durchlässigkeit. Da K_f -Werte poröser Aquifere häufig lognormale Verteilungen zeigen, wird die Varianz i.d.R. im logarithmischen Raum berechnet. Als „gering heterogen“

werden Aquifere mit Varianzen von $\ln(K_f)$ im Bereich $\ll 1$ angesehen. So zeigt z.B. der als relativ homogen charakterisierte Borden-Aquifer in Kanada eine $\ln(K_f)$ -Varianz von 0,38 (Sudicky 1986), der Columbus Air Force Base Aquifer in den USA mit einer $\ln(K_f)$ -Varianz zwischen 2,8 und 4,5 (Rehfeldt et al. 1992) wird dagegen als extrem heterogen betrachtet (vgl. Tab. E4.I-1).

Weniger günstig ist die Situation hinsichtlich hydro- und geochemischer Hauptparameter wie z.B. gelöste Redoxparameter, Anionen oder Kationen. Zwar existieren für verschiedene Aquifertypen statistische Kennwerte wie Mittelwerte oder Standardabweichungen (Kunkel et al. 2004a, b; Schleyer & Kerndorff 1992), es sind jedoch kaum statistische Auswertungen zu deren räumlicher oder gar zeitlicher Verteilung publiziert (s. Tab. E4.I-2). Ähnlich verhält es sich mit Daten zur Schadstoffverteilung oder zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus. Für Letztere existieren bislang „nur“ Zusammenstellungen zu Abbauraten verschiedenster Kinetiken (Aronson et al. 1999; Aronson & Howard 1997; Suarez & Rifai 1999, s. Abb. E3.V-1, Tab. A3-3).

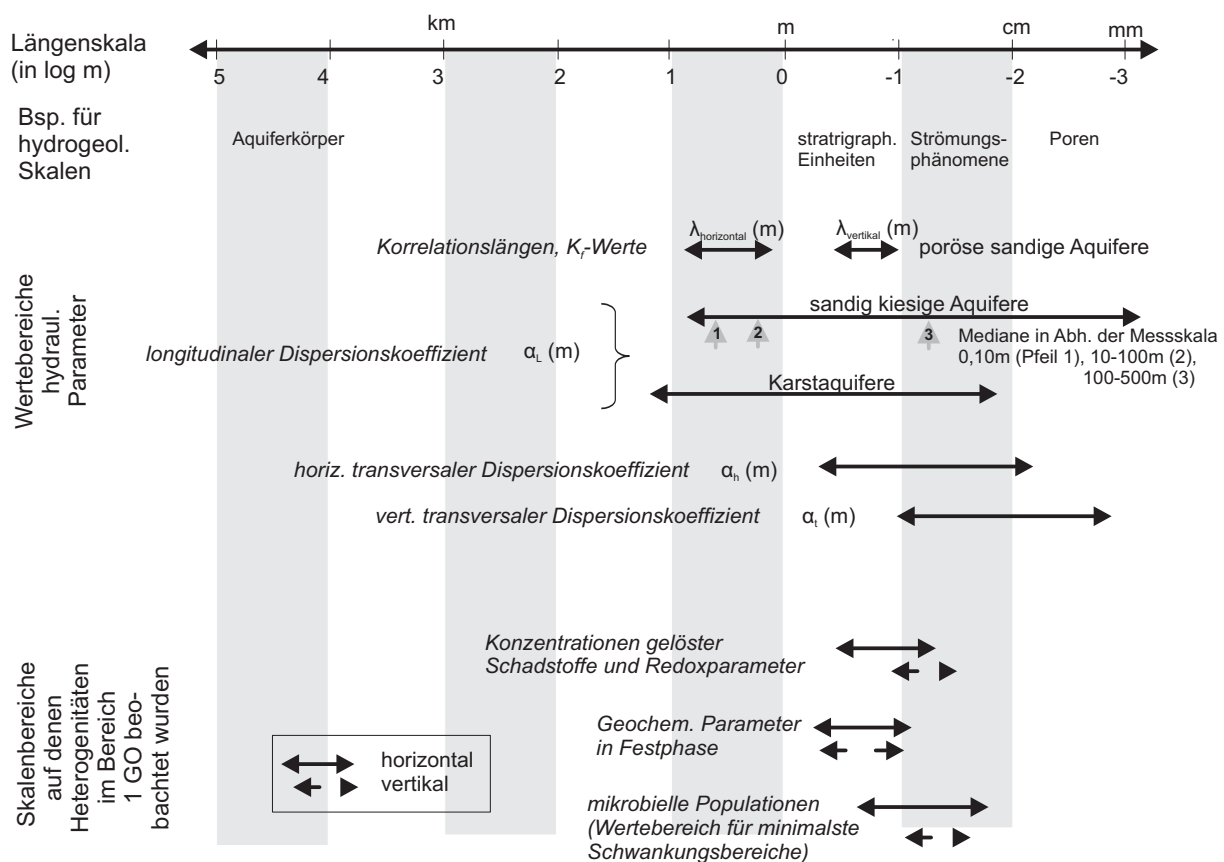


Abb. B2-5: Heterogenitätsskalen für verschiedene Parameter, die für die Beurteilung der NA-Prozesse relevant sind. Grafik in Anlehnung an Koltermann & Gorelick (1996), Datenquellen s. Tab. E4.I-1 und Tab. E4.I-2 (GO: Größenordnung)

Neben der räumlichen Heterogenität sind die vom Fließregime abhängigen Parameter wie Schadstoffkonzentrationen oder hydrochemische Redoxparameter einer **zeitlichen Variabilität** unterworfen. Die zeitliche Variabilität der Grundwasserfließbedingungen kann z.B. durch Änderung des Grundwasserstandes, saisonale Änderungen der Grundwasserneubildung, anthropogene Eingriffe wie Wasserentnahme oder hydraulische Sanierungsmaßnahmen oder kleinräumiger Änderungen in der Grundwasserfließrichtung durch Inhomogenitäten in der Aquiferdurchlässigkeit verursacht werden (Barcelona et al. 1989). Schwankungen des Grundwasserstandes können einen zeitlich variierenden Stoffeintrag aus dem Schadensherd oder Verdünnungseffekte hervorrufen. Kleinräumige Änderungen im Fließregime können

Fluktuationen bei Konzentrationsmessungen an einzelnen Messstellen verursachen sowie zu erhöhten transversalen Dispersionen in der Abstromfahne führen, was z.B. anhand von Modellstudien im Rahmen des KORA Projektes 7.2 gezeigt wurde (Leven & Dietrich 2004). Diese Variationen müssen vor allem bei der Messnetzgestaltung (Centerline/Kontrollebenen) oder auch der Bewertung der Fahnenstationarität berücksichtigt werden (vgl. Abb. B2-6).

ANMERKUNGEN

Prinzipiell können die in Abb. B2-5 dargestellten Heterogenitätsskalen als erste Richtwerte für die Weiterentwicklung von Probenahmestrategien im Feld (vgl. Box-3) bzw. als erste Datengrundlage für Standortmodellierungen genutzt werden. Zur Verbesserung einer generellen Übertragbarkeit dieser Angaben bedarf es jedoch noch ähnlicher Untersuchungen an weiteren Standorten. Weiterhin sollten zusätzlich Informationen erhoben und bewertet werden, inwieweit durch Messungenauigkeiten und die Art der Beprobung Abweichungen innerhalb der verschiedenen Parameter hervorgerufen werden (z.B. Brusseau et al. 2000; Schumacher & Minnich 2000).

Es ist in diesem Zusammenhang auch hervorzuheben, dass die Heterogenitäten der Schadstoffverteilungen bzw. biologischen Aktivitäten im Feld aufgrund technologischer und/oder finanzieller Limitierungen nicht umfassend erfasst werden können und dies unter Umständen auch nicht zielführend ist, solange die Zusammenhänge zwischen der räumlichen und/oder zeitlichen Variabilitätsskala und deren Auswirkungen auf den jeweiligen Prozess nicht besser bekannt sind.

Aufgrund der aus den Untergrundheterogenitäten resultierenden Unsicherheiten bei der Regionalisierung von Daten (vgl. Tab. B2-5) werden insbesondere räumlich und/oder zeitlich integrierende Untersuchungsmethoden weiterentwickelt (z.B. geophysikalische Methoden s. E4.II.1, Immissionspumpversuche s. Tab. B3-10, Passivsampler s. Tab. 3-9). Diese können Punktmessungen dahingehend ergänzen, dass Unsicherheiten, die sich bei Interpolationen vom Punkt in den Raum ergeben, verringert oder kompensiert werden (s. auch Kap. B2.2.3.2).

B2.2.2.2 Dimensionierung und Dichte des Messnetzes für die Erkundung

Die Dimensionierung von Messnetzen unterscheidet sich in Abhängigkeit der Bearbeitungsstufen I-IV und den zugrundeliegenden Zielstellungen, d.h. handelt es sich um die Standorterkundung oder das Monitoring im Rahmen des MNA-Konzeptes (vgl. Abb. B2-4). Die Qualität und Verlässlichkeit eines Messnetzes ist generell abhängig von der Zahl an Messstellen und deren Positionierung. Daran lehnt sich die vertikale und horizontale Probenahmedichte sowie der zu erfassende Daten-/Parameterumfang an. Die nachfolgenden Empfehlungen zur Messnetzgestaltung beziehen sich hauptsächlich auf die Erkundung in Stufe II, Kriterien für das Monitoring sind in Kap. B2.2.2.3 zusammengefasst.

Bei der Standorterkundung sollte das Messnetz anhand von iterativen Defizit- und Sensitivitätsanalysen (vgl. Abb. B2-3), anhand grafischer Darstellungen und/oder des Konzeptmodells so erweitert werden, dass die Ausdehnung der Schadstofffahne sowie die Wirksamkeit der NA-Prozesse im Reaktionsraum ermittelt werden können. Die Herausforderung dabei ist, dies unter verhältnismäßigem Aufwand, aber mit zufriedenstellender Genauigkeit zu erreichen. Dafür ist vor allem der letzt genannte Punkt von der Behörde ggf. in Absprache mit anderen Beteiligten entsprechend zu bestimmen.

Die wesentlichen Standortbereiche, die erkundet werden sollten, sind in Tab. B2-3 zusammengefasst und in Abb. B2-6 veranschaulicht. Empfohlene Vorgehensweisen sowie Richtwerte für die Dimensionierung von Messnetzen, die auf der Auswertung von Standort- und Modellstudien basieren, sind in Box-3 zusammengefasst.

Tab. B2-3: Wesentliche „Zielbereiche“, die bei der Erkundung eines Schadensfalles zur Beurteilung von MNA betrachtet werden sollten (vgl. U.S.EPA 2004a, Abb. B2-6)

Zone	Ziel, zu berücksichtigende Aspekte
1: Quellbereich	Abgrenzung des Quellbereiches und Bestimmung des Schadstoffaustrages aus der Quelle. Bei einer in der Sanierung befindlichen Quelle ggf. Kontrolle der Wirksamkeit.
2: Kontaminierter Bereich mit höchsten Konzentrationsgradienten	Änderungen im Fließregime, der Schadstoffzufuhr aus der Quelle oder auch der Zufuhr von Elektronenakzeptoren bzw. -Donatoren in diesem Bereich beeinflussen NA-Prozesse in der Schadstofffahne. Allerdings ist eine Abgrenzung dieses Bereichs im Feld schwierig.
3: Fahnenränder	Bereiche, in denen Austausch-/Vermischungsprozesse mit dem umgebenden Grundwasser stattfinden, d.h. z.B. Zufuhr von Sauerstoff für den oxidativen LCKW-Abbau. Vollständige Auskartierung der Fahnenränder bzw. Fahngrenzen ist unter Feldbedingungen kaum umsetzbar, hier sind entsprechende Vorgaben durch die Behörde erforderlich.
4: Fahngrenze	Schwierigkeit der Auffindung im Feld (s.o); wesentlich ist eine Positionierung von Multilevel-Messstellen außerhalb der Fahne, um evtl. Änderungen von Schadstoff- oder geochemischen Hintergrundwerten zu erfassen (s. Pkt. 5). Die Nutzung von Messstellen an der Fahngrenze zur Detektion potentieller Fahnausdehnungen wird aufgrund der Unsicherheiten einer punktuellen Erfassung als wenig zielführend angesehen und erfordert wie im Fall der Kontrollebenen eine entsprechende Messstellendichte.
5: Oberstromige, seitliche und unterstromige Lokationen	Wichtig für die Erfassung des geochemischen (Hintergrund-)Milieus und dessen Änderungen, um Nachlieferung von Reaktionspartnern und Informationen zum Fließregime zu erhalten.

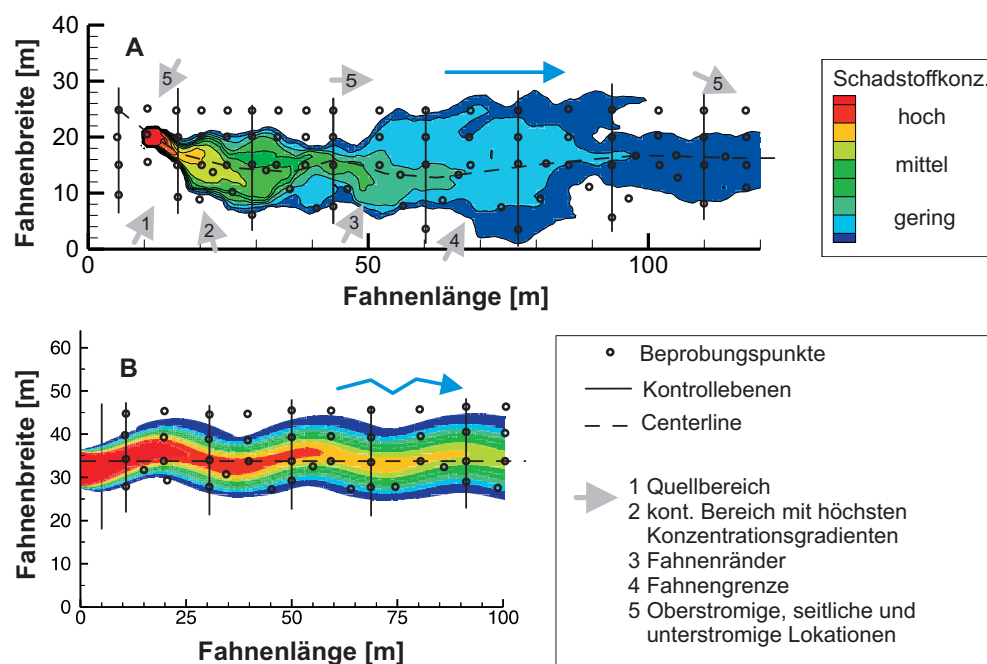


Abb. B2-6: Schematische Darstellung (Aufsicht) zur Positionierung von Beprobungspunkten bei der Erkundung. Veranschaulicht sind eine rasterförmige Beprobung (jew. oberer Fahnteil), eher gestreute Beprobung (jew. unterer Fahnteil) sowie der Centerline- und Kontrollebenenansatz. Grafik A zeigt einen Standort mit gleichbleibender, Grafik B mit sich ändernder Fließrichtung und den entsprechenden Auswirkungen auf die Fahne. Die grauen Pfeile in Abb. A markieren die Zonen, die bei der Erkundung bzw. dem Monitoring besonders betrachtet werden sollten, gleiches gilt für Abb. B (siehe dazu Tab. B2-3). (Fahnen aus VA-Studien v. S. Bauer)

Box-3: Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung

→ für weitere Details zu einigen der zitierten Modellstudien s. Tab. E4.1-3

Teil 1 – Generelles

- ▲ Generell geht die Suchstrategie bei elliptischen und anderen unscharf begrenzten Kontaminationen dahin, das Zentrum, die Hauptrömungsrichtung (Centerline-Ansatz) sowie die Schwellenwerte der Schadstoffe sowohl horizontal als auch vertikal zu erfassen (Woede 1999). Bei geringem Vorwissen bleibt nach Woede (1999) nichts anderes übrig, als durch ein flächendeckendes Raster und dessen gezielte Verdichtung den Schadensfall zu erkunden. Das Messnetz kann dabei gitter-/rasterförmig oder eher gestreut aufgebaut sein (vgl. Abb. B2-6). Die Centerline, entlang der häufig auch Abbauraten bestimmt werden (vgl. Box-7), ist bei heterogen aufgebauten Aquiferen bzw. wechselnden Fließrichtungen nur durch einen hohen Erkundungsaufwand zu erfassen (Beyer et al. 2007; Wilson et al. 2004). Deshalb sollten auch Kontrollebenen quer zur Fließrichtung eingerichtet werden, die zudem die Bestimmung von Massenflüssen ermöglichen (vgl. Abb. B2-6).
- ▲ Vorkenntnisse aus Stufe I hinsichtlich der Lage der Quelle oder zur Fahnenausdehnung sollten in die Messnetzdimensionierung mit einbezogen werden. Weiterhin müssen Unzugänglichkeiten vor Ort sowie notwendige Freigaben durch den Kampfmittelräumdienst bei der Planung berücksichtigt werden bzw. erfordern unter Umständen eine Überarbeitung des geplanten Messnetzes. Überlegungen zum Verhältnis von Kosten und Nutzen bei der Erkundung bzw. dem Monitoring an einem Standort finden sich in der HE in Kap. 8.

Teil 2 – Erkundung in horizontaler Richtung

- ▲ Die Ausdehnung der Schadstofffahne korreliert mit ansteigenden Werten für die longitudinale und transversale Dispersivität. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit der Fahndetektion auch für eine geringe Anzahl von Messpunkten bei zunehmender Distanz zur Quelle (Angulo & Tang 1999; French et al. 2000; Meyer et al. 1994).
- ▲ Geringste Messpunktabstände sollten dort gewählt werden, wo der größte Gradient für die Konzentrationsverteilung erwartet wird – d.h. auf jeden Fall im Quellbereich (French et al. 2000; Hudak & Loaiciga 1993). Anhand der Modellstudie von Hornbruch et al. (akzept.) wird zudem abgeleitet, dass eine höhere Dichte von Messstellen im Quellbereich auch Unsicherheiten bei der Fahnenerkundung verringert.
- ▲ Als Orientierungswert für Abstände zwischen Messpunkten empfiehlt Woede (1999) Distanzen, die deutlich kleiner sind, als die vermutete kleine Achse der elliptischen Ausbreitungsform, was der Breite der Quelle entspricht. In den Arbeiten des KORA Projekts 7.2 wurde unter anderem untersucht, welche transversalen Brunnenabstände zur verlässlichen Bestimmung von Massenflüssen unter transienten Bedingungen nötig sind. Die numerischen Simulationen mit einem VA-Ansatz ergaben einen notwendigen Abstand von ca. 0.5 Quellbreiten (Rein et al. einger.). Die Ergebnisse lassen sich auch auf stationäre Strömungsfelder übertragen (s. auch Beyer et al. 2008; Kübert & Finkel 2006). Wöstmann (2007) empfehlen in abstromigen Messstellen zum Schadensherd einen Abstand von 50 m in Fließrichtung nicht zu überschreiten.

Box-3 (Forts.): Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung

Teil 2 (Forts.) – Erkundung in horizontaler Richtung

▲ Hornbruch et al. (akzept.) bestimmten anhand einer VA-Studie die Qualität der Schadstofffahnenkartierung auf Basis der Konzentrationsdifferenzen (C_{Diff}) bei der Interpolation in Abhängigkeit der Zahl an Stützstellen (vgl. Abb. 2-7a). Mit steigender Messstellenzahl erkennt man eine deutliche Abnahme des mittleren C_{Diff} (rote Linie) und somit einen Anstieg der Erkundungsqualität bis ca. 40-50 Stützstellen um ca. 50% bezogen auf das Ergebnis mit 5 Stützstellen (Abb. 2-7b). Ein zusätzlicher Gewinn an Erkundungsqualität ist bei dieser Konstellation durch eine weitere Erhöhung der Messstellen bis 100 als gering einzustufen.

▲ Eine 1:1 Übertragung der VA-Studie von Hornbruch et al. (akzept.) auf den Feldfall ist nicht realistisch. Für die Erkundungen an den TV 3 Standorten Rosengarten und Frankenthal (vgl. Kap. C2.5, C2.6), die mit Fahnenlängen bis zu 1200 m am ehesten mit der virtuellen Studie vergleichbar sind, wurden für die Fahnen erkundung 25 bzw. 58 Bohrungen genutzt. Die VA-Ergebnisse können somit als erste Anhaltspunkte für die Konzipierung eines Messnetzes genutzt werden.

An 45 in einer amerikanischen Studie betrachteten Standorten wurden zwischen <10 bis 50 Messstellen für die Bewertung von MNA zugrundegelegt, wobei an 33% der Standorte 20-50 Messstellen genutzt wurden (McGuire et al. 2003). In den Studien von McNab Jr. & Dooher (1998b) und Suarez et al. (2004) wurden in den standardmäßig untersuchten LCKW-Schadensfällen überwiegend weniger Messstellen (<20) zur Fahnencharakterisierung eingesetzt, als dies nach der Hornbruch et al. (akzept.) Studie zweckmäßig wäre. Über die Qualität/Sicherheit der Erkundungen liegen keine Angaben vor.

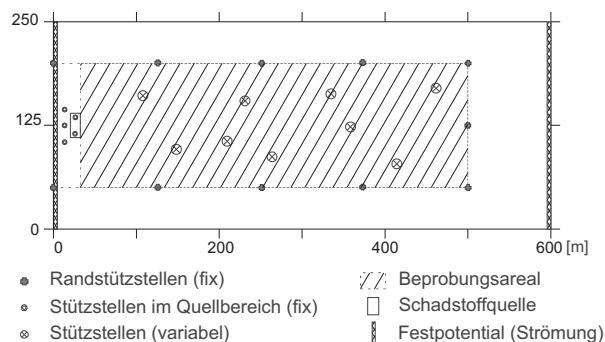


Abb. B2-7a:
Aufsicht auf das VA-Modell-
gebiet und Anordnung von
Stützstellen für die virtuelle
Beprobung. (Modellannahmen:
homogener K_f -Wert). Grafik aus
Hornbruch et al. (akzept.)

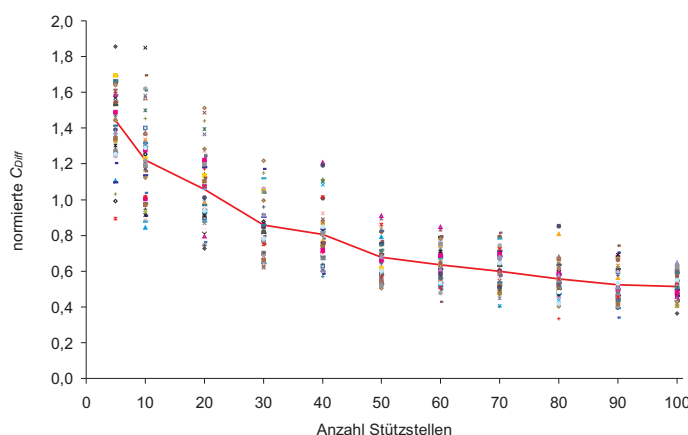


Abb. B2-7b:
Normierte Summe der
absoluten Konzentrations-
differenzen zwischen
simulierter und interpo-
lierter Schadstofffahne
in Abh. unterschiedlicher
Stützstellenanzahlen und
Anordnungen für jeweils
alle 50 Messnetzkonfigu-
rationen und die ent-
sprechenden Mittelwerte
(durchgezogene Linie).
Abb. aus Hornbruch et al.
(akzept.)

Box-3 (Forts.): Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung

Teil 3 – Vertikale Beprobung

- ▲ Zur Erkundung der LCKW-Schadstoffausbreitung sowie der prozessorientierten Ermittlung geochemischer Redoxparameter ist eine differenzierte Probenahme über die Tiefe erforderlich (Schreiber & Bahr 1999; West et al. 1995). Der Fehler, der bei einer tiefenintegrierten im Vergleich zu tiefendifferenzierter Probenahme auftreten kann, wurde anhand einer VA-Modellstudie von Schlenz et al. (2005) abgeschätzt. Danach kann bei der Bewertung der Schadstoffmasse in der Fahne ein Fehler von bis zu 140% auftreten, wenn keine tiefendifferenzierte Probenahme durchgeführt wird (Abb. B2-8).

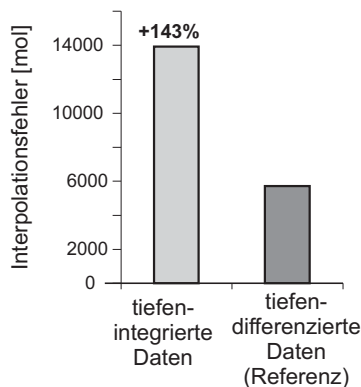


Abb. B2-8:
Fehler bei tiefenintegrierter im Vergleich zu tiefendifferenzierter Probenahme. Quelle: VA-Studie von Schlenz et al. (2005), Modellannahmen: Fahne ca. 250 m lang, nicht homogener K_f -Wert, Messnetz: Centerline und Kontrollebenen

- ▲ Eine Verlagerung der LCKW in Grundwasserabstromrichtung in tiefere Bereiche des Grundwasserleiters, die an allen TV 3 Standorten beobachtet wurde, konnte nur mit Hilfe der horizontalen Probenahme erfasst werden (s. Kap. C2.1-C2.6 sowie Blumöhr et al. 2005; Karch et al. 2007; Martac et al. 2007; Wickert et al. 2006).
- ▲ Der kritische Punkt, ebenso wie in der horizontalen Ebene, ist die Ermittlung der erforderlichen Auflösung, um die Prozessskalen zu erfassen. Als Anhaltspunkte für die Festlegung der Tiefenintervalle können in einem ersten Schritt herangezogen werden (vgl. U.S.EPA 2004a):
- Stratigraphiewechsel
Filterstreckenlängen können an stratigraphischen Intervallen ausgerichtet werden, sofern sich die Abschnitte nicht über > 10 Meter erstrecken. Dann sollte geklärt werden, ob sich in diesem Bereich die Konzentrationen der geochemischen Parameter und der Schadstoffe mit der Tiefe verändern. Abschnitte mit deutlich unterschiedlichen hydraulischen Leitfähigkeiten sollten in einer separaten Filterstrecke beprobt werden.
 - Änderungen in der lithologischen oder geochemischen Zusammensetzung, z.B. C_{org} -Gehalte, anderes Redoxmilieu, wodurch wesentlich die Abbau- und Sorptionsprozesse beeinflusst werden.
 - Zusätzlich sollte versucht werden, innerhalb des Messnetzes möglichst gleich lange Filterstrecken und Beprobungsintervalle einzurichten, so dass sie direkt für die Berechnung von Massenflüssen herangezogen werden können.
- ▲ Bei fünf TV 3 Standorten betrug die vertikale Fahnenausdehnung ca. 25 m. Der Bereich wurde in 3-4 Tiefenstufen, die über etwa 3-6 m integrierten, erkundet. Am Standort Rosengarten betrug die vertikale Fahnenausdehnung ca. 70 m, sie wurde in 10 Tiefenstufen à ca. 5 m untersucht. Diese Abstufungen wurden an den Standorten als ausreichend für die Bewertung der NA-Prozesse angesehen.

Box-3 (Forts.): Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung

Teil 4 – Repräsentatives Probenahmenvolumen bei Bodenproben

- ▲ Hinsichtlich einer repräsentativen Stichprobenmenge für die Erfassung eines residualen NAPL-Gehaltes finden sich in der Literatur keine nützlichen Zahlenangaben. Für Lösungs-/Transportexperimente oder auch zur Bestimmung von Sickerwassermassenflüssen empfehlen de Rooij & Stagnitti (2000) die Erhebung vieler Proben mit kleineren Probenmengen, statt weniger Probenahmen mit großen Probenahmemengen, bei denen über die Struktur des Untergrundes integriert wird.
- ▲ Hochauflösende Beprobungen in einem belasteten Aquifer (keine Angaben zu Quell- oder Fahnenbereich) ergaben Konzentrationsunterschiede im LCKW-Gehalt von bis zu einer Größenordnung auf einer Distanz von 15 cm. In Abhängigkeit der Probenmenge wurden innerhalb eines vertikalen Beprobungssegments (10-15 cm) Abweichungen in den VOC-Gehalten von 1-52% (5 g Probenmenge) sowie 2-37% (20 g) gefunden (Schumacher & Minnich 2000).
- ▲ Vorhersagen zu LCKW-Konzentrationen an einzelnen Messpunkten (West et al. 1995) anhand von vorausgehenden hochauflösenden Bodenbeprobungen (ca. 100 g) waren zu etwa 85% passend, allerdings wurden hohe Abweichungsintervalle zugelassen (keine Angaben ob Beprobung im Quell- oder Fahnenbereich erfolgte). Die Beprobungsdichte lag bei 0,0003 Vol% (d.h. 1 Probe auf einem Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 4,8 m). Ein Vergleich einer hochauflösenden Bodenbeprobung mit einem integralen Verfahren (Verteilungstracertest, PTT) zur Bestimmung der NAPL-Sättigung in Bodenproben (Meinardus et al. 2002) zeigte gute Übereinstimmungen der beiden Verfahren bei einer Beprobungsdichte von 0,06 Vol% (1 Probe in einem Würfel mit einer Kantenlänge von 0,52 m). Beide Beispiele untermauern, dass derartige Beprobungsdichten in der Realität nicht umgesetzt werden können und trotzdem noch hohe Unsicherheiten existieren, so dass wahlweise integrale Probenahme-Verfahren gewählt bzw. entsprechende Fehlerabschätzungen herangezogen und Unsicherheiten akzeptiert werden müssen.

Teil 5 – Probenahmefrequenz und Parameterumfang bei Grundwasserbeprobung

- ▲ Die Frequenz der Probenahme im Rahmen der Erkundung zielt darauf ab, saisonale und generelle Schwankungen des Systems zu erfassen. Dafür wird zumindest für den Anfang eine vierteljährliche Stichtagsbeprobung für die Ermittlung der Schadstoffkonzentrationen sowie der gelösten geochemischen Redoxparameter empfohlen (Barcelona et al. 1989).
- ▲ Für eine hochauflösende Erfassung der zeitlichen Variabilität des Fließregimes können Grundwasserstandsschwankungen, Fließrichtungsschwankungen und physikalisch-chemische Parameter mit Datenloggern kontinuierlich aufgezeichnet werden (Leven & Dietrich 2004). Dieses aufwändigere Verfahren bietet sich an, wenn die Daten anschließend mit einem Modell verarbeitet werden.
- ▲ Der für die Bewertung von NA-Prozessen erforderliche Basis-Parameterumfang beinhaltet diejenigen LCKW-Schadstoffe und geochemischen Redoxparameter, die indikativ für die Transformationsprozesse sind. Weiterhin sollten hydrogeologische und hydraulische Parameter für die Beschreibung von Strömung und Transport erfasst werden (siehe Tab. B3-1, Tab. B3-11).

Box-3 (Forts.): Empfehlungen zur Dimensionierung und Beprobungsdichte von Messnetzen bei der Erkundung

Teil 6 – Sensitivitäts- und Defizitanalysen

- ▲ Die iterative Verbesserung eines Messnetzes über Defizit- und Sensitivitätsstudien sollte in Anlehnung an die (Weiter-)Entwicklung des Standortmodells erfolgen (vgl. Abb. B2-3). Messlücken können dabei rein visuell anhand von 2D/3D-Darstellungen identifiziert werden. Modellgestützte Ansätze zur Verbesserung von Messnetzen, die auch für die Konzipierung des Monitorings genutzt werden können, stehen in Form von kommerziell verfügbaren Programmen (vgl. Tab. E4.1-4) zur Verfügung oder werden häufig anhand von aufwändigeren i.d.R. numerischen Standortmodellierungen entwickelt (vgl. Kap. B3.5, Tab. E4.1-5).



ANMERKUNGEN

Die Darstellungen in Box-3 und auch die Standortuntersuchungen in KORA zeigen, dass die technologischen Fortschritte (s. Kap. B3.3) die Erkundung einer Schadstofffahne für eine Bewertung von MNA ermöglichen.

Handlungs- und Optimierungsbedarf wird vor allem noch in der Ableitung übergeordneter Erkundungsstrategien gesehen. Da die LCKW unter verschiedenen Redoxbedingungen abgebaut werden können (vgl. Kap. A), ist die Erkundung der Fahnenbereiche wichtig, in denen verschiedene geochemische Milieus vorliegen. Die Herausforderung für das praktische Vorgehen liegt – wie bereits in den Ausführungen zur Untergrundheterogenität dargestellt – in der Entscheidung, mit welcher Genauigkeit die Zonierungen differenziert werden müssen.

Die Skalen auf denen Heterogenitäten bei geochemischen Parametern im Bereich von 1 Größenordnung beobachtet wurden erstrecken sich von wenigen cm bis zu km (Abb. B2-5). Ob sich diese Skalen 1:1 auf die Prozessebenen übertragen lassen ist nicht bekannt. Aus diesen Gründen sind quantitative Aussagen zu maximalen Probenahmeabständen, innerhalb derer über die wesentlichen Skalen für die Unterscheidung von NA-Prozessen integriert werden kann, ohne nicht mehr akzeptable fehlerbehaftete Abbauraten, Fahhengrenzen abzuleiten bzw. einen unnötig hohen Erkundungsaufwand zu betreiben, kaum möglich.

Generell wird für die Standort-/Fahnen erkundung – zumindest bei großen und komplexen Schadensfällen – empfohlen bereits zu Beginn der Bearbeitung reaktive Transportmodelle einzusetzen (vgl. Kap. B3.5).

B2.2.2.2.3 Konzepte für das Monitoring

Der Schwerpunkt des prozessbezogenen Monitorings und des Langzeitmonitorings in der Stufe IV (vgl. Abb. B2-4) liegt im Gegensatz zur Erkundung – bei der Daten über einen vergleichsweise kurzen Zeitraum zur Feststellung des aktuellen Zustandes erhoben werden – im Nachweis und der Kontrolle der anhaltenden Wirksamkeit der NA-Prozesse über einen längeren Zeitraum.

Das Monitoringnetz basiert in der Regel auf dem in den vorangegangenen Stufen etablierten Erkundungsmessnetz sowie den dort durchgeführten Untersuchungen. Beim prozessbezogenen Monitoring werden bevorzugt Parameter zum Nachweis der relevanten NA-Prozesse ermittelt, aus denen die Nachhaltigkeit des Abbaus abgeleitet werden kann. Beim Langzeitmonitoring wird der Untersuchungsumfang in der Regel hinsichtlich der Prozessüberwachung weiter eingeschränkt (vgl. Box-4).

Der Beprobungs- und Parameterbedarf für das Monitoring kann über die Ermittlung von **Redundanzen** bestimmt bzw. eingeschränkt werden. In Abhängigkeit der Komplexität des Standortes und der vorliegenden Datenmenge kann dies durch visuelle Dateninterpretation oder die Zuhilfenahme von Modellen erfolgen. Dazu können speziell konzipierte Softwareprogramme (Tab. E4.1-4) oder standortspezifisch erstellte geostatistische oder numerische Verfahren genutzt werden (Tab. E4.1-5), für deren Anwendung und Interpretation entsprechende Sachkenntnisse notwendig sind. Generelle Herangehensweisen sind in Tab. B2-4 zusammengefasst.

Box-4: Empfehlungen zur Konzipierung eines Monitoring-programmes

Generelle Herangehensweisen für die Erstellung von Monitoringkonzepten beinhalten das Auffinden von redundanten Informationen, um durch ein optimiertes und eingeschränktes Untersuchungsprogramm unter geringstem Informationsverlust Kosten zu sparen (vgl. Tab. B2-4). Die drei wesentlichen methodischen Ansatzpunkte sind (s. auch Nobel & Anthony 2004; Ridley & MacQueen 2004):

Reduktion der Messstellenanzahl des Erkundungsmessnetzes

- Vergrößerung von Abständen oder Elimination von Messpunkten (Cameron 2004) aus dem Messstellennetz, die redundante oder für die Überwachung weniger wichtige Informationen liefern.
- Die (reduzierten) Messnetze für das Monitoring basieren häufig auf einem strompfadorientierten (Centerline) Ansatz – wobei dieser aufgrund der Problematik den Stromfaden richtig zu lokalisieren nicht grundsätzlich zu empfehlen ist - und/oder auf der Grundlage von Kontrollebenen (vgl. HE, Kap. 5.2.; U.S.EPA 2004a). → Abb. B2-6

Reduktion der Beprobungsfrequenz und/oder Dauer

- ▲ Bartetzko et al. (1999) empfehlen eine Festlegung der Beprobungsintervalle für das Monitoring in Abhängigkeit der GW-Fließgeschwindigkeiten (v) bzw. GW-Stände.
 - $v < 0,5$ m/d: einzelfallspezifische Entscheidung
 - $v = 0,5 - 5$ m/d: 2 Probenahmen/Jahr bei Hoch- und Niedrigwasser
 - $v = 5-10$ m/d: einzelfallspezifische Entscheidung, Erfassung von Hoch- und Niedrigwasser
 - $v > 10$ m/d: einzelfallspezifische Entscheidung, ggf. kontinuierliche Aufzeichnung

Reduktion des Parameterumfangs

- ▲ Bei der Festlegung der zu ermittelten Parameter bzw. zu nutzenden Methoden sind folgende Aspekte zu beachten (Looney et al. 2006):
 - Soweit möglich sollten Indikatorparameter, die verschiedene Untergrundeigenschaften erfassen, gemessen werden.
Es wird empfohlen, die Schadstoffkonzentrationen und deren Metabolite sowie die löslichen geochem. Redoxparameter zu erfassen. Weiterhin sind die hydraulischen Verhältnisse am Standort zu überwachen, um Veränderungen in der Nachlieferung von Reaktionspartnern oder der Fließrichtung zu erfassen.
 - Bevorzugte Verwendung von räumlich (Massenfluss anhand von Kontrollebenen) und zeitlich integrierenden Messungen (z.B. Passivsampler, Bactraps) → Tab. B3-9, Tab. B3-13

Box-4 (Forts.): Empfehlungen zur Konzipierung eines Monitoringprogrammes

Reduktion des Parameterumfangs (Forts.)

- Der Einsatz weiterer Verfahren erfolgt in Abhängigkeit der spezifischen Verhältnisse am Standort sowie den dort bislang eingesetzten Methoden. Generell wird empfohlen für das Monitoring keine Methode einzusetzen, die nicht während der Erkundung bereits erprobt wurde, um eine Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten.
- ▲ Die im Rahmen der KORA TV 3 Standorte entwickelten Monitoring-Konzepte basieren auf einer Kombination von Tendenzmonitoring und Vollständigem Monitoring. Das Tendenzmonitoring umfasst eine reduzierte Messstellenanzahl und einen eingeschränkten Parametersatz und erfolgt etwa jährlich. Das vollständige Monitoring wird alle 3-5 Jahre durchgeführt (nähere Angaben siehe Kap. C2.1, C2.5, C2.6).

Tab. B2-4: Auswahl von Herangehensweisen zur Bestimmung redundanter Daten und Informationen zur Erarbeitung eines Monitoringkonzeptes. Weitere Anwendungsbeispiele finden sich im Anhang in Tab. E4.I-5.

Verfahren	Vorgehensweisen
Verwendung der <u>gesamten Datenlage zur Identifikation zeitlicher Trends, räumlicher Charakteristika anhand von Trend- oder Variationsanalysen</u> . Cameron (2004) spricht in diesem Zusammenhang von der Bestimmung der sog. „Baseline“.	Zeitliche Variabilitäten können z.B. ermittelt werden über: <ul style="list-style-type: none"> - Bestimmung der Richtung und/oder Steigung eines ggf. linearen Trends der Schadstoffkonzentrationen an einer GWMS über den bislang erkundeten Zeitraum (Cameron 2004) und Ableitung der zeitlichen Entwicklung/Variation der Abbauraten (vgl. Zeitreihenanalysen in Tab. 3-9, Kap. E4.III.6) - Bestimmung eines übergeordneten Gradienten oder der Stabilität der Massenbewegung innerhalb des Fahnenkörpers unter Einbeziehung mehrerer Messpunkte und Berücksichtigung ihrer relativen Position in der Fahne.
⇒ Unter Umständen wurden diese Informationen schon im Rahmen des Prognosemodells ermittelt. Ziel ist die Abgrenzung von Trends/Variationen aufgrund von NA-Prozessen gegenüber natürlichen, d.h. saisonalen Schwankungen, was u.U. aufgrund einer zu geringen Datenlage schwierig sein kann.	Räumliche Variabilitäten werden anhand von Veränderungen in der Schadstoffkonzentration in der Fahne ermittelt. Dazu werden Interpolationen und Variationsanalysen von Schadstoffkonzentrationen und/oder Konzentrationen der geochemischen Redoxparameter durchgeführt.
Aus dem Gesamtdatensatz werden <u>Daten-/Messpunkte entfernt</u> und die in der „Baseline“ ermittelten zeitlichen Trends oder räumlichen Verteilungen unter Bestimmung der <u>entstehenden Fehler rekonstruiert</u> . Diese Prozedur kann iterativ bis zur vorher bestimmten Fehlertoleranz ggf. unter zusätzlicher Bestimmung eines Vertrauensintervalls durchgeführt werden (Nobel & Anthony 2004; Ridley & MacQueen 2004).	
Identifikation von <u>Fahnenbereichen oder Messpunkten mit hohen Variabilitäten</u>	Ridley & MacQueen (2004) empfehlen, die Messstellen für das Monitoring anhand der höchsten ermittelten Schwankungen auszuwählen und weniger anhand ihrer Position innerhalb der Fahne. Wesentlich für die Bewertung der Variabilitäten sind dabei die Rate und die Größenordnung der Schadstoffkonzentrationsänderungen im Vergleich zu den natürlichen Schwankungsbreiten.

B2.2.3 Beurteilungsansätze für MNA

Die Wirksamkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse wird im Wesentlichen anhand von Abbauraten, Schadstofffrachten und letztendlich dem Nachweis einer stationären Fahne beurteilt (vgl. Abb. B2-4). Wesentlich für eine Bewertung dieser Nachweise ist das Wissen um ihre Bestimmung, d.h. mit welcher Methode und unter welchen Voraussetzungen und Annahmen sie ermittelt wurden.

Potenzielle Einflussfaktoren/Fehlerquellen für diese NA-spezifischen Prüfkriterien sind in den Abschnitten B3.3.4 (Fracht) und B3.4.1.4 (Abbauraten) näher erläutert. Im Vorfeld wird an dieser Stelle auf zwei generell zu berücksichtigende Themen eingegangen, die bei der Beurteilung eines Feldstandortes als wesentlich angesehen werden.

B2.2.3.1 Handhabung fehlerhafter Daten

Fehlerbehaftete Daten sind bei der Erkundung im Feld nicht auszuschließen, sondern eher die Regel (vgl. Kap. B2.2.2.1). Wesentlich für die Standortbeurteilung ist deshalb das Wissen um die Fehler sowie die Entscheidung, wie mit fehlerbehafteten Daten umgegangen werden soll (s. Box-5), denn selbst, wenn die Fehlerquellen bekannt sind, ist ihre Größenordnung selten zu ermitteln.

Box-5: Handhabung fehlerhafter Daten

- ▲ Die Frage, ob fehlerhafte Daten in die Interpolation zur Ermittlung der räumlichen Schadstoffverteilung miteinbezogen werden sollen und welche Fehler daraus resultieren, wurde anhand einer VA-Modellstudie von Schlenz et al. (2005) untersucht (vgl. Tab. E4.1-3).
- Die Berücksichtigung systematischer Messwertfehler von ± 10 , 30 oder 50% in allen Daten zeigte erwartungsgemäß einen ansteigenden Interpolationsfehler mit zunehmendem Messwertfehler. Der Betrag des Messfehlers ist die maßgebliche Größe für die Erhöhung der Aussageunsicherheit. Eine 10%ige Abweichung aller Messwerte hat keinen nennenswerten Einfluss ($<5\%$) auf den Interpolationsfehler, eine 50%ige Abweichung wirkt sich dagegen deutlich (bis zu 65%) aus. Somit ist die Identifikation möglicher großer systematischer Fehler in der Praxis für die Verbesserung der Aussagesicherheit sinnvoll.
 - Für die Untersuchung des Einflusses stochastisch fehlerhafter Daten wurden jeweils 25 bzw. 50% der Daten mit Fehlern versehen und die Interpolationen inklusive der fehlerhaften Daten mit denen der fehlerfreien Datengrundlage verglichen. Bei Berücksichtigung der fehlerhaften Daten, nahezu unabhängig von der Anzahl der fehlerbehafteten Daten, war der Interpolationsfehler mit durchschnittlich 4-7% sehr klein. Im Gegensatz dazu rief der Ausschluss der fehlerhaften Daten einen deutlichen Anstieg des Interpolationsfehlers von 18% (25% fehlerhaften Daten) bzw. 38% (50%) hervor (vgl. Abb. B2-9).

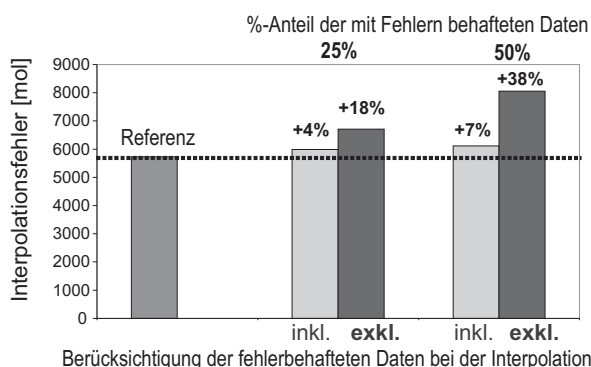


Abb. B2-9:
VA-Studie zur Abschätzung des Fehlers bei der Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung an einem Standort anhand von Dateninterpolationen in denen fehlerhafte Daten berücksichtigt werden oder nicht. Quelle: Schlenz et al. (2005), s. auch Tab. E4.1-3

Box-5 (Forts.): Handhabung fehlerhafter Daten

- ▲ Die Ergebnisse der VA-Studie von Schlenz et al. (2005) stehen in Einklang mit Untersuchungen von Crumbling et al. (2001) und West et al. (1995), wonach die Nichtbeachtung unsicherer Werte bei der Bewertung der Gesamtsituation an einem Standort stets zu einer Verschlechterung der Interpolationsqualität führt. Sie ist daher im Sinne einer Qualitätssicherung nicht zu rechtfertigen. Viele Datenpunkte mit geringerer Messgenauigkeit sind als Bewertungsgrundlage für den gesamten Standort besser geeignet, als wenige Datenpunkte mit hoher Genauigkeit der Messwerte. Danach wird eine bessere Effektivität bei der Erkundung durch eine höhere Probendichte und kostengünstigere on-site Messungen (z.B. durch Direct-Push-Sondierungen) im Vergleich zu wenigen aber aufwändigeren off site Labormessungen erreicht.
- ▲ Diese Ansätze finden in den USA als sogenannter TRIAD-Approach (Crumbling et al. 2004) Eingang in die aktuellen Leitfäden und Empfehlungen (z.B. ITRC 2004).

B2.2.3.2 Interpolationsverfahren zur Abbildung von Schadstofffahnen

Die Regionalisierung von Punktinformationen (Interpolation bzw. Extrapolation), d.h. die räumliche Darstellung der Schadstoffverteilungen sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung, ist wichtig und hilfreich für die Bewertung und Charakterisierung von Standortkontaminationen sowie von NA-Prozessen.

Abgesehen von Datenlimitierungen, ungleichmäßigen oder präferenziellen Beprobungsmessnetzen sind Interpolationen auch dadurch erschwert, dass die Konzentrationswerte auf kurzen Distanzen über mehrere Größenordnungen variieren können. Da Interpolationen aber häufig zu Verfahrensentscheidungen beitragen oder gar die Grundlage dafür darstellen, sollten die damit verbundenen Unsicherheiten zumindest erkannt und im besten Fall quantifiziert werden, da sie im Normalfall nicht beseitigt werden können.

Das Ergebnis einer Interpolation hängt dabei auch wesentlich vom gewählten Interpolationsverfahren ab, da dieses je nach Abhängigkeit von der Anzahl der verfügbaren Stützstellen und deren räumlicher Verteilung und Kontinuität unterschiedliche Interpolationsergebnisse erzeugt. Vor der Anwendung eines Interpolationsverfahrens sollte daher geklärt werden, ob die Interpolationsmethode für die vorliegende Datenverteilung geeignet ist.

Bei den Interpolationstechniken unterscheidet man zwei grundlegende Herangehensweisen, die auf deterministischen oder geostatistischen Ansätzen basieren (vgl. Tab. B2-5). Die Attraktivität der geostatistischen Methoden im Gegensatz zu den deterministischen Verfahren liegt in der Möglichkeit, Kenntnisse über die zugrundeliegende räumliche Struktur zu erhalten, um so Varianzen oder Standardfehler abzuschätzen und somit die Sicherheit der Interpolation zu bewerten (Goovaerts 1997; Reed et al. 2004).

Die wesentlichen Merkmale sowie Vor- und Nachteile gebräuchlicher Interpolationsverfahren, die für die Abbildung von Schadstoffkonzentrationen genutzt werden, sind in Tab. B2-5 im Überblick zusammengefasst.

Für die Bewertung von Schadstofffahnen zeigte sich, dass die Berücksichtigung der Strömungsrichtung bei der Interpolation von Schadstoffkonzentrationen ein erheblich wirklichkeitsnäheres Bild liefert als Standardinterpolationsverfahren (Burger & Schafmeister 2000).

Ergebnisse aus Modellstudien, in denen verschiedene deterministische und/oder geostatistische Verfahren hinsichtlich ihrer Interpolationsqualität für Schadstofffahnen unter verschiedenen hydrogeologischen Voraussetzungen untersucht wurden sind in Tab. E4.I-6 detaillierter ausgeführt (Jones et al. 2003; Reed et al. 2004; Schäfer et al. 2004; Shlomi & Michalak 2007).

Tab. B2-5: Wesentliche Merkmale und Aussagemöglichkeiten einer Auswahl gebräuchlicher Interpolationsverfahren. Quellen: Davis (1986); Goovaerts (1997); Locantore et al. (2004); Schafmeister (1999). (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Methoden	Methodische Grundlagen, Aussagemöglichkeiten
Deterministische Verfahren	
Annahme, dass man aus räumlichen Beziehungen (Lage, Abstand) auf die Beziehung der Daten schließen kann, d.h. es besteht ein räumlicher Zusammenhang. Fehlende Werte werden basierend auf Ähnlichkeiten (IDW) oder Glättungsgraden (Trend Surface Analysis) erzeugt.	
Inverse Distanzen Gewichtung (Inverse Distance Weighting, IDW)	<p>Relativ einfaches Verfahren für die Umrechnung von unregelmäßig verteilten Messstellen auf ein äquidistantes Gitternetz unter der Annahme, dass näher am zu berechnenden Gitterpunkt liegende Messpunkte eine höhere relative Übereinstimmung aufweisen, als weiter entfernte. Existieren mehrere um einen Gitterpunkt räumlich benachbarte Messpunkte wird ein gewichteter Mittelwert berechnet.</p> <p>Die Gewichtung kann anhand linearer Abhängigkeiten oder exponentieller Ansätze erfolgen, Auswahl des Ansatzes ist abhängig von den natürlichen Eigenschaften der Daten.</p>
Polygon-Methode	<p>Dem gesuchten Wert wird der Wert des Messpunktes zugeordnet, der ihm geometrisch am nächsten liegt, weiter entfernte Messpunkte werden ignoriert. Einflussbereich der Messpunkte wird mittels Thiessen-Polygone definiert.</p> <p>NT: An der Übergangsfläche verschiedener Polygone entstehen Wertesprünge, zudem bilden die Interpolationen nur selten die Realität ab.</p>
Lineare Triangulation	<p>Die Interpolation erfolgt durch Aufspannen von Ebenen zwischen den gemessenen Datenpunkten. Eine Ebene wird jeweils durch drei benachbarte Messwerte gelegt, die Ebenen werden zusammengefasst und bilden so die gesuchte Interpolationsfläche.</p> <p>VT: Im Gegensatz zur Polygon-Methode werden bei der Triangulation kontinuierliche Werteänderungen innerhalb der Dreiecke erzeugt, die aber immer linear sind.</p> <p>NT: Messpunkte auch außerhalb der Fahne sind notwendig, um überhaupt eine Chance auf Abgrenzung der Fahne zu haben. Keine Extrapolation möglich.</p>
Geostatistische Verfahren	
Ortsabhängigkeit der Variablen wird berücksichtigt. Geostatistische Verfahren basieren auf wahrscheinlichkeitstheoretischen Grundlagen und erlauben Aussagen über Fehler und Signifikanz der erzeugten Daten.	
Variogrammanalyse	<p>Berücksichtigt die Tatsache, dass Messwerte neben der deterministischen Komponente immer eine stochastische, zufällig verteilte Komponente besitzen, d.h. zwischen den Messwerten besteht eine regionale Verknüpfung. Ergebnisse des Variogramms werden in Form von verschiedenen Funktionen (z.B. linear, exponentiell, sphärisch, Gauss) errechnet.</p> <p>VT: Ermöglicht Ermittlung der räumlichen Variabilität (Varianz*) einer ortsabhängigen Variablen, woraus statistisch abgesicherte Einzugsbereiche abgeleitet bzw. Maße definiert werden können, die eine Quantifizierung von Interpolationsunsicherheiten erlauben (Standardfehler). Neben Interpolationen sind auch Extrapolationen möglich.</p> <p>NT: Variogrammanalyse erfordert gewisse Datendichte.</p> <p>Anhand der Variogrammanalyse können u.a. Anisotropien oder Korrelationslängen bestimmt werden, die ein Maß für die räumliche Abhängigkeit der Parameter darstellen. Es gilt: Probenahmeabstand < Korrelationslänge: Variable mit räumlicher Abhängigkeit; Probenahmeabstand > Korrelationslänge: anhand der Messdaten keine räuml. Abhängigkeit zur erkennen. Für die Praxis sind Korrelationslängen für die Festlegung von Probenahmeabständen wichtig. Interpolationen liefern verlässliche Werte, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten geringer ist als die Korrelationslänge der Parameter.</p>

Tab. B2-5 (Forts.): Wesentliche Merkmale und Aussagemöglichkeiten einer Auswahl gebräuchlicher Interpolationsverfahren

Methode	Methodische Grundlagen, Aussagemöglichkeiten
Kriging	Durch die Verknüpfung der Ergebnisse aus der Variogrammanalyse mit Kriging-Verfahren können Wichtungsfaktoren und jeweilige Einzugsbereiche zu den Messstellen bestimmt werden. Die so ermittelten Schätzwerte sind entsprechend statistisch abgesichert und mit Vertrauensgrenzen belegt. Für detaillierte Informationen zu den i.d.R. Englisch bezeichneten verschiedenen Varianten des Kriging-Verfahrens wie z.B. Ordinary Kriging, Lognormal Kriging, Disjunctive Kriging, Indicator Kriging, Model-based Kriging wird auf die in der Tabellenüberschrift genannten Literaturstellen verwiesen.

* Die Varianz σ^2 ist ein Streuungsmaß, d.h. ein Maß für die Abweichung der Zufallsvariablen vom Erwartungswert (Rubin 2003). Sie kennzeichnet den Grad der Heterogenität. Je größer die Varianz, desto heterogener ist die Verteilung der Variablen.

B2.2.4 Zusammenfassung und Fazit

Ansätze und Konzepte, die bei der Erkundung, Bewertung und dem Monitoring von NA-Prozessen im Rahmen des stufenweisen Vorgehens berücksichtigt werden sollten, sind zusammenfassend in Abb. B2-10 als Ergänzung zu Abb. B2-4 veranschaulicht. Wesentlich bei der stufenweisen Bearbeitung ist eine kontinuierliche Entwicklung eines Standortmodelles, das je nach Standortanforderungen konzeptionellen Charakter haben kann oder auf analytischen oder numerischen Modellierungen (vgl. Kap. B3.5) basiert. Darin sollten die erhobenen Daten kontinuierlich eingepflegt und zusammengeführt werden, um so die Standortgegebenheiten besser zu veranschaulichen und letztendlich eine geeignete Standortbewertung/-sanierung zu ermöglichen (siehe dazu auch Truex et al. 2006).

Neben all den in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Bemühungen und Fortschritten um eine Qualitätssicherung bei der Datenerhebung und die Bewertung von Unsicherheiten bei der Standorterkundung ist für diese Arbeiten und damit die Beurteilung von MNA wesentlich, dass im Vorfeld Bemessungsgrundlagen für die Prüfkriterien festgelegt werden. Im konkreten Fall sind dies Angaben zu den Fragen:

- Wann ist eine Fahne ausreichend erkundet?
- Wann ist die räumliche/zeitliche Schadstoffverteilung ausreichend bekannt?
- Wo sind Kriterien wie Emission, Stationarität zu beurteilen?
- Wann gilt eine Fahne als stationär?

Diese Fragen sind in weiten Teilen nicht von wissenschaftlicher Seite zu beantworten, sondern werden als von der Behörde vorzugebende Anforderungen angesehen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist ein intensiver Dialog zwischen Praxis und Wissenschaft bzw. allen Beteiligten, um für den Einzelfall eine Umsetzbarkeit der aufgestellten Anforderungen im Kontext einer sinnvollen Verhältnismäßigkeitsprüfung und den zur Verfügung stehenden ökonomischen Ressourcen zu gewährleisten. Weiterhin sollte, wie bereits schon erwähnt, die Beurteilung von MNA immer vor dem Hintergrund der Grenzen aktiver Maßnahmen erfolgen.

B: Empfehlungen zur Erstellung von Untersuchungs- und Beurteilungskonzepten

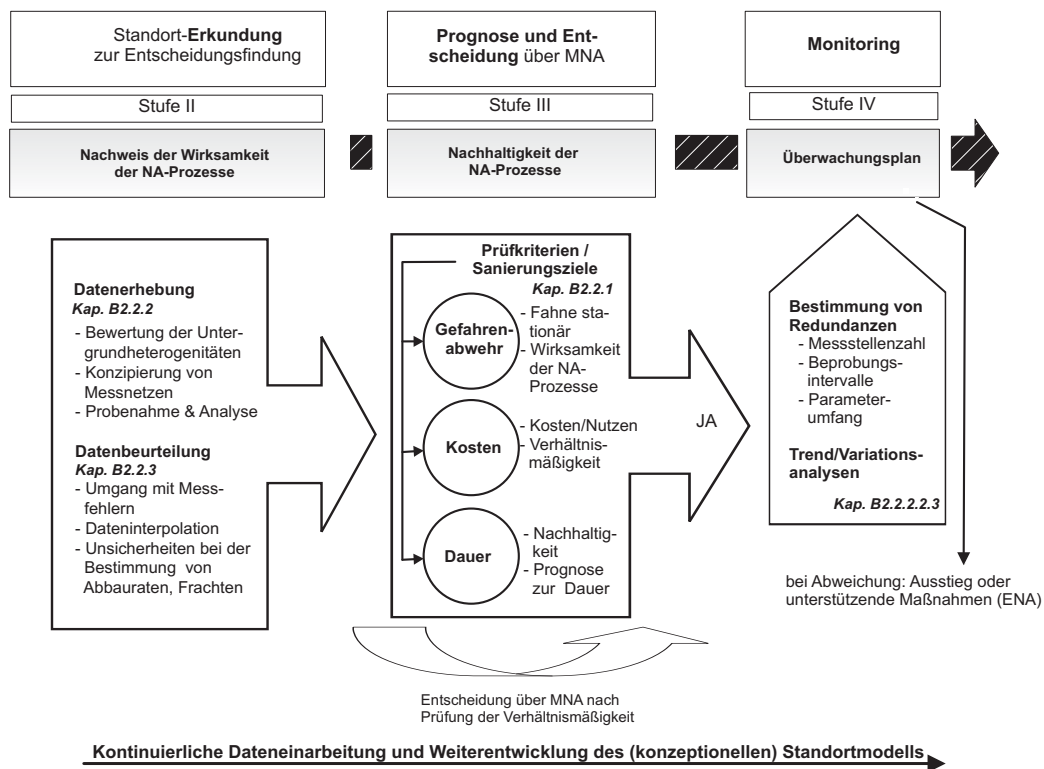


Abb. B2-10: Zusammenfassende Übersicht zu empfohlenen Vorgehensweisen und Konzepten, die bei der Standorterkundung bzw. dem Erstellen eines Monitoringkonzeptes berücksichtigt werden sollten. Die Verweise auf die jeweiligen Detailkapitel in diesem Leitfaden sind kursiv hervorgehoben

B3 Erkundungs- und Untersuchungsmethoden

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick zu Erkundungs- und Untersuchungsmethoden bzw. Parametern, die für die Beurteilung von MNA an einem LCKW-kontaminierten Standort geeignet sind (s. Abb. B3-1). Die Übersicht stellt eine Methodenauswahl dar. Es ist weiterhin zu betonen, dass nicht alle aufgeführten Ansätze MNA-spezifisch sind, sondern auch im Rahmen einer „konventionellen“ Altlastenuntersuchung eingesetzt werden können. Die Auswahl beinhaltet sowohl Standard- als auch innovative Verfahren, die sich aktuell in der Entwicklung befinden bzw. hauptsächlich im Rahmen von Forschungsprojekten eingesetzt und erprobt werden.

Die Vorstellung der Methoden, d.h. der Aufbau der Teilkapitel orientiert sich, wie in Abb. B3-1 veranschaulicht, an den übergeordneten Prüfkriterien für MNA (LABO 2005). Die Erkundungs- und Untersuchungsmethoden werden in den jeweiligen Abschnitten hinsichtlich ihrer Anwendungs- und Aussagemöglichkeiten bewertet. Darauf aufbauend werden Empfehlungen zu ihrer Nutzung im Rahmen des stufenweisen Vorgehens bei der Prüfung von MNA gegeben. Auf die technischen Einzelheiten der Methoden wird nur bedingt eingegangen. Für derartige Details wird auf weiterführende Literatur, die Standortbeschreibungen (Kap. C) oder die KORA Methodensammlung (HE/MS) verwiesen. Letztere enthält eine Übersicht zu den in KORA verwendeten Methoden und ist auf der beigefügten CD in der HE enthalten.

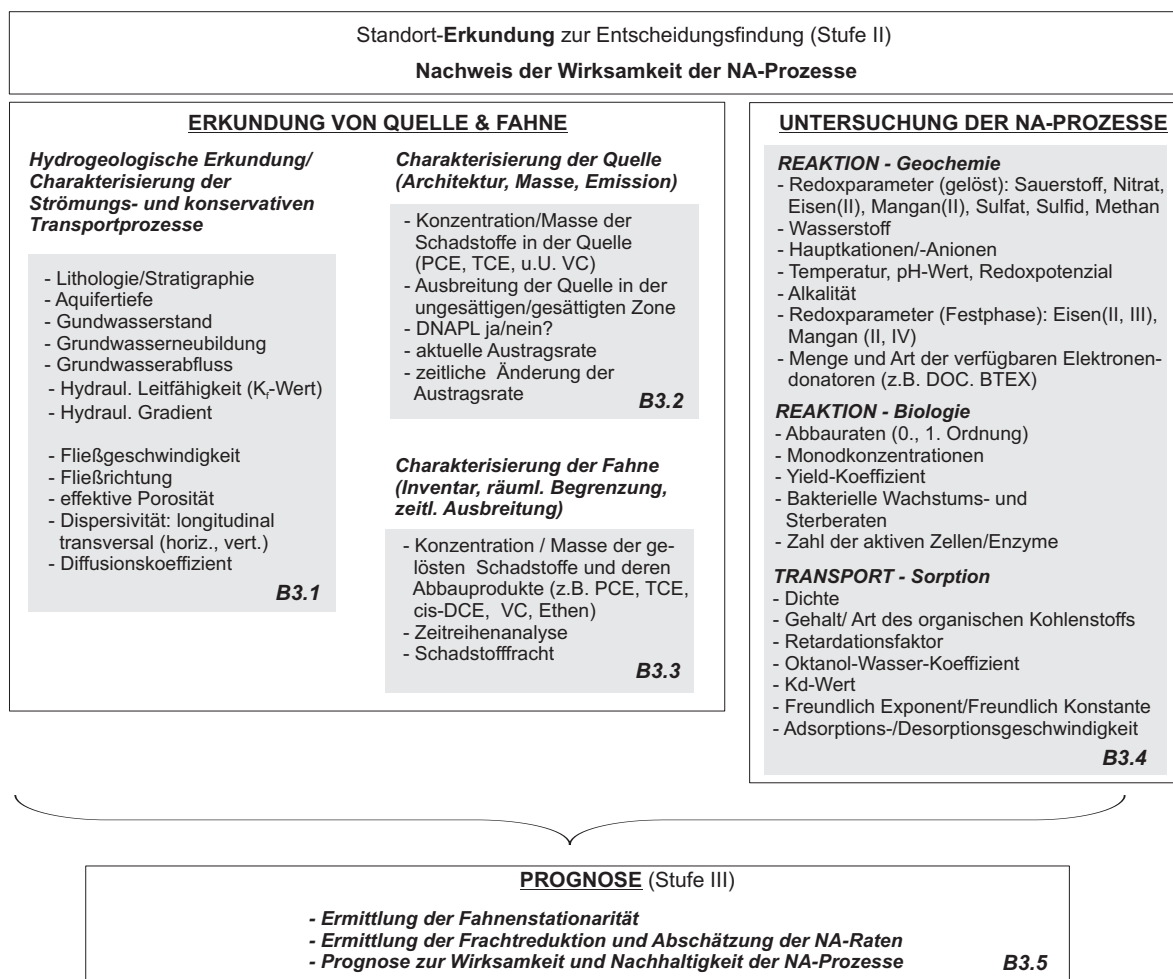


Abb. B3-1: Übersicht zur Gliederung des Kap. B3 in Anlehnung an die im LABO-Positions-papier (2005) geforderten Prüfkriterien von MNA (vgl. Kap. B1 und B2). Den zu prüfenden Themengebieten sind die wesentlichen Parameter und Prozesse zugeordnet, die zu ihrer Beschreibung erfasst werden können (grau unterlegt). Die Kapitelverweise für die Methodenbeschreibungen sind kursiv, fett hervorgehoben

B3.1 Hydrogeologische Erkundung zur Charakterisierung der Strömungs- und konservativen Transportprozesse

Strömungs- und Transportprozesse, die vor allem von den hydrogeologischen Aquifereigenschaften und deren räumlicher Verteilung abhängen, beeinflussen wesentlich den Schadstoffaustrag aus der Quelle, die Verteilung der Schadstoffe im Aquifer und die Zufuhr von Reaktionspartnern für den biologischen Abbau (vgl. Kap. A2.3.2, A3.3.2). Als sensitive und damit zu bestimmende Parameter für die genannten Prozesse werden vor allem die Transportgeschwindigkeit im Grundwasser (bzw. hydraulische Durchlässigkeit, Porosität und hydraulischer Gradient), die Grundwasserneubildungsrate, deren zeitliche und räumliche Variabilitäten, die Dispersion sowie Abbauraten angesehen (z.B. Martian et al. 2003; Rolle et al. 2005; Zhang & Heathcote 2003). Verfügbare Methoden zur Ermittlung der genannten hydrogeologischen und hydraulischen Parameter sind in Tab. B3-1 zusammengefasst. Auf die Ermittlung der Abbauraten wird in Kap. B3.4.1.4 eingegangen.

Tab. B3-1: Methodenübersicht zur Ermittlung von Parametern für die Charakterisierung von Strömungs- und konservativen Transportprozessen. Die Methoden können alle im Feld eingesetzt werden, die Parameter werden dabei direkt () oder indirekt (#) erfasst. Tabelle verändert nach Teutsch (1992). Detaillierte Methodenbeschreibungen finden sich z.B. in ¹⁾ Matthess & Ubell (2003); ²⁾ Kirsch (2006); Knödel et al. (2005); ³⁾ Ptak (1999); ⁴⁾ Butler Jr. et al. (2007)*

Übergeordneter method. Ansatz	Methode	Ermittelter Parameter zur Beschreibung der Grundwasserströmung	Ermittelter Parameter zur Beschreibung des konservativen Transports
Bohrungen/ Direct Push (DP) zur Entnahme von Untergrund- material → Tab. E4.II.2-1, E4.II.5-1	Bohrkernentnahme, Ansprache von Bohrkernmaterial,	* Lithologie, Stratigrafie, * Geometrie der Lithologien	
	→ Siebanalyse ¹⁾	* Lithologie, # K_f -Wert	
	→ Säulenversuch		# Effekt. Porosität
	→ Auslaufversuch		* Effekt. Porosität
	→ Probentrocknung	# K_f -Wert	* Gesamtporosität
	→ Permeameter- messungen ^{1, 4)}	* K_f -Wert	
Direct Push (DP) zur in-situ- Messung von geophysikalischen Parametern	→ CPT, EC-Logging,	# Lithologie, Stratigraphie, Geometrie von Lithologien	
	→ Injection Logging, Slugtest → HE/MS Kap. 5.1.1, 5.1.2	# K_f -Wert	
Messungen in Bohrloch/ Grundwasser- messstelle	Lichtlotmessungen	* GW-Stand # Hydraulischer Gradient # Fließrichtung (GW-Gleichen)	
	Pumpversuch ¹⁾	# K_f -Wert, # Transmissivität, # Speicherkoeffizient	
	Slug-Test (auch mit DP) ¹⁾ → HE/MS Kap. 5.1.2	# K_f -Wert, # Transmissivität, # Speicherkoeffizient	
	Flowmetermessungen → HE/MS Kap. 5.1.3	# K_f -Wert	

Tab. B3-1 (Forts.): Auswahl von Methoden Ermittlung von Parametern für die Charakterisierung von Strömungs- und konservativen Transportprozessen

Übergeordneter method. Ansatz	Methode	Ermittelter Parameter zur Beschreibung der Grundwasserströmung	Ermittelter Parameter zur Beschreibung des konservativen Transports
Messungen in Bohrloch/ Grundwasser-messstelle (Forts.)	Tracertest ³⁾	# K_f -Wert, # Transmissivität	# Transportgeschwindigkeit (inert Tracer) # Effektive Porosität (erzwungener und natürl. Gradient) # long., transv. Dispersionskoeffizienten
	Bohrlochgeophysik (Geoelektrik, Seismik) ²⁾	# (Geometrie der) Stratigraphie, # K_f -Wert, # Transmissivität (v.a. Geoelektrik)	# Porosität (Seismik)
Lysimeter-messung ¹⁾	Messung von Niederschlag, Perkolationsrate, Bodenfeuchte etc.	* GW-Neubildung # Wasserhaushaltsbilanzen	
Meteorologische Stationen	Messung von Niederschlag, Temperatur, Relative/ Absolute Feuchte, Windgeschwindigkeiten etc.	# GW-Neubildungsrate	
Oberflächengewässerabfluss-messungen ¹⁾	Wehre, Pegel, Flügel-messung, Tracertests, etc.	* Oberflächengewässerabfluss, # GW-Abfluss, # GW-Neubildungsrate	

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Die hydrogeologische Erkundung wird als eine der größten Herausforderungen bei der Bewertung eines Standortes angesehen. Trotz der Tatsache, dass die in Tab. B3-1 genannten Methoden größtenteils standardmäßig eingesetzt werden, ist die Ermittlung der Variabilitäts-skalen der Strömungs- und Transportparameter unter Feldbedingungen in der Regel mit großen Unsicherheiten behaftet. Dies äußert sich beispielsweise in der Abhängigkeit der Messwerte von der Messskala, wie im Fall der Dispersion (Gelhar et al. 1992; Schulze-Makuch 2005), der Permeabilität (Neuman & Di Federico 2003) oder bei Sicker-geschwindigkeiten in Karstquifern (Quinlan et al. 1992) und wirkt sich auf Interpolationen sowie die Verwendung der gemessenen Parameter in analytischen oder numerischen Modellen aus. Daraus resultieren zudem Unsicherheiten bei der Quantifizierung geochemischer oder biologischer Prozesse, da sich die Messskala der hydrogeologischen Parameter aufgrund räumlicher und/oder zeitlicher Abhängigkeiten häufig nicht 1:1 auf die Prozess-Wirkungsskala übertragen lässt (vgl. Kap. B2.2.2.2.1).



Trotz der genannten Schwierigkeiten sollte die Beurteilung der Strömungs- und (konservativen) Transportprozesse sowie deren zeitliche Dynamik aufgrund ihrer Bedeutung für die Verteilung und den Abbau eines Schadstoffes im Untergrund ein wesentlicher und fester Bestandteil jeder Standorterkundung sein.

Zumindest für Lockergesteinsaquifere stehen z.B. mit den Direct-Push-Verfahren inzwischen Technologien zur Verfügung, die solche Erkundungen bereits in einem frühen Stadium der Standortbeurteilung mit verhältnismäßig günstigem Kosten- und Zeitaufwand erlauben. Auch liegen anhand übergeordneter Sammelstudien zumindest Größenordnungen über die räumlichen Abhängigkeiten der Strömungs- und Transportparameter vor (z.B. Gelhar et al. 1992;

Loaiciga et al. 1992; Neuman & Di Federico 2003; Quinlan et al. 1992; Schulze-Makuch 2005; vgl. auch Tab. E4.I-1, Tab. E4.I-2).

Zudem erfolgen beständig Weiterentwicklungen insbesondere auch durch Verfahrenskombinationen (u.a. geophysikalische Prospektion) oder im Bereich der integralen Felderkundung, um die oben genannten Einschränkungen besser zu kompensieren. Beispiele dazu finden sich in Cho et al. (2008); Dietrich & Leven (2006); Köber et al. (akzeptiert); Labaky et al. (2007); Leven et al. (2004); Li et al. (2007); Liu et al. (2008); Olsson & Grathwohl (2007); Morgenstern et al. (2008); Neuman et al. (2007),

B3.2 Charakterisierung und Erkundung der Schadstoffquelle

Die Prüfung, ob ein MNA-Konzept durchgeführt werden kann, beinhaltet unter anderem die „Betrachtung der Schadstoffquelle mit der Entscheidung, wie mit ihr umgegangen werden soll“ (LABO 2005). Die Durchführung von MNA setzt grundsätzlich eine Charakterisierung der Schadstoffquelle voraus, sofern diese nicht 100% dekontaminiert oder gesichert wird. Dazu sind laut LABO (2005) Informationen zu wesentlichen Quellencharakteristika, wie Architektur, Schadstoffmasse und Emission erforderlich, die anhand der in Tab. B3-2 im Überblick zusammengestellten Methoden ermittelt werden können.

*Tab. B3-2: Methodenübersicht zur Charakterisierung der Schadstoffquellenarchitektur (Inventar, Lage, Ausdehnung), der Schadstoffmasse in der Quelle sowie der Quellenemission. Empfehlungen in welchen Stufen (vgl. Kap. B2) die Methoden bevorzugt eingesetzt werden können sind durch fette Markierungen hervorgehoben. Die Pfeile verweisen auf ausführlichere Beschreibungen in den folgenden Abschnitten oder im Anhang. Informationen zum Anwendungsstatus der Methoden sind kursiv gehalten. Methoden, die mit einem * versehen sind, wurden in den TV 3 Projekten eingesetzt. (Abkürzungen: Std: Standard, k: kommerziell verfügbar, in Regelwerken aber nicht als Standardmethode vermerkt, Entw.: Methode in der Entwicklungsphase)*

Method. Ansatz	Methode	Charakterisierung der Quelle		
		Architektur → Kap. B3.2.1	Schadstoff- masse → Kap. B3.2.2	Emission → Kap. B3.2.3
Auswertung historischer Daten *	→ Kap. B3.2.1.1	I, II (Std.)	I, II (Std.)	
Geophysikal. Unter- suchungen	Geoelektrik/Seismik/ Georadar → Kap. B3.2.1.2, E4.II.1	I, II (k.: Charakterisierung der Untergrundstruktur; Entw.: direkter DNAPL-Nachweis)		
Invasive Erkun- dung im Feld	Konventionelle Bohrungen & Probenahme *	I, II (Std.: u.U. wenig ökonomisch)	I, II	
	DP – Sondierungen *	I, II (MIP-Nutzung immer mehr k., andere Sonden Entw.)	I, II	
	Beschichtete elastische Membranen (Ribbon Sampler) → Tab. B3-4	I, II (k.: jedoch noch seltene Verwendung)	I, II	

Tab. B3-2 (Forts.): Methodenübersicht zur Charakterisierung der Schadstoffquellenarchitektur (Inventar, Lage, Ausdehnung), der Schadstoffmasse in der Quelle sowie der Quellenemission

	Architektur → Kap. B3.2.1	Schadstoff- masse → Kap. B3.2.2	Emission → Kap. B3.2.3
Immissionspumpversuch → Tab. B3-6			II, IV (Entw./k.: Einsatz im Quellbereich ggf. ungeeignet)
Transektmessungen/ Groundwaterfence- Methode → Tab. B3-6			II, IV (k.)
Verteilungstracertests (PTT) Grenzflächentracertests (ITT) → Tab. B3-5, E4.II.3	II (Entw.)	II (Entw./k.)	
Untersuchung v. Proben- material Bodenluft * → Tab. B3-4, HE/ME Kap. 1.1.8, 1.1.9	I, II (Std.: aber unsicher)	I, II	
Boden → Tab. B3-4	I, II (Std.: aber unsicher)	I, II	
Grundwasser * → Tab. B3-4	I, II (Std.: aber unsicher)	I, II	
Modellierungen Mehrphasen-Mehr- komponenten- Gleichgewichts- verteilungsmodelle → Tab. B3-5		II, III (k.)	
Inverse Modellierungen * → Tab. B3-5		II, III (Entw.)	
Analytische Lösungs- modelle * → Tab. B3-6			II, III (k.)
Prozessbasierte nume- rische Modelle * → Tab. B3-6			II, III (Entw.)

B3.2.1 Erkundung der Quellenarchitektur (Inventar, Lage, Ausdehnung)

Die Quellenarchitektur ist das Ergebnis der Ausbreitung von Phase im Untergrund und beeinflusst wesentlich den Schadstoffeintrag ins Grundwasser (vgl. Kap. A2.3.2.1). Daneben ist die Beurteilung der DNAPL-Migration selbst ein Prüfkriterium für MNA im Hinblick auf den Schutz unkontaminierter Untergrundbereiche (vgl. Kap. B2.2.1.2). Die in Tab. B3-2 zur Erkundung der Quellenarchitektur empfohlenen Methoden werden im Folgenden näher ausgeführt.

B3.2.1.1 Auswertung historischer Daten

Im Vorfeld von aktiven Erkundungsmaßnahmen im Feld sind historische Daten zu sammeln und auszuwerten. Diese Arbeiten erfolgen i.d.R. von den zuständigen Behörden im Rahmen der Altlastenerfassung (BBodSchG, §11). Die Ergebnisse werden im Boden-/Altlastenkataster archiviert und können an Dritte übermittelt werden. Dabei können die von den Behörden genutzten Informationsquellen und Verknüpfungen aufgrund der landesrechtlich unterschiedlichen Regelung der Altlastenerfassung variieren.

Historische Daten können Rückschlüsse auf das Stoffinventar und ggf. auch Informationen zum Eintragsort und der in den Untergrund eingetragenen Menge an Schadstoffen liefern. Allerdings sind Unterlagen z.B. zu Produktionsverfahren, genutzten Lösungsmittelchargen, Bauplänen (Leitungssysteme) usw. für ältere Betriebsanlagen wenn existent, häufig nicht vollständig und unter Umständen nicht zugänglich.

B3.2.1.2 Geophysikalische Methoden

Gängige geophysikalische Methoden (Geoelektrik, Seismik, Georadar – Details siehe Anhang E4.II.1) werden vor allem zur Erkundung der Untergrundstruktur herangezogen. Grundvoraussetzung für ihre Nutzung ist, dass sich die physikalischen Eigenschaften der „Schadstoffkörper“ von denen des umgebenden Untergrundes unterscheiden.

Daraus lassen sich beispielsweise potenzielle DNAPL-Migrationswege ableiten, was eine zielgerichtete Untergrunduntersuchung mit invasiven Verfahren möglich macht. Ein direkter Nachweis von Phase mit geophysikalischen Verfahren ist derzeit noch auf dem Stand der Erprobung, ihre Auflösung ist i.d.R. auch zu grob, um DNAPL-Strukturen im cm-Bereich zu erfassen (Kram et al. 2001). Die Einsatzmöglichkeiten geophysikalischer Methoden zur Charakterisierung der Quellenarchitektur sind in Tab. B3-3 zusammengefasst.

Tab. B3-3: Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele geophysikalischer Methoden zur Charakterisierung des Untergrunds und der Quellenarchitektur. Details zu den einzelnen geophysikalischen Verfahren finden sich in Tab. E4.II.1-1

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
Räumliche indirekte (Vorab-)Informationen über <u>Untergrundstruktur</u> , für zielgerichtete Erkundung mit invasiven Verfahren. In Kombination mit Bohrlochdaten können flächige oder räumliche Aussagen zur Untergrundstruktur abgeleitet werden.	Potentialverfahren dienen eher zur Abschätzung der Heterogenität des Untergrundes, Wellenverfahren dagegen zur Kartierung von Untergrundstrukturen und Schichten. Dabei erreichen die seismischen Verfahren die höchste Eindeutigkeit und räumliche Auflösung im Bereich von bis zu <1 m in horizontaler und vertikaler Richtung. Geoelektrik und Elektromagnetik haben in der Regel eine schlechtere Auflösung, sind aber mit geringeren Kosten verbunden und können somit zur ersten Übersichtskartierung effektiv eingesetzt werden.
<u>Direkter Nachweis von Phase</u>	PCE und TCE konnten aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften als „Bright spots“ oder Anomalien mittels Georadar in Pilotfeldstudien nachgewiesen werden (Knödel et al. 2005, S. 418 ff.; ITRC 2000; Johnson & Poeter 2005; Temples et al. 2001). Mit Hilfe geoelektrischer Tomographie wurde die Ausbreitung von DNAPLs in einem Laborversuch verfolgt, da sie einen anderen spezifischen elektrischen Widerstand als Wasser besitzen (Chambers et al. 2004; ITRC 2000). ⇒ Trotz erster positiver Ergebnisse wird die praktische Anwendbarkeit dieser Ansätze noch als gering eingestuft (Brewster et al. 1995; ITRC 2000).

B3.2.1.3 Invasive Erkundung im Feld zur Ermittlung der Quellenarchitektur

Invasive Methoden, die für die Erkundung der Quellenarchitektur im Feld genutzt werden können, sind konventionelle Bohrmethode und Direct-Push-Verfahren sowie die damit verbundenen Probenahmeverfahren, die in Tab. B3-4 zusammengefasst sind.

Generell sind alle Bohrverfahren dadurch limitiert, dass sie nur punktuelle und nicht für den Raum repräsentative Informationen liefern. Im ungünstigsten Fall kann die Quelle verfehlt werden. Daher sollten Vorinformationen bzgl. der räumlichen Lage der Quelle z.B. anhand von historischen Unterlagen oder geophysikalischen Untersuchungen unbedingt genutzt werden. Das potenzielle Risiko aller invasiven Verfahren, besonders im Quellbereich, ist eine Phasenverschleppung oder die Schaffung neuer Migrationswege. Nicht mehr benötigte Bohrungen müssen dementsprechend wieder verfüllt werden.

Tab. B3-4: Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele invasiver Erkundungsmethoden zur Charakterisierung der Quellenarchitektur. Weitere Details finden sich unter den entsprechenden Verweisen (Pfeil) im Anhang

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Konventionelle Bohrungen & Probenahme</i>	
Tiefe: in Abh. des Untergrundes und Bohrverfahrens bis zu 200 m	<p>⇒ Sofern Quelle getroffen: Aussagen zur tiefenhorizontierten Schadstoffverteilung möglich.</p> <p>⇒ Aufwändige Quellenerkundung, d.h. hochauflösende Beprobungsdichte unter vertretbarem Kosten-/Zeitaufwand i.d.R. nicht möglich (U.S.EPA 2003).</p> <p>➤ Rosengarten (C2.5)</p>
<i>Direct Push (DP) in Kombination mit verschiedenen Sonden/Messsystemen → Tab. E4.II.2-1</i>	
DP-Sondierungen erfolgen in Lockergesteinsaquiferen i.d.R. bis in Tiefen von 20-30 m.	<p>Mit der MIP-Sonde kann die Obergrenze von DNAPL-Kontaminationen gut bestimmt werden, eine klare Abgrenzung hoher Kontaminationen im Liegenden kann hingegen durch Tailing-Effekte maskiert werden (Gerstner et al. 2006). Diese Effekte können durch Anhalten der Sonde unterhalb von DNAPL-Kontaminationen und der Beobachtung des Abklingens des Detektorsignals oder durch eine wiederholte Messung beim Herausziehen der Sonde reduziert werden.</p>
Nutzung in Festgestein oder Grobkies nur eingeschränkt/nicht möglich.	<p>⇒ Zur Abschätzung der räumlichen <u>Ausdehnung von DNAPL-Bereichen</u> ist die MIP-Sonde gut einsetzbar. Für eine gezielte Untersuchung von <u>Phasenmächtigkeiten</u> ist sie jedoch nur eingeschränkt geeignet, da Phasenuntergrenzen nicht verlässlich bestimmt und gering mächtige Phasenhorizonte aufgrund des Messprinzips nicht aufgeschlossen werden können (Neuhaus & Verbruggen 2003).</p> <p>➤ Rosengarten (C2.5)</p>
<u>Detektion von DNAPL Tropfen (GeoVis)/Identifizierung von DNAPL Komponenten (Raman-Spektroskopie)</u>	<p>⇒ bislang noch keine Standardanwendung (Details siehe Tab. E4.II.2-1)</p>
<i>Beschichtete Elastische Membranen sog. „Ribbon NAPL Sampler“ (RNS), Bsp. FLUTE™</i>	
<u>Direkter Nachweis von DNAPL im Feld</u>	<p>Aufblasbare röhrenförmige beschichtete Membran, die im Bohrloch versenkt wird. Beschichtung besteht i.d.R. aus hydrophoben, reaktiven Farbstoffen (z.B. Sudan IV), die durch DNAPL verfärbt werden.</p>

Tab. B3-4 (Forts.): Einsatzmöglichkeiten und Anwendungsbeispiele invasiver Erkundungsmethoden zur Charakterisierung der Quellenarchitektur

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse / Einschränkungen / Beispiele
<i>Beschichtete Elastische Membranen sog. „Ribbon NAPL Sampler“ (Forts.)</i>	
<u>Direkter Nachweis von DNAPL im Feld</u>	<p>⇒ Vergleichsweise billige, schnelle und semiquantitative Methode zum Screening von DNAPL. Aufgrund von Kapillareffekten an der Membran kann der dort kontaminierte Bereich verschmiert werden, d.h. das Ergebnis täuscht eine großräumigere Verunreinigung vor (s. U.S. EPA 2004, S. 52ff.)</p> <p>⇒ Eignet sich zum direkten Hinweise auf Pools oder Ganglia, wird aber als zu unsensitiv für den Nachweis residualer Phase angesehen (Griffin 2002; Cho et al. 2008)</p>
<i>Untersuchung von Bodenluft-, Boden- oder Grundwasserproben</i>	
<u>Lokalisierung der Schadstoffquelle</u> ⇒ Die Bestimmung des Quellenzustandes in Form von Phase ist über Konzentrationsmessungen in Bodenluft-, Wasser- oder Bodenproben (aus DP s. Tab. E4.II.2-1 oder konventionellen Bohrungen) nur eingeschränkt möglich, da verschiedene Effekte den Rückschluss von Schadstoffkonzentration auf vorhandene Phase verzerren.	<p>In Abhängigkeit des geologischen Untergrundes können sich gasförmige VOCs sehr viel weiter ausbreiten als die DNAPLs, so dass mit <u>Bodenluftuntersuchungen</u> im Vergleich zur Bodenbeprobung ein größerer Untergrundbereich (mehrere Meter) erfasst werden kann. Die Lokalisierung von DNAPL in der ungesättigten Zone erfolgt über Suche nach sogenannten „hot spots“ die dann kleinräumig dichter und tiefendifferenziert beprobt werden können. Direkte Rückschlüsse auf DNAPL anhand von Gaskonzentrationen sind durch bevorzugte oder erschwerte Transportwege beeinträchtigt (ITRC 2003a).</p> <p>➤ Rosengarten (C2.5)</p> <p>LCKW-Konzentrationen in <u>Grundwasserproben</u> >1% der Sättigung der jeweiligen Einzelsubstanz („1%-Löslichkeits-Daumenregel“ nach U.S. EPA 1992) sind kein sicheres Indiz für vorhandene Phase (Feenstra & Cherry 1996; Khachikian & Harmon 2000; Kram et al. 2001). Dies liegt vor allem an der Unkenntnis über die vielen Faktoren (z.B. Fließgeschwindigkeit, Sättigung, NAPL-Form, Matrixheterogenitäten), die die NAPL-Lösung im Aquifer beeinflussen (s. Kap. A2.3.2). Für Grundwasseruntersuchungen werden tiefendifferenzierte Untersuchungen empfohlen, da integrierende Signale aus voll verfilterten Grundwasserstandsstellen keine räumliche Zuordnung zu DNAPL erlauben (ITRC 2003a).</p> <p>Nur wenn direkt getroffen, kann Phase in einer <u>Bodenprobe</u> nachgewiesen werden. Als weitere Einschränkungen sind zu nennen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Bedarf an einer großen Beprobungsdichte, um die räumlichen Heterogenitäten zu erfassen - Messungenauigkeiten beim Nachweis von VOC im Boden (z.B. durch Homogenisierungseffekte, nicht repräsentative Probenmengen, analytische Ungenauigkeiten) - Fehler bei der Interpolation - Destruktive Probenahmeart ermöglicht keine Wiederholungsmessungen an derselben Stelle (ITRC 2004) <p>Eine visuelle oder olfaktorische Identifikation von Phase in Bodenproben ist möglich, jedoch mit einer Fehlerquote von bis zu 70% behaftet. Hingegen können mit UV oder gängigen Extraktionsverfahren die NAPL in 80% der Fälle detektiert werden (Cohen et al. 1992 zit. in Feenstra & Cherry 1996).</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Zur Charakterisierung der Schadstoffquelle im Feld stehen eine Vielzahl von Methoden bzw. Methodenkombinationen zur Verfügung. Damit können die darin enthaltenen LCKW identifiziert sowie Lage und Ausdehnung der Quelle grob abgeschätzt werden. Es bestehen jedoch noch große Einschränkungen in der kleinskaligen räumlichen Erkundung der Quellenarchitektur, die



mit den aktuell vorhandenen Technologien auf der mm-cm Skala für den Feldfall nicht aufzulösen ist. Daraus resultieren die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schadstoffmasse sowie der Prognose von Emissionsraten (vgl. Kap. B3.2.2, 3.2.3). Sofern von einer vertikalen Migration der Phase bis zum Stauer auszugehen ist, können Kenntnisse zur Stauergeometrie wichtig werden, um evtl. laterale Ausbreitungen von Phase auf dem Aquitard abschätzen zu können (vgl. Abb. A2-3, A2-4).

Als effektive und ökonomische Strategie zur Erkundung der Quellenarchitektur werden Methoden(-kombinationen) empfohlen, die eine schnelle Probenahme und Datenbereitstellung ermöglichen, um so zeitnah das Untersuchungskonzept den Ergebnissen anzupassen (U.S.EPA 2004d). Geophysikalische in Kombination mit Direct-Push-Verfahren werden zu diesem Zweck vor allem in Lockergesteinsaquiferen zunehmend eingesetzt (z.B. Dietrich & Leven 2006).

B3.2.2 Ermittlung der Schadstoffmasse in der Quelle

Die Ermittlung der als DNAPL vorliegenden Schadstoffmasse ist für die Abschätzung der Lebensdauer des Schadensherds von essentieller Bedeutung. Vorhandene Methoden zu deren Bestimmung umfassen als Feldmethode die Verteilungstracertests sowie verschiedene Modellansätze, die in Tab. B3-5 erläutert sind.

Tab. B3-5: Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadstoffmasse in der Quelle. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Verteilungstracertests (PTT) → Anhang E4.II.3</i>	
In-situ Bestimmung des DNAPL-Volumens und der DNAPL-Sättigung in der gesättigten und ungesättigten Zone.	Voraussetzungen: Kenntnis über Lage der Quelle und Strömungsverhältnisse (v.a. Alkohole) bzw. konstanter Radon-222 Hintergrundwert am Standort.
Tracer: Alkohole oder Radon-222 als natürlich vorkommender Tracer	VT: Integrale Abschätzung der DNAPL-Sättigung über einen bestimmten Aquiferbereich NT: i.d.R. hoher Vorbereitungs- und Auswertungsaufwand. Wechselwirkungen der Tracer mit den DNAPLs werden u.a. durch am Standort natürlich vorkommenden organischen Kohlenstoff beeinflusst. Fehler bei der Bestimmung der DNAPL-Sättigung werden vor allem durch ungenaue Bestimmung von Retardationsfaktoren und Verteilungskoeffizienten verursacht. Detaillierte Angaben zu Einschränkungen und Aussagesicherheiten für Alkoholtracer oder Radon finden sich in Tab. E4.II.3-1. ➤ Hannover-Südstadt (C2.1), mit Radon-222
<i>Mehrphasen-Mehrkomponenten-Gleichgewichtsverteilungsmodelle (MMG-Modelle) → Anhang E4.III.1</i>	
1. Schritt: <u>Berechnung des Anteils an CKW, der in der Bodenprobe ggf. als NAPL-Phase vorhanden ist.</u>	1. Vorabkenntnisse: stoffspezifische Parameter, bodenphysikalische Eigenschaften, analysierte CKW-Gehalte aus Bodenproben. Aufwand gering.
2. Schritt: <u>Interpolation der NAPL-Gehalte einzelner Bodenproben auf Gesamtschadensherd</u>	2. Vorabkenntnisse: Schadensherdgeometrie. Wenn in ausreichender bzw. belastbarer Dichte Bodenproben aus dem Schadensherd vorhanden sind sowie die räumliche Ausdehnung des Schadensherds hinreichend gut bekannt ist, kann über Interpolationsverfahren die gesamte NAPL-Masse im Schadensherd aus den punktuell aus Bodenproben ermittelten NAPL-Massen abgeschätzt werden.

Tab. B3-5 (Forts.): Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadstoffmasse in der Quelle

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Mehrphasen-Mehrkomponenten-Gleichgewichtsverteilungsmodelle (Forts.) → Anhang E4.III.1</i>	
2. Schritt:	Aufwand: mäßig – hoch (für ausreichend gute räuml. Auflösung), kein Standardverfahren
<i>Inverse Modellierungen → Anhang E4.III.2</i>	
Anhand von gemessenen (Output-)Parametern kann <u>invers über Modellierung die Schadstoffmasse in der Quelle abgeschätzt werden</u>	<p>Unbekannte, zu ermittelnde Eingabeparameter: initiale DNAPL-Masse bzw. NAPL-Sättigung, DNAPL-Verteilung.</p> <p>Gemessene und zu berechnende Ausgabeparameter: Schadstoffkonzentrationen, Massenflüsse im Grundwasser</p> <p>Zentrale Herausforderungen: die Lösungskinetik als auch die Schadensherd-geometrie müssen a priori im Rahmen der Modellierung angenommen werden und beides hat zugleich einen entscheidenden Einfluss auf die berechneten Konzentrationen oder Massenflüsse im Grundwasser, die somit nicht allein von der zu ermittelnden Schadstoffmasse abhängen.</p> <p>Aufwand: mäßig – hoch, kein Standardverfahren</p> <p>➤ Rosengarten (C2.5)</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Die mit den vorgestellten Methoden ermittelten Schadstoffmassen sind mit erheblichen Unsicherheiten behaftet und sind als wenig belastbare Ergebnisse einzustufen. Wiedemeier et al. (1999) weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, dass eine Schadstoffmassenermittlung in der Regel nur die Größenordnung liefern kann.

Sowohl die Verteilungstracertests (PTT) als auch die Modellieransätze sind keine Standardverfahren. Im Fall der PTT sind aufwändige Vorversuche im Labor notwendig, ebenso verlangt die Durchführung im Feld und vor allem die Auswertung besondere fachliche Kenntnisse. Weiterhin ist die Durchführung eines Verteilungstracertests an größeren Schadensherden aufgrund großer Tracermengen unter Umständen nicht praktikabel und erfordert generell eine behördliche Genehmigung, die in Abhängigkeit des gewählten Tracers in Deutschland nicht einfach zu erhalten ist.

Die inverse Modellierung zur Bestimmung der Schadstoffmasse stellt ebenfalls keine einfach zu handhabende Standardmethode dar. Aufgrund der großen Komplexität der zu beschreibenden Prozesse, wie der NAPL-Lösung aus dreidimensionalen DNAPL-Schadensherden und den damit verbundenen a priori zu treffenden Annahmen über die ablaufenden Prozesse, ist für die Anwendung dieser Methode selbst bei u.U. einfacher Bedienung der Software ein hohes Maß an Experten- bzw. Modellierwissen vonnöten. Beispiele von inversen Modellierungen zur Bestimmung der Schadstoffmasse sind im Anhang E4.III.2 dargestellt.

B3.2.3 Ermittlung der Schadensherdemission

Für die Bestimmung der Emission aus dem Schadensherd muss grundsätzlich unterschieden werden, ob sich der Schadensherd (DNAPL) ausschließlich in der ungesättigten Zone befindet oder ob der DNAPL bis in die gesättigte Zone vorgedrungen ist. Im ersten Fall wird die Emission aus dem Schadensherd ins Grundwasser über Volatilisierung und Diffusion in der Bodenluft und über den Kapillarsaum sowie über DNAPL-Lösung durch perkolierendes Neubildungswasser erfolgen. Im zweiten Fall werden DNAPL-Lösungsprozesse durch das Grundwasser maßgeblich die Emission bestimmen. In beiden Fällen ist die Quellarchitektur für die Beschreibung der Lösungsprozesse durch Neubildungs- oder Grundwasser von großer Bedeutung (vgl. Kap. A2.3.2).

Um die Emission aus dem Schadensherd ins Grundwasser zu ermitteln, können zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Einerseits kann versucht werden, die Emission zu messen, alternativ oder zusätzlich können analytische oder numerische Modelle verwendet werden, um – bei bekannter bzw. angenommener Quellgeometrie, DNAPL-Sättigung, hydraulischen Parametern u.ä. – die Emission ins Grundwasser zu berechnen (s. Tab. B3-6).

Tab. B3-6: Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadensherdemission. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Immissionspumpversuche (IPV) → HE/MS 1.2.1, Tab. B3-9</i>	
Bestimmung der Schadstofffracht entlang einer Transekte in Schadstoffquellennähe ⇒ ungeeignet für unmittelbare Phasennähe ⇒ ungeeignet in Grundwasserleitern mit geringer hydraulischer Durchlässigkeit	Annahme: Massenfluss im Grundwasser im unmittelbaren Unterstrom des Schadensherds entspricht der Schadensherdemission, dies bedeutet, dass kein nennenswerter Abbau und/oder Rückhalt von Schadstoffen zwischen der Quelle und der Kontrollebene, an der der Massenfluss gemessen wird, stattfindet. Wesentlicher bzw. kritischer Aspekt ist die Positionierung dieser Kontrollebene im Abstrom des Herdes, da eine zu nahe Kontrollebene am Schadensherd eine Mobilisierung von Phase während des Pumpens verursachen könnte. VT: Integrale Messung über ein relativ großes Aquifervolumen, d.h. die üblichen Unsicherheiten bei der Interpolation von Punktdaten fallen somit nicht an. NT: Kann gerade im Quellbereich große Abwassermengen und Aufbereitungskosten mit hohen Schadstoffbelastungen erzeugen (ITRC 2004). Möglichkeit der Schadstoffverschleppung.
<i>Transektmessungen/Groundwaterfence-Methode</i>	
Bestimmung der Schadstofffracht über die entlang einer Transekte in Schadensherdnähe erfassten Punktdaten und nachfolgender Interpolation	Annahme: siehe IPV. Im Unterschied zum IPV kann die Kontrollebene bei dieser Methode u.U. näher am Schadensherd positioniert werden, da eine Mobilisierung der Phase aufgrund der sehr viel kürzeren Pumpzeiten nicht so schnell zu befürchten ist. Tiefenhorizontierte Beprobung sowie tiefenhorizontierte Angaben zu K_f -Werten nötig. VT: Im Vergleich zu IPV fallen keine/geringere Aufbereitungs-/Abwasserkosten an. NT: Um eine ähnlich geringe Unsicherheit in der Frachtermittlung wie beim IPV zu erzielen ist eine deutlich größere Anzahl und Dichte an Messstellen notwendig. Verlässliche Werte erhält man, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten geringer ist als die Korrelationslänge der Parameter (K_p , Fazies, etc.) und die laterale Ausdehnung der Quelle (vgl. Tab. B2-5).
<i>Analytische Lösungsmodelle → Anhang E4.III.3</i>	
Berechnung der Emission aus DNAPL in ungesättigter/gesättigter Zone	Notwendige Parameter: DNAPL-Geometrie, DNAPL-Gehalt, Boden-/Sedimenteigenschaften (Porositäten, Dichte, etc.), DNAPL-Eigenschaften (Löslichkeiten, Massentransferkoeffizienten, Diffusionskoeffizienten, etc.).

Tab. B3-6 (Forts.): Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadensherdemission

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Analytische Lösungsmodelle (Forts.) → Anhang E4.III.3</i>	
	VT: Keine aufwändigen Feldmessungen notwendig, ggf. Laboruntersuchungen NT: Schwer zu verifizieren, viele Eingangsparameter notwendig, die u.U. schwer zu bestimmen sind und sehr sensitiv auf das Ergebnis sein können ➤ Rosengarten (C2.5)
<i>Prozessbasierte numerische Modelle → Anhang E4.III.4</i>	
Berechnung der Emission aus DNAPL in ungesättigter oder gesättigter Zone.	Notwendige Parameter: wie bei analyt. Modellen, nur räumlich verteilt. VT: Gegenüber analytischen Modellen flexibler zur Darstellung räumlicher und ggf. zeitlicher Heterogenitäten NT: Sehr komplexe Modelle, viele Eingangsparameter, die z.T. nur schwer zu bestimmen sind, Modelliererfahrung zwingend erforderlich. ➤ Rosengarten (C2.5)

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Bei guten Aquifer-Durchlässigkeiten kann der Immissionspumpversuch, bei geringeren K_f -Werten sollte besser die Groundwaterfence-Methode zur Bestimmung der Emission aus dem Schadensherd im Feld herangezogen werden. Zu beachten bei beiden Ansätzen ist die „richtige“ Positionierung der Bilanzenebene. Es existieren keine festgelegten Vorgaben (Grenz-, Sättigungskonzentrationen) für eine Abgrenzung des Quellenendes vom Fahnenanfang im Grenzbereich zwischen Phase und gelösten Schadstoffen in der gesättigten Zone. Weiterhin sollte bei der Emissionsermittlung an einer Kontrollebene, die im unmittelbaren Unterstrom zur Quelle liegt, eine mögliche Frachtabnahme zwischen Quelle und Bilanzenebene aufgrund von NA-Prozessen (v.a. Bioabbau) bedacht und ggf. berücksichtigt werden. Die Erfassung dieser „Grenzen zwischen Quellenende und Fahnenanfang“ im Feld ist aufgrund der Limitierungen in der Kartierung der Quellenarchitektur (vgl. Kap. B3.2.1) schwierig, so dass die Positionierung einer Kontrollebene und die damit bestimmten Emissionen mit Unsicherheiten behaftet sind, die i.d.R. nicht näher quantifiziert werden können. Für die praktischen Standortarbeiten sollten Kriterien und Anhaltspunkte für die Positionierung einer Kontrollebenen soweit als möglich festgelegt bzw. zumindest vermerkt werden. Dadurch könnte für übergeordnete Vergleiche eine Übertragbarkeit von Aussagen/Standortdaten erreicht bzw. sichergestellt werden.

Als wesentlich beim IPV als auch der Groundwaterfence-Methode wird eine tiefendifferenzierte Beprobung angesehen, da selbst in als homogen eingestuften Aquiferen sehr inhomogene Transportprozesse erfolgen können. So zeigten Guilbeault et al. (2005) anhand einer hochauflösenden Beprobung, dass dreiviertel des Massenflusses auf 5-10% der untersuchten Transektfläche erfolgte. Desweiteren sind Emissionen aus sekundären Quellen (z.B. residuale Pools auf dem Aquitard, Sorption) zu berücksichtigen, die jedoch im Feld schwer zu lokalisieren sind, so dass deren Emission(-santeil) schwer zu ermitteln ist.

Im Gegensatz zu einer vergleichsweise sicheren Ermittlung des aktuellen Schadstoffaustrages aus der Quelle kann dessen zeitliche Entwicklung oder die Lebensdauer der Quelle aufgrund fehlender Daten zur Quellenarchitektur oder der enthaltenen Schadstoffmasse nur mit großen Unsicherheiten prognostiziert werden. Als wichtigstes Werkzeug für derartige Prognosen werden analytische oder numerische Modelle angesehen, da diese eine Simulation von Best-/Worse-

Case Situationen erlauben und somit fundiertere Entscheidungsgrundlagen liefern können. Wie schon im vorhergehenden Kapitel bemerkt, sind die für solche Prognosen zur Verfügung stehenden Modelle i.d.R. keine Standardanwendungen.

B3.2.4 Zusammenfassung und Fazit

Eine wachsende Zahl von Erkundungs- und Analyseverfahren steht inzwischen für die Charakterisierung der Schadstoffquelle zur Verfügung, so dass diese in den meisten Fällen lokalisiert und je nach Untersuchungsintensität auch genauer eingegrenzt werden kann. Dies gilt insbesondere für poröse Aquifere, hingegen existieren noch vergleichsweise geringe praktische Erfahrungen für Karst- und Kluftaquifere (NFESC 2004; U.S.EPA 2004d).

Während geophysikalische Methoden vor allem für die räumliche Bewertung des Untergrunds genutzt werden, wobei auch der direkte Nachweis von DNAPL mit diesen Methoden zunehmend erprobt wird, wurde durch die enorme Weiterentwicklung der Direct-Push-Verfahren eine deutlich kostengünstigere und schnellere Möglichkeit der direkten Probenahme und on-site Analyse in porösen Aquiferen möglich. Dieser technologische Fortschritt eröffnete die Möglichkeit einer Quellenerkundung unter ökonomisch vertretbaren Gesichtspunkten. In einer 2004 abgeschlossenen US-Studie, in die 120 Standorte eingingen, kamen DP oder geophysikalische Verfahren noch nahezu nicht zum Einsatz. Rückschlüsse auf DNAPL erfolgten vor allem anhand von Konzentrationsmessungen an durchschnittlich 10-50 Messstellen (NFESC 2004). Inzwischen wird diese Verfahrenskombination immer mehr, nicht nur allein im Rahmen von Forschungsprojekten eingesetzt (Griffin 2002, Cho et al. 2008).

Neben den ausgeführten Fortschritten bei der Quellencharakterisierung existieren nach wie vor Limitierungen bei der Bestimmung der Quellenmasse und der Prognose des Schadstoffausstrages aus der Quelle. Lösungsansätze zu diesen Fragestellungen werden im Bereich der Modellierung gesehen. Mit Hilfe von Szenarienstudien könnten weitere Aussagen zum notwendigen Auflösungsgrad einer Quellenerkundung im Hinblick auf Aussagen zur darin enthaltenen Masse, der zeitlichen Veränderung der Quellenemission oder auch der Effizienz von Sanierungsverfahren möglich werden. So deuten die Ergebnisse der Modellstudien von Pantazidou & Liu 2008 darauf hin, dass:

- Unsicherheiten in der Charakterisierung des Untergrundes sich unterschiedlich auf die Vorhersage verschiedener Quellencharakteristika auswirken. Demnach ist der Variationskoeffizient für die Sättigung (<20%) deutlich kleiner als der für die Abstände zwischen DNAPL-"Fingern" (90%).
- Erhöhte Beprobungsdichten ergaben unterschiedliche Grade in der Verminderung der Unsicherheiten. So wurde durch eine dreifach erhöhte Beprobungsdichte die Unsicherheit in der Ermittlung der Sättigung nur um 7% verbessert. Im Gegensatz dazu wurden die Unsicherheiten in der Bestimmung der horizontalen und vertikalen Quellenausdehnung um 47% bzw. 44% und nahezu um 70% bei der Erfassung der DNAPL-"Finger" vermindert.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass für den Normalfall nach wie vor eine große Diskrepanz zwischen Gewünschtem und Machbarem bzw. Unsicherheiten bei der Charakterisierung der Schadstoffquelle bestehen bleiben werden. Im Hinblick auf die Anwendung/Bewertung von in-situ Quellensanierungsverfahren können die Ergebnisse von Pantazidou & Liu (2008) dahingehend interpretiert werden, dass Verfahren, die weniger auf genaue Kenntnisse zur Quellenarchitektur angewiesen sind, denjenigen vorzuziehen sind, die diese Kenntnisse erfordern (vgl. Kap. B3.5, Yoon et al. 2008).

B3.3 Erkundung der Schadstofffahne

Für die Bewertung der Schadstofffahnenausbreitung werden gemäß LABO (2005) Kenntnisse zu den nachfolgenden Aspekten als besonders wichtig angesehen:

- Schadstoffinventar (Art, räumliche Verteilung) in der Fahne
- Vorkommen und Bildung von Metaboliten (v.a. cis-DCE, VC, Ethen)
- Aktuelle räumliche Begrenzung der Fahne
- Räumliches und zeitliches Ausbreitungsverhalten der Fahne, insbesondere Schadstofffracht in mindestens zwei abstromigen Fließquerschnitten (sog. Bilanz-/Kontrollebenen)

Ausgewählte Methoden zur Ermittlung dieser Kriterien sind in Tab. B3-7 im Überblick zusammengefasst. Daneben sind für die Beurteilung der Schadstofffahnenausbreitung vor allem Kenntnisse zu den Strömungs- und Transportprozessen und den hydrogeologischen Eigenschaften des Aquifers unerlässlich (s. Kap. B3.1). Zur Abgrenzung der Schadstofffahne vom nicht verunreinigten Grundwasser wird in Deutschland der Geringfügigkeitsschwellenwert herangezogen (vgl. Tab. B2-2).

*Tab. B3-7: Methodenübersicht zur Erkundung der Schadstofffahne. Empfehlungen in welchen Stufen (vgl. Kap. B2) die Methoden bevorzugt eingesetzt werden können sind durch fette Markierungen hervorgehoben. Die Pfeile verweisen auf ausführlichere Beschreibungen in den folgenden Abschnitten oder im Anhang. Informationen zum Anwendungsstatus der Methoden sind kursiv gehalten. Methoden, die mit einem * versehen sind, wurden in den TV 3 Projekten eingesetzt. (Abkürzungen: Std: Standard, Entw.: Methode in der Entwicklung)*

Übergeordneter method. Ansatz	Methode	Erkundung der Schadstofffahne			
		Inventar → Kap. B3.3.1	Räuml. Begrenzung → Kap. B3.3.2	Zeitl. Ausbreitung → Kap. B3.3.3	Schadstofffracht → Kap. B3.3.4
Erkundung/ Monitoring	Messnetze zur Erkundung * → Kap. B2.2.2.2.2		II, III (Std.)	II, III (Std.)	
	Interpolationsansätze * → Kap. B2.2.3.2		II, III (Std., jedoch Nutzerkenntnisse notwendig)	II, III (Std., jedoch Nutzerkenntnisse notwendig)	
Nichtinvasive Erkundung	Geophysikalische Verfahren * → E4.II.1, Tab. B3-3		II	II	
Invasive Erkundung im Feld	Konventionelle Bohrungen & Probenahme * → Tab. B3-8		I, II (Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
	DP-Sondierungen * → Tab. B3-8	I, II (MIP Std.)	I, II, III (z.T. Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
	DP-Probenahme * → Tab. B3-8		I, II, III (z.T. Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	

Tab. B3-7 (Forts.): Methodenübersicht zur Erkundung der Schadstofffahne

		Inventar → Kap. B3.3.1	Räuml. Begrenzung → Kap. B3.3.2	Zeitl. Ausbreitung → Kap. B3.3.3	Schadstoff- fracht → Kap. B3.3.4
Invasive Erkundung im Feld (Forts.)	Dauerhafte Installationen von Probenahme- / Messeinrichtungen * → Tab. B3-8		I, II, III, IV (z.T. Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
	Passivsammler * → Tab. B3-9, B3-10			II, III, IV (kein Std., v.a. in Forschungsprojekten)	I, II, III, IV (kein Std.)
Untersuchung von Probenmaterial	Bodenluft * → Tab. B3-8 s. auch HE/MS Kap. 1.1.8, 1.1.9	I, II (Schadstoffe) (Std.)	I, II, III, IV (v.a. Schadstoffe) (Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
	Boden * → Tab. B3-8	II (Schadstoffe) (Std.)	II, III, IV (Schadstoffe, Redoxparameter) (Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
	Grundwasser * → Tab. B3-8	I, II (Schadstoffe) (Std.)	I, II, III, IV (Schadstoffe, Redoxparameter) (Std.)	II, III, IV (Std.) [#]	
Zeitreihen- analysen *	→ Tab. B3-9		II, III, IV	II, III, IV (z.T. Std.)	
Bilanz-/ Kontroll- ebenen	Immissionspump- versuch * → Tab. B3-10		II, III (kein Std. aber zunehmende Akzeptanz)		II, III, IV (kein Std. aber zunehmende Akzeptanz)
	Groundwaterfence * → Tab. B3-10		II, III (Std.)		II, III, IV (Std.)

[#] für Monitoring: Probenahme erfolgt gemäß Überwachungsplan u.U. nur an ausgewählten Messstellen und mit eingeschränktem Parameterumfang

B3.3.1 Ermittlung des Schadstoffinventars (Schadstoffarten, Metabolite, Masse)

Das Schadstoffinventar der Schadstofffahne wird durch Untersuchungen von Grundwasser-, Bodenluft- und/oder Bodenproben bestimmt, die über konventionelle oder andere Probenahmeverfahren, wie Direct-Push oder Passivsammler gewonnen werden. Die Analyse der gängigen LCKW in den verschiedenen Matrices erfolgt i.d.R. nach Standardverfahren, die im Anhang E4.II.4 aufgeführt sind.

B3.3.2 Räumliche Begrenzung der Schadstofffahne

Konzeptionelle Herangehensweisen für die Erkundung bzw. das Monitoring einer Schadstofffahne wie z.B. Messnetzdimensionierung und/oder Beprobungsdichte wurden ausführlich in Kap. B2.2.2.2.2 thematisiert (vgl. Box-3, Box-4). In diesem Abschnitt werden nun die technischen Verfahren vorgestellt, die zur Erkundung einer Schadstofffahne eingesetzt werden können (Tab. B3-8).

Tab. B3-8: Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen Begrenzung der Schadstofffahne. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Geophysikalische Verfahren → Tab. E4.II.1-1</i>	
Räumliche indirekte Informationen über <u>Untergrundstruktur</u>	siehe Beschreibungen in Kap. B3.2.1.2 ➤ Hannover-Südstadt (Bsp. s. Abb. B3-2)
<i>Konventionelle Bohrungen und Probenahme → Tab. E4.II.5-1</i>	
Tiefe: in Abhängigkeit des Untergrundes und Bohrverfahrens bis 200 m	Auf die konventionellen Bohrtechniken wird in diesem Leitfaden nicht eingegangen. Die Vorgehensweisen bei der Probenahme von Wasser-, Gas- oder Bodenproben basieren i.d.R. auf Standardverfahren. Die wesentlichen Regelwerke sind im Anhang E4.II.5 zusammengestellt. Für eine tiefendifferenzierte Probenahme können in älteren, i.d.R. voll verfilterten Grundwassermessstellen Multilevelprobenahmesysteme eingesetzt werden, die mit Hilfe von Packer- oder Scheibendichtungen eine tiefendifferenzierte Beprobung ermöglichen (Blumöhr et al. 2005; Karch et al. 2007; Wickert et al. 2006; Metcalf & Robbins 2007). Bei neu zu installierenden Messstellen kann die Diskretisierung durch Messstellengruppen, Messstellenbündel oder mehrfach verfilterte Messstellen erreicht werden. → HE/MS Kap. 1.2.5 –Kap. 1.2.7, HE Kap. 5 ⇒ In Abhängigkeit des vorliegenden Untergrunds sind DP-Verfahren bei ersten Erkundungen aus Kosten- und Zeitgründen vorzuziehen. Für eine längerfristige Nutzung erfolgt i.d.R. eine konventionelle Bohrung bzw. ein Ausbau zur GWMS. ➤ alle TV 3 Standorte
<i>Immissionspumpversuche → siehe auch Tab. B3-10</i>	
Integrale Bestimmung der Schadstofffracht entlang einer Kontrollebene	IPVs erlauben die räumliche Abgrenzung einer Schadstofffahne an einer Kontrollebene (Schnitt durch die Fahne), insbesondere, wenn die Multilevel-IPV-Version eingesetzt wird oder wenn reaktives Transportverhalten mitberücksichtigt wird (Ptak et al. 2004; Jarsjö et al. 2005). ➤ Rosengarten (C2.5)
<i>Direct Push (DP) in Kombination mit verschiedenen Sondierungen und Probenahmesystemen → Tab. E4.II-2</i>	
Semiquantitative und semikontinuierliche <u>on-line</u> Analyse auf LCKW mit MIP-, Hydrosparge™-, oder TDS Sonden	Die MIP-Sonde wird inzwischen immer mehr als Standardverfahren akzeptiert und ist für die semiquantitative Analyse von Σ-LCKW in Konzentrationsbereichen > 300 µg/L sehr gut geeignet. Vertikale Auflösung aller Sondierungen liegt üblicherweise bei etwa 30 cm, bei Bedarf können höhere Auflösungen erreicht werden (Parker et al. 2003; Costanza & Davis 2000; Gerstner et al. 2006). → HE/MS Kap. 1.1.1 VT: Schnelle Verfügbarkeit der Schadstoffdaten, die zeitnah im Untersuchungskonzept berücksichtigt werden können. NT: Einsatz von DP in Festgesteinen nur eingeschränkt/nicht möglich. ➤ Hannover-Südstadt, Rosengarten, Perleberg (C2.1, C2.5, C2.2)

Tab. B3-8 (Forts.): Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen Begrenzung der Schadstofffahne

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Direct Push (DP) in Kombination mit verschiedenen Sondierungen und Probenahmesystemen (Forts.)</i>	
Wasser- / Bodenprobe- nahme mit Waterloo Profiler®, BAT® System bzw. Liner-/Metallhülsen	VT: Tiefendifferenzierte Probenahme, Proben können vor Ort oder im Labor analysiert werden. → HE/MS Kap. 1.1.4 ➤ Hannover-Südstadt, Rosengarten, Perleberg (C2.1, C2.5, C2.2)
<i>Dauerhafte/feste Installationen von Probenahme-/Messeinrichtungen</i>	
Installation von Probe- nahme-/ Messein- richtungen, i.d.R. für Grundwasser- oder Bodenluftbeprobung	Bei festen Probenahmeeinrichtungen handelt es sich i.d.R. um Multilevel-Einheiten oder passive Probenahmesysteme, ggf. auch Datenlogger zur Aufzeichnung hydraulischer Parameter. Die Installation kann sowohl in DP als auch in konventionellen GWMS erfolgen. NT: Einschlammungen oder Biofouling an den Installationen können Probleme verursachen.

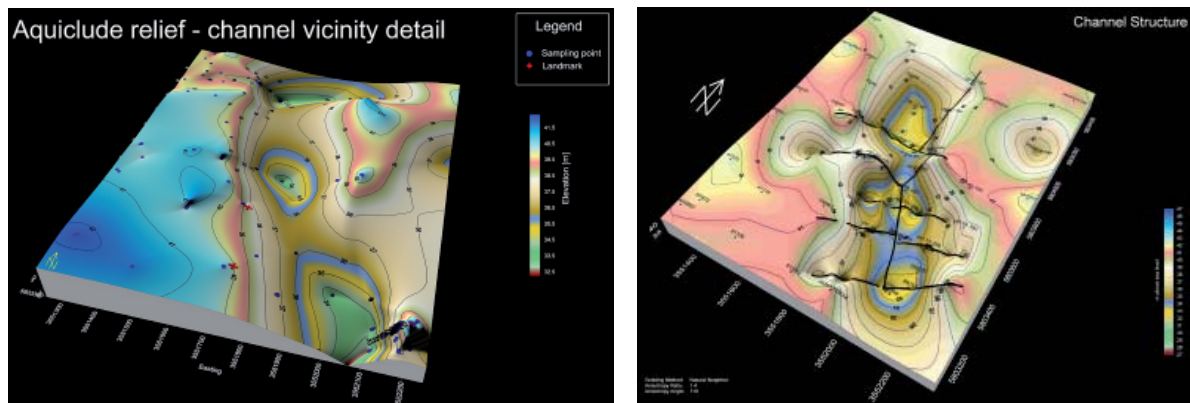


Abb. B3-2: Gesamtinterpretation der Grundwasserleiterbasis (Tonsteinoberfläche) in Hannover-Südstadt vor der seismischen Erkundung (links) und unter Berücksichtigung der Ergebnisse der seismischen und EC-Log-Direct-Push Messungen (rechts). Grafik aus Krings & Hoffmann: Abschlussbericht Hannover-Südstadt, TP 3.1b, siehe CD

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Eine räumliche Abgrenzung der Schadstofffahne ist mittels der in Tab. B3-8 genannten Verfahren gut möglich. Wesentlich ist eine tiefendifferenzierte Erkundung der Schadstoffverteilung (vgl. Box-3). Bei der Auswahl der Verfahren, die in Abhängigkeit des Untergrundes, der geforderten Genauigkeit und den finanziellen Möglichkeiten erfolgt, sollte auch die zeitliche Bereitstellung der Daten berücksichtigt werden. Je nach Stand der Erkundungsarbeiten ist eine schnelle Verfügbarkeit von Schadstoff- oder anderen wesentlichen hydraulischen Daten, die durch DP und vor-Ort-Analysen (on-site) erhoben werden können, für eine ökonomische Gestaltung/ Weiterentwicklung des Untersuchungskonzeptes sinnvoll. Semiquantitative Informationen sind in diesem Fall genaueren Analysedaten vorzuziehen (vgl. Box-5). Generelle Empfehlungen und Beispiele zur Vermeidung von Probenahme Fehlern finden sich in Box-6.

Neben der Untersuchung der räumlichen Verteilung der Schadstoffkonzentrationen ist die Verteilung der Redoxparameter ein wesentlicher Indikator für die Bewertung der NA-Prozesse (vgl. Kap. B3.4). Die gängigen Redoxparameter, wie Sauerstoff, Nitrat, Eisen, Sulfat oder Methan, deren Analyse im Grundwasser mit Standardverfahren erfolgt, sollten deshalb im Rahmen der räumlichen Schadstofffahnen erkundung gleich mit erfasst werden.

Box-6: Empfehlungen zur Vermeidung von Messfehlern und Artefakten bei der Probenahme

→ siehe auch Regelwerke in Anhang E4.II.5

Der Anteil von Probenahme- und Messfehlern an der Gesamtdatenunsicherheit wird auf etwa 10-30% geschätzt (vgl. Kap. B2.2.2.2.1). Selbst, wenn die Fehlerquellen bekannt sind, können diese häufig weder bemessen noch eliminiert werden, so dass Überlegungen, wie mit fehlerhaften Daten umgegangen soll wesentlich sind (vgl. Box-5). Als potenzielle Fehlerquellen gelten:

Probenahme-Artefakte

- ▲ Vergleichende Einschätzung in Abhängigkeit der Grundwassermessstellen-Typen: Eine Kontaminationsverschleppung bei der Probenahme in Messstellengruppen, -Bündeln oder mehrfachverfilterten Messstellen ist eher möglich als bei Multi-level(ML)-Packersystemen. Ein Gasaustausch zwischen Wasser-Luft ist nur beim Einsatz von Packersystemen vermeidbar. Ausgasungsprobleme bei der Probenahme können durch eine Kopplung von Pumpen mit druckhaltendem bzw. druckkonstantem Schöpfer vermieden werden, diese sind gegenwärtig noch nicht mit den Pumpen der ML-Packersysteme kompatibel. → HE, Kap. 5.1, Tab. 5.1
- ▲ In einer VA-Studie zeigten Schäfer et al. (2004), dass selbst nach langen Pumpzeiten noch Konzentrationsänderungen auftreten können, die durch Mischungsprozesse v.a. bei hohen vertikalen Austauschprozessen hervorgerufen werden. Um festzustellen, ob Mischungsprozesse die Probenahme beeinträchtigen, empfiehlt es sich, über die gesamte Pumpphase mehrere Proben zu nehmen, insbesondere, wenn die Grundwassermessstelle zum ersten Mal beprobt wird. → Schäfer et al. (2004), DVWK 1992, 1997

Schadstoffverluste (Ausgasung) bei der Probenahme

- ▲ Verluste können durch Ausgasung während der Bohrung und/oder Druckentspannungen bei der Probenahme verursacht werden (ITRC, 2004, S. 37). Der Verlust von flüchtigen Substanzen bei der Probenahme kann bis zu drei Größenordnungen erreichen (ITRC 2004). Laut Verschueren (1983) gasen ca. 50% des TCEs einer 1 mg/L konzentrierten Lösung bei 25°C innerhalb von 19-24 Minuten aus.
- ▲ Zur Vermeidung/Minimierung von Ausgangsverlusten wird empfohlen:
 - Sofortige Extraktion von Bodenproben vor Ort, z. B. durch Zugabe von Methanol oder Wasser. Schnelle Beprobung von Bodenlinern bzw. schnelles Abfüllen von Wasserproben und kühle Lagerung (Hewitt et al. 1995; LfU 2002).
 - Direct-Push-Verfahren in Kombination mit LCKW sensitiven Sonden können alternativ zu konventionellen Beprobungen genutzt werden.
 - An ausgewählten Grundwassermessstellen am Standort Düsseldorf wurden Schadstoffkonzentrationen in Proben aus einer druckdichten Probenahme (entwickelt bei VEGAS, Univ. Stuttgart) mit konventionellen Beprobungen (MP1) verglichen. Für die weniger flüchtigen Substanzen wie PCE, TCE ergaben sich keine Unterschiede. Bei VC oder Methan waren die Konzentrationen in den konventionellen Beprobungen um ca. 50% (VC) bzw. einen Faktor 3 niedriger. Bei cis-DCE war kein eindeutiger Trend in den Unterschieden zu erkennen. Für die Erstellung von Stoffbilanzen ist somit zumindest für die flüchtigen LCKW ein zusätzlicher Aufwand bei der Probenahme notwendig (vgl. Held: Abschlussbericht Düsseldorf, TP 3.4a, S. 60ff).

Box-6 (Forts.): Empfehlungen zur Vermeidung von Messfehlern und Artefakten bei der Probenahme

Zur Vermeidung von Sorptionsverlusten wird empfohlen

- ▲ Verwendung von PTFE- oder Edelstahlmaterialien. Der letztgenannte Werkstoff wird aus Kostengründen jedoch selten eingesetzt, alternativ kann HDPE verwendet werden. → DVWK Regel 128/1992

B3.3.3 Räumliches und zeitliches Ausbreitungsverhalten der Schadstofffahne

Konzeptionelle Herangehensweisen und Bewertungsansätze für die Ermittlung des räumlichen und zeitlichen Ausbreitungsverhaltens einer Schadstofffahne im Rahmen der Erkundung bzw. des Monitorings wie z.B. Beprobungsfrequenzen wurden ausführlich in Kap. B2.2.2.2 thematisiert (vgl. Box-3, Box-4). In diesem Abschnitt werden die vorhandenen technischen sowie methodischen Verfahren vorgestellt (Tab. 3-9).

Tab. B3-9: Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen und zeitlichen Ausbreitung einer Schadstofffahne. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Zeit-/Konzentrationsreihenanalysen → E4.III.6</i>	
<p><u>Trendanalyse zur Bewertung der zeitlichen oder räumlichen Änderung der Schadstofffahnenverteilung</u></p> <p>→ s. auch HE/MS Kap. 1.2.9</p>	<p>Ermittlung von Konzentrationsänderungen (Trendanalyse) mit der Zeit an einer Grundwasser messstelle (1) oder mit zunehmendem Abstand zur Schadstoffquelle in Abstromrichtung an mehreren GWMS (2). Mittels (1) kann die Fahnenlebenszeit an einem bestimmten Punkt eingeschätzt, d.h. das Erreichen eines angestrebten Sanierungsziels eingeschätzt werden. Anhand von (2) können Aussagen zur Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz zur Quelle getroffen werden. Diese Auswertungen stellen einfachste Verfahren zur Bestimmung von Abbauraten dar (vgl. Tab. E4.III.6-1).</p> <p>Die Veranschaulichung und Auswertung des Datentrends erfolgt i.d.R. als xy-Diagramm oder Kontourplot (Abb. B3-3, Abb. B3-4a). Dabei wird die Konzentration (ggf. in log-Einheit) gegen die Zeit aus Daten einer GWMS (1) bzw. für (2) die Konzentrationen vs. Distanz zur Quelle aus Daten mehrerer GWMS aufgetragen (Newell et al. 2002; Wiedemeier et al. 1999). Weitere Ansätze beinhalten die grafische Darstellung und Bewertung der Veränderung der Schadstofffahnenfläche bzw. des Massenschwerpunktes innerhalb der Fahne.</p> <p>Die <u>Signifikanz</u> der zeitlichen Trends und damit eine Bewertung, ob die Fahne stabil ist, kann neben einer rein visuellen Bewertung mittels statistischer Tests, wie z.B. Mann-Whitney U Test, Mann Kendall Test oder F-Test erfolgen (Pelayo & Evangelista 2003; Wiedemeier et al. 1999).</p> <p>Der Mann-Kendall Test wurde von Wachter et al. (2005) zur Bewertung der Fahnenstabilität genutzt. Je nach betrachteter GWMS war die Fahne stabil oder auch nicht, so dass anhand dieses Tests kein eindeutiger Trend abgeleitet werden konnte. Der Test sollte vor allem an Standorten mit komplexeren hydraulischen Verhältnissen keinesfalls als alleinige Bewertungsgrundlage verwendet werden, da er nur die zeitliche Komponente berücksichtigt, nicht aber das räumliche Fahnenverhalten.</p> <p>⇒ Zu beachten ist, dass in diese Auswertungen Punktmessungen eingehen und Konzentrationsänderungen an einzelnen Messstellen nicht zwingend durch NA-Prozesse verursacht werden müssen.</p> <p>➤ alle TV 3 Projekte mit Ausnahme von Perleberg</p>

Tab. B3-9 (Forts.): Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der räumlichen und zeitlichen Ausbreitung einer Schadstofffahne

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Passivsammler</i> → HE/MS 1.2.2 – 1.2.4	
<u>Zeitlich integrierte Probenahme</u> von Schadstoffen in der ungesättigten oder gesättigten Zone oder Probenahme von Gasen (H ₂ , O ₂ , CO ₂). Für die LCKWs werden vor allem die folgenden Passivsammler eingesetzt: Wassergefüllte Schläuche (PDBS passive diffusion bags), Keramikdosimeter oder SPME (solid phase micro-extraction).	<p>Das Prinzip der Passivsammler basiert auf der Anreicherung der gewünschten Substanz aufgrund eines Konzentrationsgefälles zwischen umgebender Matrix und der Sammelphase. Man unterscheidet zwischen Gleichgewichtssammlern und zeitintegrierenden Passivsammlern (z.B. Bopp et al. 2004; Laor et al. 2003; Spalding & Watson 2006). Erstere, wie z.B. Diffusion bags (PDBS, siehe Vroblesky 2001a,b) oder Diffusive Multilayer Sampler erreichen aufgrund eines schnell eingestellten Verteilungsgleichgewichtes schnell ihre Aufnahmekapazität. Bei Letzteren stellt sich während des Beprobungszeitraumes kein Gleichgewicht mit dem umgebenden Wasser ein, vielmehr erfolgt eine kontinuierliche Schadstoffanreicherung, die ein zeitintegrierendes Signal liefert.</p> <p>VT: Kein Sammeln, Transport und Lagerung großer Probenvolumina, Vermeidung von Ausgasungs- oder Sorptionsverlusten an Probenahmematerial. Bei selektiver Anreicherung können störende Matrixeffekte vermieden werden. Kosteneinsparungen im Vergleich zu konventionellen Verfahren werden auf 67-79% eingeschätzt (Zitate in Divine et al. 2005).</p> <p>NT: Vorkenntnisse zum vorliegenden Schadstoffkonzentrationsbereich für Konzipierung und Sammlerphasenauswahl notwendig. Langzeitsammler basieren v.a. auf Permeations- und weniger auf Diffusionsprozessen, deshalb müssen stoffspezifische Sammelraten bekannt sein.</p> <p>⇒ PDBS erlauben vertikale Beprobung mit einer Differenzierung von 0,5 m. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit Low-Flow-Beprobungen (vgl. Puls & Barcelona 1996) weichen aber erwartungsgemäß von konventionellen tiefenintegrierenden Messungen ab. Die Nutzung von Passivsammlern für ein Langzeitmonitoring erfordert aufgrund der nicht zwingenden Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Probenahmeverfahren aufgrund der verschiedenen Erfassungsbereiche deshalb entsprechende Pilotstudien im Vorfeld (Divine et al. 2005).</p> <p>⇒ Viele der in der Literatur beschriebenen Sammler sind bislang vor allem im Forschungsbereich im Einsatz, ein Überblick findet sich in Bopp et al. (2004).</p> <p>➤ Hannover-Südstadt, Karlsruhe (C2.1, C2.3)</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Die horizontale und vertikal aufgelöste Erhebung von Schadstoffkonzentrationen und deren Auswertung in Form von xy-Plots oder 2D/3D-Interpolationen ist der wesentliche Ansatz zur Bewertung der räumlichen Schadstoffverteilung im Untergrund.

Da die Daten größtenteils als Punktmessungen erhoben werden, sind für die Anwendung von Interpolationsverfahren oder statistischen Tests zur Bewertung der Signifikanz eines zeitlichen Trends unter anderem eine ausreichende Datenmenge notwendig. Weiterhin sollten die Darstellungen und Ergebnisse im Kontext der Voraussetzungen und Annahmen der zugrundeliegenden Interpolationsverfahren interpretiert werden (vgl. Tab. B2-5).

Passivsammler eignen sich besonders für das Langzeitmonitoring und stellen unter Umständen auch eine gute Ergänzung zu Stichtagsmessungen dar. Eine direkte Übertragung dieser integrierenden Messwerte auf Einzelmessungen ist aufgrund der unterschiedlichen Messprinzipien kaum möglich. Ihre Verwendung ohne Vorversuche oder im Vorfeld erhobener Vergleichsdaten ist gerade für Langzeitbeobachtungen deshalb nicht sinnvoll.

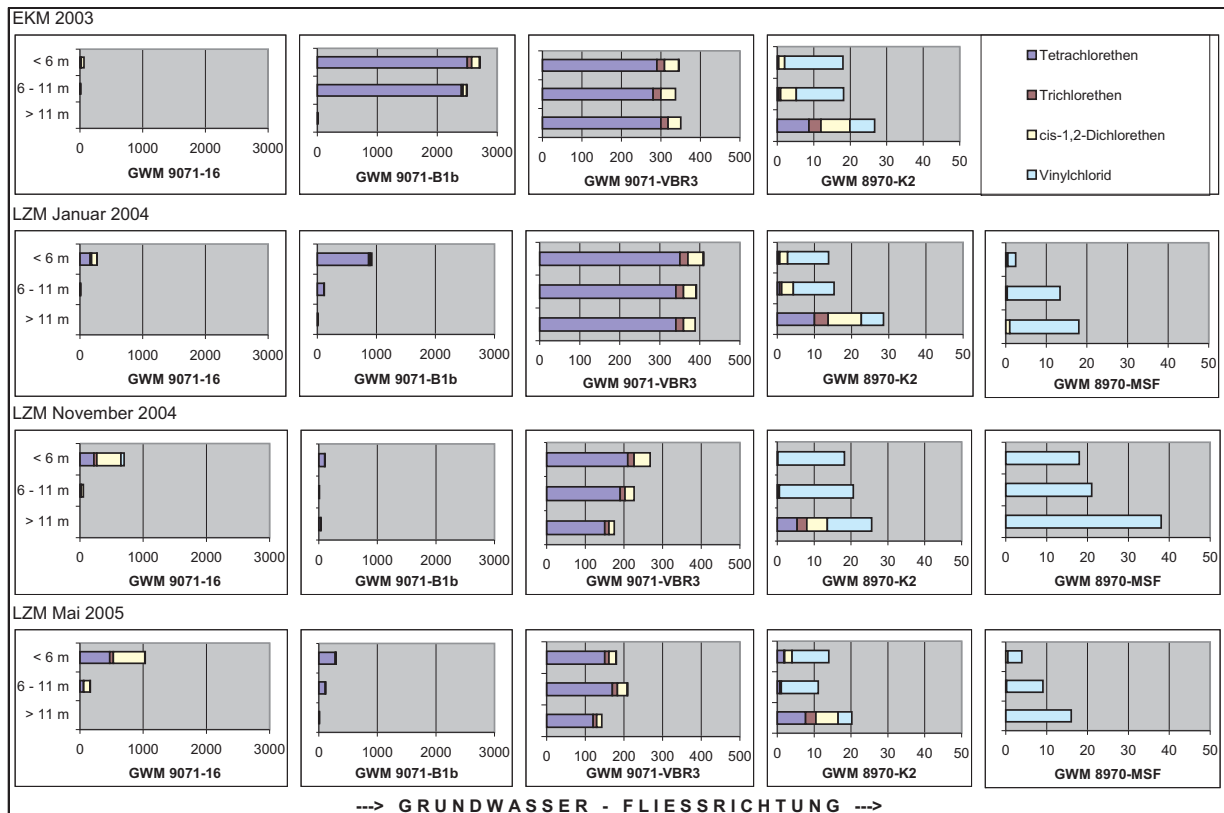


Abb. B3-3: Veranschaulichung der zeitlichen Entwicklung der LCKW-Gehalte am Beispiel einzelner Messstellen (GWM) in der südlichen Teilfahne am Standort Karlsruhe, die in 3 Tiefen beprobt wurden (aus Wickert et al.: Abschlussbericht Projekt Karlsruhe S.36, siehe beigefügte CD). Zwischen den Jahren 2003 und 2005 ist an nahezu allen Messstellen ein Rückgang der Gesamtkonzentrationen und/oder eine Verschiebung in Richtung höherer Metabolitenkonzentrationen zu erkennen. (Abkürzungen: EKM: Erkundungsmonitoring, LZM: Langzeitmonitoring)

B3.3.4 Bestimmung von Schadstofffrachten

Die **Schadstofffracht** (im Englischen als „mass flow rate/mass discharge“ bezeichnet) ist definiert als die Menge eines Schadstoffes, die durch eine definierte Bilanz-/Kontrollebene in einem bestimmten Zeitrahmen hindurchfließt (Einheit: Masse/Zeit bezogen auf den gesamten Kontrollquerschnitt, d.h. $M \cdot T^{-1}$) bzw. als das Integral des Produkts aus Filtergeschwindigkeit und gelöster Stoffkonzentration über die Kontrollebene (z.B. Gilmore et al. 2006; Kavanaugh et al. 2003).

Im Gegensatz zu Schadstoffkonzentrationen können mittels Schadstofffrachten Abbau- und Rückhalteprozesse von Verdünnungsprozessen unterschieden werden. Integrale Abbau- oder NA-Raten können anhand von Schadstofffrachten, die an zwei oder mehreren Kontrollebenen hintereinander ermittelt werden, abgeleitet werden. Die Ermittlung von Frachten ist auch Basis des Massen-Bilanz-Ansatzes, d.h. MNA ist wirksam wenn die Summe der frachtreduzierenden Prozesse gleich oder größer der aus der Schadstoffquelle ausgetragenen Schadstofffracht ist.

Schadstofffrachten werden entlang einer Transekte z.B. durch Immissionspumpversuche oder die Groundwaterfence-Methode bestimmt (s. Tab. B3-10), wobei beide Ansätze tiefendifferenzierte Messungen enthalten können. Neuere und ebenfalls erfolgreiche Ansätze zur direkten Bestimmung von Massenflüssen basieren auf dem Einsatz von Passivsammlern (Gilmore et al. 2006; Looney et al. 2006).

Tab. B3-10: Ausgewählte Methoden zur Ermittlung der Schadstofffracht. Weitere Details finden sich bei den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Immissionspumpversuche (IPV) → HE/MS 1.2.1, E4.III.5</i>	
In der Regel ungeeignet für gering durchlässige und mächtige Aquifere (lange Pumpdauern, hohe Betriebskosten)	<p>Pumpbrunnen werden entlang eines definierten Kontrollquerschnitts angeordnet und entweder gleichzeitig oder sequenziell beprobt. Positionierung sowie Pumpraten und Pumpzeiten müssen so gewählt werden, dass optimalerweise der gesamte Abstrombereich der Fahne erfasst wird. Während des Pumpens werden Konzentrationszeitreihen an den einzelnen Grundwassermessstellen gemessen. Die Fracht an der Kontrollebene wird über einen Inversionsalgorithmus (analytisch oder numerisch) berechnet (Ptak et al. 2000; Teutsch et al. 2000), der in dem Programm CSTREAM implementiert ist (Bayer-Raich et al. 2004). Mittels des Verfahrens ist auch eine tiefenorientierte Frachtbestimmung möglich (Ptak et al. 2004).</p> <p>VT: Integrale Messung über ein relativ großes Aquifervolumen, damit Mittelung der Massenverteilung über die Untergrundheterogenitäten hinweg, die üblichen Unsicherheiten bei der Interpolation von Punktdaten fallen somit nicht an.</p> <p>⇒ Für die Durchführung und Auswertung sind gute Vorkenntnisse zur Strömungssituation am Standort notwendig. Unsicherheiten in der Frachtenbestimmung resultieren deshalb aus der a priori anzunehmenden Strömungssituation (Jarsjö & Bayer-Raich 2008; Bayer-Raich et al. 2007; Bockelmann et al. 2001; Zeru & Schäfer 2005). Im Anwendungsfall sollte besondere Sorgfalt darauf verwendet werden, das Fließfeld an und nahe der Kontrollebene möglichst genau zu beschreiben. Eine Möglichkeit dazu ist, mehrere IPVs entlang der Kontrollebene durchzuführen (Bauer & Kolditz 2005, vgl. E4.III.5).</p> <p>⇒ Hinsichtlich der technisch-ökonomischen Vorteilhaftigkeit von IPV im Vergleich zur Groundwaterfence-Methode (GWF, s.u.) zeigt die Studie von Kübert & Finkel (2006), dass bei höherem Heterogenitätsgrad des Untergrundes entsprechend mehr Multilevelmessstellen und Messhorizonte bei GWF erforderlich sind, um mit IPV vergleichbare Aussagegenauigkeiten zu erzielen, wodurch erhöhte Kosten entstehen. Die punktbasierte Frachtbestimmung ist daher nur bei geringer bis moderater Aquiferheterogenität eine wirtschaftliche Alternative zum IPV. Dagegen steigen die Kosten für den IPV mit zunehmendem Grundwasserumsatz (für weitere diesbezügliche Ausführungen siehe HE, Kap. 8.3.1).</p> <p>➤ Rosengarten (C2.5)</p>
<i>Punktbasierte Frachtbestimmung entlang einer Kontrollebene (Groundwaterfence-Methode, GWF)</i>	
Bestimmung der Schadstofffracht über die <u>entlang einer Transekte erfassten Punktdaten</u> und nachfolgender Interpolation (Wiedemeier et al. 1999)	<p>Tiefenhorizontierte Beprobung sowie tiefenhorizontierte Angaben zu K_f-Werten nötig. Berechnungsansätze: z.B. Einarson & Mackay (2001).</p> <p>VT: Im Vergleich zum IPV fallen geringere Aufbereitungs-/Abwasserkosten an.</p> <p>NT: Um eine ähnlich geringe Unsicherheit in der Frachtermittlung zu erzielen wie beim IPV ist eine deutlich größere Anzahl und Dichte an Messstellen notwendig. Verlässliche Werte sind zu erwarten, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten geringer ist, als die Korrelationslänge der Parameter (K_f, Fazies, etc.).</p> <p>➤ Hannover, Düsseldorf, Rosengarten, Frankenthal (C2.1, C2.4, C2.5, C2.6)</p>
<i>Passivsammler → HE/MS Kap. 1.2.2, Tab. 3.9</i>	
Ermittlung von <u>Schadstoff- und Grundwasserfluss</u>	<p>Passivsammler, die zusätzlich zur Sammlerphase noch einen Tracer enthalten, ermöglichen eine gleichzeitige Erfassung des Schadstoff- und Grundwasserflusses. Ersterer wird durch die Aufnahme des Schadstoffes letzterer wird durch die Abgabe des Tracers ins Grundwasser ermittelt (Annable et al. 2005; Basu et al. 2006; Hatfield et al. 2004, 2006).</p> <p>NT: Sind in der Regel auf deutlich kleineren Größenskalen als IPV wirksam.</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung von Frachten über die Groundwaterfence-Methode und die Passivsammler liegt in der Interpolation. Immissionspumpversuche stellen eine Möglichkeit dar, die Interpolationsunsicherheiten zu umgehen, können jedoch hohe Entsorgungskosten aufweisen und sind für tiefe und schlecht durchlässige Aquifere in der Regel ungeeignet. Zudem sind für gesicherte Auswertungen umfangreiche Kenntnisse zu den Strömungsverhältnissen am Standort wichtig.

In den Arbeiten des KORA Projekts 7.2 wurde unter anderem untersucht, welche transversalen Brunnenabstände zur verlässlichen Bestimmung von Massenflüssen unter transienten Bedingungen nötig sind. Die numerischen Simulationen mit einem VA-Ansatz ergaben einen notwendigen Abstand von ca. 0.5 Quellbreiten (Rein et al. einger.). Die Ergebnisse lassen sich auch auf stationäre Strömungsfelder übertragen (s. auch Beyer et al. 2008; Kübert & Finkel 2006).

B3.3.5 Zusammenfassung und Fazit

Die räumliche Schadstofffahnenausdehnung und das Schadstoffinventar in der Fahne kann mit vorhandenen Methoden, die i.d.R. aufeinander aufbauen, zufriedenstellend erkundet werden. Auch die zeitlichen Variabilitäten im Fahnenverhalten bzw. die damit verbundene Bewertung der Fahnenstabilität kann zumindest für die aktuelle Situation gut beurteilt werden. Dies zeigte sich auch anhand aller in den TV 3 Standorten durchgeführten Arbeiten (vgl. Kap. C2).

Im Gegensatz zu den USA ist in Deutschland die Ermittlung von Frachten (Tab. B3-10) bzw. deren Reduktion gemäß LABO (2005) ein wesentliches Kriterium zur Bewertung der Wirksamkeit von MNA. Eine alleinige Beurteilung anhand von Konzentrationsmessungen (Tab. B3-8, B3-9) ist – sofern nicht andere quantitative Nachweise für einen Abbau erfolgen – in der Regel nicht ausreichend, da Konzentrationsverringerungen auch durch Verdünnung verursacht werden können.

Als wesentliche Vorüberlegungen für die Fahnen erkundung wird eine behördliche Vorgabe zur gewünschten/notwendigen Untersuchungs- bzw. Beurteilungsgenauigkeit angesehen, die den entsprechenden Erkundungsaufwand sowie die Methodenauswahl bestimmen. Wie bereits in Kap. B2.2 diskutiert, ist im Einzelfall zu entscheiden, ob eine aufwändige Fahnenkartierung zur Erfassung der Fahngrenzen/Fahnenstabilität erforderlich ist, oder diese stattdessen durch Frachtbestimmungen (teilweise) kompensiert werden kann. Diese Überlegungen sind wichtig vor dem Hintergrund der genannten Unsicherheiten, die bei der Erkundung eines dreidimensionalen Raumes mit vorwiegend Punktmessungen auftreten können.

B3.4 Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse

Der Nachweis natürlicher Schadstoffminderungsprozesse am Standort ist eine wesentliche Voraussetzung für die Berücksichtigung von MNA (LABO 2005). Dafür ist zum einen die Frachtreduktion im Verlauf der Schadstofffahne (vgl. Kap. B3.3.4) nachzuweisen, weiterhin sollen die maßgebenden Schadstoffminderungsprozesse identifiziert und Abbauraten quantifiziert werden.

Die relevanten Abbau- und Rückhalteprozesse an LCKW-kontaminierten Standorten sind v.a. der biologische Abbau, sowie abiotische Transformation und Sorption. Ausgewählte Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung dieser Prozesse sind in Tab. B3-11 im Überblick zusammengefasst und werden nachfolgend näher erläutert.

Tab. B3-11: Methodenübersicht zur Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse. Empfehlungen in welchen Stufen (vgl. Kap. B2) die Methoden bevorzugt eingesetzt werden können sind durch fette Markierungen hervorgehoben. Die Pfeile verweisen auf ausführlichere Beschreibungen in den folgenden Abschnitten oder im Anhang. Informationen zum Anwendungsstatus der Methoden sind kursiv gehalten. Methoden, die mit einem * versehen sind, wurden in den TV 3 Projekten eingesetzt. (Abkürzungen: Std.: Standard, Entw.: Methode in der Entwicklung)

Übergeordneter method. Ansatz	Parameter/Methode	Prozess		
		Biologischer Abbau → Kap. B3.4.1	Abiot. Abbau → Kap. B3.4.2	Sorption → Kap. B3.4.3
Untersuchung v. Probenmaterial auf Schadstoffe und geochemische Parameter	Schadstoffe, Metabolite (Bodenluft-, Grundwasser-, Bodenproben) * → Tab. B3-12	I, II, III, IV (Std.)	II, III, IV (Std.)	II, III, IV (Std.)
	Redoxparameter im Grundwasser: Sauerstoff, Nitrat, Eisen (II), Mangan (II), Sulfat, Sulfid *	I, II, III, IV (Std.)	II, III, IV (Std.)	
	Redoxparameter in der Bodenluft: Sauerstoff, Methan, CO ₂ *			
	→ Tab. B3-12			
	Weitere geochem. Parameter: Temperatur, pH-Wert, Alkalität, Redoxpotenzial, Chlorid *	II, III, IV (Std.)		
	→ Tab. B3-12			
	Wasserstoff *	II, III, IV (Std., bislang v.a. in F&E-Projekten eingesetzt)		
	→ Tab. B3-12			
	Elektronendonatoren (gelöst) *	II, III, IV (Std.)		
	→ Tab. B3-12			
Mikrobiologische Methoden	Organischer Kohlenstoff (C _{org}) in der Festphase *	II, III, IV (Std.)		II, III, IV (Std.)
	→ Tab. B3-12			
	Festphasenanalysen: v.a. Eisen (III), Mangan (IV) *	II (Std.)	II, III, IV (Std.)	
	→ Tab. B3-12			
	Mineralogische Analysen der Festphase → Tab. B3-15		II, III, IV (Std.)	
	Most Probable Number (MPN) *	II, III, IV (Std.)		
	→ Tab. B3-13			
	Mikrokosmen (Batch, Säule) *	II, III, IV (Std.)		
	→ Tab. B3-13			
	Molekularbiologische Methoden *	II, III, IV (Std., aber noch keine Std.-Anwendung)		
	→ Tab. B3-13			

Tab. B3-11 (Forts.): Methodenübersicht zur Identifikation und Quantifizierung der NA-Prozesse

		Biologischer Abbau → Kap. B3.4.1	Abiot. Abbau → Kap. B3.4.2	Sorption → Kap. B3.4.3
Mikrobiol. Methoden (Forts.)	In-situ Versuche → Tab. B3-13	II, III, IV (Entw.)		
Stabile Isotopenfraktionierungs-Analyse	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ * → Tab. B3-14	II, III, IV (für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Std., bislang aber v.a. in F&E-Projekten eingesetzt)	II, III, IV (Entw.)	
Bestimmung von Abbauraten *	→ Kap. 3.4.1.4	II, III, IV (größtenteils Std.)		
Bestimmung von Sorptionsisothermen	Laborversuche * → Tab. B3-16			II (Std.)
Sorptionsmodelle *	→ Tab. B3-16			II (z.T. Std.)

B3.4.1 Biologischer Abbau

Wie in Kap. A3.3 ausgeführt, sind die LCKW prinzipiell unter natürlichen Grundwasserbedingungen biologisch abbaubar. Wesentlich für die Berücksichtigung von MNA ist der Nachweis eines wirksamen und nachhaltigen Abbaus am betreffenden Standort.

Die Anwesenheit schadstoffabbauender Mikroorganismen an einem Standort – einer Grundvoraussetzung, dass mikrobielle Abbaureaktionen stattfinden können – ist jedoch kein Beweis dafür, dass sie abbauaktiv sind. Ihr Potenzial zum Schadstoffabbau kann z.B. ungenutzt bleiben, weil sie andere TEAs verwerten, sie als inaktive Dauerform vorliegen oder die Milieubedingungen ungeeignet sind. Der Nachweis eines Abbaupotenzials besagt lediglich, dass ein Abbau im betrachteten Umweltkompartiment möglich ist. Eine Abbauaktivität ist gegeben, wenn die Mikroorganismen tatsächlich die physiologische Leistung vollbringen, so dass ein Schadstoffabbau in einem quantitativen, d.h. messbaren Umfang stattfindet.

Für den direkten Nachweis einer biologischen Abbauaktivität im Feld liegt bislang keine alleinige Methode vor. Der Nachweis erfolgt deshalb indirekt anhand von geochemischen Parametern (Tab. B3-12) und/oder biologischen Untersuchungen (Tab. B3-13) bzw. Untersuchungen zur komponentenspezifischen Isotopenfraktionierung (Tab. B3-14).

B3.4.1.1 Schadstoffkonzentrationen und geochemische Parameter als Indikatoren für den biologischen LCKW-Abbau

Räumliche und zeitliche Änderungen in den Konzentrationen und Verteilungen der Schadstoffe, ihrer Abbauprodukte sowie der Elektronenakzeptoren und –Donatoren sind ein qualitativer Nachweis für den biologischen Abbau. Die Aussagekraft der verschiedenen Parameter ist in Tab. B3-12 zusammengefasst.

Eine grafische Veranschaulichung der Parameteränderungen erfolgt häufig in Form von Konzentrationsganglinien (xy-Plots) in Abstromrichtung. Zweidimensionale Darstellungen um-

fassen Isoplethen- oder Kontourplots (vgl. Abb. B3-4). Eine weitere Form der Visualisierung sind sog. Radial-Diagramme, die anhand eines kommerziell verfügbaren Programms SEQUENCE-Redox™ map (Carey et al. 2003; Carey et al. 1999) erstellt werden können. Für weitere Beispiele wird auf die Abschlussberichte der Standortprojekte verwiesen.

Tab. B3-12: Bewertung des biologischen Abbaus anhand von Schadstoffkonzentrationen und geochemischen Parametern. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen. (VT: Vorteil, NT: Nachteil). Verfahren zur Analyse der Schadstoffe und Redoxparameter finden sich im Anhang E4.II.4 und E4.II.6

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
Änderungen in der Schadstoff- und Metabolitenkonzentration	
<p><u>Abbauprodukte</u> TCE, cis-DCE, Vinylchlorid, Ethen, Ethan sind <u>direktes, qualitatives Indiz</u> für reduktive Dechlorierung.</p> <p>ABER:</p> <p>Für den Einzelfall muss geklärt werden, ob TCE oder VC ein Abbau- oder Ausgangsprodukt darstellen.</p> <p>→ Analyse Tab. E4.II.4-1</p>	<p>Die Abbauprodukte (Metabolite) werden hauptsächlich als direktes qualitatives Indiz für den anaeroben biologischen Abbau herangezogen. Quantitative Rückschlüsse zum Schadstoffumsatz basierend auf Metabolitenkonzentrationen sind unter Umständen möglich, wenn es zu einer Akkumulation von Abbauprodukten kommt.</p> <p>⇒ Bradley & Chapelle (2007) weisen darauf hin, dass der quantitative Nachweis einer nachhaltigen reduktiven Dechlorierung allein anhand der Metabolite DCE, VC, Ethen und Ethan voraussetzt, dass nur dieser anaerobe Abbauweg stattfindet und die Metabolite diagnostisch (= eindeutiges Indiz) und konservativ sind. Letzteres gilt in der Regel nicht, zudem können die Metabolite unter Umständen nicht nur anaerob reduktiv, sondern auch oxidativ abgebaut werden und die weiteren oxidativen Abbauprodukte wie z.B. CO₂ sind im Gegensatz zu Ethen kein eindeutiges Indiz für den reduktiven LCKW-Abbau (vgl. Abb. A3-2). Anhand ¹⁴C-markierter Labvorversuche zeigten Bradley & Chapelle (2007), dass sich je nach vorherrschendem Redoxmilieu die Muster der Zwischen- und Endprodukte unterschiedlich zusammensetzen. Unter vorwiegend methanogenen Bedingungen akkumulierten vor allem ¹⁴C-markiertes cis-DCE, -VC, -Ethen und -Ethan. In Mikrokosmen mit Fe(III)- und/oder Mn(IV)-Reduktion wurden vor allem ¹⁴CO₂ und ¹⁴CH₄ nachgewiesen. Die Autoren leiten daraus ab, dass Kalkulationen die nur auf den Abbauprodukten cis-DCE, VC, Ethen und Ethan beruhen, den Gesamtabbau der LCKW unter Umständen unterschätzen.</p> <p>⇒ Die Auswertungen der Schadstoffdaten werden i.d.R. mit geochemischen Daten ergänzt, woraus weitere qualitative Indizien für einen wirksamen Abbau abgeleitet werden können. Die Schadstoffdaten sind Grundlage für die Berechnung von Abbauraten oder fließen in komplexere Modelle ein.</p> <p>⇒ Konzentrationsänderungen der Ausgangssubstanzen können nicht als alleiniger Hinweis für einen biologischen Abbau herangezogen werden, da diese auch durch Verdünnung verursacht werden können. Im Gegensatz zu den BTEX (vgl. LF TV 1) erfolgt beim biologischen LCKW-Abbau keine Verschiebung der relativen Verhältnisse der Schadstoffmuster der Ausgangssubstanzen.</p> <p>➤ alle TV 3 Projekte</p>
Redoxparameter	
<p>Räumliche und zeitliche Verteilung von <u>gelösten Redoxparametern</u> wie Sauerstoff, Nitrat, Eisen (II), Mangan (II), Sulfat, Sulfid</p>	<p>Das geochemische Milieu im Grundwasser beeinflusst die im Untergrund ablaufenden Prozesse, weiterhin erfolgen im Zuge des biologischen LCKW-Abbaus i.d.R. messbare Veränderungen der gelösten Redoxparameterkonzentrationen (vgl. Abb. A3-4). Die wesentlichen Funktionen und Wirkungen bzgl. des LCKW-Abbaus sind nachfolgend für die einzelnen Redoxparameter kurz aufgeführt. Die verschiedenen <u>Redoxzonen</u> können durch die Konzentrationen der unten genannten Substanzen sowie von Wasserstoff grob abgegrenzt werden (vgl. Richtwerte Abb. E4.II.6-1).</p> <p>O₂ ist der am meisten von den Mikroorganismen bevorzugte terminale Elektronenakzeptor (TEA) beim Abbau von organischen Substanzen. Unter aeroben Bedingungen (O₂-Konzentrationen > 0,5 mg/L, vgl. Abb. E4.II.6-1) erfolgt keine reduktive Dechlorierung. Hingegen ist eine aerobe Oxidation von cis-DCE und VC möglich, wobei die O₂-Konzentrationen abnehmen, was unter Umständen im Feld aber messtechnisch nicht zu erfassen ist.</p>

Tab. B3-12 (Forts.): Bewertung des biologischen Abbaus anhand von Schadstoffkonzentrationen und geochemischen Parametern

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Redoxparameter (Forts.)</i>	
Konzentrationen der Redoxparameter und deren Änderungen sind <u>qualitatives, indirektes Indiz</u> für dominante <u>Abbauprozesse</u> (vgl. Abb. E4.II.6-1)	<p><u>Nitrat</u> folgt O₂ in der bevorzugten TEA-Abfolge (vgl. Abb. A3-3). Reduktive Dechlorierung von PCE und TCE kann prinzipiell unter nitratreduzierenden Bedingungen ablaufen, wobei dies nicht die günstigsten Bedingungen sind.</p> <p><u>Fe</u>: Reduktive Dechlorierung von PCE und TCE kann unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen ablaufen. Bei der anaeroben Oxidation von cis-DCE oder VC wird Fe(III) als Elektronenakzeptor genutzt. Dafür sind entweder ein direkter Kontakt der Mikroorganismen mit den Eisenoberflächen oder Intermediate, wie Huminsäuren, die als Elektronentransferträger fungieren, notwendig (z.B. Rölting & van Verseveld 2002). Erhöhte Konzentrationen an gelöstem Fe(II) sind ein Indiz für Fe(III)-Reduktion in der Festphase. Allerdings können die gelösten Fe(II)-Konzentrationen durch Wiederausfällungen in Form von Sulfiden oder Carbonaten „verfälscht“ sein.</p>
→ Die Analyse der Redoxparameter erfolgt in der Regel nach Standardverfahren (Analytik s. Tab. E4.II.6-1). Daneben können Redoxzonen über sogenannte Detektorbänder kartiert werden (s. HE/MS Kap. 1.2.10, Standort Düsseldorf)	<p><u>Sulfat</u>: Unter sulfatreduzierenden Bedingungen können PCE, TCE sehr gut, aber auch cis-DCE reduktiv dechloriert werden (vgl. Abb. A3-2).</p> <p><u>Methan</u>: Unter methanogenen Bedingungen können PCE, TCE sehr gut, aber auch cis-DCE und VC reduktiv dechloriert werden (vgl. Abb. A3-2).</p> <p>⇒ Für eine Redoxzonierung sollte eine hochauflösende Beprobung erfolgen. Kleine Beprobungssegmente und kleine Probenmengen sind erforderlich, um Mischungseffekte verschiedener Redoxzonen zu vermeiden bzw. steile Redoxgradienten zu erfassen (Christensen et al. 2000). Zudem ist die an einem Punkt im Feld gemessene TEA- oder auch Schadstoffkonzentration nicht zwingend auf die dort ablaufenden Abbauprozesse zurückzuführen, sondern kann auch durch Vermischungsprozesse verursacht werden (Christensen et al. 2000; McGuire et al. 2000).</p> <p>⇒ Konzentrationen von TEAs sind nur als Anhaltspunkte aber keinesfalls als endgültige Entscheidungsgrundlagen für die Identifikation der wirksamen biologischen Abbauprozesse anzusehen.</p> <p>⇒ Erstellung von stöchiometrischen Massenbilanzen über die Abbaureaktionen, wie dies bei den BTEX möglich ist (vgl. LF TV 1), ist bei den LCKW aufgrund deren Nutzung als Elektronenakzeptoren nicht möglich (s. Held et al. 2007; Christensen et al. 2000).</p> <p>➤ alle TV 3 Projekte</p>
<i>Weitere geochemische Parameter</i>	
<u>Qualitative, indirekte Zusatzinformationen</u> zu ablaufenden Abbauprozessen	<p><u>Temperatur</u> und pH-Wert werden standardmäßig bei der Grundwasseruntersuchung erhoben und gelten als den mikrobiellen Abbau beeinflussende Milieuparameter. Gängige Grundwassertemperaturen sind nicht das Temperaturoptimum für die zum LCKW-Abbau fähigen Organismen, was sich unter Umständen auf die Abbaukinetik auswirken kann (vgl. Kap. A3.3.2).</p>
→ Analytik s. Tab. E4.II.6-1	<p>Der optimale <u>pH-Wert</u> für die LCKW-abbauenden Organismen liegt bei 6-8 (U.S.EPA 1998). Je nach Standortsituation können dazu Abweichungen auftreten, die einen Abbau gänzlich verhindern oder verlangsamen.</p> <p>Ansteigende <u>Alkalitätswerte</u>, verursacht durch CO₂-Produktion, sind ein Indiz für ablaufenden biologischen Abbau.</p> <p><u>Chlorid</u> kann aufgrund seines inerten Verhaltens und da es stöchiometrisch beim Abbau der LCKWs freigesetzt wird prinzipiell als direkter Indikator genutzt werden. Diese Anwendung eignet sich hauptsächlich für Laboruntersuchungen, da für den Feldfall die Differenz zur Chloridhintergrundkonzentration in der Regel zu gering und damit messtechnisch nicht zu erfassen ist (Bradley & Chapelle 2007).</p>

Tab. B3-12 (Forts.): Bewertung des biologischen Abbaus anhand von Schadstoffkonzentrationen und geochemischen Parametern

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Weitere geochemische Parameter (Forts.)</i>	
<u>Qualitative, indirekte Zusatzinformationen</u> zu ablaufenden Abbauprozessen	<p>Das Redoxpotenzial im Grundwasser verändert sich mit dem dominierenden terminalen Elektronenakzeptorprozess, d.h. es wird negativer in der Abbausequenz von Sauerstoff zu CO₂ (vgl. Abb. A3-3). Die Zuordnung zu ablaufenden Abbauprozessen anhand von Redoxpotentialmessungen ist nicht sinnvoll, v.a. weil das anhand einer Messsonde ermittelte Signal einen Summenwert über verschiedene Reaktionen darstellt, der nicht für eine quantitative Interpretation genutzt werden kann (Christensen et al. 2000; Stumm & Morgan 1981). Die Daten sind deshalb eher als ergänzende Informationen zu den Redoxparametern einzustufen und erlauben bestenfalls eine Differenzierung zwischen oxischen und anoxischen Verhältnissen (Wiedemeier et al. 1999).</p> <p>➤ alle TV 3 Projekte</p>
<i>Wasserstoff</i>	
<u>Qualitativer, indirekter Indikator</u> für ablaufende Abbauprozesse → H ₂ -Analytik, Kap. E4.II.6	<p>Wasserstoffkonzentrationen können zur Beurteilung von Redoxprozessen im Grundwasser herangezogen werden (Lovley et al. 1994; Lovley & Goodwin 1988), da jedem anaeroben Redoxprozess, bei dem ein Hydrogen- bzw. Elektronentransfer stattfindet, ein charakteristischer H₂-Konzentrationsbereich zugeordnet werden kann (vgl. Tab. E3.V-2, Kap. A3.3.1.1). Da die H₂-Werte v.a. den energetischen Status eines Systems widerspiegeln, kann das H₂-Signal in Abhängigkeit der genutzten Substrate und aktiven Organismen theoretisch auch ein Summensignal über mehrere Prozesse darstellen (s. Christensen et al. 2000; Hoehler et al. 1998; Jakobsen & Postma 1999).</p> <p>⇒ Anhand der H₂-Konzentrationen kann zwar der aktuell ablaufende Abbauprozess nicht direkt detektiert werden, sie ermöglichen aber eine feinere Differenzierung zwischen den verschiedenen Redoxprozessen als dies anhand von Redoxpotenzialen möglich ist (Chapelle et al. 1996).</p> <p>⇒ Aufgrund der genannten Einschränkungen sollten in der Praxis die Wasserstoffkonzentrationen immer im Kontext der anderen Redoxparameter interpretiert werden (Chapelle et al. 1996; Chapelle et al. 1995). Sofern die Redoxprozesse über die konventionellen Parameter interpretiert werden können, werden H₂-Messungen als nicht notwendig erachtet (U.S. EPA 2000, S. 74).</p> <p>➤ Hannover-Südstadt, Frankenthal (C2.1, C2.6)</p>
<i>Elektronendonatoren</i>	
<u>Qualitativer, indirekter Indikator</u> , dass LCKW anaerob abgebaut werden können	<p>Sofern gelöste Elektronendonatoren im Untergrund nachgewiesen werden, sind die notwendigen Voraussetzungen für den Ablauf einer reduktiven Dechlorierung oder auch für einen cometabolischen anaeroben Abbau gegeben.</p> <p>Gelöste Elektronendonatoren können als Summenparameter über den DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) oder auch als BTEX bestimmt werden. Weiterhin können spezifischere Analysen nach Fett-, oder Huminsäuren bzw. Wasserstoff (s.o.) erfolgen.</p> <p>Anhand von C_{org}-Analysen kann untersucht werden, ob organisches Festmaterial im Untergrund vorliegt, so dass Elektronendonatoren durch Lösungsprozesse nachgeliefert werden können.</p> <p>⇒ Für einen nachhaltigen Abbau ist zu klären, ob die Nachlieferung von Elektronendonatoren über den betrachteten Zeitraum andauert und ausreicht oder ob ggf. der Substratbedarf in Form einer ENA-Maßnahme gedeckt werden kann bzw. muss (vgl. Kap. B4).</p> <p>➤ alle TV 3 Projekte, in Düsseldorf und Karlsruhe erfolgten weitere Spezifizierungen des DOC</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Der Nachweis von Metaboliten ist bei reinen LCKW-Kontaminationen ein relativ sicheres qualitatives Indiz, dass an einem Standort LCKW abgebaut werden. Aufgrund der etablierten Methodik sollte dieses Verfahren sowohl für erste Standortuntersuchungen (Stufe I) als auch in den ggf. folgenden Stufen einer MNA-Untersuchung eingesetzt werden. Auch die in Tab. B3-12 genannten geochemischen Redoxparameter sowie die Elektronendonatoren sind mit Standardverfahren zu bestimmende Größen, die wichtige Hinweise geben, ob ein natürlicher Abbau am Standort möglich ist und sollten deshalb Bestandteil von MNA-Erkundungen sein.

Eine Identifikation von am Standort ablaufenden Abbauprozessen ist anhand der geochemischen Parameter nur eingeschränkt möglich. Auch Wasserstoffmessungen sind für diesen Zweck nur bedingt geeignet und werden bislang nicht standardmäßig eingesetzt. Sofern die Identifikation von einzelnen Abbauebenen notwendig bzw. gefordert ist, sind mikrobiologische Methoden erforderlich (vgl. Kap. B3.4.1.2).

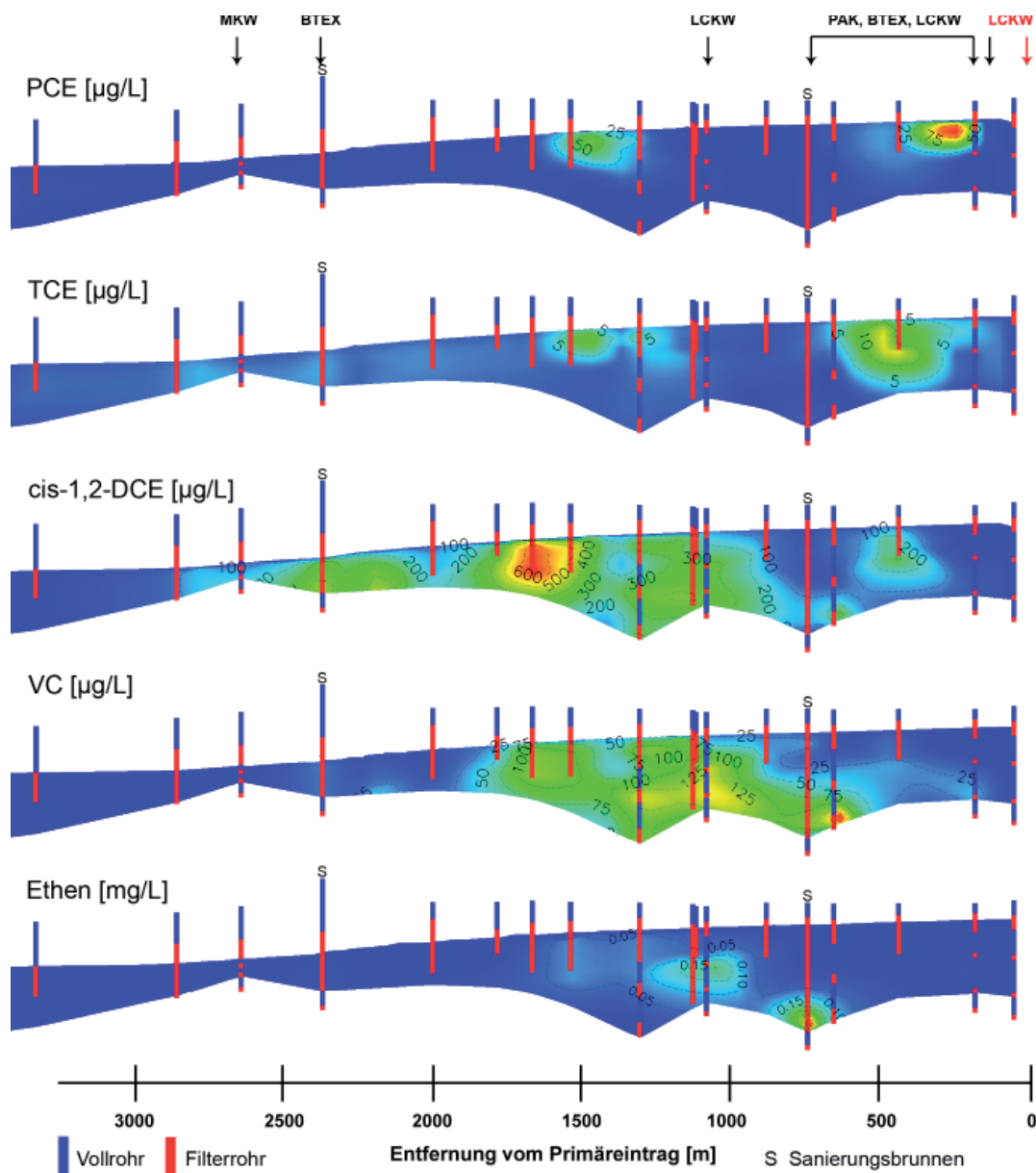


Abb. B3-4a: Vertikale Verteilung der Chlorethene in der Fahnenachse am Standort Düsseldorf. (Datenquelle siehe Abb. B3-4b)

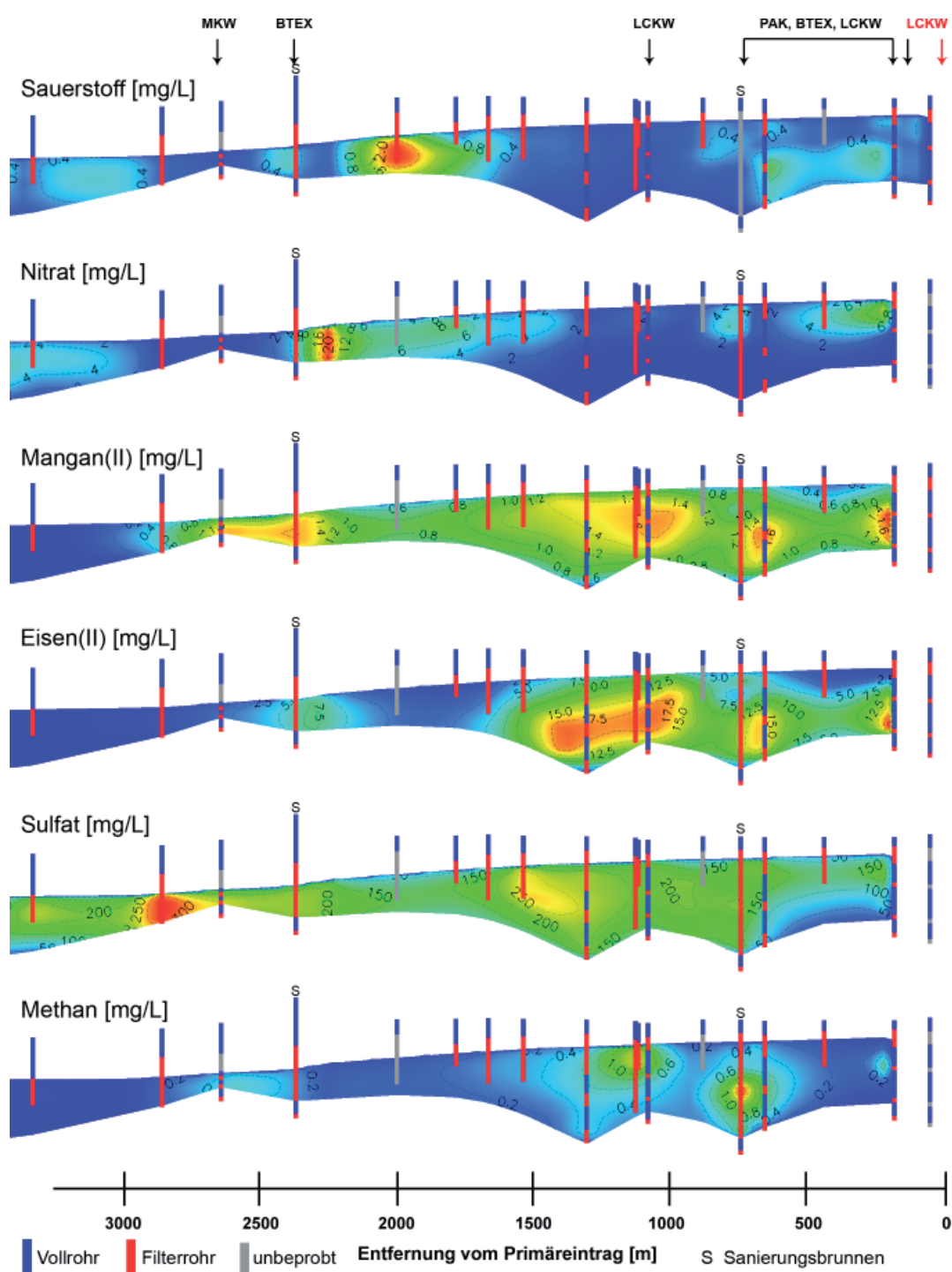


Abb. B3-4b: Vertikale Verteilung der Redoxindikatoren in der Fahrenachse am Standort Düsseldorf. Die daraus abgeleitete Redoxzonierung ist in Kap. C in Abb. C2-1 dargestellt. (Daten Nov./Dez. 2003, aus Held: Abschlussbericht Projekt Düsseldorf TP3.4a, S.67)

B3.4.1.2 Mikrobiologische Methoden

Die nachfolgend vorgestellten mikrobiologischen Methoden (Tab. B3-13) werden gemäß ihrer Aussagen zum qualitativen bzw. quantitativen Nachweis des mikrobiologischen Abbaus bewertet. Weitere Grundlagen, Verfahrensbeschreibungen und Fallbeispiele finden sich in der im Rahmen von KORA erstellten Broschüre „Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden“ (Held et al. 2007) sowie im Tagungsband des Mikrobiologie-Workshops „Perspektiven molekularer und isotopischer Methoden zum Nachweis des natürlichen Schadstoffabbaus in Böden“. (Informationen zum Bezug unter <http://www.natural-attenuation.de>).

Tab. B3-13: Bewertung des biologischen Abbaus mit mikrobiologischen Methoden. Weitere Details finden sich unter den mit einem Pfeil gekennzeichneten Verweisen sowie im Anhang von Held et al. (2007). (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Most probable number (MPN) → HE/MS Kap. 2.1.1</i>	
Erfassung spezifischer stoffwechsel-physiologischer Mikroorganismengruppen in flüssigen Medien (GW oder Bodeneluat) zum <u>qualitativen Nachweis des Abbaupotenzials</u>	<p>Das Prinzip beruht auf einer Keimzahlbestimmung bis zur niedrigsten Verdünnungsstufe, in der noch entwicklungsfähige Keime vorhanden sind. Differenziert werden kann zwischen aeroben Gesamtkeimzahlen, Ammoniumoxidierenden, Nitritoxidierenden sowie Nitrat-, Eisen (III)-, Sulfatreduzierenden oder methanogenen Organismengruppen. Durch Zugabe von Schadstoffen zum Testmedium können spezifische Schadstoffverwerter quantitativ erfasst werden (Held et al. 2007; Tiehm & Schmidt 2007; Tiehm et al. 2005).</p> <p>NT: Der Nachweis ist besonders für den aeroben Abbau sowie BTEX- und PAK-Verwerter etabliert. Ein MPN-Verfahren erfasst produktive VC-Verwerter unter aeroben Inkubationsbedingungen (Tiehm et al. 2005).</p> <p>VT: Die Ergebnisse können ergänzende Informationen zur Redoxzonierung liefern.</p> <p>➤ Karlsruhe, Frankenthal (C2.3, C2.6)</p>
<i>Mikrokosmen → HE/MS Kap. 2.2.1, 2.2.2</i>	
Inkubation mittels <u>Batchansätzen</u> zum <u>Nachweis des Abbaupotenzials</u> und zur <u>Prozessidentifikation</u> (i.d.R. durch Variation der Versuchsrandbedingungen)	<p>Mikrokosmen zur Untersuchung des LCKW-Abbaus erfolgen je nach zu untersuchendem Abbauweg unter anaeroben oder aeroben Bedingungen. Besonders für die Durchführung der anaeroben Versuche bedarf es besonderer Sorgfalt und Erfahrungen, um die Proben von der Probenahme an und während der Versuche anaerob zu erhalten</p> <p>VT: Abbauprozesse sowie der Substratbedarf der Mikroorganismen können unter kontrollierten Bedingungen identifiziert bzw. untersucht werden. Mikrokosmen eignen sich für eine Unterscheidung zwischen abiotischem und biologischem Abbau, Untersuchung von toxikologischen Effekten, der potenziellen Abbaukinetik und Metabolitenbildung sowie der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Substrate auf den Abbau (Weiss & Cozzarelli 2008).</p> <p>NT: Ergebnisse aus Mikrokosmenstudien sind nur bedingt auf Feldbedingungen übertragbar, da (Held et al. 2007; Röling & van Verseveld 2002; Weiss & Cozzarelli 2008):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mischungsprozesse im Labor anders verlaufen als im Feld - Inkubationsbedingungen oft nicht mit den Feldbedingungen übereinstimmen - Kleinere Versuchsmengen unter Umständen nicht repräsentativ für den Standort sind - Mikroorganismengemeinschaft sich unter Umständen durch Transport oder Lagerung verändern <p>➤ Perleberg, Karlsruhe, Düsseldorf, Frankenthal (C2.2, C2.3, C2.4, C2.6)</p>

Tab. B3-13 (Forts.): Bewertung des biologischen Abbaus mit mikrobiologischen Methoden

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Mikrokosmen (Forts.)</i> → HE/MS Kap. 2.2.1, 2.2.2	
Inkubation von Standortmaterial in <u>Säulenversuchen/ Durchflusssystemen</u> zur <u>Ermittlung kinetischer Raten</u>	<p>VT: Im Vergleich zu Batch-Systemen können konzentrationsabhängige Umsatzraten besser gemessen und Strömungs- und Durchmischungseinflüsse im Versuch simuliert werden.</p> <p>NT: Systeme sind in der Handhabung deutlich aufwändiger, v.a. im Hinblick auf die Gewährleistung anaerober Verhältnisse.</p> <p>➤ Standort Perleberg (C2.2)</p>
<i>Molekularbiologische Methoden</i> → MS/HE Kap. 2.1.6	
<u>Direkter Nachweis von am Standort anwesenden Mikroorganismen/ funktionellen Genen</u>	<p>Molekularbiologische, d.h. kultivierungsunabhängige Methoden können für den schnellen Nachweis von am Standort vorhandenen Mikroorganismen/funktionellen Genen genutzt werden. Das Prinzip von molekularbiologischen Methoden beruht auf der gezielten in-vitro Vermehrung und Differenzierung von Nukleinsäure-Fragmenten oder auf Analysen von direkt extrahierten Phospholipiden (für einen Überblick der Methoden siehe Weiss & Cozzarelli 2008). Gängige Nukleinsäure-Techniken, die zur Quantifizierung und Identifikation von LCKW-abbauenden Mikroorganismen genutzt werden können sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> - PCR-Verfahren (Polymerase Chain Reaction): Die Zielsequenzen stammen aus 16S rRNA-Genen, die in allen prokaryontischen Mikroorganismen vorliegen und dabei spezifisch für phylogenetische Gruppen sind (Löffler et al. 2000). PCR ist ein schnelles Verfahren zur Identifikation von Organismen und funktionellen Genen. Eine Erweiterung des Verfahrens (sog. real-time oder qPCR) ermöglicht quantitative Aussagen zu spezifischen Organismen. - FISH (Fluoreszenz in-situ Hybridisierung) dient der Detektion und Auszählung von Mikroorganismen aufgrund der Vorhandenseins spezifischer ribosomaler RNA-Sequenzen (Yang et al. 2005; Yang & Zeyer 2003). Vorab RNA-Extraktionen sind nicht notwendig. Störungen sind durch Sedimentmatrix möglich, zudem müssen Zielsequenzen bekannt sein (Weiss & Cozzarelli 2008). Es können nur extrem kleine Volumina untersucht werden. - Mit dem DNA-Fingerprinting (wichtigste Techniken: SSCP, TRFLP, DGGE) kann schnell die Struktur und Diversität einer Mikroorganismengemeinschaft bestimmt werden, wobei dieses Verfahren eher qualitative Informationen mit eingeschränkter Auslösung ermöglicht. <p>VT: Langwierige und aufwändige Kultivierung und Anreicherungen von Organismen aus Umweltproben können vermieden werden. Molekularbiol. Methoden liefern einen schnellen Hinweis auf das Abbaupotenzial. Die Zuverlässigkeit für bestimmte Indikatoren, z.B. vollständige reduktive Dechlorierung durch <i>Dehalococcoides</i>, ist höher als durch Anreicherung und Kultivierung, die Nachweisgrenze ist empfindlicher. Die Analysen geben auch einen Hinweis auf die allgemeinen Lebensbedingungen, z.B. ob Sulfatreduktion, Denitrifikation oder aerobe Bedingungen vorliegen.</p> <p>NT: Physiologische Abbauleistung ist bei Bakterien oft nicht an bestimmte phylogenetische Linien (d.h. 16S-rRNA-Gene) gebunden, so dass mit dem Nachweis eines Genes kein zuverlässiger Rückschluss auf ein bestimmtes Abbaupotenzial möglich ist (Röling & van Verseveld 2002; Weiss & Cozzarelli 2008). Eine Ausnahme ist <i>Dehalococcoides</i> sp., allerdings existieren innerhalb dieses phylogenetischen Zweiges offensichtlich diverse Vertreter, die über ähnliche Abbaupotenziale verfügen, so dass aktuell die Abbauleistungen der <i>Dehalococcoides</i> Vertreter noch nicht vollständig verstanden sind (z.B. Holmes et al. 2006; Ritalahti et al. 2006). Untersuchungen zeigten jedoch eine gute Korrelation zwischen dem Auftreten von <i>Dehalococcoides</i> sp. und reduktiver Dechlorierung bis zu VC/Ethen (Hendrickson et al. 2002; Schmidt et al. 2006; Tiehm & Schmidt 2007). Eine weitere Möglichkeit ist der PCR-Nachweis von funktionellen Genen, d.h. von DNA-Abschnitten, die für Schadstoffabbauende Enzyme kodieren.</p>

Tab. B3-13 (Forts.): Bewertung des biologischen Abbaus mit mikrobiologischen Methoden

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Molekularbiologische Methoden (Forts.) → MS/HE Kap. 2.1.6</i>	
<u>Direkter Nachweis von am Standort anwesenden Mikroorganismen</u> (Forts.)	⇒ Verfahren ermöglichen Nachweis der anwesenden Organismen/funktionellen Genen, jedoch nicht den direkten Nachweis ihrer Aktivität (Cupples et al. 2003; Röling & van Verseveld 2002) ➤ v.a. Perleberg, Karlsruhe, Frankenthal (C2.2, C2.3, C2.6), vgl. Abb. B3-5
<u>Nachweis der Aktivität</u>	mRNA-Analysen liefern direkte Informationen zur in-situ Bildung der für den Schadstoffabbau verantwortlichen Enzyme, d.h. der in-situ Aktivität (Weiss & Cozzarelli 2008). Allerdings ist deren Anwendung noch in der Entwicklung (Bsp. quantitative Abschätzungen zum TCE-Abbau - Johnson et al. 2005).
<i>In-situ Versuche → MS/HE Kap. 2.2.9</i>	
<u>In-situ Mikrokosmen zur Anreicherung von Mikroorganismen</u>	Anreicherung und Gewinnung von Mikroorganismen in-situ, in dem Aufwuchskörper in eine Grundwassermessstelle gehängt werden, an denen sich Biofilme bilden (sog. Biotraps®, Bio-Sep®-Kugeln) oder durch Dialysezellen (Petruzzi & Silliman 2006). An den so gewonnen Mikroorganismen können molekularbiologische Analysen zur Identifikation der Organismengemeinschaften durchgeführt werden. „Baited“ Biotraps sind mit Additiven wie Lactat oder Molasse versehen, womit untersucht werden kann, ob eine Stimulation des Abbaus möglich ist (Mehta et al. 2004; Peacock et al. 2004). ➤ für Perleberg geplant, aber nicht durchgeführt (s. Abschlussbericht)
<u>Tracerversuche mit stabil markierten Schadstoffen zur Abbauantifizierung</u>	Je nach eingebrachtem Tracer kann eine Quantifizierung über Massenbilanzen im Vergleich zu einem konservativen Tracer, Isotopenfraktionierungen oder die Erfassung freigesetzter isotopisch markierter Abbau- oder Mineralisierungsprodukte erfolgen. NT: Aufgrund der deutschen Gesetzeslage ist eine Genehmigung für derartige Versuche nur schwer zu erhalten. ⇒ Bislang Anwendungen v.a. für BTEX (Fischer et al. 2006).
<u>In-situ Mikrokosmen zum Nachweis des Schadstoffabbaus</u>	⇒ Das BACTRAP-Analyse Verfahren wird bislang nicht für die LCKWs eingesetzt, da die Voraussetzung, dass das vom Adsorber desorbierende markierte Material von den Mikroorganismen als Kohlenstoffquelle für den Stoffwechsel dient, für den anaeroben PCE, TCE Abbau nicht gegeben ist. Bisherige Anwendungen dieses Verfahrens beschränken sich auf die BTEX (s. Geyer et al. 2005; Stelzer et al. 2006).

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Bislang vorhandene mikrobiologische Methoden erfassen größtenteils das Abbaupotenzial, während der direkte Nachweis einer Abbaupotenzial meist noch nicht möglich ist. Anhand der mikrobiologischen Methoden kann vor allem das Prozessverständnis verbessert werden. Die Most Probable Number Methode und molekularbiologische Methoden eignen sich zur Identifikation und teilweise Quantifizierung der am Standort vorhandenen Mikroorganismen(-gemeinschaften). Dabei ist zu beachten, dass für bestimmte Fragestellungen für die Ermittlung mikrobiologischer Informationen sowohl Grundwasser- als auch Festphasenproben untersucht werden sollten, da sich die Zusammensetzung der Mikroorganismen in den beiden Matrices deutlich unterscheiden können (Weiss & Cozzarelli 2008).

Bei den molekularbiologischen Verfahren besteht nach wie vor Bedarf an einer Verbesserung der Sequenzauswerteverfahren, an Vergleichsdatensätzen zur Differenzierung und Identifizierung der mikrobiologischen Gemeinschaften sowie einer fortwährenden Erweiterung der Gendatenbanken, die bzgl. Informationen zu LCKW-abbauenden Organismen noch ergänzt werden sollten (Lovley 2003; Weiss & Cozzarelli 2008). Weiterhin sind die LCKW-

Abbauleistungen z.B. der verschiedenen *Dehalococcoides*-ähnlichen Spezies größtenteils noch nicht bekannt, weshalb die An- oder Abwesenheit dieser Organismen nicht als alleiniger Indikator für das reduktive Abbaupotenzial an einem Standort herangezogen werden kann (Ma et al. 2007). Eine Ergänzung ist hier der Nachweis reduktiver Dehalogenasen, der für die reduktive Dechlorierung verantwortlichen Enzyme (Ritalahti et al. 2006). Generell wird eine alleinige Anwendung molekularbiologischer Methoden ohne ergänzende Mikrokosmenstudien von Weiss & Cozzarelli (2008) nur bedingt empfohlen.

Für die Beurteilung des NA-Potenzials an einem Feldstandort werden die mikrobiellen Untersuchungen als gut geeignete Ergänzung zu geochemischen Untersuchungen angesehen und können zudem wichtige Informationen für die Konzipierung von ENA-Maßnahmen liefern.

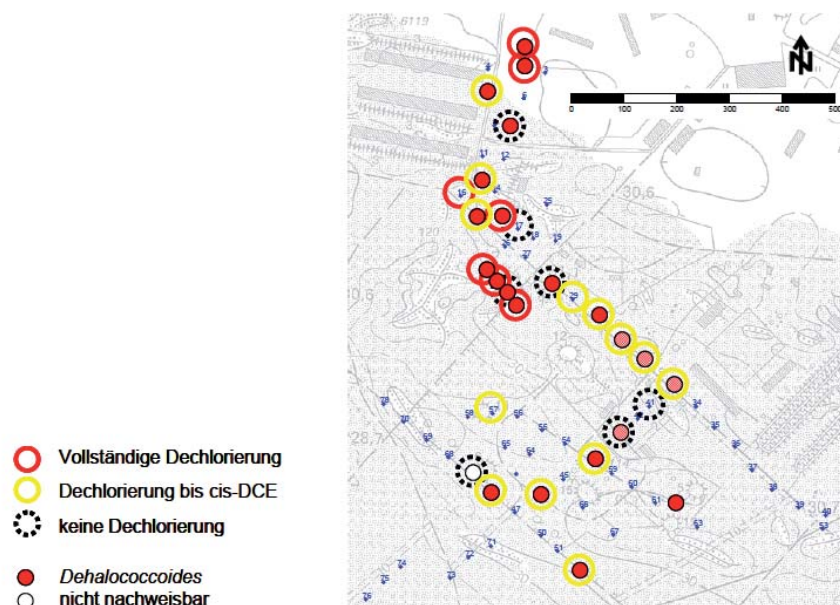


Abb. B3-5: Vergleich des molekularbiologischen Nachweises von *Dehalococcoides* mit dem in Mikrokosmen bestimmten Dechlorierungspotenzial am Standort Perleberg. Die Ergebnisse der beiden Methoden korrelieren für die meisten Sondierungspunkte. Abweichungen werden vor allem auf die nachgewiesenen kleinräumigen Heterogenitäten in der Mikroorganismenverteilung zurückgeführt. (aus Tebbe et al.: Abschlussbericht Perleberg, TP3.2a).

B3.4.1.3 Komponentenspezifische Isotopenfraktionierung

Mittels stabiler Isotopenfraktionierungsanalysen (compound-specific isotope analysis CSIA) kann der mikrobielle oder abiotische LCKW-Abbau nachgewiesen und unter Umständen quantifiziert werden (z.B. Meckenstock et al. 2004; Schmidt et al. 2004; Liang et al. 2007; Zwank et al. 2005). Am häufigsten werden die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs für derartige Fragestellungen herangezogen. Aber auch Chlor- oder Wasserstoffisotope können ergänzend oder als alleinige Indikatoren genutzt werden (Shouakar-Stash et al. 2003).

Mikroorganismen verursachen beim (Schad-)Stoffabbau eine Veränderung des natürlichen Verhältnisses von stabilen Isotopen im Substrat. Sie verwerten bevorzugt die Verbindungen die durch die „leichten“ Isotopomere aufgebaut sind, so dass sich die residuale Schadstofffraktion mit „schwereren“ Isotopomeren anreichert. So kann der Abbau einer Substanz bzw. einer Substanzgruppe über die Verschiebung der Isotopenverhältnisse in der noch nicht abgebauten

Restsubstanz und im entstandenen Abbauprodukt bestimmt werden. Da die Isotopenverhältnisse nicht signifikant von anderen Prozessen beeinflusst werden, können damit biologische oder abiotische Transformationsprozesse von Verdünnungs- oder Adsorptionsprozessen unterschieden werden (z.B. Schüth et al. 2003). Die stabilen Isotopenverhältnisse werden in der so genannten δ -Notation angegeben. Dabei wird das Isotopenverhältnis (z.B. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) der Probe relativ zum Isotopenverhältnis eines Standards angegeben (s. Anhang E4.II.7).

Tab. B3-14: Stabile Isotopenfraktionierungsanalysen für Kohlenstoff- und Chlorisotope. Für weitere Details siehe Anhang E4.II.7 (VT: Vorteil, NT: Nachteil)

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Kohlenstoff ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) → E4.II.7.1, HE/MS Kap. 2.2.4</i>	
<u>Direkter Nachweis des mikrobiellen Abbaus</u>	<p>Der Nachweis des mikrobiellen Abbaus erfolgt anhand der Betrachtung der δ-Notationen in den Ausgangssubstanzen und Metaboliten entlang der Fließstrecke oder in unterschiedlichen Tiefen einer Messstelle (s. Abb. B3-6). Für Grundwassermessstellen in Quellennähe ist eine Anreicherung der schweren Isotope (größerer $\delta^{13}\text{C}$-Wert) in der Ausgangssubstanz sowie entsprechende sinkende Konzentrationen ein deutliches Indiz für einen stattfindenden biologischen Abbau (Philip et al. 2007; Hunkeler et al. 2005).</p> <p>Die Aussagekraft der Isotopenzusammensetzungen der Abbauprodukte ist aufgrund des sequenziellen Abbaus der LCKW weniger eindeutig und schwieriger zu bewerten, da zwei gegensätzliche Trends die Signatur einzelner Metabolite beeinflussen. Beispielsweise wird die $\delta^{13}\text{C}$-Signatur beim Abbau von PCE zu TCE abgereichert, zum anderen erfolgt eine Anreicherung beim weiteren Abbau von TCE zu DCE (Sherwood-Lollar et al. 2001; Hunkeler et al. 2002). In diesem Fall können Summensignaturen, zu denen die einzelnen LCKW gemäß ihrem molaren Konzentrationsanteil beitragen, betrachtet werden (Martin et al. 2006).</p> <p>⇒ CSIA ist ein direktes Indiz für einen LCKW-Abbau, auch wenn anhand der Methode nicht unbedingt eine Prozessidentifikation möglich ist. Vor allem an Standorten an denen MNA-Untersuchungen anhand konventioneller Methoden unökonomisch sind (z.B. Kluftaquifere) können Isotopenuntersuchungen eine Alternative darstellen (Philip et al. 2007; Song et al. 2002b; Chartrand et al. 2005). In diesem Zusammenhang ist auch ihre Nutzung für ein Langzeitmonitoring denkbar, was die Erfassung vieler anderer Parameter erübrigen könnte (Philip et al. 2007). Für den Nachweis aerober mineralisierender Abbauprozesse (d.h. keine Bildung detektierbarer Metabolite) ist die Isotopenmethode ebenso von Bedeutung (Tiehm et al. 2008).</p> <p>➤ Hannover-Südstadt, Düsseldorf, Rosengarten, Frankenthal (C2.1, C2.4, C2.5, C2.6)</p>
<u>Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus</u>	<p>Voraussetzung sind</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Identifikation der ^{13}C-Primärsignatur, ggf. ist die Differenzierung der vorhandenen Schadensfälle notwendig (s. dazu Anhang E4.II.7.1) 2) Kenntnisse zu den spezifischen Isotopen-Fraktionierungsfaktoren, die vom enzymatischen Abbauweg bzw. den daran beteiligten Mikroorganismen abhängen (z.B. Kirtland et al. 2003; Elsner et al. 2005). Im Fall der reduktiven Dechlorierung von PCE variieren die Fraktionierungsfaktoren beispielsweise für den gleichen Abbauweg, der von verschiedenen Mikroorganismen ausgeführt wird, um mehr als eine Größenordnung (Nijenhuis et al. 2005, vgl. Tab. E4.II.7-1). Für eine sichere Quantifizierung sollten deshalb standortspezifische Fraktionierungsfaktoren bestimmt werden, wobei die Versuchsbedingungen soweit als möglich den in-situ Bedingungen entsprechen sollten (Tiehm et al. 2007). Falls auf publizierte Werte zurückgegriffen werden muss, sollten verschiedene Faktoren bzw. die aktuell bekannte Spannbreite bei den Berechnungen berücksichtigt werden, um den Unsicherheitsbereich besser abzuschätzen. Aus der Literatur vorliegende Fraktionierungsfaktoren sind im Anhang in Tab. E4.II.7-1 zusammengefasst. 3) Abbaugrade > 20% um einen signifikanten Unterschied im Kohlenstoff-Isotopenwert der gemessenen Probe, d.h. ein ausreichend hohes analytisches Signal zu erhalten.

Tab. B3-14 (Forts.): Stabile Isotopenfraktionierungsanalysen für Kohlenstoff- und Chlorisotope

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse / Einschränkungen / Beispiele
<i>Kohlenstoff ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (Forts.) → E4.II.7.1, HE/MS Kap. 2.2.4</i>	
<u>Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus (Forts.)</u>	<p>Zu beachten:</p> <p>Für die Bestimmung von Abbauraten wird i.d.R. die Rayleigh-Gleichung (vgl. E4.II.7.1) genutzt, die allerdings für geschlossene und homogene Systeme konzipiert ist und somit nicht ohne weiteres auf natürliche Systemen anwendbar ist (van Breukelen 2007). Abe & Hunkeler (2006) zeigten anhand von theoretischen Überlegungen, dass die Berücksichtigung von Dispersionseffekten in der Rayleigh-Gleichung zu einer Unterschätzung der Abbauraten führt. Im Gegensatz zu früheren Annahmen beeinflussen auch Sorptionseffekte die Interpretation von Kohlenstoffsignaturen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (van Breukelen & Prommer 2008). Unter solchen Voraussetzungen wird die Auswertung von CSIA Daten mittels numerischer oder analytischer Reaktions-Transport-Modelle empfohlen (z.B. Atteia et al. 2008; Morrill et al. 2006; Van Breukelen et al. 2005).</p> <p>➤ Düsseldorf, Frankenthal (C2.4, C2.6)</p>
<u>Schadensdifferenzierung und Verursacherzuordnung bei multiplen LCKW-Kontaminationen</u>	<p>Isotopensignaturen verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich je nach Herstellungsverfahren und Ausgangssubstanzen. Anhand des Isotopen-Fingerprints können unter bestimmten Randbedingungen Rückschlüsse über die Produktionsperiode der schadensverursachenden LCKW-Primärschadstoffe gezogen werden bzw. die in der Fahne detektierten Schadstoffe bestimmten Quellbereichen zugeordnet werden (z.B. Hunkeler et al. 2004).</p> <p>➤ Frankenthal (C2.6)</p>
<i>Chlor ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) → Anhang E4.II.7.2, HE/MS Kap. 2.2.6</i>	
<u>Bestimmung von standortspezifischen mikrobiellen Abbauraten an relevanten LCKW</u>	<p>Die an der TU Darmstadt, Institut WAR entwickelte Methode zur komponentenspezifischen Chlorisotopenanalyse und quantitativen Analyse von LCKW ermöglicht eine einfache, schnelle und sensible Bestimmung des Chlorisotopenverhältnisses ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) an chlorierten Ethenen und Ethanen mittels Quadrupol GC/MS. Die LCKW in der Probe werden direkt oder nach der Anreicherung in den GC/MS eingegeben und analysiert (Sakaguchi-Söder et al. 2007). Anhand der Methode kann ein LCKW-Abbau im Feld nachgewiesen und das Ausmaß des PCE- und TCE-Abbaus im jeweiligen Fahnenbereich anhand der in Laborversuchen abgeleiteten Fraktionierungsfaktoren und den Änderungen der $\delta^{37}\text{Cl}$-Werte quantitativ dargestellt werden.</p> <p>Einschränkungen/Defizite:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Fehlende Chlorisotopenfraktionierungsfaktoren aus Feldproben - Anreicherungsverfahren für Chlorisotopenanalyse von VC muss noch optimiert werden - Zeitlicher Vergleich der Chlorisotopendaten aufgrund der Limitierung der Referenzsubstanz bislang nur eingeschränkt möglich (vgl. Abschlussbericht Projekt Düsseldorf 3.4c) <p>➤ Anwendung an Proben von Düsseldorf, Frankenthal, Perleberg (C2.4, C2.6, C2.2)</p>

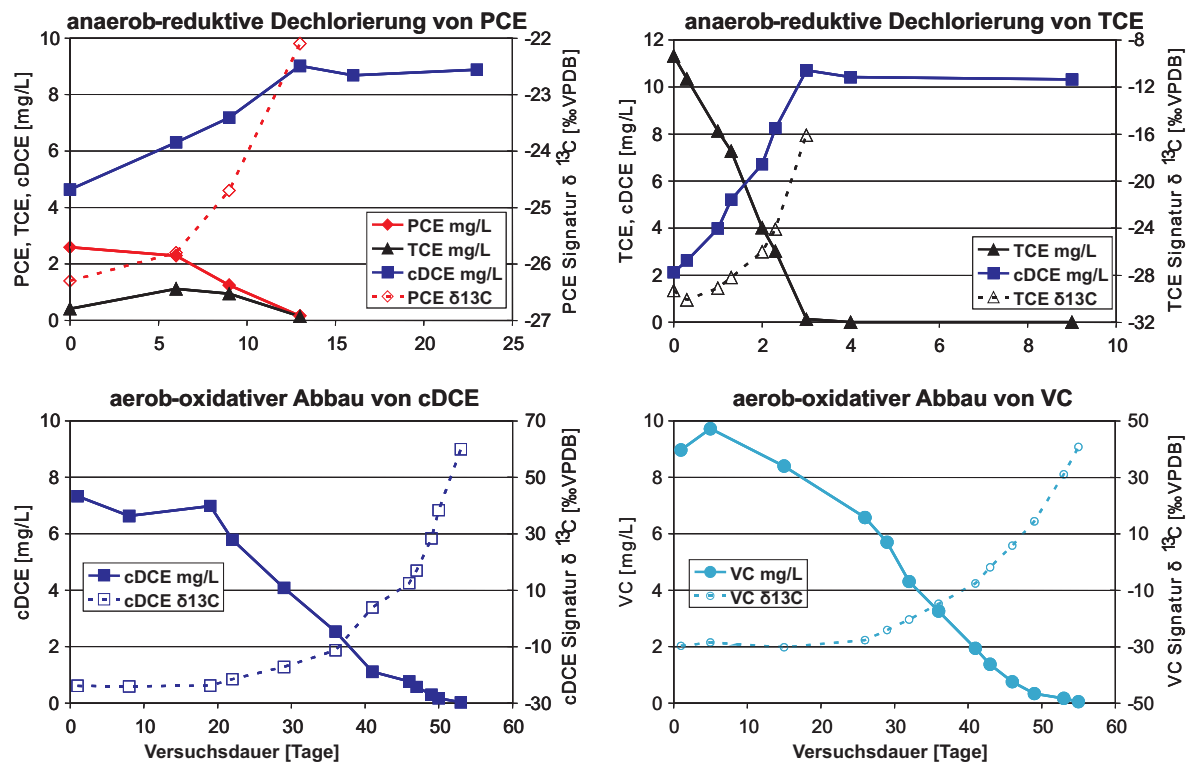


Abb. B3-6: Beispiele zur Isotopenfraktionierung bei verschiedenen LCKW-Abbauwegen, die anhand von Mikrokosmenstudien am Standort Frankenthal untersucht wurden.
Quelle: Tiehm et al., Abschlussbericht Frankenthal, TP 3.6a

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Die komponentenspezifische Isotopenfraktionierung (CSIA) ermöglicht eine Identifizierung und vor allem die Quantifizierung der NA-Prozesse an einem Standort. Das Potenzial dieser Methoden wird als sehr hoch eingeschätzt, allerdings ist – wie bei ähnlich komplexen Verfahren – eine entsprechende Fachkompetenz notwendig. Diese umfasst abgesehen vom analytischen Know-How und der bereitzustellenden Datengrundlage, wie z.B. Fraktionierungsfaktoren, insbesondere auch Fachkenntnisse in der Dateninterpretation (vgl. Tab. B3-14).

Bei aufwändig oder schwer zu erkundbaren Standorten bietet die CSIA aufgrund ihrer Aussagebreite die Möglichkeit, viele Informationen über natürliche Schadstoffminderungsprozesse mit wenigen Messungen zu erhalten.

B3.4.1.4 Abbauraten

Für die Berechnung von biologischen Abbauraten sind je nach Berechnungsansatz neben den Schadstoffkonzentrationen Informationen zu den hydraulischen und hydrogeologischen Standorteigenschaften notwendig. Die verschiedenen Ansätze zur Ermittlung von Abbauraten 1. Ordnung reichen von einfachen Trendanalysen bis zu komplexeren analytischen und numerischen Ansätzen die in Anhang E4.III.6 zusammengefasst sind. Komplexere Abbaukinetiken, wie Michaelis-Menten oder Monod (vgl. Tab. A3-2) werden mit Hilfe numerischer Modelle berechnet (vgl. Kap. B3.5).

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Eine Übertragbarkeit von im Labor ermittelten Abbauraten auf das Feld ist nur dann möglich, wenn diese unter in-situ nahen Bedingungen (z.B. Inkubationstemperatur), mit Originalproben (vorzugsweise Linerkernproben und Grundwasser aus dem zu betrachtenden Bereich) und unter Beachtung der im Feld relevanten Nachlieferungsprozesse, Transportzeiten sowie hydrogeologischen Bedingungen erfolgen (Azadpour-Keeley et al. 2001). Da diese Kenntnisse zum einen häufig für den Feldfall nicht bekannt sind und zum anderen im Labor nur aufwändig "nachzustellen" sind, wird empfohlen Abbauraten anhand von Felddaten zu bestimmen.

Ihre Ermittlung als auch ihre Verwendung zur Prognose von Fahnenlängen hängt von verschiedenen Einflussgrößen ab. Unsicherheiten bzw. Fehler in ihrer Berechnung können verschiedene Ursachen haben. Der Einfluss von Standortheterogenitäten in Abhängigkeit der für die Berechnung gewählten Methode sowie die Annahme einer falschen Abbaukinetik auf die ermittelte Abbaurate und damit die Prognose der Fahnenlänge wurde anhand verschiedener Virtuelle Aquifer Modellstudien abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Box-7 zusammengefasst.

Box-7: Ergebnisse von VA-Studien zur Bewertung der Unsicherheiten bei der Bestimmung von Abbauraten

→ ausführliche Beschreibungen zu den Modellstudien finden sich in Tab. E4.III.6-3

Standortheterogenität

- ▲ Bauer et al. (2006, 2007) und Beyer et al. (2006) zeigten, dass die Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung über vier verschiedene Centerline-Ansätze mit zunehmender Aquiferheterogenität unsicherer werden. In der Mehrzahl der Realisationen werden die Abbauraten überschätzt. Die Überschätzung nimmt mit zunehmender Heterogenität zu, verursacht durch ein „Herausmessen“ aus der Fahne, d.h. einer falsch ermittelten Centerline. Die auf dieser Basis prognostizierten Fahnenlängen erreichen im Schnitt nur ca. 50% der tatsächlichen Fahnenlängen, d.h. es erfolgt eine zu optimistische Einschätzung der Standortverhältnisse.
- ▲ Ein Vergleich verschiedener Centerline-Ansätze mit einem 2D-Ansatz unter Verwendung verschiedener Quellen- und Fahnenbreiten ergab eine Überschätzung der Abbauraten bei allen Ansätzen (Beyer et al. 2007). Die Überschätzungen liegen bei schmalen Fahnen (Quellenbreite 4 m) im Schnitt bei Faktor 5 (Schwankungsbreite 0,5-20) und sinken bei breiteren Fahnen (Quellenbreite 16 m) auf einen Faktor 2 bei ähnlichen Schwankungsbereichen. Hauptfehlerquellen sind die Berechnung der Fließgeschwindigkeit, Parametrisierung der Dispersion und Messungen außerhalb der Centerline. Die Verwendung des 2D-Ansatzes bei breiteren Fahnen liefert sicherere Ergebnisse, bei der schmalen Fahne hat der Ansatz zur Berechnung der Abbaurate keinen Einfluss auf das Prognoseergebnis.
- ▲ Für den Kontrollebenenansatz untersuchten Beyer et al. (2008) den Einfluss transienter Strömungsverhältnisse auf die Bestimmung von Feldskala-Abbauraten. Für zeitlich mäandrierende Schadstofffahnen wurde dabei beobachtet, dass die auf Grundlage von Stichtagsmessungen der Schadstoff-Massenflüsse an mehreren Kontrollebenen im Abstrom der Quelle bestimmten Abbauraten den tatsächlichen Abbau sowohl erheblich über- als auch unterschätzen können. Insbesondere bei heterogenen Aquiferen können die Massenflüsse an einer einzelnen Kontrollebene einer erheblichen zeitlichen Variabilität unterliegen, was dazu führt, dass zeitnah an verschiedenen Ebenen gemessene Massenflüsse nicht korrelierbar sind. Für zeitlich variable Strömungsfelder sollten deshalb nach Möglichkeit zeitlich gemittelte Konzentrations- bzw. Massenflusssignale in ausreichender zeitlicher Auflösung erhoben werden, wodurch sich der Einsatz zeitlich integrierender Konzentrations-Messverfahren wie z.B. passiver Dosimeter anbietet.

Box-7 (Forts.): Ergebnisse von VA-Studien zur Bewertung der Unsicherheiten bei der Bestimmung von Abbauraten

Abbaukinetik

Die nachfolgend vorgestellten Modellstudien beziehen sich alle auf den Abbau von BTEX (dienen als Elektronendonator) und sind aufgrund der unterschiedlichen Abbauprozesse nicht unbedingt auf die LCKW übertragbar. Zu den LCKW liegen keine vergleichbaren Arbeiten vor.

- ▲ Die Nutzung verschiedener Abbaukinetiken zur Prognose der Schadstoffausbreitung ergaben, dass Simulationen mit Abbaukinetiken, die den Verbrauch des Reaktionspartners berücksichtigen (z.B. Doppel-Michaelis-Menten; Gekoppelter Abbau 1. Ordnung mit Monod und Instantane Reaktion) die besten Näherungen an die „reale“ Fahne (dort erfolgt ein Abbau nach Doppel-Monod-Kinetik) lieferten (Schäfer et al. 2007a). Abbaukinetiken, die den Verbrauch bzw. das (Nicht-) Vorhandensein des Reaktionspartners nicht berücksichtigen (Einfache Michaelis-Menten-Kinetik und Abbau n-ter Ordnung) überschätzen z.T. signifikant den biologischen Abbau und führen damit zu einer Unterschätzung der Fahnenlänge.
Anmerkung D. Schäfer: Sofern bei den LCKW die Elektronendonatoren flächenhaft aus organischem Kohlenstoff (z.B. Huminstoffen) gebildet werden, ergeben sich ganz andere mechanistische Zusammenhänge und das Ergebnis ist nicht übertragbar.
- ▲ Die Ergebnisse von Schäfer et al. (2007) wurden anhand der Studie von Beyer et al. (2006) bestätigt. Demnach führt die Nutzung von Abbauraten 1. Ordnung zur Berechnung der Fahnenlänge, wenn eine Michaelis-Menten (MM)-Kinetik vorliegt, zu einer Unterschätzung der Fahnenlänge um bis zu 60 %. Selbst wenn die für die Berechnung der Michaelis-Menten-Kinetik ermittelten Parameter mit Fehlern behaftet sind (Überschätzung), führt die Nutzung der besser passenden Kinetik zu einer sichereren Abschätzung der Fahnenlänge.
- ▲ Die Bestimmung der Abbaukinetik anhand von Felddaten ist generell schwierig. Nach Bekins (1998) kann eine MM-Kinetik anhand von Centerline-Daten daran erkannt werden, dass diese in einer linearen Darstellung von Konzentration vs. Distanz linear abbildet, und in einer semi-logarithmischen Darstellung ein „concave down behaviour“ zeigt.
Anmerkungen D. Schäfer: Dies gilt auch für LCKW, wenn der LCKW-Abbau einer einfachen MM-Kinetik (d.h. bezüglich des Schadstoffes) folgt. Bei einer doppelten MM-Kinetik (Schadstoff & Reaktionspartner) wird das System so kompliziert, dass derrartig einfachen Aussagen nicht mehr möglich sind.
Anmerkungen C. Beyer: Bedingungen, die eine MM-Kinetik theoretisch ermöglichen sind ausreichendes Alter des Schadensfalls (Biomasse im Gleichgewicht), keine Limitierung durch An-/Abwesenheit anderer Substanzen als dem Schadstoff.

Die Ergebnisse der Modellstudien deuten darauf hin, dass die Nutzung vereinfachender Annahmen (Centerline, Abbau 1. Ordnung) an Standorten mit komplexen Verhältnissen in zu hohen Abbauraten und damit zu optimistischen Prognosen hinsichtlich der Fahnenlängen mündet. Sofern vorliegende Standortdaten auf heterogene hydraulische Verhältnisse oder komplexe Abbaukinetiken hindeuten, sollten für Standortprognosen entsprechend geeignete, d.h. i.d.R. numerische Modellansätze unter Berücksichtigung realistischer Abbaukinetiken genutzt werden.

An den TV 3 Standorten wurden die Abbauraten in der Mehrzahl über numerische Transport-Reaktionsmodelle bestimmt (vgl. Kap. C2.1-C2.6, z.B. Schäfer et al. 2007b).

B3.4.2 Abiotischer Abbau

Für den Nachweis eines abiotischen LCKW-Abbaus bzw. dessen Unterscheidung von biologischen Abbauprozessen können drei Hauptindikatoren herangezogen werden (vgl. Tab. B3-15). Weiterhin werden aktuell auch Isotopenmethoden zur Identifizierung des abiotischen Abbaus erprobt (Hofstetter et al. 2007; Liang et al. 2007).

Tab. B3-15: Indikatoren zum Nachweis des abiotischen Abbaus anhand von Analysen von Grundwasser- und Feststoffproben auf Schadstoffgehalte und geochemische Parameter

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<u>Fahnenmuster der Schadstoffe als Indikator für abiotischen Abbau</u>	Trägt man die molaren Konzentrationen der Ausgangs- und Tochtersubstanzen gegen die Entfernung zur Quelle auf, zeigen sich beim abiotischen Abbau vorwiegend parallele Konzentrationsabnahmen der verschiedenen Substanzen. Im Gegensatz dazu erfolgt der biologische Abbau eher sequenziell (vgl. Abb. B3-7).
<u>Nachweis von typischen abiotischen Abbauprodukten</u>	Beim abiotischen Abbau von PCE und TCE durch Pyrit, Magnetit, GR_{SO_4} und FeS entsteht das typische Abbauprodukt Acetylen (Butler & Hayes 1999; Lee & Batchelor 2002a, b, 2003). Zum anderen ist die Vielfalt der Metabolite größer als beim biologischen Abbau, allerdings existiert nicht für alle Substanzen eine Standardanalytik (Brown et al. 2007; Vogel et al. 1987)
<u>Mineralogische Charakterisierung der Festphase als Indikator für einen möglichen abiotischen Abbau</u>	<p>Bodenminerale, die reduzierte Formen von Eisen und Schwefel enthalten, können unter günstigen Voraussetzungen die Transformationsraten von PCE oder TCE beträchtlich erhöhen. Lee & Batchelor (2002a, b, 2003) zeigten, dass der Fe(II)-Gehalt in der Festphase direkt proportional zu deren Reduktionskapazität von PCE ist.</p> <p>Qualitative (Färbung von Bodenproben) oder quantitative Analysen zum Gesamt-, Fe(II), und Fe(III)-Gehalt im Boden können somit Hinweise auf ein mögliches abiotisches Abbaupotenzial liefern (Brown et al. 2007). Ergänzend geben chemische Untersuchungen der Mangan(II/IV)- und Schwefelspezies Anhaltspunkte zu potentiell reaktiven Redoxfraktionen (Christensen et al. 2000). Geochemische Analysen (vgl. Tab. E4.II.6-1) können durch mineralogische Untersuchungen, wie z.B. Elektronenmikroskopie, Röntgenanalysen, usw. (siehe Christensen et al. 2000) ergänzt werden.</p> <p>➤ Hannover-Südstadt (Kap. C2.1).</p>

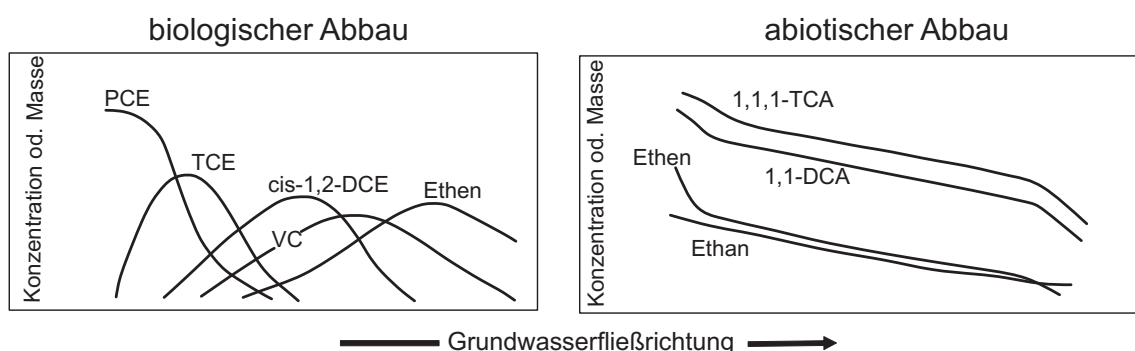


Abb. B3-7: Unterschiede in der Abfolge und Verteilung der Abbauprodukte mit Entfernung von der Quelle in Abstromrichtung anhand theoretischer Beispiele zum biologischen PCE- (links) und abiotischen TCA-Abbau (rechts). Während beim biologischen Abbau die Konzentrationspeaks der Abbauprodukte aufeinander folgen, sind die Konzentrationsverläufe beim abiotischen Abbau nahezu parallel. Abbildung in Anlehnung an Wiedemeier et al. (1999) und Brown et al. (2007)

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Mit biologischen Abbauprozessen vergleichbare abiotische Abbaukapazitäten wurden in Laborstudien gemessen. Da derartige Randbedingungen im Feldfall sehr unwahrscheinlich sind, wird der biologische Abbau als der für die LCKW dominierende Abbauprozess angesehen. Dies zeigt sich auch anhand von Feldsammelstudien, nach denen der Anteil des abiotischen Abbaus an der Gesamt-NA-Kapazität bzw. die abiotische Aktivität an LCKW-kontaminierten Standorten auf max. 5-10% eingeschätzt wird (McGuire et al. 2003). Sofern anhand der Fahnenmuster und der Metabolite keine Hinweise auf abiotischen Abbau vorliegen, wird eine weitere spezifische/ differenzierte Untersuchung auf abiotische Abbauprozesse als nicht sinnvoll erachtet.

B3.4.3 Sorption

Die Wirksamkeit von Sorptionsprozessen ist abhängig von der Art und Menge des im Untergrund vorliegenden Materials (vgl. Kap. A3.5). Der Einfluss der Sorption kann somit anhand von Untersuchungen des C_{org} und Tonmineral-Gehalts und/oder der Bestimmung standortspezifischer Verteilungskoeffizienten erfolgen, woraus ein für den Standort gültiges Sorptionsmodell abgeleitet werden kann (s. Tab. B3-16).

Chemische Methoden zur Bestimmung des C_{org} -Gehalts finden sich in LABO (2000). Daneben sind weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche wie z.B. BET (Appelo & Postma 2007) sowie mineralogische Untersuchungen möglich (s. Projekt C2.1).

Tab. B3-16: Methoden zur Ermittlung und Quantifizierung der Sorptions-/Desorptionsprozesse im Untergrund

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Bestimmung von Sorptionsisothermen → Anhang E4.III.7</i>	
Ermittlung des <u>Verteilungskoeffizienten</u>	<p>Die Sorption bzw. der Verteilungskoeffizient wird in der Regel anhand von Batch-experimenten bei konstanten Temperaturen (Isotherme) ermittelt, indem Wasser-Schadstoffgemische in verschiedenen Konzentrationen mit (idealerweise gemahlener od. pulverisierter) Sedimentmatrix versetzt werden. Dann wird der Schadstoffkonzentrationsgehalt in der wässrigen Phase nach Einstellung des Gleichgewichts gemessen, wobei unter Umständen die Zeitdauer für die Gleichgewichtseinstellung nicht bekannt ist und anhand des Versuches ermittelt wird. Die Ergebnisse werden als sorbierte Schadstoffmenge gegen gelöste Schadstoffkonzentration aufgetragen. Die sog. Sorptionsisothermen können unterschiedliche Formen aufweisen, die üblicherweise anhand drei verschiedener Sorptionsmodelle beschrieben werden (Abb. E4.III.7-1).</p> <p>Sorptionskapazitäten im Feld können über Tracerversuche i.d.R. in Form eines Push-Pull-Tests ermittelt werden (Gilmore et al. 2006).</p> <p>➤ Hannover-Südstadt (C2.1)</p>
<i>Sorptionsmodelle/Sorptionskinetik</i>	
<u>Quantifizierung und Identifizierung der Sorptionsprozesse</u>	<p>Im einfachsten Fall geht man von einer linearen Verteilung aus, d.h. die sorbierte Schadstoffmenge (C_s) ist direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration des gelösten Schadstoffs (C_w). Normalisiert auf den C_{org}-Anteil (f_{oc}) des Untergrunds wurde der sog. K_{oc}-Ansatz abgeleitet (Karickhoff et al. 1979), so dass der Verteilungskoeffizient relativ einfach über die komponentenspezifische Löslichkeit oder den Oktanol-Wasser-Koeffizienten bestimmt werden kann. Die nicht-lineare Sorption wird durch die Langmuir oder Freundlich Modelle beschrieben. Die mathematischen Beschreibungen finden sich in Anhang E4.III.7.</p>

Tab. B3-16 (Forts.): Methoden zur Ermittlung und Quantifizierung der Sorptions-/Desorptionsprozesse im Untergrund

Anwendungsbereich	Vorabkenntnisse, Einschränkungen, Beispiele
<i>Sorptionsmodelle/Sorptionskinetik (Forts.)</i>	
<u>Quantifizierung und Identifizierung der Sorptionsprozesse</u> (Forts.)	<p>Die Sorptionseigenschaften von Kerogen, Ruß, Kohlepartikeln („hard SOM“), sind um den Faktor 10-100 höher als die des weichen C_{org}, so dass diese die Gesamtsorption vor allem bei geringen gelösten Schadstoffkonzentrationen ($< 10^{-6}$ der max. Löslichkeit) dominieren. Bereits bei geringen Anteilen von „hard SOM“ am Gesamt-C_{org} kann die Sorptionskapazität mit dem stark vereinfachenden K_{oc}-Ansatz um Größenordnungen unterschätzt werden (Karapanagioti et al. 2000). Um die gleichzeitig ablaufenden nicht-linearen und linearen Sorptionsprozesse sowie die kinetischen Limitierungen im Modell nachzuvollziehen, eignet sich das Freundlich Modell als Summation verschiedener Isothermen (s. z.B. Allen-King et al. 2002; Cornelissen et al. 2005; Altfeld & Streck 2006).</p> <p>➤ Hannover-Südstadt (Kap. C2.1). Hier wurde für das Parameterfitting der Durchbruchkurven ein sog. „Two-Site-Ansatz“, der von zwei unterschiedlichen Sorptionsprozessen ausgeht, angewandt, unter Verwendung der Software STANMOD (van Genuchten & Wagenet 1989).</p>

EMPFEHLUNGEN & ANMERKUNGEN

Eine verlässliche quantitative Bewertung der Sorptions-/Desorptionsprozesse erfordert die Charakterisierung des vorliegenden organischen Materials und/oder Sorptionsversuche mit Standortmaterial evtl. in Kombination mit Modellierungen (vgl. Tab. B3-16). Die Verwendung von Literaturwerten ist aufgrund der Abhängigkeit der Sorption vom Standortuntergrund, d.h. Art und Menge des organischen Materials nur bedingt aussagekräftig. Sofern Vorab-Untergrunduntersuchungen sowie die Schadstofffahnenverteilungen auf einen potenziellen Einfluss von Sorptionsprozessen hindeuten, sollten standortspezifische Sorptionsuntersuchungen erfolgen.

B3.4.4 Zusammenfassung und Fazit

Die Schadstofffahnenausbreitung und Stationarität als auch die an einem LCKW-kontaminierten Standort relevanten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse können für die aktuelle Situation mit vorhandenen Methoden weitgehend identifiziert und größtenteils auch quantifiziert werden. Die größte Einschränkung besteht – ebenso wie bei der hydrogeologischen und Schadstofffahnen-Erkundung – in der Tatsache, dass die geochemischen und biologischen Daten weitgehend auf Punktinformationen basieren, die nur bedingt für den Standort repräsentativ sind. Datenregionalisierungen sind somit mit Unsicherheiten behaftet, die nur teilweise zu quantifizieren sind.

Für den biologischen Abbau – der den wesentlichen NA-Prozess bei den LCKW darstellt – steht bislang keine (einzelne) Methode zur Verfügung, die einen direkten Nachweis erlaubt (Gilmore et al. 2006). Die Beweisführung zur Wirksamkeit des biologischen Abbaus basiert somit auf indirekten Nachweismethoden und Datenkombinationen sowie dem Verständnis über die Zusammenhänge verschiedener geochemischer und biologischer Parameter. Dies ist auch für die Quantifizierung des Abbaus wesentlich.

Eine Differenzierung zwischen abiotischen und biologischem Abbau erscheint für den Feldfall nicht sinnvoll und zielführend. Insbesondere da der abiotische Abbau im Feld eher zu vernachlässigen ist und vermutlich nur im Beisein biologischer Prozesse stattfindet.

Standortspezifische Untersuchungen zu den Sorptionsprozessen werden wichtig, wenn zu vermuten ist, dass am Standort Kohle-, Ruß oder kerogenhaltige Substanzen bereits in geringen Mengen vorliegen. Diese können eine erhöhte Retardation bzw. nicht-lineare Sorptionsprozesse hervorrufen, so dass Sorptionsberechnungen, die den einfachen K_{oc} -Ansatz zugrundelegen, die Sorption deutlich unterschätzen.

Der Nachweis einer stationären Fahne durch die Detektion des Fahnenendes im Feld ist nach LABO (2005) nicht als zwingendes Kriterium anzusehen. Zum einen kann die Suche nach dem Fahnenende oder auch weitere Installationen von Messstellen, um der Fahnen spitze „hinterherzugehen“, einen unter Umständen unverhältnismäßig hohen Erkundungsaufwand erfordern. Zum anderen sind Bewertungen anhand von Konzentrationsänderungen in einer Messstelle mit Unsicherheiten behaftet, da sie nicht unbedingt mit der Fahndynamik im Sinne einer sich ausdehnenden oder schrumpfenden Fahne zusammenhängen müssen, sondern auch durch saisonale oder regionale Änderungen im Fließregime (Beyer et al. 2008; Bockelmann et al. 2003; Schirmer et al. 2001) oder durch Probenahme- und Analysefehler verursacht werden können. Trotz der Tatsache, dass Frachtmessungen auch durch diese Effekte beeinflusst werden, stellen sie aufgrund der integralen Herangehensweise eine sicherere Beweisführung dar als Punktmessungen (vgl. Kap. B3.3.4).

B3.5 Prognose des Fahnenverhaltens

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Für die Akzeptanz von NA bzw. der Implementierung von MNA-Konzepten ist die Prognose der zukünftigen Fahnenentwicklung von entscheidender Bedeutung. Zeitreihen von Konzentrationsdaten und deren statistische Analyse (vgl. Tab. B3-9, Kap. E4.III.6) können Hinweise liefern, ob die Fahne stationär bzw. quasi-stationär ist oder ob sie ggf. einen Trend (ausdehnend/schrumpfend) aufweist. Die Aussagefähigkeit von Zeitreihenanalysen ist jedoch begrenzt, da sie stets rückwärtsgewandt sind und somit keine Prognose liefern können, wie sich die Konzentrationen und damit die Fahne zukünftig entwickeln werden. Für eine Prognose der zukünftigen Fahnenentwicklung können entweder analytische (Kap. B3.5.1) oder numerische Modelle (Kap. B3.5.2) angewendet werden.

In den KORA-Handlungsempfehlungen (Kap. 7) sowie in der Synopse des TV 7 (vgl. E2.I) werden sehr ausführlich die einzelnen Arbeitsschritte sowie die notwendige Datengrundlage für die Erstellung von Strömungs- und Transportmodellen beschrieben, weshalb an dieser Stelle nur in aller Kürze die Hauptarbeitsschritte dargestellt werden:

- Die erste Abbildung der Realität beginnt mit einem **Konzeptmodell**, bei dem alle vorhandenen Daten und Informationen berücksichtigt werden, um sowohl das geologische, als auch hydrogeologische, hydrologische und geochemische Verständnis vom Standort zu fassen und ggf. in Profilen, Blockbildern, abgeschätzten Massenbilanzen oder Stoffströmen etc. darzustellen.
- Ausgehend von dem Konzeptmodell wird ein **mathematisches Modell** erstellt, d.h. die am Standort relevanten Prozesse müssen identifiziert, mathematisch beschrieben und parametrisiert werden. Hierzu sind i.d.R. eine Reihe von Annahmen zu treffen, die das reale System „so einfach wie möglich, aber nicht einfacher“ (A. Einstein) abbilden.
- Im letzten Schritt erfolgt eine Auswahl der Modellsoftware und die Umsetzung des Konzept- bzw. mathematischen Modells in ein **analytisches oder numerisches Modell**,

das in der Lage ist, die relevanten Prozesse in der zuvor definierten Weise abzubilden. Häufig erfolgt die Erstellung des mathematischen Modells und die Umsetzung des analytischen/numerischen Modells in einem Schritt, d.h. die Herausforderung nach der Erstellung des Konzeptmodells besteht darin, die am Standort relevanten Prozesse zu erkennen, die notwendige Komplexität zur Beschreibung derselben abzuleiten und entsprechend eine geeignete Modellsoftware auszuwählen, die diese Prozesse unter Beachtung der getroffenen Annahmen beschreibt.

Aufgrund von i.d.R. nicht flächenhaft vorliegender Daten müssen Modelle kalibriert werden, wofür gemessene Daten der Outputparameter (Grundwasserstände bzw. Konzentrationsdaten) zur Verfügung stehen müssen. Für die Prognose der Fahrenentwicklung mit einem Stofftransportmodell ist es somit essentiell, gemessene Konzentrationsdaten bzw. Konzentrationszeitreihen zur Verfügung zu haben, die zur Modellkalibrierung herangezogen werden können. Auch das Konzeptmodell und die dort abgeschätzten Massenbilanzen oder Stoffflüsse sind eine wichtige Hilfe bei der Kalibrierung des Modells. Weitere Details und Empfehlungen zur Erstellung von Modellen können in den Handlungsempfehlungen nachgelesen werden.

B3.5.1 Analytische Modelle für Prognosen der Fahrenentwicklung

Analytische Modelle, die gegenüber numerischen Modellen von vereinfachenden Annahmen, wie homogenen Parameterverteilungen sowie vereinfachten Prozessbeschreibungen und Randbedingungen ausgehen, sind gegenüber numerischen Modellen in folgenden Fällen zu bevorzugen:

- Zur ersten Abschätzung der Wirksamkeit von NA-Prozessen, evtl. zur Erstellung eines Konzeptmodells
- An Standorten mit vergleichsweise homogenen Bedingungen im Hinblick auf Hydraulik und Schadensherdsgeometrie
- An Standorten mit (sehr) geringer Datendichte

Es stehen eine Reihe von analytischen Modellen zur Berechnung des Stofftransports im Grundwasser zur Verfügung, die sich z.T. in der Anzahl der Dimensionen, den Randbedingungen, den Prozessbeschreibungen etc. unterscheiden. In Wiedemeier et al. (1999); Khan & Husain (2001) und Looney et al. (2006) sind Übersichten über häufig verwendete analytische Modelle zu finden. Die meisten der genannten Modelle sind jedoch für die Beschreibung des Stofftransports von LCKW nur bedingt geeignet, da sie keinen sequentiellen Abbau der CKW beschreiben, sondern meist von einem gewöhnlichen Abbau 1. Ordnung ausgehen, der einer direkten, vollständigen Mineralisierung gleichkommt.

Das für LCKW geeigneteste analytische Modell ist das von Aziz et al. (2000) für das „US Air Force Center for Environmental Excellence“ entwickelte und von der U.S. EPA vertriebene Modell BIOCHLOR (<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/biochlor.html>). Es basiert auf einer analytischen Lösung der dreidimensionalen Transportgleichung nach Domenico (1987) und berücksichtigt folgende, z.T. vereinfachte Prozesse:

- Homogene und isotrope Grundwasserströmung, Advektion und Dispersion
- Sequentieller Abbau von PCE → TCE → DCE → VC → Ethen mit einer Kinetik 1. Ordnung. Der Abbau findet nur in der gelösten, nicht in der sorbierten Phase statt. Die Abbauraten 1. Ordnung können für 2 Reaktionszonen unterschiedlich definiert werden
- Abnahme der Quellkonzentrationen nach einer Kinetik 1. Ordnung (optional)
- Reversible, lineare Gleichgewichtssorption

Die Vereinfachungen des Modells BIOCHLOR betreffen nicht nur die genannten Prozessbeschreibungen, sondern auch die wenig flexiblen Anfangs- und Randbedingungen. Es wird von einem anfänglich unkontaminierten Grundwasserleiter ausgegangen und die Schadensherdgeometrie entspricht einer Ebene senkrecht zur Grundwasserströmung und zur Geländeoberfläche, bei voller Aquifermächtigkeit. Die analytische Lösung von Domenico (1987), auf der BIOCHLOR basiert, weist einige Limitationen hinsichtlich der Anwendbarkeit in gering permeablen bzw. dispersionsdominierten Grundwasserleitern auf. Verschiedene Autoren (Guyonnet & Neville 2004; Srinivasan et al. 2007; West et al. 2007) wiesen jüngst darauf hin, dass die von Domenico (1987) hergeleitete Lösung für große Dispersivitäten bzw. kleine Peclet-Zahlen ($Pe < 6$) zu signifikanten Fehlern führen kann (s. auch Hinweise der U.S. EPA zur Domenico-Lösung: <http://www.epa.gov/ada/csmos/domenico.html>).

B3.5.2 Numerische Modelle für Prognosen der Fahnenentwicklung

Numerische Modelle liefern im Unterschied zu analytischen Modellen keine exakten und unter Umständen auch nicht eindeutige Lösungen der Transportgleichung. Im Gegenzug müssen weniger vereinfachende Annahmen bzgl. der Prozessbeschreibungen, der Rand- und Anfangsbedingungen sowie der Homogenität räumlich verteilter Parameter getroffen werden.

Es stehen eine Reihe unterschiedlicher numerischer Modelle zur Verfügung, die sich durch ihre numerischen Lösungsmethoden (Finite Differenzen, Finite Elemente, Finite Volumen, Particle Tracking Methoden etc.) unterscheiden, aber auch durch die unterschiedliche mathematische Berücksichtigung der Transportprozesse. Während Wiedemeier et al. (1999) und Khan & Husain (2001) umfassende Übersichten über numerische Transportmodelle geben, beschränkt sich die folgende Tabelle auf eine Auswahl jener numerischer Modellcodes, die für den Transport von LCKW geeignet erscheinen, da sie in der Lage sind, sequentiellen biologischen Abbau zu beschreiben. Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, ebenso wie sie auf die Nennung von Modellen verzichtet, die ggf. zum Modellierstandard gehören (z.B. MT3D), aber aufgrund der fehlenden Berücksichtigung des sequentiellen Abbaus hier nicht aufgeführt werden.

Tab. B3-17: Auswahl von numerischen Transportmodellen mit sequenziellem biologischen Abbau. (Abkürzungen: Numerik - FE: Finite Elemente, FD: Finite Differenzen, FV: Finite Volumen; Sorption - LI: Lineare Isotherme, NLI: Nicht lineare Isotherme, GG: Gleichgewicht, K1O: Kinetik 1. Ordnung; LCKW-Abbau - MK: Monod Kinetik, A1O: Abbau 1. Ordnung, AnO: Abbau n-ter Ordnung; NAPL-Lösung und Volatilisierung +: berücksichtigt, -: nicht berücksichtigt)

Modell	Modelliertes System	Numerik	Prozesse				Programm-Download/Online-Dokumentation
			NAPL-Lösung	Sorption	Volatilisierung	Sequent. LCKW Abbau	
GeoSys/ Rockflow	Gesättigte Zone	FE	+	LI, NLI im GG/ mit K1O	-	MK, AnO (n=0,1,2)	http://www.virtual-aquifer.de
MIN3P	Gesättigte/unge-sättigte Zone	FV	+	LI im GG	+	MK, AnO	http://www.eos.ubc.ca/research/hydro/research/min3p/reactive_tran_web.htm

Tab. B3-17 (Forts.): Auswahl von numerischen Transportmodellen mit sequenziellem biologischen Abbau.

Modell	Modelliertes System	Numerik	Prozesse				Programm-Download/Online-Dokumentation
			NAPL-Lösung	Sorption	Volatilisierung	Sequent. LCKW Abbau	
PHT3D	Gesättigte Zone	FD	+	LI, NLI im GG/ mit K10 ¹⁾	-	MK, A10	http://www.pht3d.org
RT3D	Gesättigte Zone	FD	-	LI mit K10	-	aerob./anaerob. A10 (bis 4 Spezies) ²⁾	http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm
TBC	Gesättigte Zone	FV	+	LI, NLI mit K10	-	MK, AnO	ds@gpi.uni-kiel.de

Erläuterungen: ¹⁾ Benutzerdefinierte Sorptionskinetik möglich, ²⁾ Benutzerdefinierte weitere Reaktionspakete möglich

B3.5.3 Zusammenfassung und Fazit

Analytische und numerische Modelle stellen das einzige Werkzeug dar, mit dem Prognosen zur Nachhaltigkeit oder auch zur Dauer von MNA erstellt werden können. Je nach Datenlage, geforderter Genauigkeit und Bearbeiterkenntnis kann dazu vorhandene Software genutzt werden oder sind standortspezifische Modelle zu erstellen.

Anhand der Beispiele aus dem TV 3 zeigte sich, dass die Modellstudien einen wesentlichen Beitrag zur Daten- und Standortinterpretation und damit zur Entscheidungsfindung beitragen konnten. Deren Anwendung und kontinuierliche Erweiterung im Zuge einer Standorterkundung und Sanierung wird deshalb als wesentliches Element bei der Altlastensanierung angesehen.

Optimierungs- und Forschungsbedarf in der Modellierung besteht im Bereich der parallelen Bewertung von räumlichen und zeitlichen Trends (z.B. Cameron 2004; Herrera & Pinder 2005), auf dem Gebiet der Durchführung von Extrapolationen bzw. dem Up-Scaling von Laboruntersuchungen auf den Feldmaßstab (z.B. Elkateb et al. 2003; Fernández-García & Gomez-Hernandez 2007; Turner et al. 1989; Imhoff et al. 2003), in der Parameteridentifikation durch Modellansätze (Hill & Tiedeman 2007) sowie in der Entwicklung effizienterer numerischer Methoden zur Simulation komplexer reaktiver Transportprozesse im Feldmaßstab.

B3.6 Zusammenfassung

Die technologischen und methodischen Verfahren zur Erkundung und Beurteilung einer LCKW-Schadenssituation sowie der Wirksamkeit von NA-Prozessen wurden in den vergangenen Jahren enorm weiterentwickelt. Zudem kommen viele der neuen Verfahren und Ansätze auch langsam in der Praxis zur Anwendung.

Technologischer Bedarf für die Beurteilung der NA-Prozesse besteht in der Weiterentwicklung von Methoden, die einen direkten Nachweis der Prozesse im Feld ermöglichen. Daneben werden integrale Erkundungsmethoden sowie Frachtbestimmungen, die in ein Massenbilanzkonzept integriert werden können, als Schlüsselparameter für die Beurteilung von MNA angesehen. Für Prognosen zur Lebensdauer einer Fahne sind vor allem Verbesserungen in der Ermittlung des zeitlichen Schadstoffaustrages aus der Quelle bzw. der Quellenmasse notwendig.

Die wesentlichen Untersuchungsziele zur Prüfung von MNA und dafür geeignete methodische Herangehensweisen sind in Tab. B3-18 im Überblick zusammengefasst.

Tab. B3-18: Überblick zu den technischen Zielsetzungen und methodischen Verfahren für die Erkundung, Beurteilung und Überwachung von MNA an LCKW-Standorten. Tabelle in Anlehnung an Gilmore et al. (2006)

Technisches Ziel	Geeignete Methoden	Kap. Verweis
Qualitativer indirekter Nachweis von NA-Prozessen	Schadstoffkonzentrationen	Kap. B3.4.1.1
	Redoxparameter	Kap. B3.4.1.1
	Mikrobiologische Methoden	Kap. B3.4.1.2.
Qualitativer direkter Nachweis von NA-Prozessen	Metabolite	Kap. B3.4.1.1.
	Komponentenspezifische Isotopenfraktionierung	Kap. B3.4.1.3
Methoden zur Quantifizierung	Analytische/numerische Modelle	Kap. B3.5
	Abbauraten	Kap. B3.4.1.4
	Komponentenspezifische Isotopenfraktionierung	Kap. B3.4.1.3
Methoden zur Erstellung von Prognosen	Analytische/numerische Modelle	Kap. B3.5
Methoden zur Bestimmung von Schadstofffrachten	Immissionspumpversuche, Punktbasierte Frachtbestimmung entlang einer Kontrollebene (GWF), Passivsammler	Kap. B3.3.4
Räumlich/zeitlich integrierende Messungen	Geophysikalische Methoden	Kap. B3.2.1.2
	Passivsammler	Kap. B3.3.3
	Tracermethoden	Kap. E4.II.3 (Anhang)
	Immissionspumpversuch	Kap. B3.3.4
Neuartige/wenig erprobte Monitoringansätze und Strategien → Gilmore et al. 2006, Kap. 7.4	Neuartige Passivsammler (diffusion tubing)	
	Remote sensing	
	Sich selbst überprüfende Sensorsysteme	
	Phytomonitoring	

B4 ENA-Sanierungsmaßnahmen

Enhanced Natural Attenuation (ENA) wird gemäß dem LABO-Positionspapier (2005) als „eine in-situ Sanierungsmaßnahme angesehen, da durch die Initiierung, Stimulierung oder Unterstützung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen mit dem Einbringen von Substanzen unter Nutzung naturgegebener Reaktionsräume aktiv in das Prozessgeschehen eingegriffen wird“.

Für LCKW-Schadensfälle können ENA-Maßnahmen sowohl zur in-situ Reduktion des Schadstoffaustrages aus der Quelle als auch zur Stimulation des Abbaus in der Schadstofffahne eingesetzt werden. ENA wird bislang vor allem bei der Quellensanierung eingesetzt, mit dem Ziel Risiken, Behandlungszeiträume und unter Umständen Kosten zu minimieren (vgl. ITRC 2008a). ENA kann im Quellbereich angewandt werden, da einige LCKW-abbauende Mikroorganismen Schadstoffkonzentrationen nahe dem Sättigungsbereich tolerieren (Adamson et al. 2003; Yang & McCarty 2000). Eine erfolgreiche Anwendung bei Quellen mit hohen Anteilen von mobiler Phase oder DNAPL-Pools ist jedoch wenig realistisch.

Für die Stimulation des biologischen Abbaus kommen je nach „Mangellerscheinung“ zwei Ansätze in Frage:

- **Stimulation** des Abbaus durch Zufuhr von für den Abbau notwendigen Reaktionspartnern, im Fall der LCKW sind dies in der Regel Elektronendonatoren und/oder Nährstoffe
- **Bioaugmentation**, wobei Organismenkulturen, die bevorzugt LCKW abbauen, in den Untergrund injiziert werden

Anwendungen

Wesentliche Schritte bei der Implementierung von ENA beinhalten, abgesehen von einer Lokalisierung der Quelle, die Auswahl des Substrates und des Injektionsverfahrens sowie die Definition des Reaktionsraumes (Jackson et al. 2003; Livadas 2003). Für eine erfolgreiche Anwendung muss gewährleistet werden, dass Substrat in ausreichender Menge in den vorgesehenen Reaktionsraum transportiert wird und dort im vorgesehenen Zeitraum für den Abbau zur Verfügung steht (Laughlin & Timmins 2006). Im Falle der Bioaugmentation ist eine erfolgreiche Injektion sowie Adaption der eingebrachten Organismen wesentlich.

Bisherige alleinige oder ergänzende ENA-Anwendungen in Pilotfeldstudien umfassten (AFCEE & NFESC 2004):

- Lockergesteinsaquifere aber auch Karst- und Kluftaquifere
- Einsatz in Tiefen bis zu 90 m, bei Grundwassergeschwindigkeiten von wenigen m/Jahr bis zu mehreren m/Tag
- Fahnenkontaminationen mit Konzentrationsbereichen von 0,01-100 mg/L
- Reichweiten bei Bioaugmentationsansätzen in Pilotfeldstudien: 30 cm-3 m (Ellis et al. 2000; Lendvay et al. 2003; Major et al. 2002)

Eher ungünstige Voraussetzungen für ENA-Maßnahmen in der Schadstofffahne sind hohe Transportgeschwindigkeiten verbunden mit hohen Sauerstoffgehalten. Hier kann unter Umständen auch eine dauerhaft hohe Zufuhr von Elektronendonatoren die Einstellung von anaeroben Verhältnisse im Aquifer nicht gewährleisten, was eine ENA-Anwendung weder sinnvoll und verhältnismäßig macht. Bei schlecht permeablem Untergrund oder geringen Fließgeschwindigkeiten kann der Transport des Substrates zu den kontaminierten Bereichen schwer oder nicht möglich sein. In diesem Fall können Zirkulations- oder Pumpsysteme den

natürlichen Gradienten verbessern oder verstärken sowie zur Injektion der Substanzen genutzt werden. Daneben sind auch biologische Barriersysteme als Applikationssysteme denkbar (vgl. AFCEE & NFESC 2004).

Die Erfahrungen mit Bioaugmentation sind bislang eingeschränkt und der Nutzen dieses Verfahrens wird kontrovers diskutiert (AFCEE & NFESC 2004), da nach wie vor umstritten ist, ob sich die injizierten LCKW-abbauenden Kulturen gegen die autochton vorliegenden Gemeinschaften durchsetzen können.

Substrate

Substrate, die für eine ENA-Anwendung in Frage kommen sind fest, flüssig oder gasförmig und unterscheiden sich in der Geschwindigkeit mit der sie Elektronendonatoren zur Verfügung stellen. Die günstigsten Substanzen sind in Tab. B4-1 zusammengestellt.

Neben Elektronendonatoren können noch Nährstoffe wie Stickstoff, Phosphor und Hefeextrakte, die das mikrobielle Wachstum unterstützen, zugeführt werden. Weiterhin sind Substanzen zum pH-Wert Ausgleich wie z.B. Natriumkarbonat denkbar (AFCEE & NFESC 2004).

Tab. B4-1: Substrate, die für eine biologische ENA-Maßnahme genutzt werden können. Tabelle aus AFCEE & NFESC 2004

Substrat	Gängige Injektionsmethoden	Anwendung	Injektionsrhythmus
<i>Lösliche Substrate</i>			
Laktat und Butyrat	Injektionsbrunnen oder Zirkulationssysteme	Säuren oder mit Wasser verdünnte Salze	kontinuierlich oder monatlich
Methanol und Ethanol	Injektionsbrunnen oder Zirkulationssysteme	mit Wasser verdünnt	kontinuierlich oder monatlich
Molassen, Fruktose-Maissirup	Injektionsbrunnen	in Wasser gelöst	kontinuierlich oder monatlich
<i>Viskose Flüssigsubstrate</i>			
HRC ¹⁾ oder HRC-X TM → Koenigsberg et al. (2006)	direkte Injektion	reine Injektion	jährlich oder zwei-jährlich für HRC (üblich); alle 3 bis 4 Jahre für HRC-X TM ; einmalige Anwendung möglich
Pflanzliche Öle	direkte Injektion oder Injektionsbrunnen	reine Öl-Injektion mit Wasserdruck oder Emulsion mit hohem Öl-Wasser-Verhältnis (> 20% Öl)	einmalige Anwendung (üblich)
<i>Gering viskose Flüssigsubstrate</i>			
Emulsionen pflanzlicher Öle	direkte Injektion oder Injektionsbrunnen	Mikroemulsionen mit geringem Öl-Gehalt (< 10%) in Wasser	alle 2 bis 3 Jahre (üblich); einmalige Anwendung möglich
<i>Feste Substrate</i>			
Mulch und Kompost	Gräben, Aushebungen	oberflächennahe Gräben, Aushebungen	einmalige Anwendung (üblich)

Tab. B4-1 (Forts.): Substrate, die für eine biologische ENA-Maßnahme genutzt werden können

Substrat	Gängige Injektionsmethoden	Anwendung	Injektionsrhythmus
<i>Andere (bislang wenige Anwendungen)</i>			
Molke (löslich)	direkte Injektion oder Injektionsbrunnen	in Wasser gelöst oder aufgeschlämmt	monatlich oder jährlich
Chitin (fest)	Gräben oder oder Injektion eines Chitin-Schlammes	fest oder aufgeschlämmt	jährlich oder zwei-jährlich; einmalige Anwendung möglich
Wasserstoff (Gas)	Bio-Sparging-Brunnen	Gasinjektion	Gepulste Injektion (täglich bis wöchentlich)
Huminsäuren (Elektronen-Träger)	direkte Injektion oder Injektionsbrunnen	in Wasser gelöst	unbekannt; wahrscheinlich halbjährlich bis jährlich

Zusammenfassung

Als Vorteile von ENA-Maßnahmen gelten:

- In der Regel geringere Installations- und Betriebskosten als bei anderen in-situ Quellsanierungsverfahren.
- Schadstoffabbau erfolgt in-situ, somit sind keine off-site Schadstoffbehandlungen notwendig.
- Genehmigungsverfahren i.d.R. deutlich einfacher im Vergleich zu anderen in-situ Quellsanierungsverfahren.

Mögliche Nachteile oder Einschränkungen sind:

- Standortspezifische Voraussetzungen sind für ENA ungeeignet, z.B. geringe Permeabilität, hohe Heterogenität die eine effektive Injektion verhindern oder DNAPL-Pools.
- Zeitraum bis der Abbau nach der Stimulation einsetzt, kann bis zu mehreren Monaten nach der Injektion dauern (vgl. Experiment am Standort Perleberg, Kap. C2.2), sodass ein entsprechendes Monitoring auch zur Überwachung eines anhaltenden Abbaus notwendig ist.
- Unter Umständen ist bei einer Anwendung im Quellbereich mit einer kurzfristigen Erhöhung des Schadstoffaustrages zu rechnen (z.B. Hood et al. 2007; Kaplan et al. 2008). Laborstudien (Carr et al. 2000; Cope & Hughes 2001; Sorenson 2003) deuten darauf hin, dass durch ENA eine erhöhte Lösung bzw. Desorption von Schadstoffen aus dem DNAPL erzeugt wird. Song et al. (2002b) und Sorenson (2003) beobachteten z.B. in Feldstudien kurzfristig bis zu 20-fach erhöhte TCE-Konzentration im Abstrom durch periodische Laktatinjektionen.

Ein kurzfristig erhöhter Schadstoffaustrag könnte durch verschiedene Prozesse verursacht werden, wie z.B. erhöhte Konzentrationsgradienten durch den Abbau gelöster LCKW, die Produktion von besser löslichen Metaboliten oder eine Verringerung der Oberflächenspannung. Die Ursachen sind noch nicht abschließend geklärt (Payne et al. 2001). Abschätzungen zum Potenzial der Verkürzung des Sanierungszeitraumes anhand von Modellrechnungen (Christ et al. 2005) ergaben einen Faktor 5 im Vergleich zu natürlichen Lösungsprozessen.

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

- Unter Umständen erfolgt trotz Stimulation keine vollständige Mineralisation der LCKW (z.B. Song et al. 2000b; Chartrand et al. 2005).
- Durch den erhöhten Abbau kann sich der Grundwasserchemismus, v.a. pH-Wert und das Redoxmilieu nachhaltig irreversibel verändern, was unter Umständen nicht erwünscht ist. Daneben ist eine erhöhte Produktion gasförmiger Beiprodukte möglich (z.B. VC, Methan, Schwefelwasserstoff).

Auf weitere Details zu den notwendigen Laborversuchen, Injektionssystemen sowie Fallbeispiele wird in diesem Rahmen nicht näher eingegangen. Dazu wird auf die unten aufgeführte weiterführende Literatur verwiesen.



Weiterführende Literatur
und Fallbeispiele:

AFCEE & NFESC (2004);
Early et al. (2007, 2006);
Hood et al. (2008);
ITRC (2005a, 2008a, b);
Kennedy et al. 2006

B5 In-situ Quellensanierungsverfahren

Untersuchungen zu in-situ Quellensanierungsverfahren und die Bewertung ihrer Effizienz waren im Rahmen von KORA nicht vorgesehen. Diese Thematik wird aber aufgrund der erhofften Reduktion der Schadstoffmasse in der Quelle bzw. deren Emission und auch in Bezug auf MNA als so wichtig erachtet, dass hier die wesentlichen wissenschaftlichen Ergebnisse und Diskussionen der vergangenen Jahre anhand einer Literaturlauswertung zusammengefasst sind.

Generell ist die vollständige, d.h. 100%ige Dekontamination der Schadstoffquelle – ein im LABO-Positionspapier (2005) genanntes Prüfkriterium für MNA – eine wünschenswerte Zielvorgabe. In der Praxis ist diese Vorgabe vor allem bei älteren Schadensfällen jedoch aufgrund verschiedenster Einschränkungen, wie z.B. Unkenntnis über Lage und Verteilung der Quelle, Unzugänglichkeiten, technische Limitationen, zu hohe Kosten usw. in den seltensten Fällen zu erfüllen, sodass in der Regel „nur“ partielle Quellensanierungen, d.h. eine teilweise Schadstoffmassenentfernung, mit nicht sicher zu prognostizierender Wirkung auf die Schadstoffemission in das Grundwasser realisierbar sind.

Die Erfahrungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass Pump&Treat-Maßnahmen, die bislang als häufigstes Verfahren zur hydraulischen Sicherung/Sanierung einer Schadensquelle eingesetzt wurden, insbesondere bei LCKW-Schadensquellen, in denen DNAPL vorliegen, in den seltensten Fällen effizient und erfolgreich sind (DiFilippo & Brusseau 2008; Mackay & Cherry 1989, Stroo et al. 2003). Dies äußert sich unter anderem in unverhältnismäßig langen Betriebszeiten, damit verbundenen hohen Betriebskosten, ohne dass die vorgegebenen Sanierungszielwerte nach akzeptabler Zeit erreicht werden (Held et al. 2006; LfUG Sachsen 2007). Für die Sanierung von DNAPL-Standorten wurden deshalb in den vergangenen Jahren zunehmend in-situ Verfahren wie thermische Extraktion, chemische Extraktion, chemische Oxidation (ISCO), chemische Reduktion oder Enhanced Bioremediation (ENA) entwickelt und erprobt, die im Überblick in Kap. B5.1 dargestellt sind.

Der Nutzen einer (partiellen) Quellensanierung hinsichtlich einer Verminderung der Schadstoffmasse und deren Auswirkung auf eine Verkürzung der Lebenszeit der Quelle oder der kurz- bzw. langfristigen Reduktion der Schadstoffemission in die Fahne wird in Kap. B5.2 näher erläutert. Weiterhin wird aktuell untersucht, welche Auswirkungen die verschiedenen in-situ Quellensanierungsverfahren auf eine potenzielle parallele oder sich anschließende Anwendung von MNA/ENA in der Fahne oder Quelle haben können. Die dazu vorliegenden Erkenntnisse sind in Abschnitt B5.3 zusammengefasst.

B5.1 (Partielle) in-situ Quellensanierungsverfahren: Prinzipien und Anwendungen

Die aktuell bei LCKW-/DNAPL-Standorten genutzten und erprobten in-situ Verfahren zur Quellensanierung, die ihnen zugrunde liegenden Prinzipien sowie bislang bekannte Einsatzbereiche sind in Tab. B5-1 und Tab. B5-2 im Überblick zusammengefasst.

Die Zahl der internationalen und nationalen Standorte an denen in-situ Verfahren erprobt oder auch als Full-Scale-Verfahren eingesetzt werden steigt zunehmend. Dies zeigt sich zum Beispiel anhand von wissenschaftlichen Publikationen und Vorträgen bei internationalen Fachkonferenzen oder behördlichen Fachberichten (vgl. Abb. B5-1). Vor allem in-situ Technologien, wie ENA, chemische oder thermische Behandlungen, die zu Anfang der 1980er Jahre kaum existierten, erreichten in den USA in den vergangenen Jahren einen nahezu 50%igen Anteil bei den zur Quellen- und Fahnenanierung eingesetzten Verfahren (Simon 2007; U.S.EPA 2007).

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

Diese in den Abb. B5-1a und b dargestellten Entwicklungen basieren auf Daten aus den USA. Leider liegen für eine vergleichbare Auswertung auf deutscher Ebene nicht genügend Publikationen und Fallbeispiele vor bzw. sind nicht zugänglich. Generell ist für Deutschland aber ein ähnlicher Trend zu erwarten, was sich anhand von Publikationen und Vorträgen auf nationalen und europäischen Tagungen andeutet (z.B. Held et al. 2006; Müller et al. 2006; Richters et al. 2006; Schroers & Odensaß 2007; ConSoil Tagungsbände 2003, 2005, 2008; Tagungsbände zum Dechema Symposium „Natural Attenuation“ 2001, 2005, 2007).

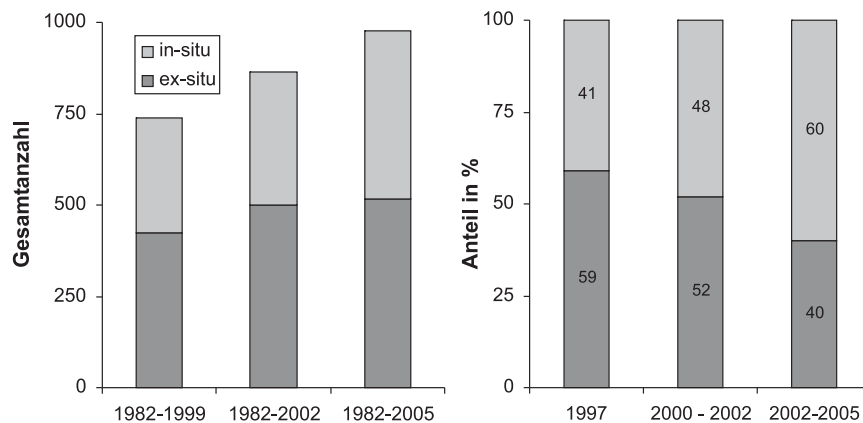


Abb B5-1a: Gesamtanzahl (links) und %-Anteil (rechts) von in-situ und ex-situ Anwendungen bei der Quellensanierung in den USA in den vergangenen Jahrzehnten (U.S. EPA 1999, 2004c, 2007)

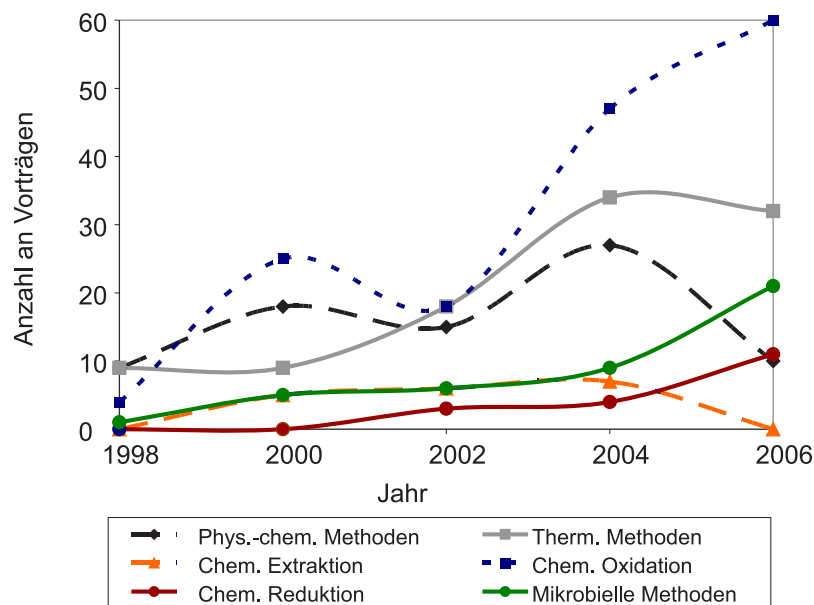


Abb. B5-1b: Übersicht zur zeitlichen Entwicklung der Anzahl der Vorträge zu den Themenfeldern ENA und in-situ Quellensanierungsmethoden bei LCKW/DNAPL-Schadensfällen auf der Internationalen Konferenz „Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds“ in Monterey, Californien

Tab.B5-1: Übersicht zu aktuell erprobten und eingesetzten in-situ Quellensanierungsverfahren und ihre bisherigen Anwendungen. Referenzen: ¹⁾ Kaslusky & Udell (2002, 2005); Roland et al. (in press); SERDP/ESTCP (2001); Spira et al. (2006); U.S.EPA 2004b); ²⁾ Abriola et al. (2005); Brooks et al. (2004); Childs et al. (2006); ITRC (2003b); Jawitz et al. (2000, 2003); McGuire et al. (2006); Ramsburg & Pennell (2001); Ramsburg et al. (2005); ³⁾ Huling & Pivetz (2006); ITRC (2005b); McGuire et al. (2006); NFESC (2004); Seol et al. (2003); ⁴⁾ Geiger et al. (2003); Köber & Kopinke (2007); O'Hara et al. (2004, 2006); Quinn et al. (2004, 2005); Zhang (2003); Zhang & Elliott (2006)

Methoden
<p>Thermische Methoden ¹⁾: Erhöhung der Mobilität, teilweise abiotischer Abbau</p> <p><u>Prinzip</u>: Durch die erhöhten Temperaturen (Wasserdampf oder Elektroden) wird der Dampfdruck der LCKW erhöht, so dass sie in die Gasphase übergehen. Bei flüssigen LCKW wird durch Temperaturerhöhung die Viskosität erniedrigt, so dass sie mobiler werden. Die mobilisierten LCKW-Dämpfe werden über eine Bodenluftabsaugung (SVE) aufgefangen und aus dem Untergrund entfernt.</p> <p><u>Bisherige Anwendung</u>: Durchschnittliche Reichweiten, d.h. Abstand der Lanzen ca. 4-7 m, Tiefen: 3-48 m, behandelte Volumina: 3 800 m³ – 225 000 m³; Untergrund mit K_f-Werten von 10⁻⁵ m/s (v.a SEE) bis 10⁻⁵-10⁻¹⁰ m/s (ERH); < 30% der Gesamtkosten entfallen typischerweise auf Energieerzeugung.</p> <p><u>Vorteil</u>: Auch bei geringen hydraulischen Durchlässigkeiten anwendbar.</p> <p><u>Nachteil</u>: Mobilisierte Dämpfe/Fluide müssen über SVE erfasst werden, sonst zusätzliche Kontamination.</p> <p>Steam enhanced extraction (SEE): Direkte Erwärmung durch Einleitung von Dampf oder heißer Luft in die gesättigte Zone, Schadstoffe werden mobilisiert/verdampft.</p> <p>Electrical resistance heating (ERH): Vertikaler Einbau der Elektroden, Wärmeerzeugung aufgrund des Widerstandes geologischer Medien beim Durchlaufen von Strom.</p> <p>Thermal conductive heating (TCH): Horizontale Installation der Elektroden im Untergrund, Wärmeerzeugung indem Strom durch „beheizte Brunnen“ in den Untergrund geleitet wird. Wärmezufuhr ist unabhängig von Dampf als Wärmequelle oder Wasser als Wärmeleiter, T bis zu 500°C.</p> <p>Radio-Frequenz (RF): Durch niederfrequente RF-Strahlung (3-50 MHz) kann direkt Wärme im Boden erzeugt werden, auch in bindigen Böden anwendbar. Heizraten und Endtemperaturen sind variabel, anwendbar in Temperaturbereichen von -20°C bis ca. 400°C.</p> <p>Chemische Extraktion ²⁾: Lösung und Mobilisierung von DNAPL durch Änderung der Grenzflächeneigenschaften</p> <p><u>Prinzip</u>: Pump&Treat-Maßnahme, bei der die Mobilität von DNAPL im Wasser durch Zugabe von Lösungsvermittlern erhöht wird.</p> <p><u>Bisherige Anwendung</u>: Alkohole (z.B. Ethanol, Pentanol, Butanol) sind in der Regel weniger effektiv als Tenside, sodass deutlich mehr ausgetauschte Porenvolumen für eine Alkoholspülung benötigt werden. Bisherige Testfeldgrößen lagen im Bereich von 10x15 m, Tiefen bis ca. 10 m. Verbrauch an Extraktionsmittel: Gesamtinjektionsmenge 5-100% PV (Mittelwert bei 10 Studien 30% PV). Die Rückgewinnung der Extraktionsmittel liegt bei 70-90%, das Verhältnis von gewonnenem Schadstoffvolumen zu Injektionsvolumen liegt bei 1 : 800-2900 L. Verfahren sind vor allem geeignet für hoch durchlässige Medien $K_f > 10^{-5}$ m/s.</p> <p><u>Vorteil</u>: Vergleichsweise schneller Wirkungszeitraum</p> <p><u>Nachteile/Einschränkungen</u>: Häufig aufwändiges Genehmigungsverfahren und Vorversuche notwendig. Evtl. hohe Kosten für Reinigung oder Entsorgung großer Abwassermengen. Migration von mobilisierten Schadstoffen in bisher ungestörte Aquiferbereiche möglich, ebenso wie nachhaltige Veränderung der physiko-chemischen Randbedingungen im Grundwasser. Problem der Handhabung wegen Explosionsgefahr (Alkohole).</p> <p>Surfactant flushing: Injektion von anionischen oder ionischen Tensiden, die die Oberflächeneigenschaften der Wasser-organischer Kontaminant-Grenzfläche verändern. Dadurch erhöhte Mobilisierung und/oder Löslichkeit (durch Micellenbildung) der Schadstoffe. Die Löslichkeit der Schadstoffe kann durch sog. Linker-Moleküle (Acosta et al. 2002) oder eine kombinierte Cosolvent-Luft-Injektion (Jeong et al. 2002) verbessert werden. Um ein Absinken von gelöster Phase zu vermeiden, werden Emulsionen (Ramsburg et al. 2003; Yan et al. 2003) oder Solelösungen (Hill III et al. 2001) eingesetzt, die die Auftriebseigenschaften der DNAPL verbessern sollen.</p> <p>Cosolvent flushing: Injektion von i.d.R. Alkoholen und Reduktion der Grenzflächenspannung.</p>

Tab.B5-1 (Forts.): Übersicht zu aktuell erprobten und eingesetzten in-situ Quellensanierungsverfahren und ihre bisherige Anwendung

Methoden
<i>In-situ-Chemische Oxidation (ISCO)</i>³⁾: Direkte chemische Oxidation der DNAPL-Masse
<u>Prinzip</u> : Oxidationsmittel werden direkt in die Schadstoffquelle injiziert, DNAPL werden oxidiert.
<u>Bisherige Anwendung</u> : Testfeldgrößen bis zu 30x60 m (n=20), davon 70% Fullscale-Anwendungen, Injektionsreichweiten bei Flüssiginjektion von 1 m (Tone) bis zu 30 m (poröses Material). Persistenz der Injektionsmittel reicht von wenigen Minuten-Stunden (Fenton's Reagenz, Ozon) bis zu mehreren Monaten (Permanganat).
<u>Vorteil</u> : Vergleichsweise schneller Wirkungszeitraum.
<u>Nachteile/Einschränkungen</u> : Gegebenenfalls hohe Verluste durch Oxidation von natürlich vorliegendem organischem Material oder anorganischen reduzierten Verbindungen z.B. Fe-Sulfide. Veränderung des pH-Wertes und dadurch Freisetzung von Metallen im Untergrund möglich, ebenso wie Gasentwicklungen oder Temperaturerhöhungen. Evtl. aufwändiges Genehmigungsverfahren und Vorversuche sind notwendig. Bei gering durchlässigen Böden voraussichtliche Schadstoffemission unsicher, kann kurz-, bis mittelfristig erhöht sein.
Die nachfolgend genannten Substanzen stellen eine Auswahl der bei den ISCO-Verfahren genutzten Substanzen dar und werden vor allem bei LCKW eingesetzt. Daneben sind auch H ₂ O ₂ oder ORC (Oxygen Release Compounds) gängige Oxidationsmittel.
<i>Permanganat (K, Na)</i> : Häufigste Anwendung bei LCKW aufgrund besonderer Affinität für Oxidation von organischen Verbindungen mit C=C Bindungen, oxidiert auch sorbierte LCKWs und Phase. Vergleichsweise einfache Applikation, die als Pulver oder in gelöster Form erfolgen kann (Huling & Pivetz 2006; Kim & Gurol 2005).
<i>Fenton's Reagenz</i> (H ₂ O ₂ mit Eisenkatalysator): Erzeugt Radikalreaktion, Wärmeproduktion im Untergrund
<i>Ozon</i> : Auch in der ungesättigten Zone als Gas einsetzbar, erzeugt Radikalreaktion
<i>Chemische Reduktion</i>⁴⁾: Direkte chemische Reduktion der DNAPL Masse
<u>Prinzip</u> : Injektion von i.d.R. Eisennanopartikeln, an denen eine direkte chemische Reduktion erfolgt. Durch die Korrosion des elementaren Eisens werden Elektronen übertragen, die u.a. zur Reduktion von organischen und anorganischen Kontaminanten genutzt werden können.
<u>Bisherige Anwendung</u> : Bis 2005 an insgesamt 15 Standorten angewendet (s. Köber & Kopinke 2007; Müller et al. 2006), z.T. im Pilotmaßstab. Abstand zwischen Injektionsstellen reicht von 1 bis wenige Meter. Nanoeisenreaktivität: einigen Wochen bis max. 1 Jahr.
<u>Vorteil</u> : Lange Verweilzeit im Injektionsbereich, vergleichsweise lange Wirkungszeit. Freigesetzter Wasserstoff kann von Mikroorganismen für reduktiven biologischen Abbau genutzt werden.
<u>Einschränkung/Herausforderung</u> : Beschränkte Ausbreitungsreichweite.
<i>Nanopartikel</i> in Form von Fe ⁰ (NZVI), bimetallic Partikeln (Pb/Fe) oder emulsifizierenden Nanoeisenpartikeln (EZVI).
<i>Enhanced Bioremediation (ENA)</i> : Reduktion der DNAPL-Masse, Erhöhung der Löslichkeit → Kap. B4
<u>Prinzip</u> : Anregung der mikrobiellen Reduktion der Schadstoffe durch Zugabe von Reduktionsmitteln oder den reduktiven mikrobiellen Abbau unterstützende Substanzen bzw. Organismen.
<u>Bisherige Anwendung, Vor-/Nachteile</u> : → Kap. B4
<i>Biostimulation</i> : Injektion von Elektronendonatoren und/oder Nährstoffen. Es können entweder langsam lösliche oder schnell lösliche (i.d.R. flüssige Elektronendonatoren) Substanzen in den Untergrund injiziert werden.
<i>Bioaugmentation</i> : Injektion von LCKW-spezifisch abbauenden Mikroorganismen (Rein-/Mischkulturen).

B5.2 Nutzen und Wirkung (partieller) in-situ Quellensanierungsverfahren

Die zeitlichen und räumlichen Auswirkungen von partiellen Quellensanierungen auf die Schadstofffahne werden anhand von Labor-, Feld- sowie numerischen Modellstudien untersucht. Für Letztere sind Kenntnisse über die wesentlichen Steuermechanismen und ihr Zusammenspiel notwendig, um die Schadstofftransferraten von der DNAPL-Phase in die gelöste Phase zu beschreiben. Die dafür erforderlichen Daten liegen allerdings noch nicht vollständig vor, weshalb eine realistische Prognose von Massentransferraten oder Szenarien zum DNAPL-Austrag – obwohl wichtig – bislang noch nicht zufriedenstellend umsetzbar ist (Grant & Gerhard 2007b; Kap. A2.3.2.1, E4.III.1 bis E4.III.4).

Ein wesentlicher Grund dafür ist die Abhängigkeit der Parameter, die den Massentransfer beeinflussen, von den im Feld relevanten verschiedenen Skalen, die aktuell aufgrund methodischer wie auch finanzieller Limitierungen messtechnisch noch nicht in ausreichender Form zu erfassen sind (vgl. Kap. B3.2). Unter Feldbedingungen wird der Massentransfer zum einen von großräumigen Faktoren wie Quellenarchitektur, Strömungsgeschwindigkeit oder Umströmungsphänomenen beeinflusst (z.B. Jawitz et al. 2005; Parker & Park 2004; Sale & McWhorter 2001). Ebenso wichtig sind aber auch die Lösungsprozesse auf der Porenskala, die durch Oberflächengeometrien, Diffusionsprozesse, DNAPL-Sättigung usw. gesteuert werden (Fure et al. 2006; Sale & McWhorter 2001; Soga et al. 2004).

Die aktuellen Lösungsansätze zur Simulation von Massentransferraten im Feldmaßstab (s. Überblick in Grant & Gerhard 2007b) beschäftigen sich deshalb vorwiegend mit vereinfachenden Verfahren zum „Hochskalieren“ von Massentransferfunktionen (z.B. Fure et al. 2006; Soga et al. 2004) oder mit einer genauen Beschreibung der DNAPL-Sättigungen auf der Skala der Quellgröße und entsprechend lokal angepassten Transferfunktionen (z.B. Bradford et al. 2003; Brusseau et al. 2002). Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse ausgewählter Modellstudien gelten somit streng genommen nur im Rahmen der entsprechenden Modellannahmen (vgl. dazu auch Basu et al. 2008; Grant & Gerhard 2007a, b), diese sind für einige der nachfolgend genannten Studien im Anhang E4.III.8 ausführlicher beschrieben.

Die Modellierungen von Falta et al. (2005a) deuten darauf hin, dass partielle Quellensanierungen und damit die in der Quelle enthaltene Masse nur zu einem geringen Teil die Schadstofffahnenlänge beeinflussen, was auch durch Ergebnisse in KORA bestätigt wurde (vgl. Rosengarten, Kap. C2.5). Allerdings bestimmt der Zeitpunkt der Quellensanierung nach Schadenseintritt die in den Aquiferkörper, d.h. zukünftige Fahne eingetragene Schadstoffkonzentration und –menge (Falta et al. 2005b), was wiederum in hohem Maße die Lebenszeit der Fahne beeinflusst bzw. ggf. eine entsprechende Behandlung der Fahne erfordert.

Um kurzfristige signifikante Verbesserungen in der Grundwasserqualität zu erreichen, sind laut Sale & McWhorter (2001) der überwiegende Teil (> 90%) der in der Quelle vorliegenden Schadstoffmasse zu entfernen. Auch für eine langfristige Minimierung des Risikos ist eine hohe Massenreduktionen erforderlich (Freeze & McWhorter 1997). Dagegen deuten die Modellierungen von Falta et al. (2005b) und Fure et al. (2006) darauf hin, dass je nach vorliegender Quellarchitektur auch eine kurzfristige Reduktion der Schadstofffracht möglich ist, was einem Verhältnis von Massen- zu Frachtreduktion von 1:1 entspricht (vgl. Abb. B5-2).

Das Verhältnis von Massenreduktion zu Fracht-/Emissionsreduktion kann über eine Potenzfunktion beschrieben werden (vgl. Parker & Park 2004; Rao & Jawitz 2003) worin der Exponent Γ einen empirischen Parameter darstellt, der vor allem von der Heterogenität des Strömungs-

feldes und der Quellarchitektur beeinflusst wird (Falta et al. 2005a). Bei $\Gamma > 1$ wird durch dieselbe Menge an aus der Quelle entfernten Masse eine im Verhältnis höhere Frachtreduktion erzielt. Das bedeutet eine unmittelbare Emissionsreduktion durch die Quellensanierung, besonders wenn die Sanierung relativ kurzfristig, d.h. innerhalb von wenigen Jahren nach dem Schadenseintritt erfolgt. Allerdings wird durch die starke Reduktion der Quellenemission auch davon ausgegangen, dass die in der Quelle verbleibende Masse eine deutlich längere Verweilzeit besitzt. Bei $\Gamma < 1$ sind die kurzfristigen Auswirkungen auf die Frachtreduktion dagegen weniger günstig, allerdings wird die Lebenszeit der Quelle wesentlich reduziert.

Diese eher theoretischen Überlegungen wurden anhand von Feldbeispielen untermauert (s. auch Tab. B5-2). McGuire et al. (2006) zeigten am Beispiel von 11 Standorten, dass das Verhältnis von Massenreduktion zu Frachtreduktion in Bereichen von $1:1 \pm 30\%$ liegt (Abb. B5-2), d.h. eine Verringerung der Masse in der Schadstoffquelle führt in vielen Fällen zu einer kurzfristigen Verringerung der Emission.

DiFilippo & Brusseau (2008) verglichen die Ergebnisse von 21 Standortquellensanierungen, die mit verschiedenen in-situ Verfahren aber auch Pump&Treat (P&T) erfolgten. Laut dieser Studie konnten bis auf drei Standorte überall Massenreduktionen von mehr als 60% erreicht werden. An den drei Standorten, die schlechter abschnitten, wurde Pump&Treat eingesetzt. Die resultierenden Frachtreduktionen an den Standorten zeigten mit gewissen Schwankungsbreiten in der Mehrzahl ein Verhältnis von 1:1 zur Massenreduktion (DiFilippo & Brusseau 2008). In Einzelfällen wurden jedoch bei einer Massenreduktion von 90% Frachtreduktionen von 30% bzw. 85% gefunden. Im umgekehrten Fall ermittelten Brusseau et al. (2007) in einer Feldstudie eine mehr als 90%ige Frachtreduktion bei einer ca. 50%igen Massenreduktion in der Quelle (vgl. Abb B5-2).

Diese Variationen können zum Teil auf Messungenauigkeiten bei der Frachtermittlung zurückgeführt werden (DiFilippo & Brusseau 2008), aber auch auf Fehler bei der Abschätzung der Schadstoffmassen vor und nach der Sanierung. Sie unterstreichen aber, dass die Quellensanierung und kleinskalige Lösungsprozesse wesentlich die Effizienz einer Quellensanierung in Bezug auf die Frachtreduktion beeinflussen (s. auch Tab B5-2), wobei bei residualen Kontaminationen die Massenreduktion effizienter ist als bei Pools (Christ et al. 2005; Grathwohl 2001; Lemke et al. 2004; Suchomel & Pennell 2006).

Tab. B5-2: Bisherige Anwendungsbereiche von in-situ Quellensanierungsverfahren und abgeschätzte Effizienz. ¹⁾ Angabe entspricht Wertebereich (Anzahl der Standorte) Daten aus McDade et al. (2005); ²⁾ beobachteter/geschätzter Konzentrationsrückgang der Ausgangssubstanzen in % bestimmt über Schadstoffkonzentrationen in quellnahen Messstellen vor und nach der Sanierung; Daten aus McGuire et al. (2006); ³⁾ Prozentanteil an Standorten mit Rebound an > 50% der untersuchten Pegel, Rebound entspricht einer 25% höheren Konz. im Vergleich zu Konz. direkt nach Behandlungsende (McGuire et al. 2006); ⁴⁾ beobachteter Rückgang der Schadstoffmasse an 4 Standorten beschrieben in Gavaskar et al. (2005)

Verfahrenstyp	Anwendung	Anwendungsbereich	Kosten (€/m ³) ¹⁾	Schadstoffreduktion ²⁾	Behandlungsdauer	Rebound ³⁾
Thermische Methoden	Pilot/Full	v.a. pools z.T. residuals	31 – 290 (n=6)	55 - 99%	142 – 1127 d	k.A.
Chemische Extraktion	v.a. Pilot	(pools) residuals	64 – 5325 (n=6)	90 – 99%	6 – 58 d	k.A.

Tab. B5-2 (Forts.): Bisherige Anwendungsbereiche von in-situ Quellensanierungsverfahren und abgeschätzte Effizienz

Verfahrenstyp	Anwendung	Anwendungsbereich	Kosten (€/m ³) ¹⁾	Schadstoffreduktion ²⁾	Behandlungsdauer	Rebound ³⁾
Chemische Oxidation	Pilot/Full	pools residuals	20 – 500 (n=13)	0 / 70 – 99%	1 – 731 d	57
ENA	Pilot / Full	keine pools v.a. residuals	2 – 218 (n=11)	30 – 99%	1 – 2123 d	10
Nanoeisen	v.a. Pilot	pools & residual	26 – 412 (n=4)	50 – 85% ⁴⁾	k. A.	wurde teilweise beobachtet ⁴⁾

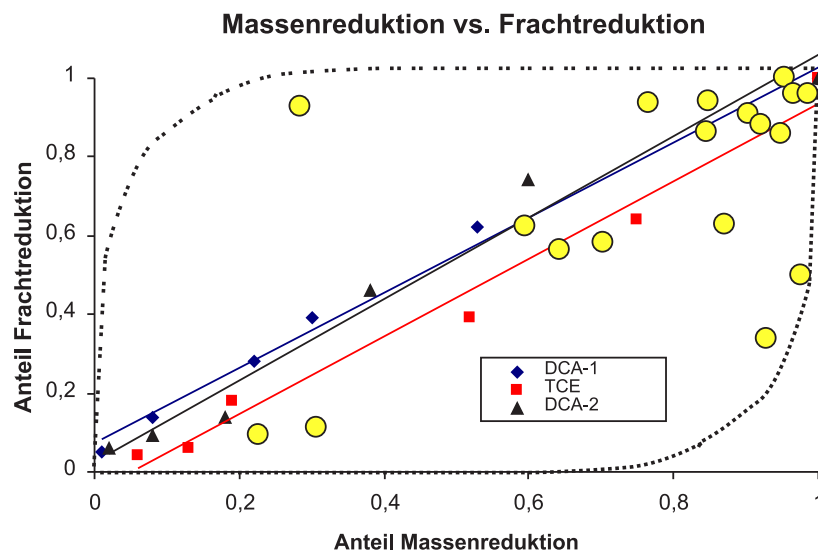


Abb. B5-2: Frachtreduktion als Funktion von Massenreduktion in der Schadstoffquelle. Die blauen, roten und schwarzen Datenpunkte stammen aus einer Labor-/Modellstudie von Fure et al. 2006. Die gelben Punkte sind Ergebnisse von Feldstudien (DiFilippo & Brusseau 2008). Die durchgezogenen bunten Linien entsprechen einem Verhältnis von Massenreduktion zu Frachtreduktion von 1:1. Die gepunktete Linie im rechten unteren Abb.-Teil spiegelt eine effiziente Massentfernung wieder, d.h. die in der Quelle vorhandene Masse ist gut zugänglich, so dass nahezu die gesamte Masse entfernt werden muss, um die Fracht zu reduzieren (DiFilippo & Brusseau 2008), vgl. Fall $\Gamma < 1$ nach Falta et al. (2005b). Die Kurve im linken oberen Abb.-Bereich spiegelt das andere Extrem eines nicht-idealen Massentransfers wider (z.B. Umströmungsphänomene, kinetisch limitierte Lösungsprozesse). Hier kann durch geringe Entfernung von Masse schon eine deutliche Frachtreduktion erzielt werden (entspricht $\Gamma > 1$ nach Falta et al. (2005b)). Abbildung überarbeitet in Anlehnung an DiFilippo & Brusseau (2008); Falta et al. (2005b); McGuire et al. (2006)

Die Auswirkungen einer Quellensanierung auf die Verkürzung des Sanierungszeitraumes sind aufgrund der geschilderten Abhängigkeiten der Massen- und/oder Frachtreduktion von der Quellenarchitektur nur schwer vorherzusagen. Newell & Adamson (2005) erstellten Prognosen anhand von vier verschiedenen Massenbilanzierungsmodellen und verglichen die postulierten

B: Empfehlungen zur Einzelfallbearbeitung

Sanierungszeiträume mit einer prognostizierten Dauer von MNA (s. Tab. B5-3). Anhand der verschiedenen Szenarien zeigt sich ein nicht linearer Zusammenhang zwischen der in der Quelle nach einer partiellen Sanierung verbleibenden Restmasse und der Verkürzung der Sanierungszeit in Abhängigkeit der angestrebten Sanierungsziele (vgl. Studie von Falta et al. 2005a). Die im Vergleich zu MNA kürzeren Sanierungszeiträume reichen bei einer 70%igen Sanierungseffizienz der Quelle von 70% bis 21%. Diese Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit einer weiteren Studie von Newell et al. (2006), in der MNA-Abbau-raten im Quellbereich von 23 realen Standorten extrapoliert wurden. Unter der Voraussetzung, dass der natürliche Abbau in der Fahne über den betrachteten Zeitraum nicht eingeschränkt wird, wäre durch eine aktive Sanierungsmaßnahme der Sanierungszeitraum im Vergleich zu MNA um etwa 20 Jahre verkürzt worden.

Christ et al. (2005) schätzten durch Modellierungen, die von günstigen Bedingungen, d.h. homogener Aquifer, bekannte DNAPL-Verteilung und erfolgreiche ENA-Maßnahme in der Quelle nach einer aggressiven Behandlung ausgehen, dass die Lebenszeit der Quelle unter diesen Umständen um mehr als eine Größenordnung verkürzt werden kann.

Die Entscheidung bzw. Abwägung der Verhältnismäßigkeit einer Quellensanierung im Hinblick auf Sanierungskosten gegen gewonnene Zeit bleibt aufgrund der gegebenen Unsicherheiten somit schwierig. Hier werden neben den aufgeführten Beispielen zunehmend Modelle entwickelt, die diese Entscheidungsfindung unterstützen sollen (z.B. Falta (2008), siehe auch HE Kap. 8 "Ökonomische Bewertung").

*Tab. B5-3: Vergleich der "Sanierungszeiträume" von MNA mit denen aktiver Quellensanierungen anhand von vier verschiedenen Modellansätzen. Für die Quellsanierung wird dabei von einer 70%igen Massenentfernung ausgegangen, d.h. es bleiben 30% Restmasse zurück. Die berechneten Sanierungszeiträume umfassen die Zeitspanne bis aus der Quelle noch Schadstoffe in einer Konzentration von 0,01% der ursprünglichen Emission nach der Sanierung ausgetragen werden. Daten aus Newell & Adamson (2005). * Im Vergleich zum Step-Model wahrscheinlichere Modellbeschreibung für Massenausstrag aus LCKW-Quellen*

	Step-Model	Lineare Abnahme *	Abnahme 1. Ordnung *	Substratspezifische Abnahme *
	Schadstoffaustragsrate ist unabhängig von der Schadstoffmasse, d.h. konstant, gilt nur wenn große Pools vorliegen	sinkende Schadstoffaustragsrate mit der Zeit	sinkende Schadstoffaustragsrate nach einer Abnahme 1. Ordnung	sinkende Schadstoffaustragsrate mit der Zeit (1 Hälfte der Quellenmasse wird konstant ausgetragen, die andere Hälfte gemäß 1. Ordnung)
Prognostizierter Sanierungszeitraum in Jahren für aktive Sanierung	12	44	136	88
Prognostizierter Sanierungszeitraum in Jahren für MNA	40	80	184	112
Zeitgewinn aktive Sanierung im Vergleich zu MNA in %	70	45	26	21

Die Ergebnisse der Studien zur Effizienz von Quellensanierungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei LCKW-Quellen, die Phase enthalten, ist in der Regel "nur" eine partielle Quellensanierung möglich (Mackay et al. 1991).
- Bisherige Anwendungen zeigen, dass mit in-situ Quellensanierungsverfahren in der Regel bis zu 60%, im besten Fall bis zu 90% der Schadstoffmasse entfernt werden können. Die kurz/mittelfristige Reduktion der Schadstofffracht bewegt sich in ähnlichen Größenordnungen (Tab. B5-2, Abb. B5-2). Nicht berücksichtigt sind dabei nicht bekannte/ lokalisierte Quellenbereiche.
- Die Effizienz der (partiellen) Quellensanierung ist sowohl hinsichtlich einer kurz- bis mittelfristigen Frachtreduktion als auch der Verkürzung der Sanierungszeit abhängig von der vorliegenden Quellarchitektur. Für beide Sanierungsziele ist deshalb nicht generell von einem linearen Zusammenhang auszugehen (DiFilippo & Brusseau 2008; Fure et al. 2006; Newell & Adamson 2005).
- Generell ist bei allen Sanierungsverfahren die Überprüfung ihrer Effizienz sowie Prognosen zu ihrer Dauer bzw. der Existenz einer Schadensquelle eine große Herausforderung, da die dafür notwendigen Kenntnisse zur Quellenarchitektur und der ursprünglich in der Quelle vorliegenden Masse nicht vorliegen und nicht ausreichend genau erkundet werden können (vgl. Kap. B3.2). Hier besteht zudem noch Klärungsbedarf, welche Erkundungsgenauigkeit für entsprechende Modellprognosen überhaupt erforderlich sind. Die daraus resultierenden Unsicherheiten legen einen kritischen Umgang mit der Forderung bzw. den Zielsetzungen einer Quellensanierung (nicht nur) bei der Prüfung von MNA-Konzepten nahe.

B5.3 Auswirkung von in-situ Quellensanierungsverfahren auf MNA

Da an den wenigsten LCKW-Standorten durch eine alleinige Maßnahme die angestrebten Sanierungsziele für den Quell- und/oder Fahnenbereich erreicht werden können, setzen sich parallele oder sequenzielle Kombinationen von Handlungsoptionen immer mehr durch (sog. „Treatment Train“). In diesem Zusammenhang kann MNA oder ENA als Option zur weiteren Quellen- oder Fahnenbehandlung nach einer konventionellen oder in-situ Quellensanierung eingesetzt werden. Dabei ist fraglich, ob und wenn ja inwieweit die jeweiligen Quellensanierungsverfahren die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse beeinträchtigen oder gar hemmen.

Da die thermischen Verfahren zur Behandlung von LCKW i.d.R. Temperaturen von $< 100^{\circ}\text{C}$ erfordern, sind Sterilisationen nicht zu erwarten (U.S.EPA 2004b). In Mikrokosmenstudien, die auf 100°C erhitzt wurden zeigten die Mikroorganismenpopulationen in einer nachfolgenden Beobachtungszeit von 150 Tagen eingeschränkte Aktivitäten (Friis et al. 2005). In weiteren Laborstudien, bei denen die Mikrokosmen nach der thermischen Behandlung mit Mikroorganismen versetzt wurden (Bioaugmentation), wurde bei 30°C ein vollständiger TCE-Abbau beobachtet, während bei Temperaturen von 10, 20 oder 40°C der Abbau bei cis-DCE oder VC stoppte (Friis et al. 2007b). In Felddemonstrationsprojekten wurde gezeigt, dass biologische (Beyke & Fleming 2005) oder auch abiotische (Truex et al. 2007) reduktive Dechlorierung in der Abkühlphase nach einer thermischen Behandlung stattfinden kann. Azadpour-Keeley et al. (2004) fanden keine signifikanten Veränderungen in der Mikroorganismenzusammensetzung nach einer thermischen bzw. in-situ chemische Oxidation (ISCO) Anwendung im Feld.

In Feldstudien wurde nach ISCO Anwendungen mit Permanganat ein Rückgang der mikrobiellen Populationen und auch der Dechlorierer beobachtet, da die starken Oxidationsmittel auch den organischen Kohlenstoff, den die Organismen für den reduktiven LCKW-Abbau benötigen, oxidieren. Zwar erholten sich die Populationen nach Zeiträumen von Monaten bis zu einem Jahr, wiesen teilweise aber verminderte Diversitäten auf (Moretti 2005; Sahl & Munakata-Marr 2006). Eine im Laborversuch durchgeführte Bioaugmentation im Anschluss an eine Permanganatbehandlung zeigte selbst nach 2-3 fachen Wiederholungen nur mäßige Erfolge (Hrapovic et al. 2005). Quellenbehandlungen mit Fenton's Reagenz reduzierten Menge und Aktivität der Mikroorganismen, wobei sich nach ca. 6 Monaten die Aktivitäten wieder regeneriert hatten (Chapelle et al. 2005). Obwohl die Ergebnisse eine Einschränkung der reduktiven Dechlorierung nach ISCO-Anwendungen zeigen, weil das zur mikrobiellen Dechlorierung erforderliche reduzierende Milieu durch die starken Oxidationsmittel zerstört wird, kann nicht generell von einer langfristigen Hemmung ausgegangen werden.

Der anaerobe biologische LCKW-Abbau wurde nach einer Cosolvent-, d.h. Alkoholbehandlung stimuliert (Mravik et al. 2003). Bei Tensidbehandlungen wurde je nach genutztem Tensid und in Abhängigkeit der im Untergrund verbleibenden Konzentrationen die reduktive Dechlorierung angeregt (Amos et al. 2007; Ramsburg et al. 2004; Suchomel et al. 2007) oder gehemmt (McGuire & Hughes 2003). Diese Effekte resultieren aus der Tatsache, dass Alkohole von den Mikroorganismen als leicht verwertbare organische Verbindungen für den Stoffwechsel genutzt werden können. Tenside hingegen können störende oder gar toxische Effekte auf die Organismen ausüben, da sie unter anderem die Bakterienoberflächen verändern.

Die bislang beobachteten Auswirkungen der verschiedenen in-situ Quellensanierungsverfahren auf MNA sind in Tab. B5-4 im Überblick zusammengefasst. Sie können insgesamt als überwiegend neutral bis positiv eingestuft werden, was eine entsprechende Kopplung der verschiedenen Verfahren prinzipiell nicht ausschließt.

Tab. B5-4: Kompatibilität und Auswirkungen von in-situ und ex-situ Quellensanierungsverfahren auf MNA in der Fahne. Tabelle verändert nach Looney & Vangelas (2004). (+ / ++: Verfahren begünstigt oder unterstützt potenziell NA-Prozesse, o: neutral, d.h. keinen Einfluss auf NA-Prozesse, -: negativer Einfluss auf NA-Prozesse)

Quellensanierungsmethoden	Reduktion v. Masse und/oder Fracht	Biolog. Abbau von Ausgangssubstanzen v.a. PCE, TCE	Biolog. Abbau von Metaboliten v.a. cis-DCE, VC	Einfluss auf Mikroorganismen (Biomasse, Zusammensetzung)
THERMISCHE VERFAHREN	ja	o / -	o / -	ja
CHEMISCHE EXTRAKTION				
Surfactant	ja	+	o / -	?
Cosolvent	ja	++	o	?
CHEMISCHE OXIDATION				
Permanganat	ja	-	++	ja
Fenton's Reagenz	ja	- / o	+	ja, aber Erholung
CHEMISCHE REDUKTION (Nanoeisen)	ja	+	o	?
PUMP&TREAT	ja	++ bis -	++ bis -	eher nein



Teil C:

FALLBEISPIELE

C1	Übersicht zu den Projekten des KORA Themenverbundes 3 „Chemische Industrie und Metallverarbeitung“	141
C2	Fallbeispiele des Themenverbundes 3	148
C2.1	Projekt 3.1: Hannover-Südstadt	148
C2.1.1	Standortbeschreibung	148
C2.1.1.1	Historie: Nutzungsphase und Nachsorge	148
C2.1.1.2	Geologie und Hydrogeologie	148
C2.1.1.3	Kontamination	149
C2.1.2	Fragestellung und Vorgehensweise	149
C2.1.3	Ergebnisse	150
C2.1.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse	150
C2.1.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	153
C2.1.4	Zusammenfassung	155
C2.1.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	156
C2.2	Projekt 3.2: Perleberg	157
C2.2.1	Standortbeschreibung	157
C2.2.1.1	Historie: Lage und geographische Situation, Nutzungsphase und Nachsorge	157
C2.2.1.2	Geologie und Hydrogeologie	157
C2.2.1.3	Kontamination	158
C2.2.2	Fragestellung und Vorgehensweise	158
C2.2.3	Ergebnisse	159
C2.2.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse	159
C2.2.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	162
C2.2.4	Zusammenfassung	164
C2.2.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	165
C2.3	Projekt 3.3: Karlruhe-Ost/Killisfeld	167
C2.3.1	Standortbeschreibung	167
C2.3.1.1	Historie: Nutzungsphase und Nachsorge	167
C2.3.1.2	Geologie und Hydrogeologie	168

C2.3.1.3	Kontamination	168
C2.3.2	Fragestellung und Vorgehensweise	169
C2.3.3	Ergebnisse	170
C2.3.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse	170
C2.3.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	172
C2.3.4	Zusammenfassung	175
C2.3.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	177
C2.4	Projekt 3.4: Düsseldorf	179
C2.4.1	Standortbeschreibung	179
C2.4.1.1	Historie: Nutzungsphase und Nachsorge	179
C2.4.1.2	Geologie und Hydrogeologie	179
C2.4.1.3	Kontamination	180
C2.4.2	Fragestellung und Vorgehensweise	180
C2.4.3	Ergebnisse	181
C2.4.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse	181
C2.4.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	185
C2.4.4	Zusammenfassung	188
C2.4.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	190
C2.5	Projekt 3.5: Rosengarten	191
C2.5.1	Standortbeschreibung	191
C2.5.1.1	Historie: Nutzungsphase und Nachsorge	191
C2.5.1.2	Geologie und Hydrogeologie	191
C2.5.1.3	Kontamination	192
C2.5.2	Fragestellung und Vorgehensweise	192
C2.5.3	Ergebnisse	193
C2.5.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse	193
C2.5.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	195
C2.5.4	Zusammenfassung	200
C2.5.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	201
C2.6	Projekt 3.6: Frankenthal	202
C2.6.1	Standortbeschreibung	202
C2.6.1.1	Historie: Nutzungsphase und Nachsorge	202
C2.6.1.2	Geologie und Hydrogeologie	203
C2.6.1.3	Kontamination	203
C2.6.2	Fragestellung und Vorgehensweise	205
C2.6.3	Ergebnisse	206
C2.6.3.1	Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Ergebnisse	206
C2.6.3.2	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA	209
C2.6.4	Zusammenfassung	212
C2.6.5	Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt	214

C1 Übersicht zu den Projekten des KORA Themenverbundes 3 „Chemische Industrie, Metallverarbeitung“

Im Rahmen des KORA Themenverbundes 3 wurden an sechs Referenzstandorten Hannover-Südstadt (3.1), Perleberg (3.2), Karlsruhe-Ost/Killisdorf (3.3), Düsseldorf (3.4), Rosengarten (3.5) und Frankenthal (3.6) die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Schadstofffahne anhand verschiedener Methodenkombinationen untersucht und nachgewiesen. Für die Ableitung prinzipieller Vorgehensweisen bei der Bearbeitung wurden die Standorte den folgenden Schadensfalltypen zugeordnet:

- Schadensfall im urbanen Raum
- Kontamination von tiefen Aquiferen
- Standorte mit Mischkontaminationen
- Standorte mit mehreren Schadstoffquellen
- Standorte mit Quellensanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen und deren Einfluss auf MNA
- Standorte, an denen ENA zur Unterstützung von MNA notwendig wird

Die in den einzelnen Projekten bzw. Standorten durchgeführten Untersuchungen und erzielten Ergebnisse sind in den nachfolgenden Kapiteln C2.1–C2.6 in vergleichbarer Struktur zusammengefasst. Die Projektbeschreibungen erfolgten durch die jeweiligen Projektbearbeiter, die zu Beginn der Kapitel als Autoren aufgeführt sind.

Im Rahmen der Ergebnisdarstellung werden auch die im LABO-Positionspapier aufgestellten Kriterien zur Akzeptanz eines MNA-Konzeptes beantwortet (vgl. Tab. C2-1 bis C2-6). Soweit vorhanden sind bei einer Entscheidung für MNA die behördlichen Vorgaben für die Durchführung sowie die entsprechenden Monitoringkonzepte aufgeführt. Für ausführliche Darstellungen wird auf die Projektabschlussberichte auf der beigefügten CD verwiesen. Anhang E2.II enthält eine zusammenfassende Übersicht zu den im TV 3 erfolgten Veröffentlichungen

Für eine vergleichende Betrachtung sind die Standort- und Schadenscharakteristika sowie die an den Standorten eingesetzten Methoden und untersuchten Parameter in Form der Übersichtstabellen Tab. C1-1 und C1-2 nachfolgend zusammengefasst. Eine übergeordnete Bewertung der Projektarbeiten erfolgt in Kap. D.

Bei allen untersuchten Standorten handelt es sich um Lockergesteinsaquifere, die nach der Einteilung von Kunkel et al. (2004b) die hydrogeologischen Bezugseinheiten der Sande und Kiese Norddeutschlands sowie des Nieder- und Oberrheins repräsentieren (Abb. C1-1). Die Standorte sind vor allem mit chlorierten Ethenen belastet, an drei Standorten treten Ko-Kontaminationen durch BTEX, MKW, PAK oder Deponieeinträge auf. Die horizontalen Fahnenausdehnungen umfassen einen Bereich von 900–4400 m in der Länge und 300–900 m in der Breite. Die Belastungen reichen an fünf der Standorte bis in Tiefen von 15–30 m, am Standort Rosengarten werden Kontaminationen bis zu einer Tiefe von ca. 70 m vermutet. Rosengarten zeichnet sich im Gegensatz zu den anderen Standorten, die einen mittleren Flurabstand von ca. 6 m aufweisen, durch eine ungesättigte Zone von 30–35 m und eine geschätzte Aquifermächtigkeit von > 230 m aus (Tab. C1-1).

Die verschiedenen Kombinationen aus Felderkundungsmethoden, mikrobiologischen Methoden und Modellierungen, die in den jeweiligen Projekten zur Beurteilung der Schadstofffahne und des NA-Potenzials eingesetzt wurden sind in Tab. C1-2 im Überblick zusammengefasst. Bis auf das Projekt Rosengarten (3.5) waren keine Untersuchungen zur Charakterisierung der Schadstoffquelle in den ursprünglichen F&E-Anträgen vorgesehen. Im Zuge der Erstellung und Vorlage des LABO-Positionspapiers (2005) wurden in den anderen Projekten, soweit dies im Rahmen der ursprünglichen Zielvorgaben bzw. des Kosten- und Zeitrahmens möglich war, die LABO-Fragestellungen zur Quelle beantwortet.

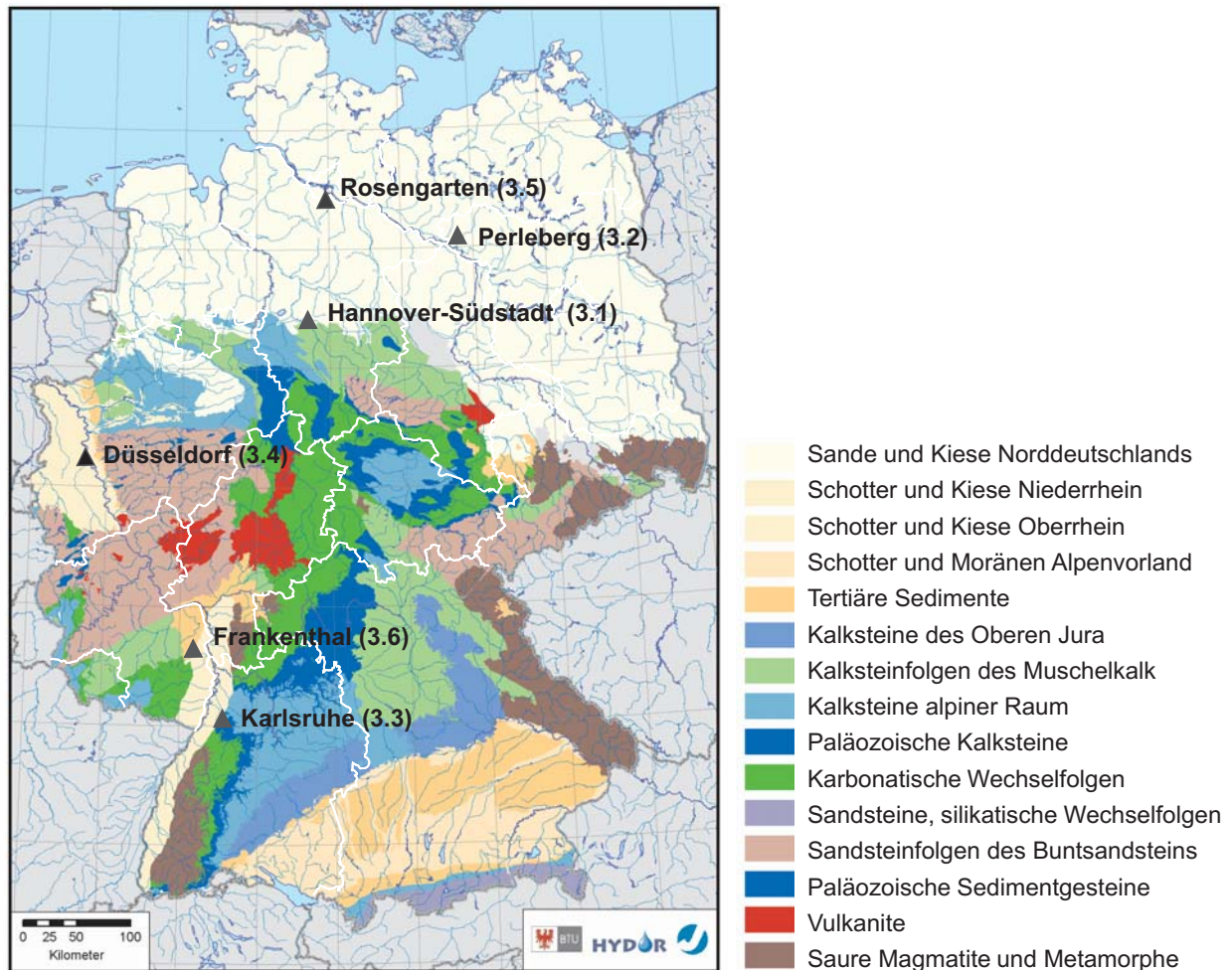


Abb. C1-1: Übersicht zu den Standortprojekten und deren Lage hinsichtlich der Hydrogeologischen Bezugseinheiten (Karte von Kunkel et al. 2004b). Die projektspezifischen Fragestellungen sind (vgl. Tab. A1-2, A1-3): 3.1 - Bewertung von MNA im urbanen Raum bei gesicherter Primärquelle, 3.2 - Verständnis und Nachweis des mikrobiellen LCKW-Abbaus, 3.3 - Bewertung von MNA im urbanen Raum mit mehreren Schadstoffquellen, 3.4 - Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit hydraulisch gesicherter Primärquelle, 3.5 - Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit den Implikationen der Erkundung eines tiefen Aquifers, 3.6 - Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum mit mehreren Schadstoffquellen

Tab. C1-1: Übersicht zu Schadens- und Standortcharakteristika der TV 3 Standorte. ¹⁾ Einteilung in Anlehnung an Kunkel et al. (2004b), vgl. Abb. C1-1, * Zahlen sind modelliert, aber nicht im Feld bestätigt, ** unterer Aquiferbereich

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
Histor. Nutzung	Chem. Industrie	Tanklager WGT	Metallverarb. Betriebe	Chem. Industrie	Chem. Reinigung	Metallverarb. Betriebe, chem. Reinigung
Heutige Nutzung	Primärquelle: Brachfläche, Sekundärquelle: Innenstadt	seit 1992 Teilbereiche für die Landwirtschaft (Wald), Sportflieger- und Recyclinganlagen	Mischgewerbe, Büro Handel, Geschäfte	Baustoffhandel	Wohngrundstück	Industrieflächen, Innenstadgebiet
Nutzungsdauer	~ 40 a bis 1985	~ 80 a bis 1992	~ 30 - 90 a bis 1968/1995	~ 80 a bis 1990	~ 30 a bis 1985	~ 40 a bis ca. 1990
Eingetragene Schadstoffe	PCE	TCE	PCE, TCE	Cl-Alkane, PCE	PCE	TCE, PCE
Primärquellen	1 (ehem. Betriebsgelände eines Chemikalienhandels)	2 Hauptquellen (auf ehem. WGT Gelände) ermittelt durch Erkundung, keine historischen Hinweise	3 (Schadensherd SH 1: kommunale Altablagerung; SH 2: mehrere metallverarbeitende Betriebe; SH 3: ein metallverarbeitender Betrieb)	1 (Tanklager und Umfüllstation)	1 (Betriebsgelände, auf dem PCE verrieselt wurde)	2 (Metallverarbeitende Betriebe, TCE-Schäden); ein bis mehrere PCE-Schäden vermutlich durch ehem. chemische Reinigungen
Sekundärquellen	durch Verlagerung/Sorption von Phase im Aquiferkörper	mehrere im nahen Umfeld durch Verkipnungen, Vergrabung von Abfällen oder Schrott	-	> 4, Imprägnierung des Tertiärs (Grundwasserleiter) dient als Langzeitsekundärquelle	braunkohlehaltige Sande im Abstrombereich, die aufgrund von Sorption und Desorption zu einer Sekundärquelle werden	Fahne als Sekundärquelle möglich
Hauptkontaminanten (heute)	TCE, cis-DCE	TCE, cis-DCE	PCE, cis-DCE, VC	PCE, 1,1,1-TCA	PCE	TCE, cis-DCE
Ko-Kontaminanten	BTEX, MKW	-	Deponieeinträge	PAK, BTEX	-	
Fahnenlänge [m]	> 2000	2000	> 2000	4400 (Stand 1997)	max. 950*	1200
Fahnenbreite [m]	900	600	500	800	max. 300*	400
Belastungstiefe [m uGOK]	8-30**	10-20	3-15	10-30, Tertiär (< 30m)	max. 100*	5-25

Tab. C1-1 (Forts.): Übersicht zu Schadens- und Standortcharakteristika der TV 3 Standorte. ¹⁾ Einteilung in Anlehnung an Kunkel et al. (2004b), vgl. Abb. C1-1, * Zahlen sind modelliert, aber nicht im Feld bestätigt, ** unterer Aquiferbereich

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
Flurabstand [m]	4-6	1,5-5,5	2-4	4-10	30-35	4-7
Aquifermächtigkeit [m]	15-20	5-24	15-20	10-24	> 230	7-18
GW-Gefälle	0,0006-0,001	ca. 0,0015	0,002-0,01	0,0016-0,005	0,003	0,002-0,003
Abstandsgeschw. [m/d]	0,03-0,43**	ca. 0,1	0,2-1,3	1,6-3,2	0,02	0,1-1,2
Hydrogeol. Bezugseinheit ¹⁾	I: quartärzeitl. Lockergesteine	I: Wechsel weichen- und eiskaltzeitl. Schichten	III: jungquartär	II: quartäre Terrassenablagerungen	I: quartäre Rinnenfüllung (Elsterzeit)	III: quartäre Niederterrassensedimente, kalkarm, eisenoxidreich

Tab. C1-2: Übersicht zu an den TV 3 Standorten eingesetzte Methoden und untersuchte Parameter zur Charakterisierung der Schadstoffquelle und Schadstofffahne. GW: Grundwasser; GWS: Grundwassermessstelle; DP: Direct-Push; ML-MS: Multilevel-Messstelle; IPV: Immissionspumpversuch; PCR: Polymerase-Kettenreaktion; MPN: Most probable number, VOC: Volatile organic carbon; PID: Photoionisationsdetektor; CSIA: Compound specific isotope analyses

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
Größe des Untersuchungsgebietes [km ²]	2	1	2,9	2,4	0,02	1,5
Zahl genutzter Messstellen für Erkundungsmonitoring	61 von 123	100 von 100	38 von 50	154 von 330	17 von 25	33 von 58
QUELLE						
Bisherige Quellensanierungsmaßnahmen	Bodenaushub, Phasenextraktion, Bodenluftabsaugung, Sicherung, später Dichtwand einschließung	keine	Bodenluftabsaugung mit hydraul. Sicherung seit 2001 (nur an Schadensherd 3)	Bodenluftabsaugung, hydraul. Sicherung am Haupteintragsbereich	Bodenluftabsaugung verworfen, Maßnahmen in gesättigter Zone wegen Tiefenlage unverhältnismäßig	hydraul. Sicherung seit 2001 (keine kontinuierliche GW-Förderung)
Auswirkungen	Abriss der Fahne, keine weitere Emission aus der Quelle	-	zurückgehende PCE und TCE Gehalte im Abstrom von Schadensherd 3	Abriss der Fahne, Abnahme der Schadstoffkonz. und Auxiliarsubstratkonz., Anstieg der O ₂ -Konz.	-	verminderter Schadstoffeintrag in die Fahne
Quellencharakterisierung	nein	ja, im Bereich von Sekundärquellen (GW, v.a. mittels DP)	nein	frühere Arbeiten	ja (GW und Bodenluft v.a. mittels DP)	ja (GW in Sekundärquelle; Bodenluft und Isotope im TCE-Eintragsbereich)
Ermittlung der Schadstoffmasse in Quelle	nein	nein	Modellierung	nein	Modell-Abschätzungen anhand von Messungen s.o.	nein
Ermittlung des Frachtaustrags aus der Quelle	nein	nein	Modellierung	nein	Modellierung	nein

Tab. C1-2 (Forts.): Übersicht zu an den TV 3 Standorten eingesetzte Methoden und untersuchte Parameter zur Charakterisierung der Schadstoffquelle und Schadstofffahne. GW: Grundwasser; GWMS: Grundwassermessstelle; DP: Direct-Push; ML-MS: Multilevel-Messstelle; IPV: Immissionspumpversuch; PCR: Polymerase-Kettenreaktion; MPN: Most probable number, VOC: Volatile organic carbon; PID: Photoionisationsdetektor; CSIA: Compound specific isotope analyses

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
	FAHNE					
Horizontale und vertikale Abgrenzung	30 MS einfach verfiltert; 24 MS-Gruppen (i.d.R. 3 Tiefen), 7 MS-Bündel	100 DP-1“-MS mit Packerpumpen-Kombination, VOC-Detektion mit PID	30 GWMS (tiefendiff. PN mit mobilem Packersystem); 8 ML-MS mit Doppelpacker und Abwehrrumpfen	140 GWMS (einfach/voll verfiltert); 11 MS-Bündel (3 Tiefen), 3 ML-MS	25 DP (bis 50 m), davon 14 als DP-GWMS mit Doppelpacker ausgebaut, 3 ML-MS	25 GWMS (tiefendiff. PN mit Einfachpackern), 8 ML-MS (zwei- und dreifach horizontalisiert)
Qualitätssicherungsmaßnahmen bei PN	Messstellenprotokoll, Kamerabefahrung	keine Angaben	Eignungsprüfung der GWMS, einheitliche PN-verfahren	druckstabile PN, einheitliche, repräsentative PN	keine Angaben	keine Angaben
Ermittlung der Schadstofffracht	Berechnung aus zeitl. Schadstoffentwicklung	Kontrollebenen	Diffusionsbags, Kontrollebenen (tiefendiff. Konz.messungen und Transportberechnungen)	Kontrollebenen (Punktkonz. & Modellierung)	IPV (gescheitert, da K _s zu gering); Kontrollebenen (tiefendiff. Konz.messung & Modellierung)	schwierig zu erfassen (vgl. Tab. C2-6)
Nachweis der NA-Prozesse: geochemische Methoden	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter & Redox-Textilbänder	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter	Zeitreihenanalyse, Metabolite, Redoxparameter
Nachweis der NA-Prozesse: mikrobiologische Methoden	molekularbiol. Methoden (exempl. Nachweis von Dehalococcoides spec.)	molekularbiol. Methoden (PCR-Nachweis von pot. reduktiv dehalogen. Bakterien); Batchansätze (Abbauversuche mit Sed.proben & Zugabe von Elektronendonatoren), Säulenversuche mit Bodenkernen	molekularbiol. Methoden (16S-PCR-Nachweis von reduktiv dehalogen. Bakterien in GW-Proben und Mikrokosmen); Batchansätze (Abbauversuche mit Standort-GW, anaerob/aerob, versch. Auxiliarsubstrate mit und ohne Sediment); MPN	Batchansätze (Abbauversuche aerob, anaerob mit Standortmaterial und Auxiliarsubstrat), Säulenversuche (aerob, anaerob mit Standortmaterial)	keine	molekularbiol. Methoden (16S-PCR-Nachweis von reduktiv dehalogen. Bakterien in GW-Proben und Mikrokosmen), Batchansätze (Abbauversuche mit Standort-GW, anaerob/aerob, mit und ohne Sediment); MPN

Tab. C1-2 (Forts.): Übersicht zu an den TV 3 Standorten eingesetzte Methoden und untersuchte Parameter zur Charakterisierung der Schadstoffquelle und Schadstofffahne. GW: Grundwasser; GWMS: Grundwassermessstelle; DP: Direct-Push; ML-MS: Multilevel-Messstelle; IPV: Immissionspumpversuch; PCR: Polymerase-Kettenreaktion; MPN: Most probable number, VOC: Volatile organic carbon; PID: Photoionisationsdetektor; CSIA: Compound specific isotope analyses

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
			FAHNE (Forts.)			
Nachweis der NA-Prozesse: Sorptionsversuche	Batchansätze (Sorptions- und Desorptionsversuche); Säulenversuche (mit kerogenhaltigen Sedimenten zum Retardationsverhalten von ^{14}C -markiertem cis-DCE)	keine	keine	keine	keine	keine
Isotopenanalysen	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Isotopenfraktionierung	keine	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierungsfaktoren für aeroben Abbau	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierungsfaktoren, ^{13}C -Primärsignatur von PCE, CSIA mit $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierungsfaktoren, ^{13}C -PCE-Primärsignatur	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierungsfaktoren für anaeroben und aeroben Abbau, (^{13}C Summen- und Primärsignatur)
Sonstige	Feststoffanalysen, C_{org} -Charakterisierung, Sedimentologische Untersuchungen, Sorptionsversuche, H_2 - und Radonmessungen, Diffusion-Bags	-	Untersuchung von Auxiliarsubstraten	Untersuchung von Auxiliarsubstraten (BTX, PAK, TOC, SAK254), DOC-Charakterisierung	C_{org} -Gehalt	H_2 , Sedimentanalysen
Quantifizierung/Bilanzierung/Prognose (Modellierung)	Hydrogeolog. Modell (Rockworks); Strömungs- und Transportmodelle (FeFlow, TBC, Modflow, MT3D)	keine	num. Strömungs- und Transportmodelle (MODFLOW), Reaktionsmodell (TBC)	num. Strömungsmodelle (MODFLOW), Transportmodelle (MT3D, TR3D, GIS-FEFLOW), determin. und stochastische Ansätze	analyt. Strömungs- und Transportmodelle, num. 3D-Modell (Eigenentwicklung)	num. Strömungs-, Transport- und Reaktionsmodelle (MODFLOW, MT3DMS, PHT3D, z.T. weiterentwickelt), Inversmodellierung

C2 Fallbeispiele des Themenverbundes 3

C2.1 Projekt 3.1 Hannover-Südstadt: Raumdifferenziertes innovatives Monitoring von CKW-Grundwasser- kontaminationen am Beispiel Hannover-Südstadt

R. Blumöhr¹, C. Poggendorf², M. Wegner³, M. Wieschemeyer³, S. Hoffmann⁴, R. Kringel⁵, B. Schlenz⁶, H. Paetsch⁷, T. Beilecke⁸

1. Region Hannover, Fachbereich Umwelt, Wilhemstr. 1, 30171 Hannover, rainer.blumoehr@region-hannover.de
2. Prof. Burmeier Ingenieurgesellschaft mbH, Steinweg 4, 30989 Gehrden, BIG-H@burmeier-Ingenieure.de
3. Mull und Partner Ingenieurgesellschaft mbH, Joachimstr. 1, 30159 Hannover, wegner@mullundpartner.de
4. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG), Stilleweg 2, 30655 Hannover, s.hoffmann@lbeg.niedersachsen.de
5. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover, r.kringel@bgr.de
6. Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften, Abt. Angewandte Geologie, Ludewig-Meyn-Str. 10, 24118 Kiel, ds@gpi.uni-kiel.de
7. Institut für Geologie und Umweltschutz GmbH (IGU), Glückaufstr. 50, 31319 Sehnde, hannopaetsch@web.de
8. Institut für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben (GGA), Stilleweg 2, 30655 Hannover, T.Beilecke@gga-hannover.de

C2.1.1 Standortbeschreibung

C2.1.1.1 Historie: Nutzungsphase und Nachsorge

Der Schadensfall in der Südstadt von Hannover wurde durch eine Chemikaliengroßhandlung verursacht, die im Zeitraum von etwa 1945-1984 betrieben wurde. Durch unsachgemäßen Umgang gelangten in diesem Zeitraum Lösemittel, Säuren und Salze in den Untergrund, die mit dem Grundwasserabstrom in die Südstadt transportiert wurden. Bereits 1976 waren auf dem Betriebsgelände diverse Lösungsmittel nachgewiesen worden.

Seitdem wurde die Primärquelle (=Betriebsgelände) hydraulisch gesichert. Ab 1994 ist das Betriebsgelände durch eine Dichtwand umschlossen. Im Schutz dieser Sicherung wurden seitdem durch in-situ Sanierungsverfahren über 200 t Lösemittel aus dem Untergrund zurückgewonnen.

Im Bereich der Schadstofffahne, die eine Länge von etwa 2 km aufweist, wurde von 1990 bis 1995 eine hydraulische Sanierungsmaßnahme durchgeführt. Dadurch wurden zwar ca. 3 t CKW entfernt, die Fahnenausdehnung und die Höhe der Konzentration haben sich dabei aber nicht merklich verringert. Weil durch die Grundwasserverunreinigung keine Risiken für andere Schutzgüter bestanden, wurde aus Gründen der Verhältnismäßigkeit die hydraulische Sanierung der Fahne eingestellt und durch regelmäßige Kontrollmessungen ersetzt. Zu diesem Zeitpunkt bildeten die Abbauprodukte bereits ca. 90% des Schadstoffinventars in der Fahne. Aufgrund dieser Anzeichen erschien MNA als ökonomisch sinnvolle und verantwortbare Alternative für den Fahnenbereich möglich zu sein. Die F&E-Untersuchungen sollen Entscheidungsgrundlagen für MNA oder ENA für den Bereich der Kontaminationsfahne liefern.

C2.1.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Im Untersuchungsgebiet stehen oberflächennah 15-25 m mächtige quartärzeitliche Sande und Kiese der Niederterrasse an. Unter geringmächtigen anthropogenen Auffüllungen (um

2 m) findet sich bis ca. 12 m uGOK grobsandiger Mittelsand mit einem mittleren K_f -Wert von 3×10^{-4} m/s und einer Porosität von ca. 20-25 %. Darunter folgt eine bis ca. 10 m mächtige Schicht aus sandigem und teils steinigem Kies (K_f -Wert: ca. 1×10^{-3} m/s, Porosität ca. 20 %), unter der sich ein mehrere hundert Meter mächtiger Tonstein aus der Unterkreide anschließt (K_f -Wert $\ll 1 \times 10^{-6}$ m/s). Die sandigen Lagen enthalten Schlufflinsen, unterhalb der Kieslage wurden lokal geringmächtige Sande angetroffen. Die Tonsteinoberfläche unduliert und ist im Osten durch eine N/S verlaufende Rinnenstruktur gegliedert.

Der Grundwasserflurabstand liegt im Mittel bei ca. 3 m uGOK und schwankt jahreszeitlich um max. 0,5 m. Der hydraulische Gradient beträgt im Mittel ca. 1:1000, die Abstandsgeschwindigkeit liegt im Bereich von ca. 10 m/a im Sand und ca. 100 m/a im Kies bei einer westlich bis nordwestlichen Fließrichtung.

Während des U-Bahnbaus in den 70er und 80er Jahren waren bei einer noch nicht gesicherten Primärquelle langfristige Wasserhaltungsmaßnahmen in großem Umfang durchgeführt worden, die großflächig zu einem erheblich veränderten Fließgeschehen (Fließrichtungen, Abstandsgeschwindigkeiten) und damit zu einer flächenhaften Ausbreitung der Fahne geführt haben.

C2.1.1.3 Kontamination

Das Grundwasser gliedert sich in ein vorwiegend oxidiertes, niedrig mineralisiertes oberflächennahes Grundwasser (800 $\mu\text{S/cm}$) und im Kies in ein höher mineralisiertes (bis 1400 $\mu\text{S/cm}$), reduziertes $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ -Wasser.

Die derzeitige Schadstofffahne setzt sich im Wesentlichen aus den Metaboliten der Primärverunreinigung (PCE) zusammen. Die maximalen Schadstoffgehalte liegen gegenwärtig bei ca. 2000 $\mu\text{g/L}$ ΣLCKW ; in weiten Teilen der Fahne liegen die Konzentrationen zwischen 100 bis 1000 $\mu\text{g/L}$ ΣLCKW . Bedingt durch unterschiedliche Redoxbedingungen im Zu- und Abstrom der Fahne liegt eine Zonierung der Metabolitenvorkommen vor. Vinylchlorid mit Maximalgehalten von ca. 1200 $\mu\text{g/L}$ befindet sich im Wesentlichen im reduzierenden Milieu des Anstrombereichs, TCE besitzt Maximum mit ca. 200 $\mu\text{g/L}$ im oxidativ beeinflussten NW-Abstrombereich. cis-DCE dominiert mit max. 1200 $\mu\text{g/L}$ den Abstrombereich, PCE sowie die anderen organischen Ko-Kontaminanten sind in der Fahne nicht oder kaum noch nachweisbar. Die horizontale Ausdehnung der Fahne beträgt etwa 2,5 km^2 (150 $\mu\text{g/L}$ -Isolinie). Die höchsten Schadstoffgehalte werden im unteren, kiesigen (und reduzierenden) Aquiferbereich vorgefunden. Die Fahne besitzt seit Jahren trotz gesicherter Quelle, nachgewiesenem Schadstoffabbau und hoher Grundwasserfließgeschwindigkeit eine weitgehende Stationarität.

C2.1.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Hauptfragestellung des Projektes Hannover-Südstadt ist die Anwendbarkeit von MNA im urbanen Raum bei gesicherter Primärquelle unter den Aspekten der durch die intensive Bebauung und Nutzung hervorgerufenen Erkundungsschwierigkeiten und der Entwicklung hierfür geeigneter praktikabler Monitoring-Methoden. Hierbei ist auch die Beeinflussung des hydraulischen Regimes durch Baumaßnahmen eine wichtige Randbedingung. Der methodische Schwerpunkt des F&E-Vorhabens lag auf der Kombination von innovativen Erkundungsmethoden und komplexen Reaktionsmodellierungen. Im Einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Tiefendifferenziertes jährliches Monitoring von insgesamt 112 Messstellen (einfache Messstellen und Messstellenbündel bzw. 20 neu errichtete Messstellengruppen) zuzüglich 62 Probeentnahmen mittels Direct-Push in unterschiedlichen Teufen des unteren

Grundwasserleiters) zur Bestimmung der horizontalen und vertikalen Fahnenausdehnung

- Geophysikalische Untersuchungen (Scherwellenreflexionsseismik) zur Untersuchung der Morphologie der Rinnenstruktur in einem Teilbereich des Grundwasserstauers
- Geochemische Standardanalytik von Grundwasserproben zur Bestimmung der Schadstoffgehalte und der Redoxparameter
- Feststoffanalytik der Fe- und Mn-Spezies zur geochemischen Charakterisierung des Aquifers
- Sedimentologische Untersuchungen zum Potenzial des Schadstoffrückhaltes
- Erfassung der tatsächlichen Schadstoffretardation durch Säulenversuche
- Aufbau eines layerbasierten 3D hydrogeologischen Modells unter Einbeziehung neuer und vorhandener geologischer Informationen
- Aufbau eines 3D instationären hydraulischen Modells für den Bereich der Südstadt und angrenzende Bereiche
- Erstellung eines komplexen Konzeptmodells zum natürlichen LCKW-Abbau
- Umsetzung des Konzeptmodells in einem milieugesteuerten Reaktionsmodell unter Berücksichtigung von Schadstoffnachlieferung und Schadstoffabbau

C2.1.3 Ergebnisse

C2.1.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Erkundungsbohrungen/Messstellenbau

Bis 2005 wurden zusätzlich zu den vielen vorhandenen Messstellen, die einzeln auf ihre weitere Verwendbarkeit hin geprüft wurden, insgesamt 20 Gruppen von Grundwassermessstellen (jeweils bis zu drei einzelne Grundwassermessstellen in getrennten Bohrungen) neu errichtet.

Das Konzept der Erkundung orientierte sich dabei sowohl an einer möglichst flächenhaften Erkundung des gesamten Grundwasserkörpers, als auch an einer vertieften Untersuchung entlang eines Schnittes durch das Maximum der Kontaminationsfahne in Grundwasserfließrichtung („Transekte“), die vor allem dem Studium der Abbauprozesse dienen sollte.

Geologische Struktur des Aquifers

Auf der Grundlage der umfangreichen geologischen Aufschlüsse, die sich bei der Herstellung der Grundwassermessstellen sowie aus der Auswertung älterer Aufschlüsse ergeben hatten, wurde ein dreidimensionales layerbasiertes hydrogeologisches Strukturmodell erstellt. Dieses Modell dient im Rahmen der weiteren Arbeiten als Grundlage für eine numerische Grundwasserströmungs- und Transportmodellierung.

Mit Hilfe von Direkt-Push Sondiertechniken und geophysikalischen Untersuchungen mittels Scherwellenseismik konnte für den zentralen Bereich der Rinnenstruktur eine detaillierte Aufnahme der geologischen Schichtgrenzen vor allem des Grundwasserleiters erzielt und in das dreidimensionale Modell des geologischen Untergrundaufbaus integriert werden.

Bewertung der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungen im Rahmen des KORA Vorhabens haben die folgenden wesentlichen Erkenntnisse hinsichtlich der Grundwasser- und Schadstoffsituation ergeben:

- Die Schadensquelle (Primärquelle) ist deutlich von der Kontaminationsfahne im nordwestlich angrenzenden Stadtteil Hannover-Südstadt abgetrennt.

- Erkennbar sind zwei unterschiedliche hydrochemische Milieubereiche der Fahne: Oxidierende Verhältnisse im Wesentlichen im zentralen Grundwasserkörper, reduktive Verhältnisse vor allem im nordöstlichen Anstrombereich.
- Hohe Schadstoffbelastungen sind vor allem im unteren, kiesigen Bereich des Aquifers anzutreffen.
- Über lange Zeiträume tritt trotz hoher Grundwasserfließgeschwindigkeit keine nennenswerte Verfrachtung von Schadstoffen mit dem Grundwasserstrom auf.
- In weiten Bereichen der Kontaminationsfahne liegen untypische Metabolitenverteilungen vor („inverse Fahne“). Im Anstrombereich ist eher VC anzutreffen während im weiteren Abstrom vor allem TCE und DCE vorliegen.
- Insgesamt ist nur eine geringe Reduktion der Schadstoffmenge erkennbar. Die in der Fahne gelöste Schadstoffmenge fiel in den letzten 10 Jahren von ungefähr 5 000 auf ca. 3 000 kg.
- Es findet eine deutliche Sorption der LCKW-Metaboliten im Aquifer statt.
- Der Abbau der LCKW erfolgt sowohl aerob als auch anaerob.
- Die Stationarität der Fahne kann dabei nur durch eine kontinuierliche Nachlieferung von LCKW in den Aquifer erklärt werden.
- Offensichtlich besteht zwischen dieser Nachlieferung und dem Abbau von LCKW ein dynamisches Gleichgewicht, wobei der überwiegende Anteil der LCKW-Belastung nicht gelöst, sondern an der Aquifermatrix sorbiert vorliegt.
- Wegen der kinetisch gesteuerten Desorption ist mit einer lang anhaltenden Grundwasserbelastung zu rechnen.

Konzeptmodell zum Schadstoffabbau und zur Schadstoffretention

Aufgrund einer fehlenden Schadstoffnachlieferung aus der Primärquelle (Betriebsgelände) und einer Schadstoffnachlieferung im Bereich der vorhandenen Schadstofffahne, werden die Abbauewege durch die unterschiedlichen Milieubedingungen vorgegeben.

Im Anstrombereich der Schadensfahne herrschen verhältnismäßig niedrige Redoxpotentiale, welche zu einem anaeroben Abbau von LCKW führen. Da jedoch die Bedingungen für eine vollständige reduktive Dechlorierung nicht ausreichen, erfolgt eine Anreicherung von Vinylchlorid. Im abstromigen Bereich hingegen liegt vor allem cis-DCE und in geringerem Umfang TCE vor. Hier erfolgt der Abbau überwiegend aerob. Deutliches Indiz dafür ist die fast vollständige Abwesenheit von VC. VC, welches im Bereich der Rinnenstruktur (anstromig) gebildet wird, kann im weiteren Verlauf rasch durch ansteigende Redoxpotential oxidativ abgebaut werden (→direkte Oxidation).

Aktuelle Untersuchungen der Sedimente des Untersuchungsgebietes belegen, dass diese in erhöhten Anteilen Partikel enthalten, die hinsichtlich einer erhöhten LCKW-Retardation wirksam werden können. Kerogene wie z.B. Kohlepartikel liegen im Grundwasserleiter fein verteilt in der Sandfraktion vor, der TOC liegt trotzdem nur bei 0,075 Gew.%. Vereinzelt gibt es Hinweise auf geringmächtige Kerogenakkumulationen und tiefreichende Permafroststrukturen. Andererseits fanden sich makroporöse Kalksteine und Tonsteinsandkörner. Die Möglichkeit einer Schadstoffretardation ist aufgrund dieser sedimentologischen Untersuchungen grundsätzlich als gegeben anzusehen.

Die Wirksamkeit der Retardation konnte dann im Labor in Batch- und Säulenversuchen an Standortmaterial auch konkret nachgewiesen werden. Durch ein Fitting der ermittelten Durchbruchkurven über eine so genannte „two-site-sorption-isotherm“ nach Van Genuchten

konnte eine gute Annäherung an die Messergebnisse erzielt werden. Es zeigten sich die in der Literatur beschriebenen nicht linearen Zusammenhänge zwischen der Konzentration des Stoffes im Grundwasser und dem entsprechenden Rückhalt am Bodenkorn. Das Aquifermaterial kann sehr viel mehr Schadstoffe sorbieren und zeitverzögert wieder freisetzen, als nach den üblichen linearen Ansätzen zu erwarten gewesen wäre.

Im Ergebnis dieser Untersuchung erklärt sich die stationäre Schadstofffahne, welche durch Nachlieferungsprozesse gespeist und parallel dazu durch anaerobe und aerobe Abbauprozesse reduziert wird. Aufgrund der Milieuzonierungen haben dabei unterschiedliche Abbauprozesse die so genannte inverse Schadstoffverteilung zur Folge.

Nach den vorliegenden Informationen zu den Höhenverhältnissen der Aquiferbasis und den Gefälleverhältnissen wäre ein Phasentransport ausgehend vom Betriebsgelände in das Gebiet der Südstadt hinein grundsätzlich nicht auszuschließen. Starke Gefälle der Aquiferbasis wurden vor allem im Nahbereich des ehemaligen Betriebsgeländes nachgewiesen.

Die detaillierten Untersuchungen zur Morphologie der Rinne als auch spezielle Untersuchungen des Grundwassers (stabile Isotope, Radon) haben allerdings keinen Beleg für das Vorhandensein von LCKW-Phase außerhalb des Betriebsgeländes ergeben.

Modellierung

Ziel der im Rahmen des F&E-Vorhabens durchgeführten umfangreichen Modellierung ist die Abbildung des natürlichen Abbaus von LCKW im Bereich der Schadstofffahne in der Südstadt von Hannover und der darauf aufbauenden Prognose ihrer zukünftigen Entwicklung. Hierdurch soll der verantwortlichen Behörde auf Basis von Modellrechnungen ein Instrument an die Hand gegeben werden, wie in Zukunft mit dem Schadensfall umgegangen werden soll.

Im MNA-Konzeptmodell sind sowohl die LCKW-Sorption als auch der aerobe und anaerobe Abbau der verschiedenen LCKW-Spezies berücksichtigt worden. Durch die Umsetzung in ein Schadstofftransport- und -Transformationsmodell konnten die Nachlieferung von LCKW aus der Aquifermatrix durch Desorption und der natürliche Schadstoffabbau wiedergegeben werden. Die Nachlieferung ist entsprechend der Erkenntnisse aus den Säulenversuchen zur Retardation als kinetischer Prozess abgebildet worden, welcher zu einer lang anhaltenden Schadstofffreisetzung führt. Erst nach allmählicher Erschöpfung des Schadstoffspeichers beginnt die Schadstofffahne maßgeblich zu schrumpfen. Es ist damit zu rechnen, dass die bestehende Fahne noch etwa 30 Jahre existent ist. Der gelöste Schadstoffgehalt in der Fahne liegt aktuell bei 2 000 kg während der sorbierte Anteil zwischen 6 000 und 16 000 kg liegt. Der Schadstoffgehalt, welcher an der Aquifermatrix sorbiert vorliegt, ergibt sich dabei indirekt durch die durchgeführten Modellrechnungen, sodass gewisse Unsicherheiten hinsichtlich des tatsächlichen Schadstoffinventars vorliegen. Dies hat wiederum Auswirkungen auf die Lebensdauer der Fahne, welche nur in erster Annäherung angegeben werden kann. Hinsichtlich der Stationarität der Schadstofffahne besteht jedoch weitgehende Sicherheit.

Die Besonderheit einer Schadstofffreisetzung in der Schadstofffahne („Fahne als Quelle“) ist eine wesentliche Erkenntnis des Forschungsvorhabens, weil es die klassische Betrachtung einer LCKW-Ausbreitung über den Anteil organischer Substanz revidiert und stattdessen realistische bzw. gemessene Retardationsfaktoren und kinetische Größen berücksichtigt. Die Ergebnisse des F&E-Vorhabens haben dabei eine Bedeutung nicht nur bezogen auf die Anwendung von MNA bei LCKW-kontaminierten Standorten, sondern auch auf andere Ansätze zum Umgang mit solchen Belastungen (z.B. Pump&Treat-Maßnahmen).

C2.1.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tab. C2-1 lehnt sich für die Bewertung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an. Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können und wie die Sicherheiten der Ergebnisse eingeschätzt werden.

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

- Die im Positionspapier genannten Voraussetzungen für ein MNA-Konzept sind am Standort vollständig erfüllt.
- Die Primärquelle des Schadens ist durch Sanierungsmaßnahmen reduziert.
- Die Schadstoffreduktion geht auf frachtreduzierende und nicht auf verdünnende Prozesse zurück.
- Es kann eine Prognose über die zukünftige Entwicklung erstellt werden.
- Die Kontaminationsfahne ist „quasi-stationär“; eine Gefahr für weitere Schutzgüter ist nicht gegeben.

Als Voraussetzungen für die Anwendbarkeit eines MNA-Konzeptes als Alternative zu einer Sanierung ist im LABO-Positionspapier neben diesen Kriterien vor allem auch die Unverhältnismäßigkeit von Sanierungsmaßnahmen genannt. Eine konkrete und aktuelle Abschätzung der Kosten einer Grundwassersanierung wurde zwar nicht vorgenommen. Die Erfahrungen aus der in der Zeit von 1990 bis etwa 1995 durchgeführten hydraulischen Sanierung in Verbindung mit den im Rahmen des Forschungsvorhabens gewonnenen Erkenntnisse über das Vorkommen der Schadstoffe im Aquifer, lassen allerdings weitere aktive Sanierungsmaßnahmen im Grundsatz als unverhältnismäßig erscheinen.

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Aus Sicht der für den Standort Hannover-Südstadt zuständigen Wasser- und Bodenschutzbehörde sind für die Akzeptanz der Grundwasserbelastung mit LCKW folgende Kriterien von besonderer Bedeutung:

- Begrenztheit der Fahne: Bestehen Gefährdungen von bisher unbelasteten Grundwasserbereichen/Oberflächengewässern?
- Schadstoffspektrum: Akkumulieren toxikologisch besonders relevante Schadstoffe (VC; Ausgasungsproblematik)?
- Schadstoffbilanz in der Fahne: Stimmt die bisher grob angenommene Reduzierung des Schadstoffinhaltes in der Fahne?
- Zeitliche Perspektive: Wie lange besteht der Belastungszustand noch?

Die Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben belegen, dass die Kontaminationsfahne räumlich stationär ist, die Konzentrationen kontinuierlich zurückgehen und direkte Gefährdungen von Nutzern nicht bestehen. Vor diesem Hintergrund ist eine prognostizierte Lebenserwartung der Schadstoffnachlieferung in die Fahne von etwa 30 Jahren für die Behörde durchaus akzeptabel, zumal realistische Alternativen der Sanierung nicht bestehen. Die weitere Entwicklung ist über ein Monitoring kontinuierlich zu überwachen. Hierzu wurde von der Region Hannover als zuständiger Behörde in der Folge des KORA Vorhabens ein konkretes Monitoring-Programm ausgearbeitet, das zwischen Trenduntersuchungen (ausgewählte, das Zentrum und die Ränder der Fahne repräsentierende Messstellen mit wenigen Parametern in jährlichen Untersuchungsintervallen) und Statusuntersuchungen (viele Messstellen mit umfangreichem Parameterkatalog alle fünf Jahre) unterscheidet. Dieses Monitoring wird bei Verzicht auf andere Maßnahmen in den folgenden Jahren umgesetzt werden.

Tab. C2-1: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Hannover-Südstadt

Kriterium	Ergebnisse, Ergebnissicherheit, Relevanz für behödl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räuml. Abgrenzung	Bekannt für Primärquelle, da gesichert, wichtiges Kriterium für MNA-Entscheidung.
Stoffinventar	Bekannt mit sehr hoher Sicherheit, wichtig für MNA-Entscheidung.
Schadstoffmasse	Größenordnung bekannt, nicht wichtig für MNA-Entscheidung, da Schadensherd gesichert.
Emission ins Grundwasser	Nein (gesicherter Standort), prinzipiell sehr wichtiges Ergebnis für MNA-Entscheidung.
Emission in die Bodenluft	Ja (liegen nur dem Grundstückseigentümer vor), wichtig für Diskussion zur Nachnutzung auf dem Standort jedoch keine Relevanz für MNA-Entscheidung.
FAHNE	
Hydrogeologie/ Untergrund-heterogenität	Grundwasserströmungsrichtung und – geschwindigkeit sind gut bekannt, Kenntnisse sind wichtig für MNA-Entscheidung. Untergrundheterogenität ist grundsätzlich bekannt, Kenntnisse sind für das Gesamtsystem von untergeordneter Bedeutung und damit wenig relevant für MNA-Entscheidung.
Horizontale Abgrenzung	Fahnenlänge mit hoher Sicherheit bekannt, Kenntnis sehr wichtig für MNA-Entscheidung.
Vertikale Abgrenzung	Mit hoher Sicherheit bekannt, wichtig für MNA-Entscheidung.
<i>Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Konzentrations-zeitreihen	Erfolgt an einer großen Anzahl von Messstellen, die die Fahne mit ihrem Zentrum und ihren Rändern repräsentieren, hohe Ergebnissicherheit, sehr wichtiges Kriterium für MNA-Akzeptanz.
Räumliche Schadstoff-verteilung, Metabolite	Erfolgt (inverse Verteilung der Schadstoffmetabolite mit Grundwasserfließrichtung), hohe Ergebnissicherheit, sehr wichtiger Parameter für MNA-Entscheidung.
Räuml. Verteilung/ Nachlieferung von Elektronendonatoren	Erfolgt, nur wichtig zum schlüssigen Nachweis von NA.
Mikrobiologische Nachweise	Nur qualitativ, wichtig zum schlüssigen Nachweis von NA, geringe Ergebnissicherheit bzgl. MNA-Bewertung.
<i>Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Abbauraten (Feld/ Labor)	Bestimmt durch Modellrechnungen (inverse Modellierung), Raten weisen kleinräumige Varianzen auf, die bei einer integralen Modellierung aber von untergeordneter Bedeutung sind, Daten sind wichtig für Prognose der Fahnenentwicklung.
Schadstofffrachten im Grundwasser	Durch Interpolation von Punktdaten ermittelt (geschätzte mittlere Ergebnissicherheit, jedoch keine quantitative Bewertungsgrundlage), wichtig für Prognose der Fahnenentwicklung.
Sorption	Laboranalytisch nachgewiesen (Säulenversuche), Ergebnisse weisen kleinräumige Varianzen auf, die bei einer integralen Modellierung aber von untergeordneter Bedeutung sind. Ergebnisse sind wichtig für Prognose der Fahnenentwicklung und haben erhebliche Bedeutung auch für andere Sanierungsmaßnahmen!
<i>Prognose</i>	
Schadens-herdlebensdauer	Schadensherd (Primärquelle) gesichert; Fahne ist die Quelle, dieses Ergebnis ist sehr wichtig für Prognose der Fahnenentwicklung. Ergebnis ist nur bedingt abgesichert, stammt „nur“ aus Modellrechnungen (kalibriert durch historischem Rückgang der gemessenen gelösten Schadstoffkonzentration).
Stationarität der Fahne	Fahne ist räumlich stationär; Konzentrationen in der Fahne sind leicht rückläufig, wesentliches Kriterium für MNA.
Dauer von MNA	Prognostizierte Schadstoffnachlieferung von 30 Jahren.

C2.1.4 Zusammenfassung

Bei der Durchführung des Forschungsvorhabens stellte sich auf Grundlage der ersten Ergebnisse heraus, dass einige Aspekte zur Beurteilung des Gesamtsystems des Schadensfalls Hannover-Südstadt nicht ausreichend im ursprünglichen Forschungsantrag berücksichtigt wurden. Dies beinhaltete vor allem die Schadstoffretardation und die Detektierung von möglichen Phasenkörpern außerhalb der Primärquelle. Diese Lücke wurde mit einem Ergänzungsantrag geschlossen, so dass die entsprechenden Fragestellungen zwischenzeitlich beantwortet werden konnten.

Ansonsten hat sich das methodisch/wissenschaftliche Vorgehen als weitgehend zielführend erwiesen. Untersuchungen zur Isotopensignatur im Fahnenbereich brachten allerdings nur qualitative Aussagen und konnten nicht zur Ableitung von Umsatzraten herangezogen werden.

Zentraler Aspekt bei der Beurteilung von MNA am Standort war die Erstellung eines in sich schlüssigen Konzeptmodells zur historischen Schadstoffausbreitung, zum aktuellen Schadstoffabbau und zur Schadstofffreisetzung im Bereich der Fahne sowie zur Prognose der zukünftigen Entwicklung der Fahne. Der zeitliche Aufwand bei der iterativen Vorgehensweise über eine Verifikation oder Falsifizierung vorher aufgestellter Arbeitshypothesen zu der oben genannten Schadstoffretardation stellte sich dabei als sehr langwierig dar und wurde zum zentralen Bestandteil des gesamten Forschungsprojekts.

Insgesamt konnten jedoch nach Erstellung des Konzeptmodells und der nachfolgenden reaktiven Schadstoffmodellierung alle Fragestellungen des Forschungsvorhabens beantwortet werden. Damit liegen der Behörde die notwendigen Grundlagen vor, um über die Handlungsoption MNA am Standort Hannover-Südstadt zu entscheiden.

Von Bedeutung für die Anwendung der Forschungsergebnisse ist vor allem die Erkenntnis, dass die Schadstofffahne auch bei gesicherter Primärquelle Schadstoff enthalten kann, die zeitverzögert wieder in den Aquifer abgegeben werden. Dieses wird bei zukünftigen Entscheidungen über MNA aber auch bei in-situ Sanierungsmaßnahmen zu berücksichtigen sein und entsprechende Erkundungen hinsichtlich des Schadstoffrückhaltes im Aquifer erfordern.

Die zuständige Behörde, aber auch die politischen Gremien und die Öffentlichkeit, stehen nach den vorliegenden Ergebnissen des F&E-Vorhabens einer Akzeptanz von MNA positiv gegenüber. Ein entsprechendes Monitoringprogramm wurde in ihrem Auftrag bereits erarbeitet und wird zwischenzeitlich bereits umgesetzt.

Kosten

Kosten zur Anwendung von MNA im vorliegenden Fall sind schwierig anzugeben, da am Standort schon vor Beginn der Diskussionen zu MNA über Jahrzehnte Maßnahmen der unterschiedlichsten Art durchgeführt worden sind. Bis zum Beginn der gezielten Sanierung des Betriebsgeländes ab etwa 1990 sind zur Sicherung des Grundwasserabstroms geschätzte Kosten von 2,3 Mio. € angefallen. Die Sicherung und Dekontamination des Betriebsstandortes selber („Primärquelle“) hat von 1990 bis 1999 Kosten in Höhe von etwa 15 Mio. € verursacht. Die Sanierung der Kontamination der Fahne in den Jahren 1990 bis 1995 hat zusätzlich etwa 2,5 Mio. € gekostet. Die heutige Situation im Grundwasser ist also das Ergebnis von Maßnahmen in Höhe von etwa 20 Mio. €.

Eine Ende der 90er Jahre diskutierte Variante der unterstützten in-situ Mikrobiologie wurde zwar kostenmäßig nie kalkuliert. Alleine ein Pilotversuch hätte seinerzeit etwa 1,3 Mio. € gekostet.

Der Ansatz von MNA am Standort Hannover-Südstadt ist wie dargestellt keine Alternative zu echten Sanierungstechniken, sondern stellt unter den gegebenen Randbedingungen sowie unter

fachlichen als auch ökonomischen Gesichtspunkten die einzige vertretbare Handlungsoption dar. Insoweit ist die Betrachtung der Kosten eines MNA-Konzeptes zur Entscheidung über den Verzicht auf aktive Maßnahmen nicht zielführend.

C2.1.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- Blumöhr, R., Fischer, K., Hoffmann, S. & Kringel, R. (2005). Erkundung von Schadstofffahnen in urbanen Bereichen. bbr Fachmagazin für Brunnen- und Leitungsbau, 12: 70-77.
- Hoffmann, S., Beilecke, T., Werban, U., Leven, C., Engesser, B. & Polom, U. (2008). Integrierter Einsatz von Scherwellenseismik und Direct-Push-Verfahren zur Erkundung eines urbanen Grundwasserleiters. Grundwasser, 13: 78-90.
- Schlenz, B., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Der quantitative Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundungsqualität – Eine Virtuelle Aquifer Studie. Altlasten Spektrum, 4: 203-209.

C2.2 Projekt 3.2 Perleberg: Untersuchungen zur Indikation von mikrobiellem LCKW-Abbau am Beispiel des Standortes Perleberg

C. C. Tebbe¹, K. Dowideit¹, R. Miethling-Graff¹, L. Vigelahn², M. Freygang³, H. Scholz-Muramatsu⁴

1. *Institut für Agrarökologie, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, christoph.tebbe@vti.bund.de*
2. *Technischer Umweltschutz Berlin, Sommerfeldring 29c, 14109 Berlin, Lothar.Vigelahn@tu-berlin.de*
3. *Brandenburgische Boden Gesellschaft, Hauptallee 116/6, 15806 Zossen, alllasten@bbg-immo.de*
4. *Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft (ISWA), Bandtäle 2, 70569 Stuttgart, scholz-muramatsu@iswa.uni-stuttgart.de*

C2.2.1 Standortbeschreibung

C2.2.1.1 Historie: Lage und geographische Situation, Nutzungsphase und Nachsorge

Die ca. 320 ha große WGT-Liegenschaft „Stab der Division/Flugplatz Perleberg“ (WGT, West-Gruppe der Truppe der UdSSR) liegt unmittelbar südwestlich des Stadtgebietes von Perleberg im Landkreis Prignitz (Brandenburg). Derzeit befinden sich etwa zwei Drittel (südöstlicher Standortbereich) unter Verwaltung der Brandenburgischen Bodengesellschaft (BBG) und ein Drittel (nordwestlicher Standortbereich) unter Verwaltung des Bundesvermögensamtes.

Etwa 1/3 der Gesamtfläche (insbesondere der West- und Südteil) ist derzeit von Wald bedeckt. Lediglich im Bereich des ehemaligen Technikstützpunktes im Süden der Liegenschaft sowie im Bereich einer ehemaligen Tankstelle (nördlicher Zentralteil) werden versiegelte Flächen angetroffen. Abgesehen von Gebäuden und betonierten Fahrwegen sind die verbleibenden Flächen weitgehend unversiegelt.

Teile der BBG-Liegenschaft befinden sich im unterirdischen Einzugsgebiet des Wasserwerkes Wittenberge. Dabei kommt dem Einzugsgebiet des obersten, in weiten Teilen ungeschützten Grundwasserleiters besondere Bedeutung zu.

Während der Nutzung des Standortes durch die WGT von 1945-1992 (uve Land & Boden GmbH 1999) sind vor allem Kraftstoffe und Lösemittel nachweislich in größerem Umfang in den Boden gelangt. Weitere Verunreinigungen resultieren aus Verkipnungen und Vergrabungen von Abfällen unterschiedlichster Art, aus Verbrennungsrückständen sowie aus Ölen und Fetten von Schrottablagerungen. Der Einsatz von LCKW wird aus den im Rahmen von Untersuchungen (Grebner Ingenieure GmbH 1992) nachgewiesenen Grundwasserbelastungen durch diese Schadstoffe abgeleitet.

Seit 1992 werden Teilbereiche durch Landwirtschaft, Sportflieger und Recyclingunternehmen genutzt. Der Rückbau der Bebauung für die geplante Aufforstung erfolgt seit 2003.

C2.2.1.2 Geologie und Hydrologie

Die Liegenschaft befindet sich im Übergangsbereich von der Westprignitzer Hochfläche im Norden zum Elbe-Urstromtal im Süden. Der oberflächennahe geologische Bau wird durch den Wechsel bindiger und nichtbindiger weichsel- bis elsterkaltzeitlicher Schichten geprägt. Die oberflächlich anstehenden Sedimente sind der Weichsel- bis Saalekaltzeit (Warthe) zuzuordnen. Dabei dominieren südlich der Linie „Zentralbereich des ehemaligen WGT-Standortes Flugplatz Perleberg“ weichsel- bis saalekaltzeitliche Sande, während nördlich davon an der Oberfläche Geschiebelehme und –mergel der Grundmoränenflächen im Altmoränengebiet angetroffen

werden. Die Grenze zwischen diesen beiden geologisch unterschiedlich aufgebauten Bereichen verläuft südlich durch die Liegenschaft.

Der untere Geschiebemergel bildet den Liegendstauer des obersten Grundwasserleiters und hat eine Mächtigkeit von 30-40 m. Während die Mächtigkeit des obersten Grundwasserleiters im nördlichen Liegenschaftsbereich nur wenige Meter beträgt und hier stark schluffige Sande und Schluffe dominieren, ist nach Süden hin eine Zunahme auf über 24 m zu verzeichnen. Der Schluffanteil geht merklich zurück.

Das Grundwasser im obersten überwiegend unbedeckten Grundwasserleiter weist einen Flurabstand zwischen ca. 1,5 m und 5,5 m auf. Die generelle Orientierung der Grundwasserfließrichtung ist südlich.

Die geologischen Standortverhältnisse sind detailliert untersucht und beschrieben worden in uve Land & Boden GmbH (1999, 2000); VEB Hydrogeologie (1969, 1980, 1984/85, 1990); HGN Hydrogeologie GmbH (1991).

C2.2.1.3 Kontamination

Die Kontaminationssituation am Standort ist vor Projektbeginn in mehreren Kampagnen teilweise untersucht worden und in Gutachten dokumentiert. Hierbei sind ca. 120 Grundwassermessstellen (GWMS) erstellt und Kleinrammbohrungen durchgeführt worden.

Das Grundwasser des obersten Grundwasserleiters ist auf einer Fläche von ca. 1 km² durch LCKW in Konzentrationen > 100 µg/l (maximal 62.300 µg/l) kontaminiert. Die Schadenssituation auf der Fläche des Bundesvermögensamtes südlich der BBG-Liegenschaft ist weitestgehend unbekannt. Aufgrund der abstromigen Lage und ehemaligen militärischen Nutzung dieses Bereiches ist ebenfalls mit Kontaminationen zu rechnen.

Während diese Kontaminationen im zentralen Bereich der Liegenschaft (Munitionslager und angrenzende Bereiche) den oberen bis mittleren Bereich der gesättigten Bodenzone erfassen, wurden sie an der südlichen Liegenschaftsgrenze bereits an der Basis des obersten unbedeckten Grundwasserleiter nachgewiesen. Die gesamte Nord-Süd-Erstreckung des Schadens (parallel zur Grundwasserfließrichtung) beträgt ca. 2 km, während die Ost-West-Ausdehnung (senkrecht zur GW-Fließrichtung) von etwa 600 m im Zentralteil der Liegenschaft auf mehr als 1 000 m in deren Abstrom zunimmt.

Als Hauptkontaminanten treten Trichlorethen und cis-1,2-Dichlorethen in Erscheinung. Darüber hinaus sind auch Vinylchlorid und Ethen am Schadstoffspektrum beteiligt. Begleitende Kontaminationen durch weitere Schadstoffe liegen im Hauptschadensbereich nicht vor.

C2.2.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Der Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Untersuchung der beteiligten Mikroorganismen bei der Umsetzung chlorierter Ethene in Grundwasserleitern. Mit Hilfe unterschiedlicher mikrobiologischer Nachweistechiken, die klassische als auch neue molekulare Methoden beinhalteten, sollten Prozesse und Milieubedingungen identifiziert werden, die eine vollständige reduktive Dechlorierung kontrollieren bzw. limitieren. Die gezielte, horizontierte Entnahme von Boden- und Grundwasserproben für physikochemische und mikrobiologische Untersuchungen erfolgte durch innovative ereignisgesteuerte Erkundungstechniken. Hierbei kann abhängig vom Ergebnis der GW-Belastung (siehe Erkundungstechnik, Kap. C2.2.3) die Lage des nächsten Ansatzpunktes festgelegt werden und über den Umfang der Beprobung entschieden werden. Gleichzeitig können die im Rahmen der Erkundung erstellten Messstellen in ein weiter gefasstes Monitoringprogramm, das um konventionelle Messstellen ergänzt werden kann, integriert

werden.

Damit ist jetzt eine erste Beurteilung der räumlichen und zeitlichen Entwicklung der Abbauvorgänge am Standort durch ein angepasstes Monitoring-Programm möglich, um so die natürlichen Abbauprozesse (NA) beurteilen zu können. Im Einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Charakterisierung der mikrobiellen Gemeinschaften mit kultivierungsunabhängigen genetischen Fingerprint-Methoden sowie der Nachweis von dechlorierenden Bakterien mit spezifischen PCR-Methoden
- Identifizierung der Abbauprozesse und Milieubedingungen, die eine vollständige reduktive Dechlorierung am Standort kontrollieren und limitieren (Mikrokosmen)
- Quantifizierung der Dechlorierung unter in-situ nahen Bedingungen (Säulenversuche)

Die Frage, welche Mikroorganismen den kontaminierten Standort dominieren, wurde mit einem genetischen Fingerprinting kultivierungsunabhängig untersucht. Das verwendete Verfahren war die PCR-SSCP (polymerase chain reaction-single strand conformational polymorphism) Analyse, die durch Sequenzierung der DNA-Fragmente (Banden) eine phylogenetische Zuordnung der dominanten Bakterien ermöglicht.

Die Bestimmung des Dechlorierungspotentials erfolgte vergleichend, zum einen mit molekularen Schnelldiagnosen (spezifische PCR für bekannte Dechlorierer) und zum anderen in Mikrokosmen-Versuchen. Die Mikrokosmen (statische anaerobe Kulturen) wurden nach weiterer selektiver Anreicherung der dechlorierenden Konsortien molekularbiologisch auf die Entdeckung neuer dechlorierender Bakterienarten untersucht.

In in-situ nahen Säulenversuchen mit ungestörten Sedimentkernen des Standortes wurden unter Verwendung des nativen Grundwassers die Dechlorierungsraten von TCE und cis-DCE ohne bzw. mit Zugabe von Kohlenstoffquellen bzw. Elektronendonatoren bestimmt. Diese hier erzielten Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Etablierung eines Testfelds zur in-situ Stimulierung einer vollständigen Dechlorierung als Nachweis für das natürliche Abbaupotential und zur Ermittlung Abbau-limitierender Faktoren.

C2.2.3 Ergebnisse

C2.2.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Erkundungstechnik

In Zusammenarbeit mit der Fa. dr.körner geomonitoring wurde eine Erkundungstechnik mit einer speziellen Doppelpacker-Pumpe entwickelt, die eine vertikal hoch auflösende Grundwasserbeprobung erlaubt. Hierbei wird jeder Ansatzpunkt als voll verfilterte Messstelle ohne Ringraum im Direkt-Push-Verfahren ausgebaut und bleibt nach der GW-Beprobung als Messstelle für ein späteres Monitoring erhalten. Neben pH-Wert, O₂-Gehalt, Lf, Eh und Temperatur können auch LCKW mit einer Nachweisgrenze von 50-100 µg/L mittels Photoionisationsdetektor (PID) gemessen werden. Das Verfahren hat sich als on-site Erkundungsverfahren mit anschließendem Monitoring bewährt. Die Boden-„Liner“ für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden ebenfalls mit der Direct-Push Technik unter anaeroben Bedingungen gewonnen.

Standorterkundung

Der Standort wurde an etwa 120 neu errichteten 1“-GW-Messstellen (GWMS) durch horizontierte GW-Entnahmen (ca. 950 insgesamt) in einer Teufenauflösung von durchschnittlich einem Meter erkundet (vgl. auch HE/MS Kap. 1.1.4). Ein Teil der GWMS bildet drei in GW-Fließrichtung gestaffelte, von NW nach SO verlaufende Transekten, die die Schadstofffahne mit ihrer NS-Ausrichtung im Abstand von ca. 400 m schneiden. Mit der südlichen Transekte konnte das Ende der Schadstofffahne (vereinzelt < 50 µg/L TCE) erkundet werden.

Zwei weitere Transekten verlaufen in NS-Richtung mit der GW-Fließrichtung. Hierbei schneidet eine Transekte die drei oben beschriebenen und verläuft durch ein vorher unbekanntes hoch kontaminiertes Schadenszentrum (TCE, ca. 38 mg/L; cis-DCE, 12 mg/L). Die andere Transekte deckt den nordwestlichen Bereich des Gebietes ab, mit Schadstoffkonzentrationen von ca. 0,2 mg/L für TCE und 5 mg/L für cis-DCE. Weitere GWMS wurden zur Abgrenzung des erkundeten Schadenszentrums abgeteuft (Ausdehnungsradius ca. 200 m).

Die Ausbreitung der LCKW (Herde und Fahnenränder) und die biologischen Abbauprodukte, sowie die Milieuparameter wurden in ihrer lateralen und vertikalen Verteilung kartiert. Der biologische Abbau bis zum cis-DCE (bis zu 12 mg/L) war im gesamten Untersuchungsgebiet zu verzeichnen. Generell wurden bei höheren TCE-Konzentrationen auch höhere cis-DCE-Gehalte gefunden. Ethen konnte nur vereinzelt, allgemein in geringen Konzentrationen bis zu 280 µg/L, nachgewiesen werden. Hier lag dann auch der cis-DCE-Gehalt über dem TCE-Gehalt, z.B. 5 mg/L cis-DCE im Vergleich zu 40 µg/L TCE.

Molekularbiologische Charakterisierung der Bakteriengemeinschaften

Aus insgesamt 110 Sedimentproben wurden die Bakteriengemeinschaften von 23 verschiedenen Sondierungspunkten und Tiefen mit PCR-SSCP Analysen untersucht. Die Sequenzierung dominanter Banden (16S rRNA Gen-Abschnitte) wies Vertreter typischer Bodenbakterien wie z.B. *Variovorax*, *Azospirillum*, *Flavobacterium* und *Bacillus* nach, während bekannte Dechlorierer der Gruppen *Dehalococcoides*, *Desulfitobacterium*, *Dehalobacter* und *Desulfuromonas* in der universellen Analyse nicht erfasst wurden, da ihr quantitativer Anteil im Vergleich zu den nachgewiesenen Bakterien offensichtlich deutlich niedriger war. Tatsächlich war der Anteil von *Dehalococcoides* als biologischer Marker für reduktive Dechlorierung kleiner als 0.1% der Gesamtbakterien. Interessanterweise zeigten etwa ein Viertel der von den Bodenbakterien nachgewiesenen 16S rRNA Gensequenzen hohe Ähnlichkeiten zu den entsprechenden Genen von bereits an anderen CKW-kontaminierten Standorten nachgewiesenen Bakterien. Aussagen über die Abbaupotentiale dieser Stämme können jedoch bisher nicht gemacht werden.

Gruppenspezifischer PCR-Nachweis von Dechlorierern und Dechlorierungspotential

Mit bereits veröffentlichten aber auch eigens für dieses Projekt neu entwickelten spezifischen PCR-Primer-Systemen für potentiell dechlorierende Bakteriengruppen wurden qualitative, gruppenspezifische Analysen durchgeführt. In einer nested-PCR wurden zwei Amplifikationsschritte unterschiedlicher Spezifität kombiniert, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen. Mit diesem Verfahren gelingt es, eine Nachweisgrenze von *Dehalococcoides* auf etwa 15 Zellen pro g Sediment zu erzielen.

In 77% der 110 analysierten Sedimentproben wurde *Dehalococcoides* qualitativ nachgewiesen, *Desulfitobacterium* war in 29%, *Desulfuromonas* in 19% und *Dehalobacter* in 17% der Proben nachweisbar. Eine tiefenhorizontierte Analyse des gesamten Grundwasserleiters an ausgewählten Sondierungspunkten in Abständen von 10-20 cm zeigte eine stark heterogene Verteilung der Dechlorierer im Sediment, mit positiven und negativen Zonen direkt nebeneinander.

In den vergleichenden Mikrokosmen-Versuchen, in denen Sedimentproben für 4 bis 12 Wochen unter Zugabe von 5 mM Pyruvat auf die anaerobe Umsetzung von TCE untersucht wurden, konnte in 11% der 229 Proben eine vollständige Dechlorierung bis zum Ethen, in 19% eine Dechlorierung bis zum cis-DCE und in 70% keine Dechlorierung nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze der Mikrokosmen lag bei etwa 100 Zellen pro g Sediment.

Die Ergebnisse zum Nachweis biologischer reduktiver Dechlorierung aus Mikrokosmen und PCR-Analysen korrelierten bei den meisten Sondierungspunkten im Untersuchungsgebiet relativ gut. Abweichungen lassen sich durch die nachgewiesene stark heterogene Verteilung der dechlorierenden Bakterien im Sediment, sowie die unterschiedlichen Nachweisgrenzen erklären. Während der Vorteil des PCR-Nachweises die Schnelligkeit ist, liegt der Vorteil der Mikrokosmen-Ansätze in der Möglichkeit, neue Dechlorierer zu isolieren und ihre Milieuanprüche und Abbauleistungen zu analysieren.

Aus vollständig reduktiv TCE-dechlorierenden Mikrokosmen war in 100% der Untersuchungsfälle (n=16) mit den molekularen Methoden *Dehalococcoides* als dominanter Organismus nachweisbar. Damit wurde das Indikationspotential von *Dehalococcoides* für den Nachweis von NA unterstrichen.

Milieubedingungen und Dechlorierungsraten

Ergebnisse der Säulenversuche zeigten, dass die Umsetzung von TCE zu cis-DCE bei einem sehr niedrigen TOC (1,5 mg/L) stattfinden kann, während für eine vollständige Dechlorierung bis zum Ethen ein TOC von 20 mg/L notwendig ist. Erhöhte Nitratwerte, freies Sulfid und Sauerstoffgehalte über 0,05 mg/L hemmten eine vollständige Dechlorierung bis zum Ethen. Ein Redoxpotential von bis zu + 270 mV verhinderte hingegen die Dechlorierung nicht.

In Säulenversuchen mit ungestörten Sedimentkernen unter in-situ nahen Bedingungen wurden Umsetzungsraten von TCE zu cis-DCE bis maximal 0,22 µmol/L h bestimmt. Eine weitere Dechlorierung von cis-DCE zu VC und Ethen wurde nur nach Zugabe von einem Elektronendonator (Lactat) mit maximalen Dechlorierungsraten von 0,5 µmol/L h (TCE zu VC zu Ethen) erreicht, was die Limitierung des Abbaus im Grundwasserleiter durch einen Mangel an Elektronendonatoren belegt.

Testfeld

Aufgrund des hohen Vorkommens von cis-DCE konnte gefolgert werden, dass in weiten Bereichen des Untersuchungsgebietes keine vollständige reduktive Dechlorierung von TCE stattfand. Um die Potentiale für einen derartigen Prozess aufzuzeigen und eine Hypothese zur Limitierung des Prozesses bzw. ein Potential zur Sanierung (ENA) zu überprüfen, wurde ein Testfeld im Untersuchungsgebiet angelegt: Die Fläche betrug 10 x 7 m, mit GW-Messstellen im Rastermaß von 1 x 1 m. Elektronendonatoren wurden infiltriert. Untersuchungen an Sedimentsäulen hatten gezeigt, dass sich Lactat und Melasse als Elektronendonatoren eigneten, wobei die Anlaufphase mit Lactat kürzer war als mit Melasse. Es wurde eine Melasse-Lactat-Mischung in den Untergrund infiltriert. Die Infiltration erfolgte zeitgleich an drei 1 m auseinander liegenden Infiltrationsbrunnen im Abstand von 3 bis 4 Wochen mit einer Konzentration von jeweils etwa 700 mg/L DOC. Neben LCKW-Konzentrationen und physikochemischen Parametern wurden abstromig regelmäßig Grundwasser- und Sedimentproben (Liner) für mikrobiologische Untersuchungen entnommen.

Innerhalb der halbjährlichen Betriebszeit konnte eine Absenkung des Redoxpotentials unter Verbrauch von Sulfat erzielt werden, jedoch wurde noch nicht der notwendige Eh-Bereich für die Dechlorierung erreicht. Demzufolge wurden bis zu diesem Zeitpunkt weder VC, noch

Ethen oder Methan nachgewiesen. Die sukzessive Veränderung der mikrobiellen Gemeinschaft konnte jedoch über PCR-SSCP-Profile deutlich aufgezeigt werden, d.h., dass offensichtlich verschiedene Gärprozesse einsetzten. Jedoch konnte noch keine signifikante Anreicherung von reduktiven LCKW-Abbauern beobachtet werden. Dagegen wurde in den Mikrokosmenversuchen 6 Monate nach Infiltrationsbeginn zum ersten Mal eine vollständige Dechlorierung in Sedimentproben aus dem Testfeld gemessen. Die lange Anlaufphase von 8 Wochen weist jedoch darauf hin, dass die Zahl der Ethen-bildenden Dechlorierer gering war.

Diese Ergebnisse aus dem Testfeld liegen im Rahmen vergleichbarer Untersuchungen, bei denen bis zum Erreichen einer vollständigen Dechlorierung ebenfalls eine bis zu 12-monatige Anlaufphase zur Etablierung der geeigneten Milieubedingungen beobachtet wurde (Miethling-Graff et al. 2005).

Eine Weiterführung des Versuches wird von Seiten der BBG und der Projektpartner angestrebt.

C2.2.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Am Standort Perleberg ist die Erkundung der Kontaminationsherde noch nicht abgeschlossen. Es fehlen zuverlässige Informationen zur Anzahl und Lokalität der Schadensherde (mindestens drei wurden identifiziert) und zur Frage welche Schadensherde noch als Phase vorliegen. Das bisherige Monitoring erlaubt noch keine Aussage über die zukünftige Fahnenentwicklung, da dazu eine wiederholte Beprobung der gleichen Messstellen über einen längeren Zeitraum und eine Modellierung notwendig wäre. Es gibt starke Hinweise, dass im nördlichen Schadensbereich das Potential zur vollständigen reduktiven Dechlorierung hoch ist, während im südlichen und südwestlichen Teil vor allem das Potential zur unvollständigen Dechlorierung vorhanden ist. Molekulare Daten zeigen jedoch in beiden Bereichen prinzipiell die Möglichkeit zur vollständigen Dechlorierung. Trotz einer hohen Schadstoffbelastung auf einer Fläche von ca. 1 km² ist die bisher ermittelte Fahnenlänge untypisch kurz, woraus sich die Hypothese ableitet, dass anaerobe und aerobe Prozesse, letztere insbesondere am Fahnenrand, zum vollständigen LCKW-Abbau führen könnten. Weitere Untersuchungen zur Bewertung von MNA sind erforderlich.

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Die Bewertung der Ergebnisse ist in Tab. C2-2 zusammengestellt. Insgesamt kann keine abschließende Bewertung nach den Kriterien des LABO-Positionspapiers erfolgen, da die bisherige Erkundung noch keine angemessene Auflösung der Schadstofffahnen erlaubt und notwendige Modellierungen zur Prognose der Fahnenentwicklung nicht Bestandteil des Projektes waren.

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Die Projektarbeiten wurden behördlicherseits als Sanierungsvoruntersuchungen eingestuft, die der Standorterkundung, Lokalisation von Schadenszentren, Fahneneingrenzung und der Beurteilung des NA-Potentials dienen sollten, so dass keine weiteren Maßnahmen am Standort bis dato gefordert wurden. Die Behörden wurden im Projekt Perleberg halbjährlich über den aktuellen Sachstand in Form von Vorträgen und Zwischenberichten der BBG informiert.

Tab. C2-2: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Perleberg

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behödl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räuml. Abgrenzung	Quellgebiet ist abgegrenzt, multipler Eintrag des Schadstoffes, teilweise Übereinstimmung mit der historischen Nutzung (techn. Bereiche), Ergebnissicherheit wird als hoch eingeschätzt, Kenntnisse sind Voraussetzung für die Festlegung des Beobachtungsgebietes.
Stoffinventar	Eingetragene Schadstoffe: TCE als Hauptkontaminant; PCE in Spuren, Abbauprodukte: vorwiegend cis-DCE, vereinzelt geringe Gehalte an VC und Ethen, Eingrenzung von Einzelquellen ist nur durch höhere Erkundungsdichte möglich, würde aber keinen grundsätzlichen Erkenntnisgewinn für MNA ergeben, Kenntnisse sind Voraussetzung für die Bewertung von MNA.
Schadstoffmasse	Nicht ermittelt.
Emission ins Grundwasser	Keine Quelle (Phase) erkundet, nur die Kontamination des GW wird betrachtet.
Emission in die Bodenluft	Nicht betrachtet. Höhere Konzentrationen von LCKW finden sich in tiefen Bereichen des GW-Leiters; kein Gefährdungspotential durch kontaminierte Bodenluft (Waldgebiet; Brache).
FAHNE	
Hydrogeologie/ Untergrundheterogenität	Grundwasserströmungsrichtung Nord-Süd, hohe Relevanz des Parameters für Festlegung des Monitorings. Grundwassergeschwindigkeit ca. 10 cm/d (mittlere Ergebnissicherheit), Parameter ist wichtig für die Abschätzung der Schadstoffausbreitung; dieser Parameter wurde nur für einen kleinen Bereich des Untersuchungsgebietes ermittelt, es ist mit höheren Geschwindigkeiten in Bereichen erhöhter Durchlässigkeit zu rechnen. Heterogene Verhältnisse im Quellbereich (wechselnde Schluff- und Sandlagen über dem eigentlichen Stauer); im Abstrom relativ gleichförmige Sandlagen mit der Tendenz zu grobkörnigen Strukturen im unteren Teufenbereich des GWL. Die genaue Lage und Mächtigkeit der grobkörnigen Strukturen (Kiese) sind für den weiteren Abstrombereich nicht erkundet.
Horizontale Abgrenzung	Fahne in Abstromrichtung eingegrenzt, bislang 200-300m.
Vertikale Abgrenzung	Fahne in Abstromrichtung eingegrenzt.
Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen	
Konzentrationszeitreihen	Nicht erfolgt, keine Zeitreihen im Rahmen des Projektes aufgenommen.
Räumliche Schadstoffverteilung, Metabolite	Detaillierte räumliche Schadstoffverteilung zeigt Abbau vorwiegend bis zum cis-DCE, vereinzelt vollständige Dechlorierung, keine Abfolge der Metabolite zum Fahnenrand. Relativ kurze Fahne von einer bekannte Quelle, Hypothese: aerober Abbau an den Fahnenrändern. Ergebnissicherheit hoch für die Fahnenlänge, gering für die Stationarität. Kenntnisse haben hohe Relevanz, allerdings weiteres Monitoring zur Erlangung verlässlicher Ergebnisse notwendig, die u.a. die aeroben Prozesse belegen.
Elektronendonatoren	Räumliche Verteilung der Elektronendonatoren kann auf Grundlage der bisherigen Daten noch nicht beurteilt werden, Limitierung des Abbaus im Aquifer durch Mangel an Elektronendonatoren.
Mikrobiologische Nachweise	PCR-Nachweis von dechlorierenden Bakterien der Gruppen <i>Dehalococcoides</i> , <i>Desulfotobacterium</i> , <i>Dehalobacter</i> und <i>Desulfuromonas</i> . Nachweis des Dechlorierungspotentials in Mikrokosmen. Säulenversuche unter in-situ nahen Bedingungen mit ungestörten Sedimentkernen und nativem Grundwasser.

Tab. C2-2 (Forts.): Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Perleberg

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behödl. Entscheidung, Bemerkungen
<i>Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Abbauraten (Feld/Labor)	Dechlorierungsraten (TCE zu cis-DCE) von 35 Sedimentkernen: 66% 0 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$, 34% 0,0025-0,22 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ (im Labor); Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Entwicklung der Schadstofffahne, eine ausreichende Messdichte vorausgesetzt. Messungen sind Näherungen an die in-situ Rate des als Sedimentkern ausgesuchten Aquiferausschnitts und dienen als Basis für die Berechnung von Aquifer-Modellen und zur Abschätzung der NA-Dauer. ABER: Vergleich mit Felddaten steht aus, Rückschlüsse von Sedimentkern auf größere Aquiferbereiche bleibt zu überprüfen
Schadstofffrachten im GW	Nicht betrachtet, wesentliche Parameter wurden nicht erhoben, da nicht Gegenstand des Projektes
Sorption	nicht betrachtet, wahrscheinlich untergeordnet, da sandiger Aquifer
<i>Prognose</i>	
Schadensherdlebensdauer	Keine Angaben möglich, nicht Projektgegenstand.
Stationarität der Fahne	Keine Angaben möglich, nicht Projektgegenstand.
Dauer von MNA	Keine Angaben möglich, nicht Projektgegenstand.

C2.2.4 Zusammenfassung

Schlussfolgerungen

1. Die Arbeiten dieses Projektes haben sich mit der Einrichtung von neuartigen 1"-Messstellen am Standort durch Drucksondierungstechnik (Direct-Push-Verfahren), mit vertikal hochaufgelöster Grundwasser-Beprobung und mit mikrobiologischer Ersterkundung mit Hilfe klassischer und neuer molekularer Verfahren beschäftigt.
2. Es fehlen noch immer zuverlässige Informationen zur Anzahl und Lokalisation der Schadensherde (mindestens drei wurden identifiziert) und zur Frage welche Schadensherde noch als Phase vorliegen.
3. Das bisherige Monitoring erlaubt noch keine Aussage über die zukünftige Fahnenentwicklung – dazu wäre die wiederholte Beprobung der gleichen Messstellen über einen längeren Zeitraum und eine Modellierung notwendig.
4. Immer dort wo vollständige Dechlorierung in Anreicherungskulturen stattfand, wurde auch *Dehalococcoides* nachgewiesen (n=16).
5. Es gibt starke Hinweise, dass im nördlichen Schadensbereich (um die Sondierungspunkte 1 und 2) das Potenzial zur vollständigen reduktiven Dechlorierung hoch ist, während im südlichen und südwestlichen Teil (um die Sondierungspunkte 29 und 30, sowie 40 und 50) vor allem das Potenzial zur unvollständigen Dechlorierung vorhanden ist. Molekulare Daten zeigen jedoch, dass in beiden Bereichen prinzipiell die Möglichkeit zur vollständigen Dechlorierung (Anwesenheit von *Dehalococcoides*) vorhanden ist.
6. Trotz einer hohen Schadstoffbelastung auf einer Fläche von ca. 1 km² ist die bisher ermittelte Fahnenlänge von 200-300 Metern untypisch kurz, woraus sich die Hypothese ableitet, dass anaerobe und aerobe Prozesse, letztere insbesondere am Fahnenrand, zum vollständigen LCKW-Abbau führen.

Empfehlungen für das weitere Vorgehen am Standort aus Sicht der beteiligten Wissenschaftler

- Einmaliges Monitoring der eingerichteten Grundwassermessstellen (ca. 120 1“-Messstellen), anschließend Auswahl relevanter Transekten zur horizontalen Beprobung in regelmäßigen Abständen, z.B. alle 6 Monate über einen Zeitraum von mindestens fünf Jahren, mit Analysen von NA-Parametern (Nitrat, Sulfat, LCKWs, Ethen, Methan, Redoxpotenzial).
- Modellierung der Messdaten zur Prognose der Fahnenentwicklung.
- Weitere mikrobiologische Untersuchungen:
 - Bestimmung der Dechlorierungsraten (anaerob, aerob) mit Säulenversuchen an ausgewählten Sedimentproben (Geoprobe, z.B. in vierteljährlichen Abständen, jeweils 10 Proben) als Datenzulieferung für eine Modellierung.
 - Fortsetzung der mikrobiologischen Ersterkundung mit molekularen Nachweisen von *Dehalococcoides* u.a. potentiellen Dechlorierern (*Dehalobacter*, *Desulfuromonas*, *Desulfitobacterium*, *Desulfomonile*).
 - Untersuchungen zum Vorkommen von aerobem mikrobiellem LCKW-Abbau.
- Weiterführung bzw. Ausbau des ENA-Feldversuchs ggf. weitere Feldversuche zum biologischen in-situ Aktivitätsnachweis in ausgewählten Schadensbereichen zur Vertiefung des Prozessverständnisses des anaeroben und aeroben mikrobiellen Abbaus, insbesondere zur Klärung der Frage, ob die Kürze der Fahne durch aeroben Abbau bedingt wird.
 - Weitere Substratinfiltrationen verbunden mit chemischer Analytik in der Fahne. Dies sollte zusätzlich zum Testfeld erfolgen, hierbei war insbesondere an der Überprüfung der Hypothese des Abbaus von LCKW am Fahnenrand gedacht (s. Schlussfolgerungen Pkt. 6).
 - Quantifizierung reduktiv dechlorierender Bakterienpopulationen mit PCR und real-time PCR.
 - Potential zum anaeroben und aeroben Abbau durch Mikrokosmen.
 - Abschätzung der in-situ Dechlorierungsraten durch Säulenversuche um Prognosen für die ENA-Dauer machen zu können.

C2.2.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- uve Land & Boden GmbH (1999). Sanierungsuntersuchung auf dem Standort „Stab der Division, Flugplatz Perleberg (SW 045-02)“, Abschlußbericht zur Grundlagenermittlung, Schadenseingrenzung sowie abschließende Darstellung und Bewertung des Gefährdungspotentials, Berlin 19.01.1999 (unveröffentlicht)
- uve GmbH (2000). Sanierungsuntersuchung auf dem Standort „Stab der Division, Flugplatz Perleberg (SW 045-02)“, Bericht zur Ergänzenden Untersuchung zur Schadenseingrenzung 12/99 – 01/00, Berlin 06.03.2000 (unveröffentlicht)
- Grebner Ingenieure GmbH im Auftrag der IABG mbH, Ottobrunn (1992). Ermittlung von Altlasten-Verdachtsflächen auf den Liegenschaften der Westgruppe der sowjetischen Streitkräfte (WGT) – Anlage „Umwelt“ zum Übergabeprotokoll Teil I bis V; Garnison Perleberg, Standort Nr. 1, Registriernummer 02 POTS 945; Potsdam 31.07.1992 (unveröffentlicht)
- VEB Hydrogeologie (1969). Ergebnisbericht über hydrogeologische Untersuchungsarbeiten im Objekt Wittenberge, 1969 (unveröffentlicht)
- VEB Hydrogeologie (1980). Hydrogeologisches Gutachten mit Vorratsnachweis Objekt Wittenberge, 1980 (unveröffentlicht)
- VEB Hydrogeologie (1984/85). Ergebnisbericht Projekt DE Wittenberge, 1984/85 (unveröffentlicht)

C: Fallbeispiele

VEB Hydrogeologie (1990). Ergebnisbericht VE Wittenberge NW, 1990 (unveröffentlicht)

HGN Hydrogeologie GmbH (1991). Hydrogeologisches Gutachten zur Standortwahl WW Wittenberge, Schwerin, 25.02.1991 (unveröffentlicht)

HGN Hydrogeologie GmbH (2001). Hydrogeologisches Gutachten zur Bemessung der Trinkwasserschutzzone des Wasserwerkes Wittenberge, Hennigsdorf 20.02.2001 (unveröffentlicht)

Miethling-Graff, R., K. Dowideit, P. Körner, A. Oppermann & C.C. Tebbe. (2005). Mikrobielle Gemeinschaften und deren Veränderlichkeit in LCKW belasteten Grundwasserleitern. In Workshop: Perspektiven molekularer und isotopischer Methoden zum Nachweis des natürlichen Schadstoffabbaus in Böden. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig und Dechema e.V. Frankfurt (Hrsg.). Tagungshandbuch. p.71-76.

C2.3 Projekt 3.3 Karlsruhe-Ost/Killisfeld: Untersuchungen zum Natural Attenuation der LCKW-Verunreinigung in Karlsruhe-Ost/Killisfeld

F. Wickert¹, A. Müller², W. Schäfer³, A. Tiehm²

1. G.U.C. GEO UMWELT CONSULT GmbH, Donaustraße 33, 76199 Karlsruhe, info@guc-seceg.com
2. DVGW – Technologiezentrum Wasser (TZW), Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten, Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe, a.mueller@tzw.de, tiehm@tzw.de
3. Steinbeis-Transferzentrum Grundwassermodellierung, Odenwaldstraße 6, 69168 Wiesloch, info@schaefer-gwm.de

C2.3.1 Standortbeschreibung

C2.3.1.1 Historie: Nutzungsphase und Nachsorge

Das Untersuchungsgebiet des Forschungsprojektes Karlsruhe-Ost/Killisfeld liegt im Osten von Karlsruhe in den Stadtteilen Oststadt und Durlach. Der Stadtteil Oststadt ist durch eine dichte Wohnbebauung seit dem 19. Jahrhundert mit untergeordneten Gewerbebetrieben, das Gewerbegebiet Killisfeld im Stadtteil Durlach durch eine rein gewerbliche Nutzung seit Ende des 19. Jahrhunderts gekennzeichnet. Die Gewerbebetriebe in Killisfeld sind vorwiegend metallverarbeitend. Beide Stadtteile werden durch den Güterbahnhof und die BAB 5 voneinander getrennt.

Seit Mitte der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts sind großflächige Grundwasser-
verunreinigungen durch leicht flüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) bekannt.

Als Schadensherde wurden drei Eintragsbereiche identifiziert.

Der südliche Schadensherd 1 (SH 1) ist eine kommunale Altablagerung, welche von 1936 bis 1968 aktiv war. Sie umfasst eine Fläche von 63.500 m² und eine Ablagerungsmächtigkeit von durchschnittlich 2 m. Punktuell wurde in die Altablagerung, welche teils offen Zutritt zum Grundwasser hatte, PCE eingelagert. Fachbehördlicherseits wurde 2006 eine Sanierung als Handlungsbedarf festgestellt. Voraussichtlich wird eine Sanierung mittels Aushub durchgeführt.

Beim mittleren Schadensherd 2 (SH 2) kommen mehrere metallverarbeitende Betriebe als Verursacher in Frage. Die LCKW-Gehalte im Grundwasser schwanken auf einem erhöhten Niveau. An diesen Altstandorten werden derzeit Orientierende und Detailuntersuchungen durchgeführt.

Beim nördlichen Schadensherd 3 (SH 3) handelt es sich um einen metallverarbeitenden Betrieb. Dieser war von 1907 bis 1995 aktiv. Größere Mengen an LCKW wurden in die ungesättigte und gesättigte Bodenzone eingetragen. Bis 2001 waren stetig sinkende Gehalte an LCKW im Grundwasser zu beobachten. Seit 2003 ist eine hydraulische Sicherung durch Grundwasserentnahme im Abstrom und Wiederversickerung im Zustrom sowie eine Bodenluftabsaugung im Schadensherd in Betrieb. Die Sanierungsziele sind noch nicht erreicht, die Dauer der Sanierung ist noch nicht absehbar.

Jeder Schadensherd verursachte eine Schadstofffahne, welche sich in Grundwasser-
abstromrichtung nach WSW überlagern. Die Gesamtfahne hat eine Länge von mehr als 2 km und eine Breite von max. 500 m.

Aktuell sind die Prüfwerte nach BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser sowie die maximal zulässigen Frachten an den drei Schadensherden nicht eingehalten.

Im Grundwasserabstrom der Schadensherde wurde eine typische Abfolge der LCKW-

Abbauprodukte TCE, cis-DCE und VC beobachtet. Die LCKW-Abbauprozesse im Grundwasserleiter waren im Forschungsprojekt zu identifizieren und zu quantifizieren. Es sollten Entscheidungskriterien erarbeitet werden, um MNA als Alternative oder Ergänzung zu aktiven Sanierungen in der Schadstofffahne zu ermöglichen.

C2.3.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet liegt auf der östlichen Grabenrandscholle des Oberrheingrabens. Unter bis zu 4 m mächtigen huminstoffreichen Tonen, Schluffen und Torfen lagern die quartären Kies-Sande des sogenannten Oberen Kieslagers (OKL). Die wassergeringdurchlässigen Sedimente stellen die Sedimentfüllung der ehemaligen fluvialen Kinzig-Murg-Rinne (KMR) dar. Die Kies-Sande des OKL zeigen im Untersuchungsgebiet Mächtigkeiten bis 20 m. Die Kies-Sande stellen einen relativ einheitlichen Sedimentkörper dar, ohne bekannte Einschaltungen von hydraulisch wirksamen Linsen oder Zwischenhorizonten aus feinkörnigen Sedimenten. Die Basis der quartären Kies-Sandfüllung besteht aus tertiären Tonen und Schluffen. Diese Basis fällt schwach nach Westen ein ohne größere Morphologie.

Die quartären Kies-Sande des OKL bilden den Grundwasserleiter und sind ein typischer Vertreter von Kies-Sand Porengrundwasserleitern. Die KMR-Sedimente und die tertiären Tone und Schluffe sind Wassergeringleiter. Die Grundwasserfließrichtung verläuft von OSO nach WNW mit bis zu 15% Abweichung in die Nordrichtung. Der Flurabstand liegt zwischen 2 und 4 m. Die Durchlässigkeit K_f liegt bei rund 3×10^{-3} m/s, die Transmissivität bei rund 3×10^{-2} m²/s. Der Speicherkoeffizient liegt zwischen 0,1 und 0,16, die nutzbare Porosität zwischen 16 und 28%. Das Gefälle der GW-Oberkante liegt bei 1‰.

C2.3.1.3 Kontamination

Im Grundwasser liegen drei LCKW-Teilfahnen vor, welche sich in Grundwasserabstromrichtung nach WNW überlagern. Die aktuelle LCKW-Verteilung zeigt im direkten Abstrom von SH 1 PCE-Gehalte von 2 450 µg/L und geringe Gehalte an TCE, cis-DCE und VC (150 µg/L). In Grundwasserabstromrichtung nehmen die Gehalte an PCE, TCE, cis-DCE und VC bis auf 342 µg/L ab. Nach Unterströmen einer Altablagerung als Auxiliarsubstratquelle ändert sich das LCKW-Verteilungsspektrum. PCE, TCE und cis-DCE treten nur noch in Spuren auf, während VC als Abbauprodukt mit 15 µg/L der vorherrschende LCKW wird. Ein vergleichbares Verteilungsspektrum ist in der mittleren und nördlichen Teilfahne zu beobachten. Im direkten Abstrom von SH 2 (mittlere Fahne) liegen die Gehalte an PCE bei 160 µg/L, bei geringen Gehalten an TCE, cis-DCE und VC mit 45 µg/L. Im direkten Abstrom von SH 3 (nördliche Fahne) liegen die Gehalte an PCE bei 155 µg/L, bei geringen Gehalten an TCE, cis-DCE und VC mit 23 µg/L. In Grundwasserabstromrichtung verschwindet nach Unterströmung von Altablagerungen oder Schadensfällen PCE als Hauptkontaminant sowie TCE und cis-DCE. VC als Abbauprodukt wird zum Hauptschadstoff mit Gehalten zwischen 27 und 36 µg/L unter Begleitung von Ethen und Ethan. In der nördlichen Teilfahne liegt diese Altablagerung rund 500 m im Grundwasserabstrom des Schadensherdes.

Neben der Änderung des LCKW-Verteilungsspektrums in Grundwasserabstromrichtung findet gleichzeitig eine sukzessive Verlagerung der LCKW aus relativ oberflächennahen Bereichen des Grundwasserleiters von 4-6 m uGOK in tiefere Bereiche des Grundwasserleiters von 6-11 m und 11-16 m Tiefe uGOK bis zu dessen Basis statt.

C2.3.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Die Hauptproblemstellung des Forschungsprojektes in Karlsruhe-Ost/Killisdorf lag in der Identifizierung, der Quantifizierung und der Bewertung der maßgeblichen Schadstoffminderungsprozesse der grundwassergesättigten Bodenzone mit dem Ziel, anhand von Felddaten eine sichere Beurteilung der NA-Prozesse am Standort zu erreichen und eine gut abgesicherte Prognose der zukünftigen Schadstoffentwicklung zu erstellen. Dies sollte es ermöglichen, MNA als Alternative oder Ergänzung zu einer aktiven Sanierung in der Schadstofffahne bewerten zu können (Kohler 2004).

Im Teilprojekt (TP) Monitoring war die Aussagekraft einer Epignose zu überprüfen, um festzulegen, welche Anforderungen an die räumliche und zeitliche Datendichte zur Beurteilung einer NA-Situation zu stellen sind. Da in urbanen Räumen eine hohe Messstellendichte vorhanden ist, war deren Eignung für die besonderen Anforderungen eines MNA-Konzeptes zu überprüfen (z.B. Barczewski & Marschall 1990; Dehnert et al. 2001, DVWK 1997; Lerner & Teutsch 1995; Nilsson et al. 1995; Schirmer et al. 1995; Teutsch et al. 1995). Die Anforderungen an eine Probenahme-strategie und ein Monitoringprogramm bei MNA waren festzulegen. Die Redoxzonenverteilung in der Fahne wurde ermittelt und die im TP Grundwassermonitoring formulierte Prognose sollte anhand von Felduntersuchungen überprüft werden (LfU 1995, 2000).

Im TP Mikrobiologie/Analytik war der für den NA-Nachweis erforderliche hydrochemische und mikrobiologische Parameterumfang festzulegen. Es wurden Methoden zum Nachweis spezifischer Mikroorganismen entwickelt und geprüft. Die Anwendung von Mikrokosmen musste vor dem Hintergrund von NA methodisch weiterentwickelt werden. Der Einfluss von Huminstoffen auf den anaeroben LCKW-Abbau war zu untersuchen. Ziel war der Nachweis, die Identifizierung und Charakterisierung der NA-Prozesse in Hinblick auf die Abbau-bestimmenden Randbedingungen und limitierenden Faktoren.

Im TP Modellierung sollte der Transport und Abbau mittels Modellrechnungen unter besonderer Berücksichtigung des mikrobiellen Abbaus quantitativ erfasst werden, um eine Prognose des Schadstoffaustrages zu erstellen (HGK 1988; Hydrogeol. Kartierung u. GW-Bewirtschaftung Raum Karlsruhe-Speyer 1988).

Zur Erreichung der Forschungsziele wurden im TP Monitoring alle verfügbaren Daten erhoben und in einer Datenbank verarbeitet. Es wurde ein Erkundungs- und Langzeitmonitoring über den Zeitraum von 2002 bis 2005 mit 5 Stichtagsprobenahmen durchgeführt. Zur Bestimmung der Durchlässigkeitsverteilung im Grundwasserleiter wurden Thermoflow- und Flowmetermessungen durchgeführt. Mit Hilfe vergleichender Tests mehrerer, auch hochauflösender Probenahmeverfahren, wurden die Mindestanforderungen an die Grundwasserprobenahme ermittelt, welche benötigt werden, um die NA-Prozesse im Grundwasserleiter identifizieren und bewerten zu können.

Im TP Mikrobiologie/Analytik wurde eine mikrobiologische Bestandsaufnahme durchgeführt, die aeroben und anaeroben Abbauprozesse wurden in Mikrokosmen nachgewiesen und identifiziert. Der Nachweis spezifischer schadstoffabbauender Spezies erfolgte mit Kulturverfahren (MPN) und molekularbiologischen Methoden (PCR) in Boden- und Grundwasserproben aus dem Feld.

Im TP Modellierung wurde der reaktive Transport im größerraumstabilen Bereich modelliert. Der dreidimensionale reaktive Stofftransport in gesättigten Grundwasserströmungen wurde für 26 wechselwirkende Modellspezies simuliert, wobei die Spezies an unterschiedlichsten biochemischen und chemischen Reaktionen teilnehmen können.

C2.3.3 Ergebnisse

C2.3.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnten die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse identifiziert, quantifiziert und bewertet werden. Dadurch war es möglich die NA-Prozesse am Standort sicher zu beurteilen. Eine Prognose der zukünftigen Schadensentwicklung war möglich.

Die Epignose erlaubte bereits frühzeitig, mit Hilfe von vorhandenen geohydraulischen und hydrogeochemischen Daten, eine Aussage zur Existenz der vorliegenden NA-Prozesse abzuleiten. Zudem diente sie zur Aufarbeitung und Bereitstellung von wesentlichen Eingangsdaten für die Durchführung der mikrobiologischen Vorversuche, des Grundwassermonitorings und der Grundwassermodellierung. Die drei Schadensherde wurden genauer charakterisiert und die LCKW-Verteilungsmuster (Ausgangsstoffe und Metabolite) konnten für den Erhebungszeitraum von nahezu 20 Jahren abgebildet werden. Es ergaben sich zudem Hinweise auf zahlreiche weitere Verdachtsflächen und Grundwasserschadensfälle, welche als potenzielle Auxiliarsubstrat-Quellen anzusehen sind.

Anhand der durchgeführten Flowmeteruntersuchungen und der Fluidlogs lagen Hinweise auf eine ausgeprägte Tiefendifferenzierung der hydraulischen Kenngrößen und der physikalisch-chemischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters vor. Häufig waren im Tiefenbereich 5 -10 m auffällige Sprünge der Messwerte festzustellen, welche auf einen sprunghaften Wechsel der Milieubedingungen hinweisen. Die horizontierte Grundwasserprobenahme in drei Tiefenbereichen bestätigt diese Tiefendifferenzierung des Grundwasserleiters auch hinsichtlich der LCKW-Verteilung.

Neben der Analyse der LCKW-Verteilung und der mikrobiologischen Parameter im Grundwasserleiter ermöglicht die Ermittlung der redoxsensitiven Parameter eine Charakterisierung der Redoxbedingungen hinsichtlich mikrobieller Abbauprozesse. Aus den hydrochemischen Standortdaten können charakteristische Redoxsequenzen im Abstrom der Schadensherde abgeleitet werden. Nahe den Schadensherden herrschen zunächst Nitrat-reduzierende Bedingungen vor, die mit vergleichsweise hohen Redoxpotenzialen korrelieren. Eisen-Mangan-reduzierende Verhältnisse stellen sich auf Distanzen von 700 bis 1 000 m ein. Dies ist an erhöhten Eisen- und Mangangehalten zu erkennen, die auf die löslichen reduzierten Spezies, d.h. Fe(II) bzw. Mn (II), zurückzuführen sind. Örtlich treten stärker reduzierende, methanogene Bedingungen auf, welche aus dem Austrag von organischen Stoffen aus Altablagerungen oder Schadensfällen stammen.

Die stärker reduzierenden Bereiche, die vor allem auf den oberflächennahen Tiefenbereich bis ca. 10 m beschränkt sind, begünstigen die reduktive Dechlorierung der LCKW. Daher ist das niederchlorierte Abbauprodukt VC der emittierten Chlorethene PCE und TCE überwiegend in Bereichen mit methanogenen Milieubedingungen zu beobachten. Aufgrund der Redoxzonierung in der Schadstofffahne ist davon auszugehen, dass der aerobe Abbau eher im Grundwasserschwankungsbereich, im weiteren Abstrom sowie an den Fahnenrändern stattfindet.

Mit einem Keimzahlenscreening der am Standort vorhandenen Biozönose mittels der MPN-(Most-Probable-Number-)Methode wurde die vertikale Ausdehnung der oben beschriebenen abbaurelevanten Redoxzonen im Grundwasserleiter bestätigt. Bei der mikrobiologischen Bestandsaufnahme wurden die Gesamtkeimzahlen, BTEX-Verwerter, Nitrifizierer und methanotrophe Mikroorganismen unter aeroben Bedingungen und die anaeroben Gruppen der Denitrifikanten, Eisenreduzierer, Sulfatreduzierer und methanogenen Mikroorganismen bestimmt. Die höchsten Keimzahlen sowohl an aeroben als auch anaeroben Keimen fanden sich

in den Kinzig-Murg-Sedimenten. Im Grundwasserschwankungsbereich lagen die Keimzahlen im Vergleich zum tieferen Grundwasserleiter deutlich höher. Die vertikale Verteilung der aeroben und anaeroben Keimzahlen korreliert gut mit der vertikalen Verteilung der LCKW und des Redoxmilieus.

Eine mikrobielle Dechlorierung durch die standort eigene Mikroflora wurde in Grundwassermikrokosmen aus unterschiedlichen Bereichen der Schadstofffahne nachgewiesen. In anaeroben, mit Acetat und Wasserstoff als Auxiliarsubstrat angesetzten Mikrokosmen wurde eine vollständige Umsetzung von zunächst PCE, dann TCE und schließlich cis-DCE zu VC und Ethen beobachtet. Auch ohne Zugabe von Auxiliarsubstraten war mit Grundwasser aus dem Bereich der Altablagerungen zu Versuchsbeginn eine Umsetzung von PCE zu cis-DCE zu beobachten. Das Originalgrundwasser beinhaltet somit ausreichend gelöste Elektronendonatoren, um die Dechlorierung zu ermöglichen. Die Laborergebnisse stehen im Einklang mit den Felddaten. Im direkten Abstrom von Altablagerungen als Auxiliarsubstratquelle werden VC, Ethen und Ethan als Produkte einer vollständigen reduktiven PCE/TCE-Dechlorierung beobachtet. Durch den Eintrag unspezifischer organischer Substanzen herrscht hier ein stark reduzierendes Milieu vor, welches das Wachstum einer reduktiv dechlorierenden Mischbiozönose begünstigt.

Die niederchlorierten Metabolite der reduktiven Dechlorierung cis-DCE und VC waren auch unter aeroben Bedingungen abbaubar. Der produktive Abbau von VC wurde im Labor nachgewiesen. Auch die Konzentration an cis-DCE ging in den aeroben Ansätzen nach Zudosierung von VC deutlich zurück. Die Kinetiken deuten auf eine cometabolische Umsetzung von cis-DCE im Zuge des Abbaus von VC hin.

Aufgrund der Ergebnisse der horizontierten Grundwasserprobenahme und der chemisch-physikalischen Untersuchungen ist davon auszugehen, dass die reduktive Dechlorierung der LCKW vorwiegend unterhalb und im nahen Abstrom der Altablagerungen und Schadensfälle im oberen Bereich des Grundwasserleiters von 4-6 m uGOK abläuft. Weitere Laborversuche zeigten, dass dieser Prozess durch den Eintrag von Huminstoffen aus den Kinzig-Murg-Sedimenten noch verstärkt wird. Dahingegen gewinnt der aerobe Abbau von cis-DCE und VC im Grundwasserschwankungsbereich und im weiteren Abstrom an Bedeutung.

Dehalococcoides sp., als derzeit in der Literatur einzige beschriebene Mikroorganismengruppe, die den vollständigen anaerob-reduktiven Abbau von PCE über TCE, cis-DCE und VC bis zum Ethen katalysiert, wurde mit 16S-PCR (Polymerase-Chain-Reaction) in den reduktiv vollständig dechlorierenden Grundwasser-Mikrokosmen sowie in den Grundwasserproben vom Standort nachgewiesen.

Im Rahmen der Grundwassermodellierung wurde zunächst der Stofftransport ohne Berücksichtigung von Reaktionsprozessen nachgebildet. Die PCE- und TCE-Gehalte im direkten Abstrom der Schadensherde bildeten die realen Verhältnisse nach, nach Passage der Altablagerungen oder Schadensfälle waren die berechneten Konzentrationen für PCE und TCE jedoch deutlich höher als die Messwerte, was als erstes Indiz für natürliche Abbauprozesse im Grundwasserleiter gewertet wurde. Das verwendete gekoppelte Multispezies-Modell erlaubt es nicht nur den Abbau eines einzelnen Wasserinhaltsstoffes, sondern gleichzeitig dessen Reaktionsprodukte mitzuerfassen. Die Simulation eines ganzen Systems von Wasserinhaltsstoffen einschließlich ihrer biogeochemischen Wechselwirkungen ermöglicht ein präziseres Bild der Transport- und Reaktionsprozesse im Grundwasserleiter als die isolierte Simulation einzelner Spezies. Mit dem gewählten Verfahren konnte die im Grundwasserleiter ermittelte Verteilung von PCE und TCE und deren Abbauprodukte nachvollzogen werden.

Die Massenbilanzierung ergab, dass für das Ende des Kalibrierzeitraumes Ende 2002 der größte Teil der aus den drei Schadensherden freigesetzten LCKW PCE darstellt (83%). Die

restlichen 17% werden zu etwa gleichen Teilen als TCE oder cis-DCE aus den Schadstoffherden ins Grundwasser eingetragen. Von den in die Fahne eingetragenen LCKW werden 96% über reduktive Dechlorierung in VC oder Ethen/Ethan umgewandelt. Die restlichen 4% werden in Form von PCE, TCE oder cis-DCE über die Ränder des Modellgebietes ausgetragen. Erst für VC und Ethen/Ethan ist dann ein merklicher oxidativer Abbau zu verzeichnen.

Aus der instationären Bilanz ergibt sich, dass der größere Teil der in den drei Schadstoffherden freigesetzten LCKW im Modellgebiet oxidativ abgebaut und damit unschädlich gemacht wird (46%). Ein weiterer erheblicher Anteil wird zu Ethen/Ethan reduziert und verlässt entweder das Modellgebiet in Form dieser Substanzen oder wird oxidiert (26%). Sowohl der oxidative Abbau der LCKW als auch der Abbau und Austrag von Ethen/Ethan sind als NA-Prozesse zu bezeichnen.

Als Basis der Prognoseberechnung dient das kalibrierte Transportmodell. Der Stichtag für die Modellkalibrierung war der 31.12.2002. Der Prognosezeitraum dauert vom 01.01.2003 bis 16.11.2026. Da die Freisetzungsraten für PCE und TCE in den Schadstoffherden eine Funktion der Gesamtmassen an PCE und TCE sind, geht die PCE- und TCE-Freisetzung im Verlauf des Prognosezeitraumes zurück. Im Gegensatz zum für die o.g. Bilanzierungen benutzten kalibrierten Modell wird bei der Prognoseberechnung ein Funnel-and-Gate (Gaswerk Ost) und eine hydraulische Sanierung am nördlichen Schadensherd berücksichtigt. Im Vergleich zu den oben genannten Bilanzen, die sich auf das Jahr 2002 beziehen, geht die LCKW-Freisetzungsraten im Prognosezeitraum um 23% zurück. Dies entspricht einem Rückgang von ca. 1% pro Jahr. Der Speicherterm ist mit 6% der Eintragsrate relativ gering. Er spiegelt den allmählichen zeitlichen Rückgang der Freisetzungsraten wider. Insgesamt werden bis 2026 71% der freigesetzten LCKW durch NA-Prozesse abgebaut. 5% der eingetragenen LCKW werden durch die Sanierungsanlage beim Schadensherd 3 entnommen, 24% verlassen das Modellgebiet über den Abstromrand.

Wesentliche Kenntnisse zur Durchführung des Erkundungs- und Langzeitmonitorings von NA-Prozessen konnten im Forschungsprojekt gewonnen werden. Die Parameter für ein Langzeitmonitoring wie Messstellenauswahl, chemisch-physikalisch-mikrobiologisches Kontrollprogramm, Probenahmeverfahren, Messverfahren, Kontrollintervalle, Kontrolldauer und Kontrollwert wurden festgelegt und getestet. Die NA-Prozesse im Grundwasserleiter können nur mit Hilfe von tiefendifferenzierenden Probenahmeverfahren erkannt werden. Das Maß der Auflösung hängt im Wesentlichen von den hydrogeologischen Rahmenbedingungen und Kenngrößen ab und ist standort- oder grundwasserleiterspezifisch festzulegen. Am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf genügt die Auflösung der drei Tiefenhorizonte 4-6 m, 6-11 m und 11-15 m uGOK, welche sich durch unterschiedliche hydraulische Durchlässigkeiten unterscheiden. Konventionelle, einfach verfilterte Grundwassermessstellen eignen sich für das NA-Monitoring, sofern die unterschiedlichen Entnahmehorizonte durch Abpackung eine sichere hydraulische Trennung der Entnahmehorizonte ermöglichen. Während des Monitorings über den Zeitraum von 3 Jahren waren die raumzeitlichen Veränderungen der LCKW-Verteilung und der Redoxzonierung vernachlässigbar, weswegen gegenüber herkömmlichen Monitoringprogrammen wesentlich längere Kontrollintervalle angesetzt werden können.

C2.3.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Im LABO-Positionspapier (2005) werden in Kapitel 4 die standortbezogenen Untersuchungen und Voraussetzungen für ein MNA-Konzept beschrieben (vgl. Tab. C2-3).

Tab. C2-3: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räuml. Abgrenzung	Mind. 3 Schadensherde, an 2 Schadensherden im Rahmen von Orientierenden und Detailuntersuchungen Größe ermittelt, hohe Ergebnissicherheit aufgrund von Messdaten; Grundlage für behördl. Entscheidung.
Stoffinventar	Z.T. bekannt, z.T. noch nicht untersucht, Ergebnissicherheit mittel – hoch, basierend auf Messdaten; Ergebnisse sind Grundlage für behördliche Entscheidung.
Schadstoffmasse	Annahme für Modellierung: 400-4000 kg/Herd, mittlere Ergebnissicherheit basierend auf Modellberechnungen, Ergebnisse sind Grundlage für behördliche Entscheidung.
Emission ins Grundwasser	Modellabschätzung: > 200 g/d; Ergebnissicherheit mittel.
Emission in die Bodenluft	An zwei Standorten untersucht, jedoch nicht quantifiziert, unwesentlich für MNA-Entscheidung.
FAHNE	
Hydrogeologie/ Utergrundheterogenität	Grundwasserströmungsrichtung: OSO – WNW, hohe Sicherheit basierend auf Messdaten. Grundwasserströmungsgeschwindigkeit: 0,4 – 0,9 m/d, Ergebnissicherheit mittel, Berechnungen. Große Utergrundheterogenität in der ungesättigten Bodenzone, geringe in der gesättigten Bodenzone, zum Teil gering durchlässige Bereiche im GW-Schwankungsbereich (Kinzig-Murg-Sedimente), hohe Ergebnissicherheit aufgrund von Messdaten, unwesentliche Relevanz für Entscheidung.
Horizontale Abgrenzung	Im Bereich des Untersuchungsgebietes bekannt, hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten, Grundlage für MNA-Entscheidung. Bemerkung: im F&E Projekt erfolgte nur die Betrachtung eines Teilbereiches des Fahne.
Vertikale Abgrenzung	Bekannt, durch hochauflösende Probenahme Detailkenntnis, hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten.
Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen	
Konzentrationszeitreihen	Zurückgehende Konzentrationen, hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten, Grundlage für MNA-Entscheidung.
Räumliche Schadstoffverteilung, Metabolite	Hinweise auf Abbau, cis-DCE und VC vorhanden, hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten, wesentlich für MNA-Entscheidung.
Räuml. Verteilung/ Nachlieferung von Elektronendonatoren	Deutliche Beziehung zwischen Reaktionszonen und Elektronendonatoren, hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten, wesentlich für MNA-Entscheidung (Prozessverständnis).
Mikrobiologische Nachweise	Nachweis über mikrobiologische Laboruntersuchungen (Mikrokosmen, MPN, PCR), hohe Sicherheit aufgrund von Messdaten, wesentlich für MNA-Entscheidung (Prozessverständnis).
Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen	
Abbauraten	110 g/d, bestimmt über Modellierung, Grundlage für Entscheidung.
Schadstofffrachten im GW	400 g/d, bestimmt über Modellierung, Grundlage für Entscheidung.
Sorption	Im Modell über Literaturdaten berücksichtigt.
Prognose	
Schadensherdlebensdauer	> 20 Jahre, bestimmt über Modellierung, Grundlage für behördliche Entscheidung.
Stationarität der Fahne	Max. Fahnenlänge > 2 km, Fahnenstationarität nicht bekannt, da nur Teilgebiet untersucht wurde, Unkenntnis zur Stationarität ist wesentliches MNA-Ausschlusskriterium.

Am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf wurde an 2 von 3 Schadensherden die Schadstoffquelle charakterisiert. Dies betrifft die Schadstoffmenge und den Schadstoffaustrag aus der Quelle. Am nördlichen Schadensherd wird seit 2003 eine hydraulische Sicherung und eine teilweise Schadensherdsanierung mittels Bodenluftabsaugung durchgeführt. Der Schadstoffaustrag ist nicht vollständig unterbunden. Am südlichen Schadensherd ist eine Aushubsanierung vorgesehen. Die Reduzierung des Schadstoffaustrags, bzw die Wirksamkeit der Sanierung ist im Rahmen eines sanierungsbegleitenden Monitorings zu überprüfen.

Die LCKW-Fahne in Karlsruhe-Ost/Killisdorf hat eine Länge von mehr als 2 km und eine Breite von 500 m, definiert durch LCKW-Gehalte größer Geringfügigkeitsschwellenwert (10 µg/L). Im Rahmen des Projektes konnte aufgrund der Eingangsvoraussetzungen nur ein Teilbereich der 2 km langen Fahne mit drei Hauptschadensherden betrachtet werden.

Die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der LCKW-Fahne wurden identifiziert und quantifiziert. Ein vollständiger anaerober-reduktiver LCKW-Abbau von PCE über TCE, cis-DCE, VC zu Ethan/Ethen sowie eine aerobe Oxidation von cis-DCE und VC wurden im Labormaßstab nachgewiesen und durch den Geländebefund bestätigt. Dieser Abbau erfolgt durch mikrobiologische Prozesse, welche vorwiegend zur Schadstofffrachtreduzierung beitragen. Verdünnende Prozesse haben für die Frachtreduzierung keine Bedeutung.

Mit Hilfe der reaktiven Transportmodellierung wurde eine Prognose der Fahne über die zukünftige Entwicklung der Fahne für den Zeitraum von 20 Jahren gemacht. Eine Prognose über die zukünftige Entwicklung der Gesamtfahne, insbesondere hinsichtlich der Stationarität war nicht möglich, da nur ein Teilbereich der Fahne beobachtet wurde.

Eine sinnvolle Bewertung der LCKW-Fahne in Karlsruhe-Ost/Killisdorf konnte durchgeführt werden, da alle nötigen Eingangsgrößen zur Verfügung standen und somit ein qualitativer und quantitativer Nachweis der NA-Prozesse möglich war.

Insbesondere die Länge der LCKW-Fahnen ist bei der Fortschreibung des LABO-Positionspapiers (2005) zu berücksichtigen. LCKW-Fahnen bilden i.d.R. aufgrund der chemischen Eigenschaften der LCKW sehr große Fahnenlängen aus. Die NA-Prozesse können, wie dies im Forschungsprojekt Karlsruhe-Ost/Killisdorf beschrieben, auch in Teilbereichen der Fahnen nachgewiesen und eine Prognose erstellt werden.

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes fließen in die Altlastenbearbeitung der Schadensherde nach BBodSchG ein und wurden im Falle der Sanierungsuntersuchung des südlichen Schadensherdes bei der Bewertung berücksichtigt.

Der nördliche Schadensherd ist durch eine Pump&Treat-Maßnahme gesichert. Am südlichen Schadensherd ist eine Schadensherdsanierung mittels Aushub vorgesehen. Der oder die Schadensherde im mittleren Bereich sind noch in der Erkundung.

Die Verhältnismäßigkeitsprüfung ergab, dass die festgelegten oder vorgesehenen Sanierungsmaßnahmen geeignet sind, das Sanierungsziel für den jeweiligen Schadensherd zu erreichen. Die Sanierungsmaßnahmen können mit einem Aufwand durchgeführt werden, der in einem angemessenen Verhältnis zum angestrebten Sanierungsziel steht.

MNA kommt am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf aus behördlicher Sicht als Sanierungsalternative nicht in Betracht, da die Stationarität der Fahne nicht nachgewiesen werden konnte. Es wurde im Projekt nur ein Teilbereich der Fahne betrachtet.

C2.3.4 Zusammenfassung

Methodische und wissenschaftliche Aspekte

Im Rahmen des Forschungsvorhabens in Karlsruhe-Ost/Killisdorf konnten die Schadstoffminderungsprozesse in der LCKW-Fahne identifiziert, quantifiziert und bewertet werden. Es war möglich, die NA-Prozesse sicher zu beurteilen. Eine Prognose der zukünftigen Schadensentwicklung war möglich.

Die Bearbeitung des Projektes mit den drei Arbeitsgruppen: Monitoring, Mikrobiologie/Analytik und Modellierung erwies sich als sinnvoll und zielführend. In jeder Gruppe war Fachkompetenz vorhanden, um eine qualitativ hochwertige Problembearbeitung zu gewährleisten. Das Projektmanagement garantierte eine reibungslose und zügige Bearbeitung und verhinderte Schnittstellenprobleme.

Die in den Teilprojekten gewählten Untersuchungsansätze erwiesen sich als zielorientiert und ermöglichten während des Projektes eine schnelle Problemidentifizierung, um den Bearbeitungsfortgang dem jeweiligen Kenntnisstand anzupassen. Insbesondere die vertiefte Epignose ermöglichte einen detaillierten Überblick über die geologischen, hydrogeologischen und analytischen Rahmenbedingungen und stellte den drei Teilprojekten die nötige Datenbasis zur Verfügung, um das Forschungsprojekt erfolgreich durchführen zu können. Der Test unterschiedlicher Probenahme- und Messverfahren und die exemplarische Durchführung eines Langzeitmonitorings bildeten ein wesentliches Element, um die Anforderungen für ein MNA-Monitoringprogramm formulieren zu können.

Zum Nachweis des natürlichen mikrobiellen Abbaus am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf zielten die mikrobiologischen und molekularbiologischen Untersuchungen auf die standortspezifische Beurteilung des Abbaus anhand unterschiedlicher Parameter ab („multiple lines of evidence approach“), die in der Summe ein detailliertes Prozessverständnis ermöglichen. Folgende Methoden wurden eingesetzt:

- Mikrobiologische Bestandsaufnahme relevanter stoffwechselphysiologischer Organismengruppen mittels MPN-Verfahren
- Nachweis und Identifikation der Abbauprozesse in anaeroben und aeroben Mikrokosmen
- Nachweis spezifischer Schadstoff-abbauender Spezies (z.B. *Dehalococcoides*) mittels 16S-PCR
- Beurteilung der Schadstoffprofile und hydrochemischen Standort-Daten vor dem Hintergrund der nachgewiesenen mikrobiologischen Abbauprozesse

Der standortspezifische Einsatz und die Weiterentwicklung der Methoden im Rahmen des prozessorientierten Gesamtkonzeptes (Monitoring, Identifikation der Prozesse, Modellierung) führten zu einem schlüssigen Gesamtbild.

Bei der Durchführung der mikrobiologischen Untersuchungen ist unbedingt auf eine fundierte Qualitätssicherung zu achten, z.B. im Hinblick auf den Erhalt der Redoxbedingungen bei Probenahme und Versuchsdurchführung bzw. Analytik. Entsprechende Kontrollen und abiotische Begleitversuche im Rahmen der Plausibilitätsprüfung sind dringend zu empfehlen, um unvorhergesehene Wechselwirkungen zu erkennen. Weiterentwicklungen sind z.B. auf dem Gebiet der Molekularbiologie wünschenswert, um direkte quantitative Aussagen zur mikrobiologischen Aktivität zu erleichtern.

Modellierung, Untersuchungsansätze, Ergänzung

Das Untersuchungsgebiet umfasst die Schadstoffquellen sowie die wesentlichen NA-Reaktionsräume, jedoch nicht die Gesamtfahne. Diese Vorgehensweise wurde aufgrund der Eingangsvoraussetzungen und des Kenntnisstandes sowie einer wirtschaftlichen Projektdurchführung gewählt. Die behördliche Akzeptanz in Baden-Württemberg fordert jedoch die Betrachtung der Gesamtfahne. Im Falle Karlsruhe-Ost/Killisdorf war der Nachweis des vollständigen mikrobiologischen LCKW-Abbaus mit der standorteigenen Mikroflora möglich, nicht aber die Untersuchung des kompletten Reaktionsraumes und die Eingrenzung der Fahne. Dies war ein Argument, weswegen MNA am Standort nicht akzeptiert wird.

Aus Kostengründen und aufgrund der Multi-Source-Charakteristik der LCKW-Fahne im weiteren Grundwasserabstrom des Untersuchungsgebietes ist mittelfristig nicht vorgesehen, ein Monitoring der Gesamtfahne durchzuführen und somit die Datenbasis für eine Bewertung der Gesamtfahne zur Verfügung zu stellen.

Die Quantifizierung der NA-Prozesse basierte bei der reaktiven Transportmodellierung im Wesentlichen auf den bei der Epignose erhobenen Daten und den Ergebnissen des Erkundungs- und Langzeitmonitorings und den Experimenten zum Schadstoffabbau. Der prozessorientierte Multispezies-Ansatz hat sich zur Unterscheidung von Transport- und Reaktionsprozessen bewährt. Er erlaubt außerdem die unkomplizierte Implementierung von experimentellen Befunden zu den Abbau- und Umsetzungsprozessen und die Erstellung von prozessspezifischen Massenbilanzen. Diese Vorteile rechtfertigen den im Vergleich zum Einzelspezies-Ansatz deutlich erhöhten Modellierungs- und Simulationsaufwand. Mehrere Arbeitsgruppen sind derzeit bestrebt Isotopenmethoden zur Quantifizierung der LCKW-Abbauraten und damit zur Unterstützung von Transport- und Reaktionsberechnungen zu entwickeln.

Ursprünglich war geplant gewesen, den Zeitverlauf der Schadstoffemissionsraten mithilfe historischer Zeitreihen von Konzentrationsmessungen im Modell nachzubilden, um daraus das zukünftige Verhalten der Schadstoffquellen extrapolieren zu können. Diese Vorgehensweise war jedoch nur an einem der drei Schadensherde erfolgreich. An den übrigen beiden Herden zeigten die Konzentrationsmessungen der letzten 15 Jahre so starke Schwankungen (beispielsweise zwischen $< 10 \mu\text{g/L}$ PCE und $3\ 200 \mu\text{g/L}$ PCE an einer Messstelle), dass daraus kein Trend abgeleitet werden konnte. Ursachen für die Konzentrationsschwankungen sind vermutlich lokale kurz- und mittelfristige Veränderungen in der Strömungsrichtung des Grundwassers, die sich speziell im unmittelbaren Abstrombereich der Schadstoffherde massiv auf die Schadstoffkonzentrationen in den Messstellen auswirken.

Während des Projektes wurden fünf Stichtagsprobenahmen im Rahmen des Erkundungs- und Langzeitmonitoring durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass die raumzeitliche Veränderung der Redoxzonierung, der LCKW-Gehalte (inkl. der Metabolite) und deren Zonierung in den nicht unmittelbar im Abstrom der Schadstoffherde gelegenen Messstellen sehr langsam erfolgt, weswegen Monitoringprogramme entsprechend anzupassen sind.

Unsicherheiten

Im Projekt Karlsruhe-Ost/Killisdorf waren bereits zu Projektbeginn alle wesentlichen Untersuchungseinrichtungen wie Grundwassermessstellen aus früheren technischen Maßnahmen vorhanden. In einem Untersuchungsschwerpunkt wurde bestätigt, dass solche „herkömmlichen“ Grundwassermessstellen auch im Rahmen von MNA genutzt werden können. Lediglich in vier unterrepräsentierten Bereichen mussten neue Grundwassermessstellen erstellt werden. Da bei MNA-Untersuchungen von LCKW-Schäden eine Betrachtung der Gesamtfahne gefordert wird, erscheint deren Durchführung insbesondere dann wirtschaftlich,

wenn ein ausreichendes Messstellennetz bereits vorhanden ist. Bei einer Kosten-Nutzen-Analyse sind die bei MNA anfallenden Mehraufwendungen für Planung, Monitoring, Analyse und Modellierung zusätzlich zu den Kosten einer Detail- und Sanierungsuntersuchung darzustellen und die Mehraufwendungen mit den Kosten für Planung und technische Maßnahme z.B. bei Sanierungen zu vergleichen.

Akzeptanz und Umgang mit den Behörden

Die für den Standort Karlsruhe-Ost/Killisfeld zuständigen Fach- und Rechtsbehörden begleiteten das Forschungsprojekt in einer projektbegleitenden Arbeitsgruppe. Dadurch waren sie jederzeit über die Forschungsergebnisse und den Projektstand hinsichtlich MNA unterrichtet. Die Fachbehörden waren gegenüber MNA aufgeschlossen und beteiligten sich konstruktiv. Die Tatsache einiger bereits behördlich akzeptierter MNA-Fälle in Baden-Württemberg unterstreicht die Akzeptanz von MNA. Bei LCKW-Fällen wird MNA jedoch immer eine Ausnahme darstellen, insbesondere aufgrund der Länge der LCKW-Fahnen.

Kosten

Eine Kostenübersicht der MNA-Untersuchungen, basierend auf den Untersuchungen im Forschungsprojekt Karlsruhe-Ost/Killisfeld, ist nicht möglich, da viele Untersuchungen innovativen Charakter hatten und im „Regelvollzug“ nicht zur Anwendung kommen werden.

Da die Quell- und Fahnenuntersuchungen über den Zeitraum von 20 Jahren erfolgten und die Marktpreise starken Schwankungen unterliegen, ist eine repräsentative Kostenangabe und –Vergleich nicht möglich. Über die Quellensanierung des nördlichen Schadensherdes stehen keine Daten zur Verfügung. Für die Quellensanierung des südlichen Schadensherdes liegt derzeit lediglich eine Kostenschätzung vor.

C2.3.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- Barczewski, B., Marschall, P. (1990). Untersuchungen zur Probennahme aus Grundwassermessstellen. Wasserwirtschaft, 80: 10.
- Dehnert, J., Kuhn, K., Grischek, Th., Lankau, R., Nestler, W. (2001). Eine Untersuchung zum Einfluss voll verfilterter Messstellen auf die Grundwasserbeschaffenheit. Grundwasser, 6(4): 174 – 182.
- DVWK (1997). Tiefenorientierte Probennahme aus Grundwassermessstellen. Merkblätter zur Wasserwirtschaft, Bonn, H. 245, S. 13.
- HGK (1988). Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung im Raum Karlsruhe – Speyer. Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt und Gesundheit Rheinland-Pfalz, Stuttgart-Mainz.
- Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Raum Karlsruhe-Speyer, Analyse des Ist-Zustandes, Aufbau eines mathematischen Grundwassermodells (1988): Ministerium für Umwelt Baden-Württemberg und Ministerium für Umwelt und Gesundheit Rheinland-Pfalz, 111 S., Mainz, Stuttgart
- Kohler W. (2004). Monitored Natural Attenuation – Konzepte im Rahmen der systematischen Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg. Altlastenforum Info, 2: 11-19.
- Lerner, D.N.; Teutsch, G. (1995). Recommendations for level-determined sampling in wells. – Journal of Hydrology, 171: 355-377.
- LfU Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995). Methodenkatalog, S., Karlsruhe.
- LfU Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2000). Grundwasserüberwachungsprogramm – Leitfaden für Probennahme und Analytik von Grundwasser, 50 S., Karlsruhe.
- Nilsson, B.; Luckner, L.; Schirmer, M. (1995). Field trials of active and multi-port sock samplers in gravel-packed wells. Journal

C: Fallbeispiele

- of Hydrology, 171: 259-289.
- Schirmer, M., Jones, I., Teutsch, G., Lerner, D.N. (1995). Development and testing of multi sock samplers for groundwater. Journal of Hydrology, 171: 239-257.
- Teutsch, G., Barczewski, B., Kobus, H. (1990). Evaluation of groundwater sampling techniques for the investigation and monitoring of contaminated sites. In: Arendt, F., Hinsenveld, M., Van den Brink, W.J. (Editors): Contaminated soil. Kluwer Academic, Dordrecht: 563 – 573.
- Müller, A., Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2006). Nachweis und Identifikation von Natural Attenuation Prozessen in einer LCKW-Fahne. Altlasten Spektrum, 6: 301-309.
- Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2007). Modellrechnungen zur Quantifizierung von NA-prozessen für den LCKW-Schadensfall in Karlsruhe-Ost/Killisdorf. Grundwasser 12: 108-124.
- Tiehm A. und Sagner A. (2005). Gefahrenmanagement im Grundwasser – Bewertung des natürlichen Schadstoffabbaus. GWF – Wasser, Abwasser, 146 (7-8): 560-563.
- Tiehm A., Gozan M., Müller A., Schell H., Lorbeer H., Werner P. (2002a). Sequential anaerobic/ aerobic biodegradation of chlorinated hydrocarbons in activated carbon barriers. Water Science & Technology: Water Supply, 2(2): 51-58.
- Tiehm A., Schmidt K., Martin H., Heidinger M., Ertl S., Eichinger L., Ptak T., Rügner H., Cherubini C., Karch U., Leve J. (2005a). Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. In: DECHEMA (Hrsg.): Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden (KORA), Statusseminar 2005: 225-237.
- Tiehm A., Schulze S., Müller A. (2002b). Handlungsoption „Natural Attenuation“ – Natürlicher Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. In: Aktuelle Themen bei der Trinkwassergewinnung. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser (ISSN 1434-5765), Band 18: 65-78.
- Wickert, F., Müller, A., Schäfer, W. & Tiehm, A. (2006). Vergleich hochauflösender Grundwasserprobenahmeverfahren zur Charakterisierung der vertikalen LCKW-Verteilung im Grundwasserleiter. Altlastenspektrum. Heft 01/2006: 29-35.

C2.4 Projekt 3.4 Düsseldorf: Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf

T. Held¹, A. Eisenträger², W. Dott², C. Grundke², J. Jäger³, K. Sakaguchi-Söder³, H. Paetsch⁴, R. Katzenbach⁵, T. Waberseck⁵

1. ARCADIS Consult GmbH, Europaplatz 3, 64293 Darmstadt, *t.held@arcadis.de* (TV 3.4a)
2. Institut für Hygiene und Umweltmedizin, Universitätsklinikum Aachen, RWTH Aachen, Pauwelsstraße 30, 52074 Aachen, *adolf.eisentraeger@post.rwth-aachen.de* (TV 3.4b)
3. Institut WAR, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 13, 64287 Darmstadt, *k.sakaguchi@iwar.tu-darmstadt.de* (TV 3.4c)
4. Institut für Geologie und Umwelt GmbH, Glückaufstraße 50, 31319 Sehnde, *hanno.paetsch@altlasterkundung.de* (TV 3.4d)
5. Institut und Versuchsanstalt für Geotechnik, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 13, 64287 Darmstadt, *waberseck@geotechnik.tu-darmstadt.de* (TV 3.4e)

C2.4.1 Standortbeschreibung

C2.4.1.1 Historie: Nutzungsphase und Nachsorge

Das Grundstück des Primäreintrages diente in den Jahren 1924 – 1990 immer wieder als Lager und Umfüllstation. Es wurden im Laufe der Jahre diverse Tanks, Lager, Hallen u.a. errichtet (Benzol, Öl, Mineralölprodukte, LCKW und diverse Chemikalien). Heute wird das Gelände von einem Baustoffhandel genutzt. Während in der Zeit vor 1997 in verschiedenen Erkundungskampagnen nach und nach das vollständige Ausmaß des Grundwasserschadens offenbar wurde, wird seit 1997 in jährlichen „Fahnenaufnahmen“ systematisch die Geometrie der Schadstofffahne erkundet.

C2.4.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet liegt im Bereich der quartären Terrassenablagerungen des Rheintals. Lithologisch zeigen die Terrassensedimente des Quartärs horizontal und vertikal wechselnde Korngrößenspektren. Insgesamt kann der Grundwasserleiter als Mittel- bis Grobsand mit wechselnden Kies- und Feinsandanteilen klassifiziert werden. Häufig ist eine tendenzielle Zunahme der gröberen Komponenten mit zunehmender Tiefe erkennbar.

Die Mächtigkeit dieser Ablagerungen schwankt im Untersuchungsgebiet zwischen 10 m und 25 m. Bereichsweise werden die Terrassensedimente von Hochflutablagerungen in Form feinsandiger, teilweise toniger Schluffe überlagert. Diese wiederum werden vollständig von Auffüllungen heterogener Zusammensetzung und wechselnder Mächtigkeit (bis zu 4 m) überlagert bzw. ersetzt. Die quartären Terrassensedimente werden im Untersuchungsgebiet von graugrünen, schluffigen Feinsanden des Tertiärs (Grafenberger Sande, Mächtigkeit größer 100 m) unterlagert. Die Tertiäroberfläche weist eine relativ starke Reliefenergie mit Mulden und Erhebungen auf. Insgesamt fällt die Tertiäroberfläche von ca. 30 m ü. NN am östlichen Rand auf der Untersuchungsfläche auf ca. 17 m ü. NN am nordwestlichen Rand des Untersuchungsgebietes ab. Im östlichen Bereich ist eine ausgeprägte Schwelle der Grundwasserleitersohle vorhanden.

Das Quartär ist sehr gut durchlässig mit K_f -Werten von ca. 2×10^{-3} m/s. Das Grundwasserfließgefälle ist von Ost nach West in Richtung Rhein gerichtet und schwenkt im westlichen Bereich nach West bis Nordwest um. Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit schwankt räumlich

zwischen ca. 1,6-3,2 m/d. Die geringer durchlässigen tertiären Meeressande weisen K_f -Werte von 1×10^{-5} bis 1×10^{-6} m/s und demzufolge geringere Abstandsgeschwindigkeiten von ca. 0,001 bis 0,01 m/d auf.

C2.4.1.3 Kontamination

Am Standort Düsseldorf liegt, ausgehend von einem früheren Tanklager (Haupteintragsbereich), eine LCKW-Fahne im Grundwasser vor. Die longitudinale Ausdehnung der Schadstofffahne betrug im Jahr 1997 ca. 4,4 km und die transversale Ausdehnung ca. 0,8 km. Neben den LCKW wurden auch nicht chlorierte Schadstoffe (AKW) eingetragen. 1,1,1-Trichlorethan (TCA) machte einen wesentlichen Anteil an der LCKW-Kontamination aus. Daneben wird bzw. wurde die Schadstofffahne von weiteren, großteils bekannten, aber auch aufgrund der Schadstoffverteilung postulierten nicht bekannten Sekundäreinträgen gespeist. Bei den Sekundärquellen erfolgten Kontaminationen mit LCKW, AKW, PAK, MKW oder Mischungen dieser Schadstoffgruppen. Die verschiedenen Einträge haben sich heute zu einem Gesamtschaden vermischt.

Die ursprünglichen Schadstoffe PCE und TCA sind fast vollständig transformiert, so dass gegenwärtig die Metabolite cis-DCE, VC und DCA die Hauptkontaminanten in der Fahne darstellen. Da Chlorethane ausschließlich in der primären Schadensquelle eingetragen worden sind, stellt heute 1,1-DCA (der erste Abbaumetabolit des TCA) den Tracer der Haupt-LCKW-Fahne dar. Lokale Bereiche mit erhöhten Konzentrationen an PCE und TCE im grundwasseroberflächennahen Bereich zeigen deutlich, dass ein Eintrag von LCKW innerhalb der Sekundärschadensbereiche auch heute noch anhält.

Die Kontamination erstreckt sich innerhalb der LCKW-Fahne annähernd über den gesamten quartären Grundwasserleiter bis zum Tertiär. Dies ist mit dem Lösevorgang aus abgesunkenen LCKW-Massen (insbesondere im Bereich des Primäreintrages) und dem Weitertransport der gelösten Schadstoffe in Grundwasserfließrichtung zu erklären.

Die Schadstofffahne wird in drei etwa gleich lange Abschnitte (F1 bis F3; F1 liegt quellennah) unterteilt. Im Jahr 1997 wurde die Primärquelle hydraulisch gesichert, in 2002 und 2003 wurden jeweils am Ende von F1 und F2 Grundwasserentnahmegalerien (Pump&Treat) eingerichtet.

C2.4.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Wesentliches Ziel der Untersuchungen war es, an einem Modellstandort die im Grundwasserleiter ablaufenden Attenuationsprozesse zu identifizieren und nach Möglichkeit zu quantifizieren, um so bewerten zu können, inwieweit Natural Attenuation wirksam ist. Die Arbeiten beinhalteten zwar Untersuchungen im gesamten Bereich der Fahne, die Nutzung von MNA wurde jedoch bereits vor dem Start des KORA Projekts für die Fahnnenspitze vertraglich festgelegt.

Das geschilderte Vorgehen beinhaltet sowohl eine Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden als auch von Untersuchungskonzepten zur Bilanzierung mikrobiologischer Umsätze durch Batch- und Säulenversuche, sowie durch die Bestimmung von Isotopensignaturen ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) und Fraktionierungsfaktoren. Letztlich soll damit eine Methode geschaffen werden, um aus Felddaten die Abbauraten in definierten Redoxzonen ableiten zu können.

Alle Daten sollen schließlich im Zuge einer Modellierung verwendet werden. Damit soll einerseits geprüft werden, ob die gegenwärtige Kontaminationssituation modelltechnisch nachgebildet werden kann und ob andererseits aufgrund der Daten eine zeitliche Prognose der räumlichen Verteilung der LCKW möglich ist. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand wird eine solche Prognose als unerlässlich für die Akzeptanz von MNA beurteilt.

C2.4.3 Ergebnisse

C2.4.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Da die Basis des Grundwasserleiters stark reliefartig verformt ist und somit die Aquifermächtigkeiten entlang der Fahnenachse variieren, war mit vertikalen Grundwasserströmungskomponenten zu rechnen. Flowmeter-Messungen in ausgewählten Grundwassermessstellen haben zwar keine signifikanten vertikalen Strömungskomponenten gezeigt (deren Messempfindlichkeit ist aber auch relativ gering), jedoch nachgewiesen, dass in den Messstellen sehr unterschiedliche horizontale Zuflüsse vorliegen, die nicht immer mit dem geologischen Profil korrelierten.

Die Fahnen spitze ist so weit vom Rhein entfernt, dass sich dessen Hochwässer, die lokal zu einer Umkehr der zum Fluss hin gerichteten Grundwasserströmung führen, nur noch bedingt bemerkbar machen. An der Fahnen spitze wird die Grundwasserfließrichtung zwar nicht umgekehrt, jedoch lateral abgelenkt. Dies führt zu einem saisonal bedingten „Schlingern“ der Fahnen spitze. Wegen dieses Schlingerns kann eine ständige Änderung der biogeochemischen Bedingungen im Randsaum der Fahnen spitze angenommen werden.

Die hydraulische Sanierung der Schadensquelle hat einen wesentlichen Einfluss auf die NA-Prozesse in der Fahne. Dies betrifft insbesondere den nahen Abstrombereich der Grundwasserentnahmegaleries. Unterbunden wird nicht nur die Nachlieferung von LCKW sondern auch die Nachlieferung der Auxiliarsubstrate aus der Quelle in die Fahne. Laterale Grundwasserzuflüsse im Abstrombereich von hydraulischen Maßnahmen verändern das Redoxmilieu von reduzierend hin zu oxidierend. Von diesen Bereichen migriert nun die „oxidierende Eigenschaft“ des Grundwassers immer mehr vom Zustrombereich in die Fahne hinein und führt zu einem raschen Verbrauch der Auxiliarsubstrate. Die Fahne der LCKW und der Auxiliarsubstrate selbst wird aufgrund der Retardierung stärker am Ort gehalten, so dass nach einiger Zeit der Bereich der Fahne „durchoxidiert“ ist. Die Geschwindigkeit dieser Änderung verläuft nur langsam. Für die Restlebensdauer der Fahne treten niemals wieder im Sinne eines Fließgleichgewichts stationäre Bedingungen auf. Eine vollständige Mineralisierung der LCKW erfolgt dann nur noch oxidativ. PCE ist diesem Abbauweg nicht zugänglich.

Anhand der Fahnenkartierung auf der Basis der Beprobung von etwa 150 Grundwassermessstellen konnte für die Jahre 1998-2002 (d.h. nach hydraulischer Sicherung der Primärquelle und vor Beginn der hydraulischen Sanierung im Bereich der Fahne) ein räumliches Schrumpfen der Fahne festgestellt werden. Innerhalb der Fahne wurden als Folge des fehlenden Eintrags aus der Primärquelle und des natürlichen Abbaus kontinuierlich abnehmende Schadstoffkonzentrationen beobachtet. Die Fahnen aufnahmen wurden jeweils im Spätherbst durchgeführt. Saisonale Einflüsse der Grundwasserströmung auf die Fahnen geometrie wurden somit nicht erfasst. Heute liegen bis auf wenige lokale kleinräumige Bereiche nur noch Metabolite vor. Die ursprünglich eingetragenen Stoffe PCE und TCA sind fast vollständig transformiert, so dass die Stoffe cis-DCE, VC und DCA die Hauptkontaminanten im Bereich der Fahne darstellen. Auch die Endprodukte des reduktiven Abbaus, Ethen und Ethan, konnten in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden. Deren Nachweis beschränkt sich jedoch auf Bereiche, in denen noch erhöhte DOC-Konzentrationen vorliegen und die stark reduzierende Bedingungen aufweisen. Aus der Tatsache, dass abstromig davon Ethen und Ethan nicht mehr nachgewiesen werden konnten, kann geschlossen werden, dass die nicht chlorierten Endprodukte offensichtlich in weniger reduziertem Milieu rasch zu CO₂ mineralisiert werden.

Die LCKW sind an der Haupteintragsstelle (und wahrscheinlich auch an einigen Sekundäreintragsstellen) teilweise bis auf die Tertiäroberfläche abgesunken und haben sich dort entsprechend der Morphologie der Tertiäroberfläche ausgebreitet. Durch Diffusion und zum

Teil auch durch Advektion sind die LCKW bereichsweise in den oberen Bereich des Tertiärs eingedrungen und bilden dort heute ein Langzeitreservoir für die LCKW-Kontamination im Quartär. Gegenwärtig werden im Tertiär die höchsten Schadstoffkonzentrationen gemessen. Da das Tertiär das gleiche hydraulische Druckniveau aufweist wie das Quartär, findet ein Rücktransport der Schadstoffe hauptsächlich diffusiv statt. Da dieser Prozess sehr langsam ist, kann angenommen werden, dass das Tertiär keinen großen Beitrag zu den im Quartär vorhandenen Schadstoffkonzentrationen leistet.

Mittels druckkonservierender Probenahme konnte gezeigt werden, dass die bei der herkömmlichen Beprobung auftretende Druckentspannung während der Probenahme zu starken Verlusten der leichtflüchtigen Verbindungen VC, Ethen, Ethan und Methan und damit zu entsprechenden Bilanzlücken führt.

Anhand der Analyse von Redoxindikatoren konnten verschiedene Redoxzonen, insbesondere in der Vertikalen entlang der Fahnenachse kartiert werden. Über den Gesamtverlauf der Fahne ist eine vollständige Redoxsequenz von methanogen bis aerob noch erhalten (Abb. C2-1).

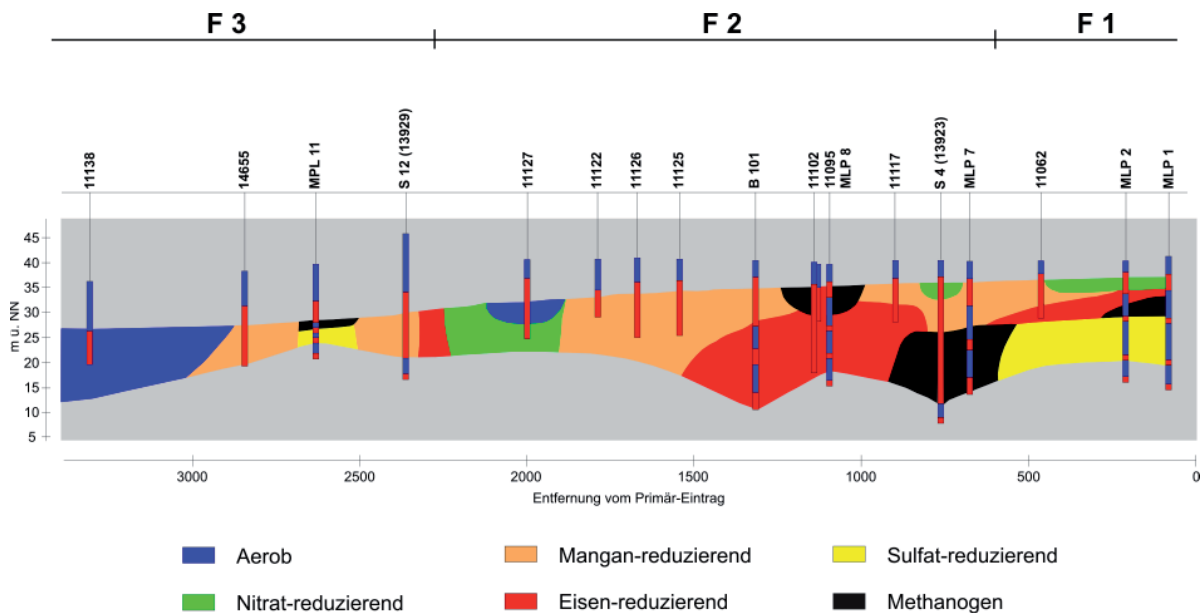


Abb. C2-1: Abfolge der Redoxzonen entlang der Fahnenachse am Standort Düsseldorf

Diese Sequenz wird in den Sekundäreintragsbereichen mit jeweils individuellen kleinräumigen Redoxsequenzen (die mit der Redoxzone enden, die der großräumigen Abfolge entspricht) überlagert. Durch die hydraulische Fassung des Haupteintragsbereiches wurde auch der Nachschub an Auxiliarsubstrat (nicht chlorierte organische Schadstoffe) unterbunden. In der Folge haben sich innerhalb der Fahne die Redoxbedingungen geändert. Die Änderung der Redoxbedingungen gilt insbesondere für die grundwasseroberflächennahen Bereiche im Abstrom des Haupteintragsbereiches. Dort liegen heute aerobe bis denitrifizierende Bedingungen vor, hauptsächlich verursacht durch das Einströmen von nicht-kontaminiertem aeroben Grundwasser lateral in den Bereich direkt abstromig des Primäreintrages. Aufgrund der Änderung der Redoxbedingungen wird dort nun nicht mehr eine rasche reduktive Transformation der LCKW unterstützt, stattdessen können oxidative Abbauvorgänge an nicht-chlorierten Metaboliten ablaufen. Der gleiche Effekt trat jeweils nach Inbetriebnahme der Grundwasserentnahmen in F1 und F2 in deren Abstrombereichen auf.

Mit einer hochauflösenden Beprobung (Schlauchpacker mit Minipumpen im Abstand von

0,5 m) wurde versucht, vertikale Übergangsbereiche zwischen den einzelnen Redoxzonen zu identifizieren. Solcherart tiefenzoniert entnommene Grundwasserproben ließen allerdings keine deutliche vertikale Trennung der einzelnen Redoxzonen erkennen. In den gleichen Messstellen inkubierte GaiaSafe-Redoxdetektoren lassen jedoch vermuten, dass tatsächlich in der Vertikalen unterschiedliche Redoxzonen vorliegen, die zudem einen Übergangsbereich von nur wenigen Zentimetern aufweisen.

Im Hinblick auf die Frage, welche organischen Verbindungen als Auxiliarsubstrate den reduktiven Abbau der LCKW begünstigen, wurden die Sekundärschadstoffe (AKW, PAK) sowie der TOC und SAK254 (spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm) analysiert. Die Auswertung der Messdaten entlang der Fahnenachse ergab zwar keine Bereiche mit ausgeprägt hohen Auxiliarsubstratkonzentrationen. Jedoch war erkennbar, dass der TOC mit dem Eintrag der Sekundärschadstoffe korrelierte. Der TOC beschränkte sich auf die oberen Aquiferbereiche. Da die LCKW über die gesamte Vertikale des Aquifers verteilt sind, ergibt sich daraus, dass in tieferen Bereichen des Aquifers ein Auxiliarsubstrat-Mangel vorliegt, der einen optimalen reduktiven Abbau verhindert.

Eine DOC-Spezialanalytik (LC-OCD) ergab, dass der DOC im Wesentlichen Huminstoffe umfasst. In geringen Konzentrationen ($\mu\text{g/L}$ -Bereich) wurden polare organische Verbindungen nachgewiesen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Abbaumetabolite der nicht chlorierten Schadstoffe. Wahrscheinlich dienen diese Verbindungen letztlich als Auxiliarsubstrat.

Da am Standort im Zuge der jährlichen Fahnenaufnahme zahlreiche Grundwassermessstellen beprobt werden, können mehrere Kontrollebenen definiert und die dortige Schadstofffracht berechnet werden. Ausgewertet wurde der Zeitraum 2000-2003 (d.h. von ca. 3 Jahren nach Einrichtung der hydraulischen Sicherung der Primärquelle bis 1 Jahr nach Inbetriebnahme der 1. Grundwasserentnahmegaleries in der Fahne). Die Ergebnisse sind in Abb. C2-2 in vier Transekten (C → B → A → G) von quellenah bis zur Fahnen Spitze zusammenfassend dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl über die Zeit (2000 → 2003) als auch über die Entfernung (C → G) die Fracht näherungsweise kontinuierlich abnimmt.

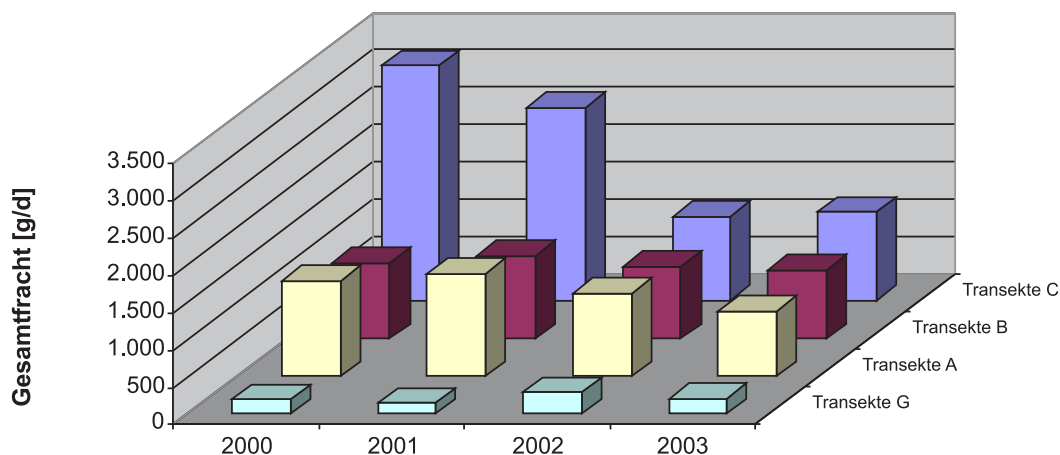


Abb. C2-2: Gesamtfrachten in den Transekten C (quellenah) – G (Fahnen Spitze) im Zeitraum von 2000 bis 2003 am Standort Düsseldorf

Der anfänglich starke Rückgang in den quellenahen Transekten dürfte hauptsächlich auf die hydraulische Sicherung der Primärquelle zurückzuführen sein, die zuvor mit hoher Konzentration untransformierte Parentalsubstanzen (PCE, TCE) emittierte.

Neben Standortuntersuchungen wurden auch Laborversuche zum mikrobiellen Abbaupotenzial mit Standortmaterial durchgeführt, um das Auftreten mikrobieller Prozesse unter verschiedenen Redoxbedingungen zu bestätigen. Dabei wurden neben den Redoxbedingungen u.a. die Temperatur, die Substratzugabe, die Bodenmenge und das Flüssigmedium (Grundwasser und Mineralsalzmedium) variiert. Das optimierte Analysenprogramm eignet sich, alle Redoxbedingungen bis auf eisenreduzierende Bedingungen aufzuzeigen und ist auch auf andere Standorte übertragbar. Mit Hilfe ionenchromatographischer Messungen können denitrifizierende und sulfatreduzierende Bedingungen nachgewiesen werden. Durch Quantifizierung der Permanentgase mittels GC-WLD-Analytik können aerobe und methanogene Bedingungen bestimmt werden.

Die Versuche zeigten, dass unter Einsatz von Probenmaterial aus dem Grundwasserleiter vom Standort Düsseldorf ein vollständiger Abbau von PCE zu Ethen möglich ist. Mit Material aus dem Oberflächenbereich des Standortes ist der Abbau dagegen nur unvollständig und stagniert bei cis-DCE. Mit Medium und auch mit Grundwasser konnte der Abbau von PCE sowohl unter methanogenen als auch unter sulfatreduzierenden Bedingungen nachgewiesen werden. Aus den Laboruntersuchungen wird deutlich, dass die Vorgänge, die am Standort ablaufen, anhand der durchgeführten Laborversuche widerspiegelt werden können. Das heißt, dass diese Labormethoden an anderen Standorten sinnvollerweise frühzeitig zur Abschätzung und Optimierung von NA bzw. ENA eingesetzt werden können.

Zur Beurteilung, ob die am Standort beobachteten Abnahmen in den Schadstoffkonzentrationen und –Frachten auf biologische Abbauvorgänge zurückzuführen sind, wurden Isotopenuntersuchungen an Grundwasserproben durchgeführt. Hierfür wurde zunächst eine Methode entwickelt, mit der es möglich ist, die Kohlenstoffisotopenverhältnisse der am LCKW-Abbau beteiligten Substanzen hinreichend zuverlässig zu bestimmen. Die Ergebnisse der Untersuchungen (2006) an den Grundwasserproben zeigten, dass anhand der Isotopenfraktionierung qualitativ ein Abbau der LCKW nachgewiesen werden kann. Es zeigte sich dabei, dass eine deutliche Verschiebung des mittleren Isotopenverhältnisses beim Abbau von cis-DCE über VC bis zum Ethen erfolgte. Aufgrund der unvollständigen Kenntnis über weitere, die Höhe der Isotopenfraktionierung in einzelnen Proben beeinflussende Faktoren (z.B. Sekundäreinträge) konnte der biologische Abbau anhand der durchgeführten Isotopenuntersuchungen nicht quantifiziert werden.

Darüber hinaus wurde eine neue Methode zur Bestimmung des komponentenspezifischen Verhältnisses stabiler Chlorisotope mittels eines normalen Quadrupol-GC/MS entwickelt (Sakaguchi-Söder et al. 2007). Ohne zeitaufwändige Vorbehandlung kann die Analyse innerhalb von 30 Minuten durchgeführt werden. Die Chlorisotopenfraktionierungsfaktoren (α -Werte) wurden in Laboruntersuchungen sowohl für die abiotische (Fe^0) als auch für die biotische LCKW-Dechlorierung bestimmt.

Die Analysenergebnisse von Grundwasserproben des Standortes zeigten, dass anhand der Isotopenfraktionierung ein natürlicher Abbau nachgewiesen werden kann. Für PCE konnte der Abbau mit mehr als 90% (max. 97%) in der LCKW-Fahne nachgewiesen werden. Die Berechnung des TCE-Abbaus konnte auf ca. 99,9% festgelegt werden. Aufgrund des fehlenden α -Wertes von cis-DCE und VC, konnte deren Abbau nicht quantifiziert werden. Jedoch zeigt die deutliche Zunahme des $\delta^{37}\text{Cl}$ -Wertes von cis-DCE, dass der Abbauprozess von cis-DCE entlang der Fahnenachse stattfindet.

Aufgrund fehlender Vergleichsdaten aus Laborversuchen und aufgrund der darüber hinaus noch nachzuweisenden Übertragbarkeit von Laborversuchen auf die Standortsituation konnten die standortspezifischen biologischen Abbauraten von relevanten LCKW (PCE, TCE, cis-DCE und VC) anhand der durchgeführten Isotopenuntersuchungen noch nicht quantifiziert werden.

Trotz des ausgedehnten Messstellennetzes am Standort und der umfangreichen Untersuchungen war es aufgrund der komplexen Randbedingungen und der hohen zeitlichen und räumlichen Variabilität der biogeochemischen Abbaubedingungen am Standort Düsseldorf-Lierenfeld nicht möglich, eine ausreichende Datengrundlage für eine zuverlässige Prognose der zukünftigen Fahnenentwicklung zu schaffen. Eine Variantenstudie ergab (abhängig von der weiteren Verfügbarkeit der benötigten Auxiliarsubstrate und der zukünftigen Schadstoffemissionen der Sekundärquellen im Untersuchungsgebiet) unter Berücksichtigung der vorhandenen hydraulischen Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen zeitliche Spannen von rund 25 bis 50 Jahren bis zum Erreichen des Geringfügigkeitsschwellenwertes nach LAWA von 20 µg/L für die Summe der LCKW.

C2.4.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

In Tab. C2-4 erfolgt eine Beurteilung von MNA in Anlehnung an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005). Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können und wie die Unsicherheiten der Ergebnisse einzuschätzen sind.

Tab. C2-4: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Düsseldorf

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räumliche Abgrenzung	Wurde im F&E Projekt nicht untersucht; Verschiedene Sekundärquellen innerhalb der Fahne, deren Größe über eine Fahnenkartierung abgeschätzt wurde, möglicherweise sind weitere, noch unbekannte Einträge vorhanden.
Stoffinventar	LCKW, AKW, PAK, MKW
Masse	Keine Untersuchungen.
Emission ins Grundwasser	Modellabschätzung LCKW: max. 50 – 400 g/d, große Unsicherheit bzgl. tatsächlicher Einträge.
Emission in die Bodenluft	Keine Untersuchungen.
FAHNE	
Hydrogeologie/ Untergrundheterogenität	Grundwasserströmungsrichtung: nach Westen, ab der Mitte der Fahne nach WNW drehend und in der Fahnen Spitze von Rheinhochwässern beeinflusst (stetiger Wechsel der Fließrichtung). Grundwasserströmungsgeschwindigkeit: im Quartär zwischen 1,6 – 3,2 m/d, im Tertiär zwischen 0,001 – 0,01 m/d, lokal stark beeinflusst durch P&T-Maßnahme, Rheinhochwässer, u.ä. Untergrundheterogenität: ausgiebige Sand-Kies-Wechsellagen. Im Modell: Zwei-Schicht-Aufbau mit lokal stark schwankendem Grundwasserströmungsverhalten im quartären Grundwasserleiter.
Horizontale Abgrenzung	Ausdehnung 1997: longitudinal ca. 4,4 km, transversal ca. 0,8 km, anhand jährlicher Aufnahme der Fahne (Beprobung von ca. 150 Messstellen).
Vertikale Abgrenzung	Erfolgt durch mehrere ML-MS mit 3 Filterstrecken im Quartär, LCKW teilweise diffusiv/ advektiv in Tertiäroberfläche eingedrungen.

Abb. C2-4 (Forts.): Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Düsseldorf

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
<i>Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Konzentrationszeitreihen	Zeigen Schrumpfen der Fahnenausdehnung und Konzentrationsabnahme innerhalb der Fahne, Konzentrationszeitreihen an einzelnen Messstellen, besser flächige Fahnen Darstellung.
Räumliche Schadstoffverteilung, Metabolite	Aquifer über die gesamte Vertikale kontaminiert. Sekundäreinträge mit PCE oberflächennah, alle Abbauprodukte bis zu den nicht chlorierten Endprodukten nachweisbar, Imprägnierung des Tertiärs (Grundwassergeringleiter) dient als Langzeitsekundärquelle.
Redoxmuster	Sehr komplexes Redoxzonenmuster wegen Sekundäreinträgen.
Räuml. Verteilung/ Nachlieferung von Elektronendonatoren	Bevorzugt im grundwasseroberflächennahen Bereich, im tiefen Aquifer fehlen Elektronendonatoren.
Mikrobiologische Nachweise	Mineralisierung durch mikrobielle Laborversuche sowie Isotopenfraktionierung (C, Cl) verifiziert.
<i>Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Abbauraten (Feld/Labor)	Modellabschätzung: ca. $5 \cdot 10^{-7}$ 1/s bis $1 \cdot 10^{-8}$ 1/s, aufgrund komplexer Randbedingungen voraussichtlich lokal starke Abweichungen möglich, wegen Komplexität der Redoxzonen nur als <i>Bulk rate</i> zwischen Kontrollebenen möglich.
Schadstoff-frachten im GW	Im Jahr 2003: schadensherdnahe Kontrollebene: 12 g/d; fahnenstützennahe Kontrollebene: 2 g/d
Sorption	Im Modell über Literaturdaten berücksichtigt.
<i>Prognose</i>	
Schadensherdlebensdauer	Der Hauptschadensherd und maßgebliche LCKW-Sekundäreintragsstellen sind hydraulisch gesichert und wurden im F&E Vorhaben nicht betrachtet, derzeit werden ergänzende Sanierungsverfahren zu Pump&Treat diskutiert.
Stationarität der Fahne	Fahne schrumpft derzeit aufgrund von Abbau und hydraulischer Sanierungsmaßnahmen, max. Fahnenlänge ca. 3,5 km \pm 5%.

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde Teilaspekte des LABO-Positionspapiers bearbeitet. Aussagen können getroffen werden zur (1) Sanierung der Schadensquelle im Vorlauf zur Nutzung von MNA, (2) Fahnedynamik und (3) zum mikrobiellen Abbau. Der Punkt „Nachhaltigkeit“ steht in engem Zusammenhang mit der Quellenentfernung und ist im Positionspapier nicht enthalten. Wegen dessen Wichtigkeit wird dieser Aspekt im Folgenden näher diskutiert.

Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse wurde ein stark vereinfachtes Schema (Abb. C2-3) entwickelt, anhand dessen beurteilt werden kann, ob die Verfügbarkeit des Auxiliarsubstrates aktuell ausreichend ist, um eine vollständige Dechlorierung zu gewährleisten (Held 2008). Wird aus einer Quelle neben LCKW auch das Auxiliarsubstrat emittiert, so wird das Auxiliarsubstrat auf einer definierten Strecke mikrobiell abgebaut. Erfolgt innerhalb dieser Strecke eine vollständige Transformation der Parentalsubstanzen (hier: PCE, TCE) zu den niederchlorierten Metaboliten (hier: cis-DCE, VC), so ist eine vollständige Mineralisierung möglich, wenn die Fahne einen aeroben Bereich erreicht und dort aerobe Reaktionen zu einem weiteren Abbau der Metabolite führen (Abb. C2-3 A). Erfolgt innerhalb des Areal, in dem das Auxiliarsubstrat abgebaut wird, eine vollständiger Abbau der LCKW zu den nicht chlorierten Endprodukten Ethen

und Ethan, so ist NA in uneingeschränktem Umfang wirksam (Abb. C2-3 B). Kann dagegen in diesem Bereich keine vollständige Transformation der gesamten Masse der Parentalsubstanzen zu den nieder-chlorierten Metaboliten erzielt werden, so verlassen die Parentalsubstanzen den reduktiven Bereich und sind im weiteren Verlauf nicht mehr abbaubar. In diesem Fall ist NA nicht wirksam (Abb. 2-3 C).

Welcher der Fälle (A, B oder C) an einem Standort zum Tragen kommt, wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, wie (1) Verhältnis der Eintragsmassen von LCKW zu den Auxiliarsubstraten/Elektronendonatoren, (2) Redoxmilieu des Zustroms, (3) Konzentration der Elektronen-akzeptoren im Zustrom, (4) Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit und (5) Sekundäreinträge.

Während mit zunehmender Entfernung von der Quelle die Redoxbedingungen sich zunehmend zu mehr oxidierenden Bedingungen ändern, ist das Erfordernis für den LCKW-Abbau umgekehrt. Mit zunehmender Entfernung nimmt der Anteil der gering-chlorierten Metabolite immer mehr zu und deren reduktiver Abbau erfordert zunehmend negativere Redoxpotenziale. Mit dem Eintrag von Auxiliarsubstraten verbundene Sekundärschäden führen, treten sie quellenah auf, prinzipiell zu einer Verbesserung der Abbaubedingungen. Beim Typ A führen quellenferne Sekundärschäden dagegen zu einer Verschlechterung der Abbaubedingungen.

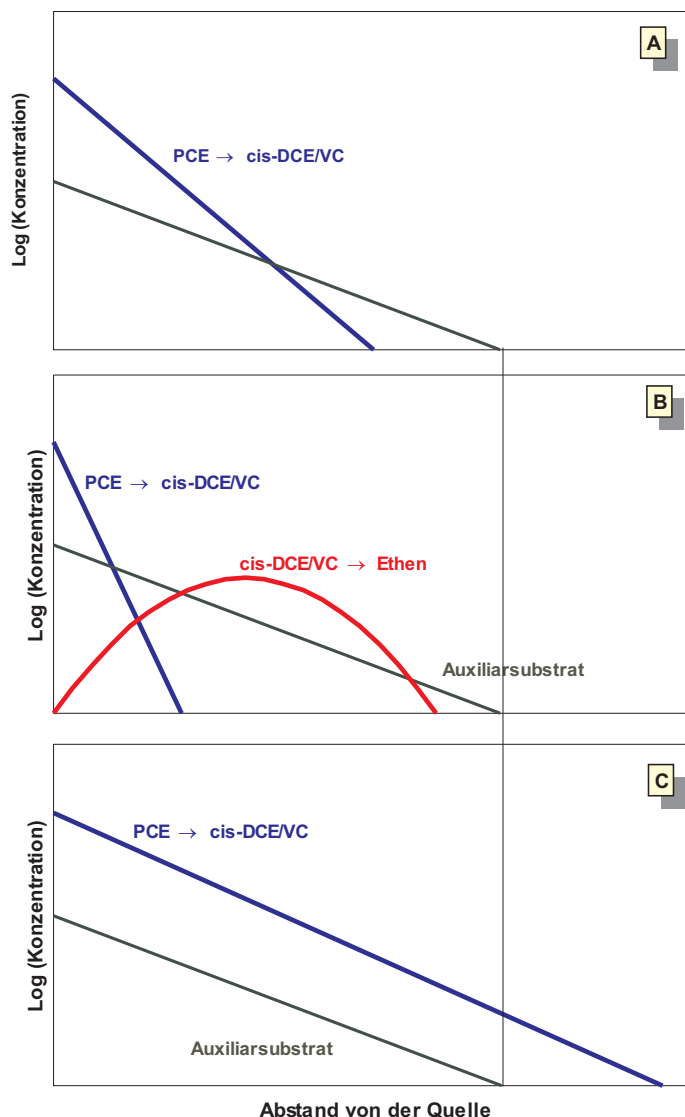


Abb. C2-3:

Verschiedene Transformationsgrade in LCKW-kontaminierten Fahnen. Wird die Quelle entfernt, gilt näherungsweise ebenfalls das hier gezeigte Schema. Zu beachten ist jedoch, dass das System in jedem Fall in einen instationären Zustand übergeht und die in der Fahne vorhandenen Auxiliarsubstrate in einem vergleichsweise kurzen Zeitraum mineralisiert werden. Nur wenn in diesem Zeitraum bzw. auf dieser Fließstrecke eine vollständige Dechlorierung zu zumindest cis-DCE/VC (optimal: Ethen) auftritt, kann NA wirksam sein

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Bereits vor Beginn des Forschungsvorhabens wurde im Zuge der Sanierungsplanung festgelegt, dass im Fahnenabschnitt F3 MNA genutzt werden kann (Festschreibung in einem öffentlich-rechtlichen Vertrag). Sowohl die Primäreintragsquelle als auch die Fahnenabschnitte F1 und F2 mussten wegen der hohen Bedeutung des Grundwassers im städtischen Bereich von Düsseldorf hydraulisch saniert werden.

Für die Überwachung des MNA wurde damals zunächst die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen vor dem Zeitpunkt der Bewertung linear auf die Zukunft prognostiziert. Eine Bewertung der Wirksamkeit sollte in regelmäßigen Abständen erfolgen. Wenn die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen für jede einzelne Monitoringmessstelle nicht entsprechend der Prognose (nach 3 Jahren in mind. 50% und nach 6 Jahren in mindestens 90 % aller Referenzmessstellen) erfolgt, soll auch F3 mittel Pump&Treat saniert werden. Bisher wurden die Kriterien näherungsweise eingehalten.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben bisher keinen Einfluss auf die weitere Nutzung von MNA gehabt.

C2.4.4 Zusammenfassung

Am Standort Düsseldorf liegt eine LCKW-Fahne innerhalb eines Terrassenkies-Grundwasserleiters vor. Die hohe Grundwasserabstandsgeschwindigkeit hat zu der vergleichsweise großen Fahnenlänge von ca. 4,4 km beigetragen. Eingetragen wurden hauptsächlich Tetrachlorethen (PCE), 1,1,1-Trichlorethan (TCA) sowie BTEX und PAK. Innerhalb der Fahne sind mehrere sekundäre Schadstoffeinträge mit LCKW und/oder nicht chlorierten Schadstoffen aufgetreten. Die Hauptschadstoffquelle wurde 1997 hydraulisch gesichert. In den Folgejahren wurden 2 Grundwasserentnahmegalerien innerhalb der Fahne eingerichtet.

Eine detaillierte Standorterkundung ergab, dass die Einträge der Auxiliarsubstrate (z.B. BTEX) eine Transformation der LCKW unter natürlichen Bedingungen, z.T. bis zum Ethen und Ethan erlaubt haben. Heute können fast nur noch die Metabolite cis-DCE, VC und DCA nachgewiesen werden. Entlang der Fahnenachse liegt eine Redoxsequenz von methanogen bis aerob vor. Lokal werden die jeweiligen Redoxzonen durch die Sekundäreinträge so verändert, dass ein komplexes Muster unterschiedlicher biogeochemischer Abbaubedingungen entsteht. Die hydraulische Sicherung führt durch Unterbindung der Nachlieferung von Auxiliarsubstraten in die Fahne zu einer Änderung der Redoxbedingungen. Der durch die Sicherung verursachte laterale Grundwasserzustrom führt zu einer langsamen Aerobisierung. Dies kann sich nachteilig, wenn noch die Ausgangsprodukte, oder vorteilhaft, wenn aerob abbaubare Metabolite vorliegen, auf den natürlichen LCKW-Abbau auswirken. Die Fahnen spitze befindet sich etwa 500 m vom Vorfluter (Rhein) entfernt. Rheinhochwasser führte zeitweise zu einer Umkehr der Grundwasserströmungsrichtung; im Bereich der Fahnen spitze wird aber nur noch ein „Schlingern“ der Fahne beobachtet, das zu einer Vergrößerung eines aeroben Saums führt, in dem aerobe Abbauvorgänge forciert werden. Anscheinend findet ausschließlich dort eine Mineralisierung der Restschadstoffe statt. Insgesamt ergibt sich aufgrund der hydraulischen Maßnahmen sowie wegen einer natürlichen Schadstoffmineralisierung eine seit 1997 stagnierende bzw. schrumpfende Fahne. Wegen eines unterschiedlichen vertikalen Migrationsverhaltens von chlorierten und nicht chlorierten Schadstoffen liegen grundwasseroberflächennah gute Abbaubedingungen vor, während in tieferen Aquiferbereichen das Auxiliarsubstrat fehlt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Nachhaltigkeit der Abbauprozesse von großer Bedeutung ist. Ferner wurde ein einfaches Modell entwickelt, mit dem bewertet werden kann, ob ein vollständiger LCKW-Abbau unter anthropogenen unbeeinflussten Bedingungen möglich ist.

Der mikrobielle Abbau der LCKW am Untersuchungsstandort konnte sowohl mittels Abbauprobversuche im Labor als auch mit Hilfe von Kohlenstoff- und Chlor-Isotopenanalysen verifiziert, aber noch nicht quantifiziert werden.

Dominierend ist die Frage nach der Nachhaltigkeit der Prozesse der vollständigen Dechlorierung. Dies ist im vorliegenden Fall keineswegs auf einfache Weise zu beantworten. Der auf den ersten Blick einfach aufgebaute Grundwasserleiter des Standortes Düsseldorf-Lierenfeld erwies sich nach eingehender Untersuchung aufgrund der oben beschriebenen Effekte doch als recht komplex bedingt durch eines in seiner Feinstruktur heterogeneren geologischen Aufbaus aber auch aufgrund hydraulischer Eingriffe sowie natürlicher hydraulischer Randbedingungen. Das Ergebnis ist eine weit ausgedehnte LCKW-Fahne mit einem kleinräumig (horizontal und vertikal) hoch-komplexen System unterschiedlicher Redoxzonen mit unterschiedlichen Abbauprodukten.

Schlussfolgerungen & Defizite

Für LCKW-Schadensfälle kann generell postuliert werden, dass (1) lange LCKW-Fahnen in Verbindung mit mehreren Sekundäreinträgen eher der Regelfall sein dürften als die Ausnahme, (2) hohe Grundwasserabstandsgeschwindigkeiten sowie eine hohe Industriedichte typisch sind für Flusstäler und (3) Sanierungsmaßnahmen sich drastisch hinsichtlich der Änderung der Abbaubedingungen bemerkbar machen können.

Die dadurch verursachte hohe Systemkomplexität hat einen wesentlichen Einfluss auf die NA-Evaluierung. Bei derart komplexen Randbedingungen wie im Fall der Lierenfeld-Fahne erscheint die Erstellung einer zuverlässigen Prognose fraglich, da es mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht gelingt, für alle Prozesse ausreichende Eingabeparameter für die Prognose zu ermitteln. Es stellt sich somit die Frage, ob NA nur einer qualitativ, deskriptiven Betrachtung zugänglich ist. Beim Vorliegen nicht chlorierter Schadstoffe ist mit deutlich einfacheren Verhältnissen zu rechnen, da nicht chlorierte Schadstoffe produktiv von den Mikroorganismen abgebaut werden können, bei den LCKW aber Auxiliarsubstrate (organische Verbindungen) benötigt werden, die in der Natur meist nicht in ausreichender Menge vorliegen.

Als Resultat konnte der Redoxzonen-Ansatz nicht realisiert werden. Wegen der Komplexität und der zeitlichen Variabilität der unterschiedlichen Zonen erscheint es nicht möglich für jede Zone und jede Verbindung individuelle Abbauparameterkonstanten zu ermitteln, die dann in die Modellierung eingehen. Stattdessen ist ein Integrieren über größere Bereiche (begrenzt durch Kontrollebenen) erforderlich; dieser Ansatz wurde letztlich auch durch die LABO gewählt. Vor diesem Hintergrund erscheinen auch die im Zuge des Forschungsvorhabens durchgeführten hochauflösenden Beprobungen und Analysen in der Routineanwendung nicht erforderlich, gleichwohl haben sie signifikant zum Verständnis der Standortprozesse im Forschungsvorhaben beigetragen.

Ein wesentlicher Aspekt ist die Mineralisierung der nieder-chlorierten Metabolite in einem aeroben Saum an der Fahnnenspitze. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist dies der bevorzugte Mineralisierungsweg an den meisten Standorten. Diese Abbauprodukte scheitern darüber hinaus räumlich relativ eng begrenzt zu sein, was einen erhöhten Monitoringaufwand erfordert, soll die Mineralisierungsreaktion analytisch nachgewiesen werden. Primär bietet sich hierfür die Bac-Trap-Methode an. Dies konnte jedoch im Forschungsvorhaben nicht mehr realisiert werden.

Kosten

Detaillierte Kosten sind für einzelne Maßnahmen am Standort Düsseldorf nicht verfügbar.

C2.4.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- Held, T. (2008). Ist Monitored Natural Attenuation (MNA) eine Option für LCKW-kontaminierte Grundwasserleiter? Grundwasser 13: 158- 166.
- Held T., Mahro B., Meckenstock R., Michels J., Pfeifer F., Richnow H.-H., Schenk T., Tebbe C., Tiehm A. & Wiesner J. (2007). Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden. DECHEMA, Frankfurt, ISBN 978-3-89746-086-7.
- Sakaguchi-Söder, K., Jäger, J., Grund, H., Matthäus, F. & Schüth, C. (2007). Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 21 (18): 3077-3084.

C2.5 Projekt 3.5 Rosengarten-Ehestorf: Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand - Beispiel: CKW-Scha- den, Chemische Reinigung in Rosengarten-Ehestorf

E. Martac², J. Meyer¹, G. Peter¹, E. Preuß³, G. Teutsch², G. Tschauder¹, D. Zamfirescu²

1. Landkreis Harburg, Schloßplatz 6, 21423 Winsen/Luhe, j.meyer@lkharburg.de
2. TGF Tübingen, c/o Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen, Siegwartstraße 10, 72076 Tübingen, eugeniu.martac@uni-tuebingen.de
3. IGU Dr. Biernath-Wüpping GmbH Kiel, Köpenicker Straße 59, 24111 Kiel, info@hydrosan.de

C2.5.1 Standortbeschreibung

C2.5.1.1 Historie: Nutzungsphase und Nachsorge

Der Schadensfall in einem Wohngebiet (Gem. Rosengarten, Landkreis Harburg, Niedersachsen) wurde durch eine Chemische Reinigung für Lederberufsbekleidung verursacht, die 1956 bis 1985 betrieben wurde. Während des Betriebs wurde PCE nach Gebrauch mit dem Abwasser verrieselt und gelangte so in das GW. Ein Wasserschutzgebiet befindet sich im unmittelbaren Abstrom. Nachdem 1993/1994 eine historische Recherche zur Nutzung des Standortes durchgeführt wurde, begann man 1997 auf dem Grundstück mit Untersuchungen in der ungesättigten Bodenzone. Diese wurden 1999 auf das Grundstücksumfeld ausgeweitet. Die erste GW-Messstelle (GWMS) auf dem Grundstück wurde abgeteuft. GW-Untersuchungen und Raumluftmessungen in dem ehemaligen Betriebsgebäude folgten. Im Jahr 2000 erfolgten auf dem Grundstück und im Umfeld Detailuntersuchungen der Bodenluft sowie weiterführende Untersuchungen an der GWMS. 2001 wurden schließlich Probesondierungen mittels DP-Techn. und Messungen der relativen vertikalen CKW-Belastung vorgenommen und zwei weitere GWMS im Abstrom abgeteuft. Über die Ausbreitung der Schadstofffahne erlangte man aber nur unzureichende Erkenntnisse. Aufgrund des tiefen Grundwasserspiegels, der Mächtigkeit des Grundwasserleiters und der stark hügeligen Topografie mit steilen Hanglagen, schieden konventionelle Erkundungs- und Sanierungsmethoden nahezu aus. Deshalb sollten die Möglichkeiten von NA als ökonomische Alternative am Standort geprüft werden.

C2.5.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Der Standort befindet sich südlich der Elbe an der Landesgrenze zu Hamburg im Bereich der nördlichen Randlage der Harburger Berge mit NN-Höhen von 11-85 m. Hier verläuft die elsterzeitliche „Neugrabener Rinne“ mit vermuteter Quartärbasis in einer Tiefe von ca. NN-150 m. Die Rinnenfüllung besteht vorwiegend aus saalezeitlichen (Drenthe- und Warthe-Stadium) und elsterzeitlichen Schmelzwasserablagerungen der hydrogeologischen Einheiten L2-L4. In der Bohrung zur ersten GWMS sind bis 35 m uGOK trockene, pleistozäne Sande angetroffen worden. Darunter folgen bis mehr als 10 m mächtige, teilweise stark grobsandige Mittelsande. Diese werden bis zur Endtiefe bei 81,3 m von schluffigen Feinsanden unterlagert. In diesen schwach durchlässigen Sanden sind zahlreiche 0,2 bis 0,7 m mächtige Schlufflagen eingeschaltet. Der Durchlässigkeitsbeiwert wurde mit einem K_f -Wert von 1×10^{-5} m/s bis K_f -Wert von 1×10^{-9} m/s mittels Flowmetermessungen ermittelt. Der Grundwasserspiegel liegt bei ca. +14 m NN, d.h. ca. 35 m uGOK. Der GW-Abstrom ist großräumig nach Norden auf die Elbe hin gerichtet. Bei einem angesetzten effektiven Porenvolumen n_{eff} von 10% und einem Gradienten von ca. 0,0029 ergibt sich eine Fließgeschwindigkeit von ca. 9 m/a.

C2.5.1.3 Kontamination

Ungesättigte Zone: Die max. PCE-Belastung der Bodenluft lag in 02/2004 bei 3.660 µg/L, in 03/2006 nur noch bei 2.090 µg/L (Probenahme aus 6 Sondierungen mit DP-Technologien). Mittels Multilevel-Probenahmesystemausbau (MLPS) können Proben aus jeweils 6 Tiefen zwischen 5 und 30 m entnommen werden. Beide Probenahmen zeigten Hauptkonzentrationen bei 5-10 m uGOK. Über eine Fläche von 585 m² (nicht versiegelte Fläche im Schadensbereich) wurden demzufolge in 02/2004 max. ca. 9 g/d PCE emittiert, wovon ca. 7 g ins GW gelangen können. In 03/2006 sind diese Werte auf 5 g/d PCE, von denen ca. 4 g ins GW gelangen können, gesunken.

Gesättigte Zone: Aktuell enthält die Schadstofffahne max. PCE-Gehalte von 3.600 µg/L. Die Fahne besteht zu 90% aus PCE, wobei im Verlauf die PCE-Konzentration abnimmt und die Abbauprodukte TCE und cis-DCE zunehmen. PCE wurde in 270 m Entfernung von der Quelle nur noch in einer Konzentration von max. 590 µg/L nachgewiesen, dafür aber in vorangegangenen Messungen zusätzlich VC. Isotopenmessungen belegen den PCE-Abbau. Die PCE-Fahne hat eine horizontale Ausdehnung von ca. 600 m jenseits der 2. Kontrollebene (KE2) (vollständiger Abbau ohne Dispersion). Vertikal finden sich max. Konzentrationen über den gesamten Fahnenverlauf bei ca. 50 m uGOK. Die Fahne ist bei ca. 90 m uGOK begrenzt.

C2.5.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Können die Voraussetzungen für die Wirksamkeit von NA hinreichend genau ermittelt und bewertet werden? Faktoren: Nur z.T. bekannte Quellausdehnung und -stärke und Erkundungsschwierigkeit aufgrund des hohen GW-Flurabstandes, der unzugänglichen Topographie und der engen Wohnbebauung. Ziel: Entwicklung praktikabler Prognosewerkzeuge. Der methodische Schwerpunkt lag auf der Kombination von konventionellen und innovativen Erkundungsmethoden mit Modellierungen. Es wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Sondierungen mit DP-Techniken in der ungesättigten Zone im Bereich des Schadensherdes. Ausstattung mit einem neuartigen MLPS mit je 7 Probenahmetiefen für eine tiefendifferenzierte Bodenluft- und einfache GW-Beprobung.
- In der gesättigten Zone ebenfalls Sondierungen mit DP-Techniken, großteils ausgebaut zu 1“-Messstellen bis in Tiefen von ca. 50 m uGOK zur Abgrenzung der Fahne und zur genaueren Ermittlung der GW-Fließrichtung.
- Bau von zwei weiteren konventionellen mehrfach verfilterten GWMS, so dass insgesamt 5 solcher Messstellen bestehen. Hier tiefendifferenzierte Beprobung mittels MLPS bzw. Packersystem zur Bestimmung der vertikalen Schadstoffverteilung.
- Bestimmung der hydraulischen Durchlässigkeiten im Verhältnis zur Aquifertiefe mittels hoch auflösenden Flowmetermessungen.
- Integraler Immissionspumpversuch an 3 der 5 konventionellen GWMS zur Bestimmung der horizontalen Fahnenausdehnung und der Schadstofffrachten.
- Erkundung der Untergrundgeologie mittels geoelektrischer Vermessung.
- Geochemische Standardanalytik an GW-Proben, sowie $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopen-Analysen an den CKW im Herdbereich und im weiteren Abstrom zum Nachweis des mikrobiellen CKW-Abbaus.
- Entwicklung einer Modellkonzeption, die so beschaffen sein muss, dass sowohl Feldversuche nachgebildet und Messdaten ausgewertet werden können, als auch die Einbindung der Ergebnisse in ein regionales reaktives Transportmodell gewährleistet ist.

C2.5.3 Ergebnisse

C2.5.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Die Charakterisierung der ungesättigten Zone mit neuartigen MLPS ermöglichte die Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd, was eine essentielle Ausgangsgröße zur Quantifizierung von NA ist. Diese Quantifizierung erfolgte sowohl anhand einfach anzuwendender analytischer Berechnungsansätze als auch anhand eines komplexen Transportmodells. Somit beträgt die analytisch abgeschätzte Emission ca. 4-7 g/Tag ins GW, bzw. ca. 1-2 g/Tag in die Atmosphäre. Es wird deutlich, dass der Sickerwasseranteil die beiden anderen Emissionsmechanismen (Diffusion ins GW und Diffusion in die Atmosphäre) dominiert. Die GW-Neubildung hat somit einen deutlichen Einfluss auf die aktuelle Emissionsstärke und beeinflusst damit auch die Lebensdauer des Schadensherds.

Zur Darstellung des Ist-Zustands in Bezug auf die gesättigte Zone, wurden im Februar 2004, Oktober 2004, Oktober 2005 und März 2006 Beprobungskampagnen in den „Direct-Push“-Messstellen integral über die Tiefe und tiefenhorizontiert und in den konventionellen GWMS tiefenhorizontiert durchgeführt. Die „Direct-Push“-Messstellen zeigten bis auf eine Ausnahme keine Kontamination. Die Ergebnisse der GW-Analysen aus verschiedenen Tiefen einer der konventionellen GWMS zeigten eine vertikale Differenzierung der Schadstoffverteilung in der Fahne. Die Fahne ist vertikal abgegrenzt und reicht bis max. ca. 100 m Tiefe. Unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Daten kann davon ausgegangen werden, dass stationäre Bedingungen herrschen.

Bei dem Immissionspumpversuch an zwei GWMS (1. Kontrollebene KE1) wurde aufgrund der geringen hydraulischen Durchlässigkeit des Untergrundes auch nach drei Wochen Pumpen nicht die gesamte Fahnenbreite erfasst. Bei KE1 blieben also ca. 60 m im Immissionspumpversuch unerfasst. Mit einem durchschnittlichen K_f -Wert von $2,2 \times 10^{-5}$ m/s, einem hydraulischen Gradienten von 0,4%, einer Porosität von 10% und einer Aquifermächtigkeit von 60 m, ergibt sich für den ca. 60 m breiten unerfassten Bereich bei KE1 eine PCE-Fracht von ungefähr 4 g/Tag. Die Gesamtfracht an KE1 ist dann die Summe aus ca. 2 g/Tag sowie ca. 0,9 g/Tag an den zwei GWMS und ungefähr 4 g/Tag im unerfassten Bereich dazwischen, insgesamt also ca. 7 g/Tag. Der Immissionspumpversuch an KE2 hat bei einer Erfassungsbreite von ca. 36 m an diesem Querschnitt 3,1 g/Tag ergeben. Weil die PCE-Konzentration vor dem Immissionspumpversuch an KE2 in einer Entfernung von ca. 18 m beidseitig nur noch 20 µg/L betrug, kann man davon ausgehen, dass der Großteil der Fracht an KE2 im Pumpversuch erfasst wurde.

Im Bezug auf die Beurteilung der NA-Prozesse, ist besonders eine GWMS auf KE1 hervorzuheben, an der 2004 eine Konzentrationszunahme der Abbauprodukte TCE und cis-DCE und gleichzeitig eine Abnahme der PCE-Konzentration mit der Tiefe nachgewiesen wurde. Besonders interessant war der Bereich tiefer 75 m uGOK. Hier fand man einen gegenläufigen, stärkeren Trend, also eine Anreicherung der schwereren Isotope im PCE. Eine solche Fraktionierung steht im Einklang mit Felduntersuchungen zum biotischen Abbau von PCE unter anoxischen Bedingungen (Hunkeler 1999, Slater 2001). Leider konnte dieser Abbau 2005 nicht bestätigt werden, was vermutlich mit dem Ansaugen von nicht abgebautem PCE durch den 2004 im Anschluss an die Probenahme durchgeführten IPV und der geringen Abstandsgeschwindigkeit am Standort zusammen hängt. Insgesamt standen entlang der derzeitigen GW-Fließrichtung drei GWMS zur Verfügung. Zur Bewertung wurden integrale Konzentrationen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den Tiefenprofilen errechnet. Konzentrations- und Isotopendaten zeigen, dass zwischen Schadstoffherd und KE1 nur ein sehr geringer Abbau von PCE stattfindet. Der Konzentrationsrückgang zwischen KE1 und KE2 ist dagegen zumindest zum Teil eindeutig auf Abbau zurückzuführen (PCE-Isotopensignatur wird schwerer). Für die drei GWMS wurde

anhand der integralen Werte eine Isotopenmassenbilanz für die Summe von PCE, TCE und cis-DCE berechnet. Wenn die Gesamt-Isotopensignatur konstant ist, findet Abbau nur innerhalb der einbezogenen Spezies statt. Ein schwererer Gesamtisotopen-Wert ist hingegen ein Indiz für weitergehenden Abbau. Die Ergebnisse am Standort deuten darauf hin, dass der Abbau von PCE zwischen KE1 und KE2 tatsächlich über TCE und cis-DCE hinausgeht. Da kein VC an KE2 gefunden wurde, muss der Abbau weiter zu Ethen, Ethan oder bis zur Mineralisierung führen.

Das Strömungsmodell wurde zur Identifizierung der Richtung des rein advektiven Transports von Partikeln, die im Bereich der CKW-Quelle starten, eingesetzt. Die GW-Fließrichtung verlagert sich in der Neugrabener Rinne mit der Tiefe von N-W nach N-E. Das GW ausgehend von Rosengarten und damit die Fahne fließt im Bereich einer GW-Scheide ab. Um die tatsächliche Transportrichtung vorauszusagen ist eine ausreichende Messstellenanzahl jenseits von KE2 zur genauen Bestimmung der Piezometrie wünschenswert.

Zusätzlich zu den analytischen Methoden zur Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd und des biologischen Abbaus wurden reaktive Transportmodellierungen der gesättigten und ungesättigten Zone durchgeführt, die eine gekoppelte Betrachtung aller ablaufenden Prozesse wie NAPL-Lösung, Volatilisierung, Advektion, Dispersion und biologischer Abbau erlauben. Als Kalibrierungsparameter galten die Abbauraten für PCE, TCE und cis-DCE. Als Ziel der Kalibrierung nach ca. 50 Jahren Simulationszeit (ungefähres Schadensalter) wurden die aktuellen GW-Konzentrationen gesetzt. Die kalibrierten Abbauraten betrugen 0,0013 1/d für PCE, 0,0056 1/d für TCE und 0,0065 1/d für cis-DCE. Setzt man dieselbe Abbaurate unabhängig von der Entfernung vom Schadenherd ein, so können die gemessenen PCE-Werte in der Fahne nicht genau gefittet werden. Die berechnete Konzentration ist kleiner als die gemessene an KE1, bzw. größer als an KE2. Für eine genauere Kalibrierung wurden anschließend zwei Werte für die Abbaurate erster Ordnung eingesetzt: ein geringerer Wert nahe am Schadensherd (zwischen Herd und KE1) und ein höherer weiter im Abstrom (ab KE1). Diese Annahme wird von den Ergebnissen der Isotopenanalysen an PCE-Restgehalten im GW unterstützt. Die Entwicklung der Fahne wurde unter zwei Annahmen simuliert: Es wurde angenommen, dass es sich entweder in den erwähnten Bohrungen und Tiefen um ca. 20 m breite braunkohlehaltige Sandschichten handelt oder dass die braunkohlehaltigen Sande als zusammenhängende Schicht im gesamten Abstrombereich vorliegen. Selbst wenn der Herd versiegt ist, würden in beiden Fällen die Bereiche mit Braunkohle weiter im Abstrom über lange Zeiträume (über 500 Jahre) als Kontaminationsquelle für das Grundwasser dienen. Die Braunkohle hat über den Zeitraum bis zur vollständigen Auflösung des Herdes die Schadstoffe durch Sorption gespeichert und gibt diese durch Desorption wieder ins Grundwasser ab.

Die Simulation verschiedener Szenarien (d.h. verschiedener Schadensherdgeometrien und Residualsättigungen) ergab, dass der Schadensherd (PCE in Phase in der ungesättigten Zone) wahrscheinlich innerhalb von ca. 80-90 Jahren komplett ausgelaugt sein wird. Die PCE-Menge, die ursprünglich im Herdbereich vorhanden war, ist für die Lebensdauer des Herdes, nicht aber für die Fahnenlänge entscheidend. In allen gerechneten Szenarien erreichte die Fahne nach 15-20 Jahren einen stationären Zustand. Die maximale Fahnenlänge ab KE2 betrug dabei zwischen 220 und 516 m. Diese Werte erscheinen zunächst plausibel, können aber zurzeit in Abwesenheit einer detaillierteren Abstromerkundung jenseits KE2 noch nicht bestätigt werden. In der Literatur dokumentierte Fahnenlängen für CKW (Fahnenlängenstatistik) erreichen einige hundert Meter bis zu 2 km (Schiedek et al., 1997). Da die Transportweiten jedoch innerhalb der jeweiligen Schadstoffgruppe von Standort zu Standort stark variieren, kann der natürliche Rückhalt nicht pauschal aus der Fahnenlängenstatistik bestimmt werden, sondern muss, wie in diesem Fall, standortspezifisch unter Einsatz geeigneter Erkundungs- und Monitoring-Systeme quantifiziert werden.

C2.5.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Die folgende Tab. C2-5 lehnt sich für die Bewertung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an. Sie zeigt, ob und wie die Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können und wie die Unsicherheiten der Ergebnisse einzuschätzen sind.

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Die Darstellungen im LABO-Positionspapier sind als Arbeitshilfe geeignet. Das Papier setzt für eine Bewertung der Schadstofffahne voraus, dass

- die horizontale und vertikale Ausdehnung der Schadstofffahne bekannt ist und
- eine Prognose der zeitlichen Veränderung auf Grund der Wirkung von NA erfolgt

Die Bewertung des Fahnenverhaltens kann anhand zweier Merkmale erfolgen:

1. Tatsächlich gemessenes Ausdehnungsverhalten der Schadstofffahne.
2. Die Austragsrate der Schadstoffe aus noch vorhandenen Schadstoffquellen ist kleiner oder gleich im Vergleich zur Schadstoffminderungsrate durch NA in der Fahne. Hieraus ergibt sich, dass die Schadstofffahne einen „quasi-stationären“ bzw. sich zurückbildenden Zustand erreicht hat.

Im Projekt ist es gelungen, die Anforderungen des LABO-Positionspapiers mittels vor Ort-Untersuchungen und einer geeigneten Modellkonzeption zu erfüllen. Sowohl die Austragsrate der Schadstoffe als auch das Ausdehnungsverhalten der Schadstofffahne konnten ermittelt werden. Eine zeitliche Prognose ist erfolgt.

Tab. C2-5: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Rosengarten

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räuml. Abgrenzung	ca. 600 m ² , relevant zur Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd, was eine essentielle Ausgangsgröße zur Quantifizierung von NA ist. Die Charakterisierung der Quelle mit Hilfe innovativer Erkundungsmaßnahmen (Direct-Push Sondierungen gekoppelt mit einem neuartigen MLPS für Bodenluft) ermöglichte anschließend die Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd.
Stoffinventar	98 % PCE, Relevant für Nachweis von NA-Prozessen, hohe Ergebnissicherheit aufgrund von Messdaten.
Schadstoff-masse	Wahrscheinlich keine PCE-Phase mehr vorhanden, da PCE-Konzentrationen deutlich unter Sättigung. Max. gemessene PCE-Konzentrationen ca. 3600 µg/L. Mittel - Unsicherheit des Ergebnisses resultiert v.a. aus der nicht ausreichenden Information über die Historie des Schadens. Parameter ist wichtig für die Beurteilung der Lebensdauer der Herdes, nicht für die Länge der Fahne. Berücksichtigt durch Szenariomodellierung zur Abschätzung der räumlichen Verteilung der Phase, d.h. deren Geometrie und Residualsättigung.
Emission ins Grundwasser	Über eine Fläche von 585 m ² (vermuteter Schadensherd), Analytisch: ca. 4,1-7,1 g/Tag; Numerisch: ca. 12,6 g/Tag. Die analytische Berechnung wurden mit maximal gemessener Bodenluftkonzentration durchgeführt. Um die NA Prozesse im Grundwasser zu bewerten, ist dieser Wert mit den Frachten zu vergleichen, die noch an einzelnen Kontrollebenen (KE) im Abstrom transportiert werden. Ergebnissicherheit ist hoch - „Worst-Case“. Die numerisch berechnete Emission ist ungefähr zwei Mal höher als die anhand gemessener Bodenluftkonzentrationen abgeschätzten Werte.

Tab. C2-5 (Forts.): Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO Positionspapiers (2005) am Standort Rosengarten

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE (Forts.)	
Emission ins Grundwasser (Forts.)	Die Grundwasserneubildung hat einen deutlichen Einfluss auf die aktuelle Emissionsstärke ins Grundwasser. Die analytische Abschätzung ergab, dass der Sickerwasseranteil bis zu ca. 70 % (Februar 2004) der Gesamtemission ausmacht und somit die beiden anderen Austragsmechanismen dominiert.
Emission in die Bodenluft	Über eine Fläche von 585 m ² (vermuteter Schadensherd). Analytisch aus Bodenluftmessungen: ca. 1-2 g/Tag; Numerisch: ca. 3 g/Tag. Basierend auf den Teilmassenflüssen (Emission ins Grundwasser und in die Atmosphäre) nach Grathwohl (1998) und Jellali (2003) kann der Gesamtmassenfluss aus dem Schadensherd berechnet werden. Ergebnis ist relevant als Teilmassenfluss der Emission aus dem Schadensherd. Ergebnissicherheit ist hoch. Die Ergebnisse der Modellierung, die den Absaugversuch von 2000 nicht berücksichtigen, entsprechen einem „Worst Case“.
FAHNE	
Hydrogeologie/ Untergrundheterogenität	Grundwasserströmungsrichtung: Von Süd-Südosten nach Nord- Nordwesten. Hohe Ergebnissicherheit, berücksichtigt durch Feldarbeiten (DP-GWMS) und Strömungsmodellierung. Relevant für die Fahnenentwicklung. Jenseits von Kontrollebene 2 (KE 2) nur großräumig bestimmt, lokal unbekannt. Grundwasserströmungsgeschwindigkeit: 10er m/Jahr. Hohe Ergebnissicherheit bis KE 2 durch Pumpversuche, Flowmetertests (bis KE2). Mittlere Ergebnissicherheit jenseits von KE 2, da Werte nur aus Kalibrierung des Strömungsmodells. Wesentlicher Parameter, da Länge der Kontaminationsfahne u.a. von der Abstandsgeschwindigkeit abhängt. Untergrundheterogenität: zunehmende Durchlässigkeit entlang der Fließrichtung. Ergebnissicherheit mittel/hoch: Flowmetertests (kleinskalige Heterogenität), Pumpversuche (lokale Heterogenität), Kalibrierung des Strömungsmodells (großräumige Heterogenität), Fahnenentwicklung überprüft an Kontrollebenen durch Immissionspumpversuche (IPV an KE2). Ergebnisse sind relevant für Fahnenentwicklung.
Horizontale Abgrenzung	270 m bis KE2, ca. 600 m jenseits KE2, Ergebnissicherheit mittel (Laterale Abgrenzung durch IPV und DP-Messstellen, longitudinale Abgrenzung durch Modellierung, keine Messstellen jenseits der 2. KE). Ergebnisse sind wichtig für Gefährdungsabschätzung hinsichtlich möglicher Beeinträchtigung der Grundwasserfassungen.
Vertikale Abgrenzung	Bis max. 100m Tiefe. Ergebnissicherheit hoch/mittel (Bewertet durch MLPS in konventionellen GWMS, begrenzte Messstellenanzahl). Ergebnisse wichtig um ein denkbare „Abtauchen“ der Fahne auszuschließen.
Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen	
Konzentrationszeitreihen	Ziemlich konstante Konzentrationen in die Fahne. Ergebnissicherheit hoch (Hauptsächlich vier Stichtagsbeprobungen Feb. 2004, Okt. 2005, Okt. 2005, März 2006), begrenzte Messstellenanzahl.
Räumliche Schadstoffverteilung, Metabolite	Abnahme von PCE und Zunahme von TCE und cis-DCE mit der Tiefe (an einer Messstelle auf der 1. KE). Eindeutige Abnahme von PCE entlang der Fließrichtung (1. zu 2. KE). Zunahme von TCE und cis-DCE entlang der Fließrichtung bis zur 1. KE und Abnahme von 1. nach 2. KE. Ergebnissicherheit mittel/hoch - Hauptsächlich vier Stichtagsbeprobungen (Feb. 2004, Okt. 2005, Okt. 2005, März 2006), begrenzte Messstellenanzahl.
Redoxmuster	Keine ausreichende Messstellenanzahl um eine Bewertung zu leisten.
Elektronendonatoren	Keine ausreichende Messstellenanzahl um eine Bewertung zu räuml. Verteilung / Nachlieferung von zu leisten.
Mikrobiologische Nachweise	Anreicherung der schwereren Isotope in PCE mit der Tiefe (eine Messstelle auf 1. KE) und schwererer Wert für die Isotopenmassenbilanz; weitergehender Abbau entlang der Transportstrecke. Ergebnissicherheit mittel/hoch (es wurden beim anaeroben biologischen Abbau von PCE deutliche Isotopieeffekte beobachtet, begrenzte Messstellenanzahl).

Tab. C2-5 (Forts.): Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO Positionspapiers am Standort Rosengarten

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behödl. Entscheidung, Bemerkungen
<i>Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen (Forts.)</i>	
Mikrobiologische Nachweise (Forts.)	Die $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopen-Analyse sollte an den CKW-Restgehalten im unmittelbaren Herdbereich und im weiteren Abstrom Auskunft darüber geben, inwieweit ein mikrobieller Abbau der CKW stattfindet.
<i>Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Abbauraten (Feld/Labor)	<p>Analytisch abgeschätzte Abbauraten für PCE: 0,0022-0,0032 1/d.</p> <p>Modelkalibrierte Abbauraten betragen 0,0013 1/d für PCE, 0,0056 1/d für TCE und 0,0065 1/d für cis-DCE.</p> <p>Ergebnissicherheit: Mittel, dieser Wert liegt im Bereich der an verschiedenen Standorten beobachteten Abbauraten für PCE und erscheint plausibel. Die analytisch abgeschätzte Abbauraten (maximale Abbauraten, da der Abbau als einziger Prozess zur Konzentrationsreduzierung angenommen wurde) ist in gutem Einklang mit dem Wert, der aus der Transportmodellierung resultiert. Begrenzte Messstellenanzahl.</p>
Schadstofffrachten im GW	<p>Analytisch: von ca. 7 g/Tag (KE1) auf ca. 3,1 g/Tag (KE2); Numerisch: von ca. 9,2 g/Tag (KE1) auf ca. 2,9 g/Tag (KE2).</p> <p>Ergebnissicherheit: Mittel - An KE 1 sind die analytisch ermittelten Werte vermutlich weniger verlässlich, da nicht die gesamte Abstrombreite in den Immissionspumpversuchen an den zwei Messstellen auf KE1 erfasst werden konnte. Bestimmung mit IPV und Groundwater-Fence Methode an KE1 sowie mit IPV an KE2. Numerisch bestätigt durch Transportmodellierung. Begrenzte Messstellenanzahl.</p> <p>Wesentlich für NA-Bewertung: Reduzierung der Frachten.</p>
Sorption	<p>Braunkohlehaltige Sande dienen als Kontaminationsquelle für das Grundwasser im Abstrom über lange Zeiträume (über 500 Jahre) weiter.</p> <p>Ergebnissicherheit: Mittel – Information nur an der GWMS. Die Ergebnisse der Transportmodellierung sprechen dafür, dass die Braunkohlesande eher als „Linsen“ vorliegen</p>
<i>Prognose</i>	
Schadensherdlebensdauer	Die Herdauflösung würde im wahrscheinlichsten Fall ca. 80-90 Jahre seit Schadenseintritt dauern; dieser Zeitraum ist ca. zur Hälfte abgelaufen. Ergebnissicherheit: Mittel - Die Grundwasserneubildungsrate und die Geometrie der Quelle beeinflussen die Lebensdauer der Quelle. Eine nahezu Verdopplung der Grundwasserneubildung bewirkt eine Verkürzung der Lebensdauer der Quelle um ca 15 %.
Stationarität der Fahne	<p>Die Fahne ist wahrscheinlich stationär. Die Konzentrationszeitreihen zeigen hauptsächlich eine Quasistationarität der Fahne, die durch Modellierung bestätigt wurde. Längere Zeitreihen an Messstellen in der Fahne sind für eine Validierung nötig.</p> <p>Das Modell berechnet eine maximale Fahnenausdehnung von ca. 950 m. Nach Berechnungen für den heutigen Zeitpunkt (ca. 50 Jahre nach Schadenseintritt) ist die Fahne ungefähr 900 m lang.</p> <p>Ergebnissicherheit: Mittel - Die Länge der Kontaminationsfahne hängt hauptsächlich von den Parametern Grundwasserneubildung, Abstandsgeschwindigkeit, Dispersivität und Abbauraten des betreffenden Schadstoffes ab. Analytische Abschätzungen und modellberechnete Längen unter verschiedenen Annahmen. Diese Werte erscheinen zunächst plausibel, können aber zurzeit in Abwesenheit einer detaillierteren Abstrom-erkundung jenseits der 2. KE noch nicht bestätigt werden.</p> <p>Bemerkung: Für die Prognose der Fahnenlänge insbesondere im Bereich verhältnismäßig geringer Abstandsgeschwindigkeiten, wie an diesem Standort, sollte dieser Wert möglichst genau bekannt sein. Ähnlich sensitiv ist die Fahnenlänge im Bezug auf die Abbauraten, besonders im Bereich geringen Abbaus. Deshalb ist es wünschenswert, über möglichst viele Konzentrationsmessungen entlang des Zentrums der Fahne zu verfügen, damit die Abbauraten anhand von Geländemessungen kalibriert und nicht extrapoliert wird.</p>

Überwachungsplan/Monitoringkonzept

Tendenzmonitoring (TM):

Das Monitoring soll mit dem TM beginnen, weil im Rahmen des Forschungsvorhabens ein vollständiges Monitoring schon durchgeführt wurde. Zur Beobachtung der Grundwasserfließrichtung und der Schadstoffausbreitung in der Bodenluft und im Grundwasser werden an 12 „Direct-Push“-Messstellen, an 5 konventionellen GWMS sowie an 6 Bodenluftmessstellen folgende Untersuchungen vorgeschlagen:

- Grundwasser:
- aus B1, B2, B3, B5 jeweils Proben aus fünf Tiefen (20 Proben)
 - aus B4 aus drei Tiefen (3 Proben)
 - aus G1, G2, G3, G4, G6, G7, G8, G9, G10, G11, G12, und G14 jeweils eine integrale Grundwasserprobe (12 Proben)
- Bodenluft:
- aus den Bodenluftmessstellen G1 bis G6 im Herdbereich Proben aus allen Tiefen (33 Proben)

Parameterumfang: Als Kontrollparameter sollen die Grundwasserstände, alle detektierten Schadstoffe als auch Vor-Ort-Parameter analysiert werden. Die Messungen sollen unter möglichst identischen Beprobungsbedingungen (einschl. Temperatur und Niederschlag) wie im Laufe des Projektes durchgeführt werden. Die Veränderungen der Qualität des Hintergrundgrundwassers und des Grundwasserströmungsfelds können gegebenenfalls eine Modifizierung des zeitlichen Fahrenverhaltens verursachen. Deswegen sind auch Aufnahmen der Grundwasserstände und der Grundwasserqualität in den 6 im Großraum Rosengarten gelegenen Grundwassermessstellen (BSB10.2, BSB11.4, BSB12.2, NG2.2, NG4.5 und NG5.3) und weitere hydraulische Parameter (Pumpraten an den Grundwasserfassungen, Grundwasserneubildungsraten) erforderlich. Die Informationen sind vom Betreiber der Messstellen einzuholen.

Vollständiges Monitoring (VM):

Werden im Rahmen des TM bereits deutliche Abweichungen zur Prognose erkannt, ist ein vollständiges Monitoring zeitlich vorzuziehen. Ansonsten ist nach 3 Jahren ein reguläres VM unter Einbeziehung aller Beprobungstiefen der GWMS des Forschungsprogramms und der NA-Parameter durchzuführen. Durch eine detaillierte Datenauswertung nach der vollständigen Aufnahme ist ein fundierter Vergleich mit den prognostizierten Modellberechnungen möglich. Hierbei können aufgrund der erfassten NA-Parameter auch mögliche Veränderungen der NA-Prozesse ermittelt werden. Sofern die Ergebnisse eine deutlich veränderte, nicht mehr akzeptable Schadstoffausbreitung anzeigen, ist über einen weiteren Handlungsbedarf zu entscheiden. Werden die Ergebnisse den im Forschungsprojekt prognostizierten Zustand erneut bestätigen, wird die fachtechnische Kontrolle wie vereinbart fortgesetzt. Gegebenenfalls kann auf Basis der Untersuchungsergebnisse der Umfang des Untersuchungsprogramms neu festgelegt werden und eine Überprüfung, Nachkalibrierung oder Anpassung des Berechnungsmodells vorgenommen werden.

Aufgrund der geringen Grundwasserfließgeschwindigkeit am Standort Rosengarten, dient die Verweilzeit des Grundwassers zwischen oberstromig und abstromig gelegenen Langzeitmonitoringmessstellen (B2 und B5) zur Abschätzung der Zeitauflösung für die Monitoringkampagnen. Im Fall Rosengarten ergibt sich für eine Strecke von ca. 170 m bei einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von ca. 40 m/Jahr ein Beobachtungsintervall von ca. 4 Jahren. Zur Abgrenzung der Parameterunsicherheiten ist am Anfang eine jährliche Untersuchung (TM) vorgeschlagen. Sobald ausreichend lange Datenreihen vorliegen, können die Untersuchungsabstände verlängert werden.

Rückfalloption:

Eine Rückfalloption ist grundsätzlich nur für den Fall vorgesehen, dass sich die Gefährdungslage aufgrund der Kontamination des Grundwassers anders darstellt als bisher. Zur Zeit sind mangels etwaiger Grundwassernutzungen im Fahnenbereich Gefährdungen durch die Schadstofffahne ausgeschlossen. Mangels Gefährdung erfolgt eine Sanierung daher nicht. Sollte dieser Fall aufgrund eines veränderten Fahnenverhaltens eintreten, wird sich dies aufgrund der geringen Grundwasserfließgeschwindigkeit am Standort bereits längerfristig abzeichnen. Konkrete Überlegungen zu einer Rückfalloption werden daher derzeit zurück gestellt.

Fazit:

Nach der Erkundung des Standortes ist ein Langzeitmonitoring vorgesehen, das sich in ein Tendenzmonitoring und ein vollständiges Monitoring untergliedert. Das Tendenzmonitoring dient der Kontrolle der prognostizierten Schadstofffahnenentwicklung. Es soll jährlich mit einem reduzierten Parameterumfang an ausgewählten Grundwasser- und Bodenluft-Messstellen stattfinden. Dieses Tendenzmonitoring wird durch ein vollständiges Monitoring an allen Grundwasser- und Bodenluftmessstellen mit einem erweiterten Parameterumfang in einer höheren zeitlichen Auflösung (3 Jahre) ergänzt. Im Anschluss an das vollständige Monitoring erfolgt jeweils eine Aktualisierung des konzeptionellen Standortmodells und des numerischen Strömungs- und Stofftransportmodells mit den Ergebnissen. Hiernach kann beurteilt werden, ob die Entscheidung zur Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung bei gleichzeitigem Verzicht auf zusätzliche Sanierungsmaßnahmen aufrecht erhalten werden kann. Je nachdem, wie die Ergebnisse ausfallen, können ggf. die jeweiligen Zeiträume angepasst/verlängert werden. Unter Berücksichtigung der niedrigen Fließgeschwindigkeiten ist dies zwar schon jetzt absehbar, jedoch ist vorgesehen, die Datenlage an ausgewählten Messstellen mit ausgewählten Parametern zunächst zu verdichten. Da eine effektive Sanierung bei den gegebenen Standortbedingungen nahezu unmöglich ist, ist ein Ausstieg aus dem MNA-Konzept nur bei einer akuten Gefährdung der abstromigen Trinkwasserfassungen denkbar.

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Der Landkreis Harburg als zuständige untere Bodenschutz- und Wasserbehörde ist selbst Zuwendungsempfänger in diesem Projekt. Die Ergebnisse des F&E-Projekts, insbesondere die Untersuchungsergebnisse nebst Prognose zum Fahnenverhalten, werden durchweg positiv bewertet. So ist es gelungen, mit einem vergleichsweise kostengünstigen Verfahren die Schadstofffahne trotz der großen Mächtigkeit der ungesättigten Zone einzugrenzen und eine tiefenorientierte Aussage zu den NA-Prozessen und dem Fahnenverhalten zu erlangen. Die Darstellung des weiteren Fahnenverlaufs nach der 2. Kontrollebene unterstützt die bisherigen Aussagen des Landkreises gegenüber dem angrenzenden Wasserversorgungsunternehmen. Es konnte Konsens bezüglich der Schadenseinordnung hergestellt werden. Vor diesem Hintergrund, hat sich der Landkreis Harburg dazu entschlossen, MNA am Standort zu berücksichtigen. Auch die Schadstoffquelle soll nicht saniert werden, da dies nach den vorliegenden Berechnungen keinen maßgeblichen Einfluss auf die Lebenszeit und Ausdehnung der Schadstofffahne hat. Die Ergebnisse aus dem F&E Projekt haben insgesamt die entscheidende Rolle gespielt.

C2.5.4 Zusammenfassung

Schlussfolgerungen & Defizite

Es wurde standortbedingt ein Untersuchungsansatz gewählt, der auch mit wenigen mehrfach verfilterten GWMS eine Erkundung und Bewertung des NA-Potenzials zulassen sollte. Es wurden die Methoden der Gaskonzentrations-Messungen mittels MLPS in der ungesättigten Zone sowie Flowtermessungen, MLPN und IPV in der gesättigten Zone in Verbindung mit chemischen Standarduntersuchungen und Isotopenuntersuchungen kombiniert.

Infolge der geringen hydraulischen Durchlässigkeit und gleichzeitig topografisch bedingt großen Abständen zwischen den GWMS auf KE1 konnte eine Überlappung der Einzugsbereiche der Immissionspumpversuche hier nicht erreicht werden. Eine räumliche Zuordnung der Fahne war daher nicht in der gewünschten Form möglich.

Deshalb wurde die DP-Techn. am Standort verstärkt eingesetzt und weiterentwickelt. Es ist gelungen mit dieser Technik bis in 50 m uGOK vorzudringen und einen Teil der Sondierungen als mehrfach verfilterte Messstellen auszubauen. Auf diese Weise konnte der GW-Gleichenplan verfeinert und die Fahne im Bereich der ersten 300 m räumlich eingegrenzt werden. Nach 300 m beschränkt sich die Fahnenbreite auf max. 36 m, was ein gezieltes „Anbohren“ der Fahne im weiteren Verlauf insbesondere auch aufgrund der Topografie unmöglich macht. Auf den Bau weiterer kostspieliger GWMS im weiteren Abstrom wurde deshalb verzichtet.

Durch die Modifizierung des Untersuchungsansatzes konnten die Projektziele erreicht und eine Aussage zur Anwendbarkeit von MNA getroffen werden.

Die örtliche Erfassung des Fahnenendes war aufgrund fehlender Messstellen nicht möglich. Die Modellberechnungen zum weiteren Fahnenverlauf konnten dementsprechend nicht durch Standortuntersuchungen belegt werden. Die Modellergebnisse liefern aber plausible Angaben zum weiteren Fahnenverlauf. Eine Gefährdung der abstromig gelegenen GW-Fassungen wird ausgeschlossen.

Der technische Aufwand wurde durch den Einsatz der mobilen DP-Technologien minimiert. Die DP-Verfahren stellen aus fachtechnischen und ökonomischen Gesichtspunkten eine akzeptable Ergänzung zu herkömmlichen GWMS dar.

Die Immissionspumpversuche lieferten Daten, die bei der Modellierung von Nutzen waren. Generell brachten sie jedoch nicht den gewünschten Erfolg, da eine räumliche Eingrenzung der Fahne nicht möglich war. Für eine volle Nutzung von IPV muss eine ausreichende hydraulische Durchlässigkeit gegeben sein. Zudem muss die Ableitung des anfallenden Wassers geklärt werden. Hier können nicht unerhebliche Kosten für Aktivkohlefilter und Einleitgebühren anfallen.

Der personelle Aufwand im Projekt beschränkte sich im Wesentlichen auf die Projektleitung, wissenschaftliche und fachtechnische Begleitung, standortgutachterliche Begleitung inkl. Bauleitung, die Laborleistungen, die wissenschaftliche Ausarbeitung und die Projektorganisation. Hinzu kam Fremdpersonal für Brunnenbau, DP-Technik sowie MLPS-Technik.

Entscheidend für einen erfolgreichen Projektabschluss ist eine offene Kommunikationskultur zwischen allen beteiligten Firmen und Institutionen. Dies ist umso bedeutender, wenn Bürger durch den Standort und die vor Ort durchzuführenden Arbeiten direkt betroffen sind. Diesen Bürgern muss ein geschlossenes und verständliches Bild über den Schaden und den Umgang damit präsentiert werden. Besonders Bürgerproteste bergen sonst die Gefahr, die notwendigen Erkundungsmaßnahmen hinauszuzögern.

Kosten

(soweit Angaben möglich bzw. nicht vertraulich sind, überschlägige Werte)

- Kostenumfang für Voruntersuchungen im Einzelnen:
 - Bodenluftuntersuchungen 47.000,-€
 - 1 GWMS im Schadensbereich 71.400,-€
 - Bodenluftabsaugversuch (5 Brunnengruppen) 126.700,-€
 - 2 GWMS im vermuteten Abstrom (inkl. Bohrlochverm. + PV) 320.000,-€
 - „Direct-Push“-Test 33.200,-€
- Kosten für Quelluntersuchungen im Einzelnen:
 - „Direct push“-Sondierungen 17.500,-€
 - MLPS 12.760,-€
 - Probenahmen (mit Standardanalysen) 12.900,-€
- Kosten für Untersuchungen im Rahmen von KORA im Einzelnen:
 - „Direct-Push“-Sondierungen (nicht ausgebaut) 25.200,-€
 - „Direct-Push“-Sondierungen (ausgebaut) 75.200,-€
 - GWMS im weiteren Abstrom 109.400,-€
 - Probenahmen (mit Standardanalysen) 65.000,-€
 - Immissionspumpversuche (inkl. Aktivkohle) 63.400,-€
 - MLPS 28.000,-€
 - Flowmetermessungen 19.700,-€
 - Isotopenanalysen 42.800,-€
 - Baustrom 2.500,-€
 - wissenschaftliche Begleitung/Auswertung 422.00,-€
 - Standortgutachter/technisches Management 60.000,-€

C2.5.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- Grathwohl, P. (1998). Diffusion in natural Porous Media. Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics. Topics in Environmental Fluid Mechanics. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, 207pp.
- Hunkeler, D., Aravena, R. & Butler, B. J. (1999). Monitoring microbial dechlorination of Tetrachlorethene (PCE) in Groundwater using compound-specific stable isotope ratios: Microcosm and field studies. Environmental Science & Technology, 33: 2733-2738.
- Jellali, S., benremita, H., Muntzer, P., Razakarisoa, O. & Schäfer, G. (2003). A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. Journal of Contaminant Hydrology, 60: 31-53.
- Schiedek, T., Gratwohl, P. & Teutsch, G. (1997). Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. LfU Ba-Wü Bericht Nr. 35/97 durch die Universität Tübingen im Auftrag des LfU.
- Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B. & Edwards, E. A. (2001). Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: implications for field applications. Environmental Science & Technology, 35: 901-907.
- Martac, E., Zamfirescu, D., Teutsch, G., Meyer, J., Tschauder, G., Peter, G. & Preuß, E. (2007). Chemische Reinigung Rosengarten-Ehestorf: Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand am Beispiel eines CKW-Schadens. TerraTech. 11-12, TT9-TT11.

C2.6 Projekt 3.6 Frankenthal/Pfalz: Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal

U. Karch¹, J. Leve², A. Tiehm³, K. R. Schmidt³, M. Heidinger⁴, H. Martin⁴, S. Ertl⁴, L. Eichinger⁴, J. Greskowiak⁵, C. Cherubini⁶, T. Dietze⁷, T. Ptak⁶

1. Technologieberatung Gas (TBG), Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, karch@dvgw-ebi.de
2. LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Griesbachstraße 1, 76185 Karlsruhe, Jochen.Leve@lubw.bwl.de
3. Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe, kschmidt@tzw.de, tiehm@tzw.de
4. Hydroisotop GmbH (HI), Woelkestraße 9, 85301 Schweitenkirchen, mh@hydroisotop.de
5. Geowissenschaftliches Zentrum - Universität Göttingen (GZG), Goldschmittstraße 3, 37077 Göttingen, jetzt: Kompetenzzentrum Wasser Berlin GmbH (KWB), Cicerostraße 24, 10709 Berlin, janek.greskowiak@kompetenz-wasser.de
6. Geowissenschaftliches Zentrum - Universität Göttingen (GZG), Goldschmittstraße 3, 37077 Göttingen, thomas.ptak@geo.uni-goettingen.de
7. Zentrum für Angewandte Geowissenschaften - Universität Tübingen (ZAG), Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen, zag@uni-tuebingen.de

C2.6.1 Standortbeschreibung

C2.6.1.1 Historie: Nutzungsphase und Nachsorge

Die 50.000 Einwohner zählende Große Kreisstadt Frankenthal (Pfalz) ist traditionell Standort metallverarbeitender Industrie, die vorzugsweise an der westlichen Peripherie des Stadtgebietes angesiedelt ist. Durch unsachgemäßen Umgang gelangten etwa bis zum Beginn der 1980er Jahre Lösungsmittel aus diesem Verarbeitungsbereich unkontrolliert in den tieferen Untergrund. In der gesättigten Bodenzone wurden die Lösungsmittel mit dem natürlichen Grundwasserabstrom in östliche Richtung in das Innenstadtgebiet hinein verfrachtet. Durch Routineuntersuchungen an einer Landesmessstelle im Jahr 1994 sind dem Ordnungs- und Umweltschutzamt der Stadt Frankenthal erhebliche Belastungen des Grundwassers im obersten Grundwasserleiter mit leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) bekannt geworden, die in den Folgejahren durch mehrere Fachgutachter erkundet und seit 1998 systematisch überwacht wurden. Seit dem Jahr 2001 wird einer der Hauptschadensbereiche im westlichen Stadtgebiet mittels einer Pump&Treat-Maßnahme saniert, ohne dass sich ein sofortiger und größenordnungsmäßig relevanter Erfolg im Abstrombereich eingestellt hat. Die Ergebnisse der sanierungsbegleitenden Überwachung der Schadstofffahne zeigen, dass nur begrenzte Bereiche des Grundwasserkörpers in erheblichem Maße kontaminiert sind, diese aber trotz der Schwerpunktmaßnahme länger als erwartet kontaminiert bleiben. Auffallend war und ist, dass das Gesamtschadensbild nicht durch die Ausgangskontaminanten Trichlorethen (TCE) und Tetrachlorethen (PCE) geprägt wird, sondern dass das Abbauprodukt der mikrobiellen Dechlorierungsreihe cis-1,2-Dichlorethen (cis-DCE) als Hauptkontaminant das Schadensbild dominiert. In Zusammenhang mit dem durch mehrjährige Messreihen dokumentierten quasistationären Charakter der bis 1 200 m langen Schadstofffahne konnte das Vorhandensein eines ausgeprägten Selbstreinigungsvermögens (NA) vermutet werden, wodurch der Standort Frankenthal für eine Feldstudie besonders geeignet war (KORA F&E-Vorhaben 2003 bis 2007).

C2.6.1.2 Geologie und Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet ist der so genannten „Frankenthaler Terrasse“ zuzuordnen, die als Schwemmfächer der aus dem Hinterland (Pfälzer Wald) zum Rhein entwässernden Gewässer interpretiert wird. Die überwiegend sandig ausgebildeten quartären Niederterrassensedimente haben ihren Ursprung im Buntsandsteingebiet des Pfälzer Waldes. Die Lockergesteinsfolge ist als kalkarm und eisenoxidreich zu charakterisieren.

Im westlichen Bereich der „Frankenthaler Terrasse“ finden sich tonig-schluffige Einschaltungen, die in flächiger Verbreitung auftreten können und gelegentlich auch torfige Anteile enthalten. Die Sedimente nehmen nach Osten hin in ihrer Mächtigkeit zu, weisen zunehmend weniger Einschaltungen auf und gehen in die kiesig-sandige Abfolge der gröberklastischen Rheintalsedimente über (Faziesverzahnung im Bereich der Rheintal-Niederung). Die Terrassenablagerungen repräsentieren nach hydrogeologischer Gliederung den Oberen Grundwasserleiter (OGWL), der hinsichtlich seiner lithostratigraphischen Stellung dem Oberen Kieslager (OKL) der Rheintalsedimente zuzurechnen ist.

Der Obere Grundwasserleiter wird zum Liegenden durch den Oberen Zwischenhorizont (OZH) begrenzt, der als Grundwasserstauer wirkt und die oberste hydraulische Barriere zu den tiefer liegenden Quartärschichten des Mittleren Grundwasserleiters (MGWL) bildet. Die Durchlässigkeiten im Oberen Grundwasserleiter des Innenstadtgebiets von Frankenthal liegen im Bereich von $K_f = 1-7 \times 10^{-4}$ m/s, die durchflusswirksamen Porositäten können mit durchschnittlich ca. 15% angegeben werden. Die Mächtigkeit des OGWL liegt zwischen 7 und 18 m, das Fließgefälle beträgt 0,002 bis 0,003 m/m. Die Grundwasserfließgeschwindigkeiten (Abstandsgeschwindigkeiten) bewegen sich in Abhängigkeit der örtlichen Verhältnisse in einem Bereich zwischen 0,1 und 1,2 m/d. Je nach Grundwasserdargebot variierte der Grundwasserflurabstand im Untersuchungszeitraum um ca. 1,0 m. Das Grundwasser selbst ist durch eine geringe bis mittlere Mineralisation und unterschiedliche Redoxzustände charakterisiert.

Die Schichten des Oberen Zwischenhorizontes (Grundwasserstauer) variieren im Großraum Frankenthal sowohl bezüglich ihrer Ausbildung als auch hinsichtlich ihrer Mächtigkeit, die zwischen 10 und 25 m liegt und generell von West nach Ost zunimmt. Die Durchlässigkeit liegt bei $K_f < 1 \times 10^{-8}$ m/s. Geologische Fenster sind lokal nicht auszuschließen, so dass sich in Teilbereichen die beiden Grundwasserleiter berühren könnten. Im engeren Untersuchungsgebiet (Bilanzraum, Kernbereich der Schadstofffahne) sind derartige Strukturen (Fehlstellen) jedoch nicht nachgewiesen worden.

C2.6.1.3 Kontamination

Die räumliche Zuordnung des Schadstoffinventars, die in der nachfolgenden Abbildung C2-4 exemplarisch für das Untersuchungsjahr 2005 skizziert ist, korreliert mit der für Frankenthal typischen Nutzungsstruktur: Der TCE-Hauptschaden ist im westlich an das Innenstadtgebiet angrenzenden Gewerbegebiet (Metallverarbeitung) lokalisiert (Bereich BP24). Ein weiterer TCE-Belastungsschwerpunkt konnte im nordöstlichen Innenstadtgebiet Frankenthals nachgewiesen werden (Bereich BP35). Die Genese dieses zweiten TCE-Belastungsschwerpunktes ist derzeit noch unklar. Die vom Hauptverursacher ausgehenden TCE-Belastungen gingen innerhalb des Sanierungs- und Untersuchungszeitraums von Werten um 1.300 µg/L auf Werte von ca. 300 µg/L zurück (tiefengemittelte Werte).

Im zentralen Bereich des TCE-Hauptschadens („Centerline“) überlagern ein bzw. mehrere kleinere PCE-Schäden die TCE-Fahne (Bereich BP06: Stabile, tiefengemittelte Werte um 300 µg/L). Als Herkunftsorte kommen ehemalige Chemische Reinigungsbetriebe in Betracht,

die sich vorzugsweise im Innenstadtbereich ansiedelten. Die PCE-Belastung blieb über den Untersuchungszeitraum 2003 bis 2007 nahezu konstant.

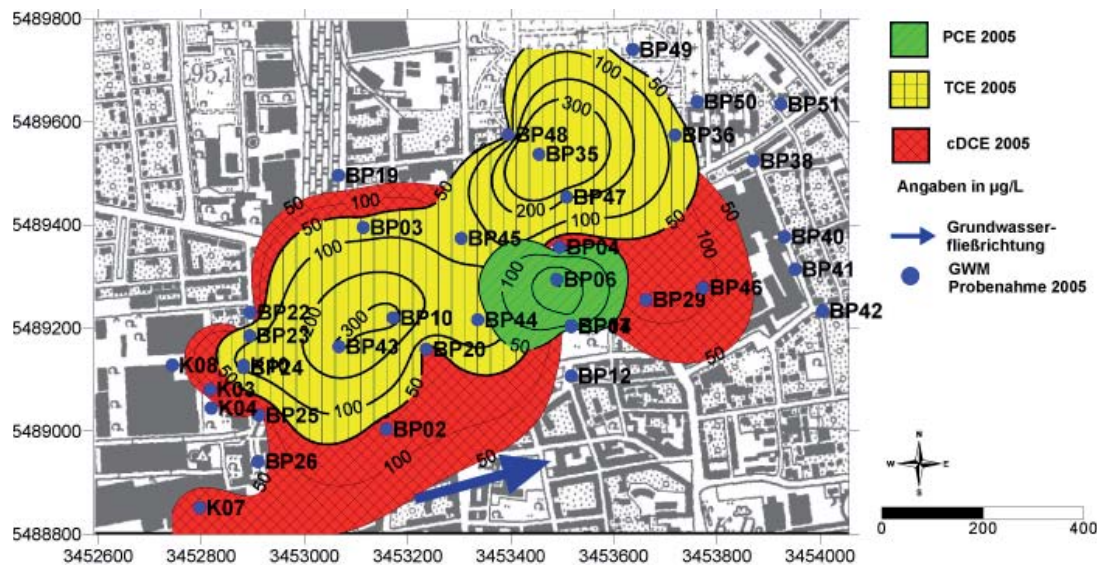


Abb. C2-4: Interpolierte Schadstoffverteilung (PCE, TCE, cis-DCE) in Frankenthal (Stand 2005, untere Interpolationsgrenze 50 µg/L, alle Angaben in µg/L)

Hinsichtlich der Belastung mit cis-DCE, einem Zwischenprodukt der reduktiven mikrobiellen Dehalogenierung, lässt sich eine flächendeckende Belastung des Innenstadtbereiches feststellen, die neben dem Hauptschaden eine Vielzahl kleinerer Eintragsstellen dokumentiert. Die cis-DCE-Belastungen gingen innerhalb des Sanierungs- und Untersuchungszeitraums von tiefengemittelten Werten um 5.000 µg/L auf Werte von ca. 2.000 µg/L zurück. Vinylchlorid (VC), Ethen und Ethan als weitere Produkte der reduktiven mikrobiellen Dehalogenierung konnten bislang lediglich punktuell in stark reduzierenden Bereichen des Aquifers (VC) bzw. gar nicht (Ethen, Ethan) nachgewiesen werden. Der nachweisbare Rückgang der TCE- und cis-DCE-Belastungen innerhalb des Untersuchungszeitraums ist auch auf die bereits erwähnte Pump&Treat-Maßnahme (Schadensherdsanierung) im westlichen Stadtgebiet zurückzuführen.

Langjährige Stichtagsmessungen zeigen, dass sich die Schadstofffahne mit der Hauptgrundwasserfließrichtung in ostnordöstlicher bis östlicher Richtung vom Schadensherd weg bewegt hat. Die Länge der interpolierten Schadstofffahne ist hierbei mit ca. 1.100 m (Entfernung Eintragsort bis zur dargestellten Fahngrenze = 50 µg/L LCKW) als relativ gering zu bewerten. Der Vergleich der jährlich ermittelten Schadstoffkonzentrationsverteilungen deutet auf einen quasistationären Zustand der Schadstofffahne(n) hin. Untersuchungen aus sich weiter östlich befindenden Landesmessstellen ergaben keine Belastungen des Grundwassers mit LCKW. Durch die Erweiterung des Messstellennetzes im nordöstlichen und östlichen Bereich (Transekte BP39 bis BP42, BP49, BP51) konnte die Kürze und die Lagestabilität der Schadstofffahne bestätigt werden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Schadstofffahne, wie in Abb. C2-4 dargestellt, am östlichen Rand des Kartenausschnitts nach ca. 1.200 m definitiv endet (LCKW-Gehalte < Nachweisgrenze).

C2.6.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Mikrobiologie

Im Projektbereich Mikrobiologie wurde eine übertragbare Methode zur Beurteilung des mikrobiologischen Abbaupotentials an LCKW-kontaminierten Standorten erarbeitet. Um ein fundiertes Prozessverständnis zu erlangen, wurden Mikrokosmen-Versuche zur Charakterisierung des mikrobiologischen Abbaus (reduktive und oxidative Dechlorierung) durchgeführt. Zusätzlich wurden Kulturverfahren (Most Probable Number, MPN) und molekulargenetische Methoden (Polymerase Chain Reaction, PCR) angewandt, um die abbauaktiven Mikroorganismen näher zu charakterisieren. Um den mikrobiellen Abbau am Standort mit Hilfe der ^{13}C -Isotopensignaturen der Schadstoffe quantifizieren zu können, wurde die mikrobiologische ^{13}C -Isotopenfraktionierung ermittelt. Außerdem wurde die Feldanalytik durchgeführt und die am Standort vorliegenden Redoxbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse aus den mikro- und molekularbiologischen Methoden wurden vor dem Hintergrund der Standortdaten (Schadstoffverteilung und Hydrochemie) zusammenfassend bewertet.

Isotopie

Im Rahmen des Projektbereiches Isotopenchemie wurde die akkreditierte Methode zur Bestimmung des Kohlenstoff-Isotopenverhältnisses $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ an leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen mittels Gaschromatographie-Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (GC-IRMS) zur Schadensdifferenzierung am Standort und zur Quantifizierung des mikrobiellen LCKW-Abbaus angewandt. Hierbei wurde auf das fundierte Prozessverständnis und die Ergebnisse der abbauaktiven Mikrokosmen vom Standort zurückgegriffen. Auf Basis der mehrjährigen Untersuchungen (Schadstoffverteilung, Redoxparameter, Hydrochemie und Isotopendaten) kam ein konzeptionelles Bewertungsmodell zum Einsatz, das die konservative Quantifizierung des stattfindenden LCKW-Abbaus gestattet.

Modellierung

Zur Entwicklung eines Frankenthaler Detailmodells wurde ein vorhandenes, großräumiges Grundwassermodell genutzt, welches von der Technologieberatung Grundwasser Umwelt GmbH (TGU) aus Koblenz im Auftrag der Wasserwirtschaftsverwaltungen der Bundesländer Rheinland-Pfalz, Hessen und Baden-Württemberg für den Ballungsraum Rhein-Neckar entwickelt und fortgeschrieben wurde. Die darauf aufbauenden Arbeiten umfassten die Sammlung und Auswertung vorhandener Unterlagen zum Standort Frankenthal und deren Implementierung in das verfeinerte Modell. An praktischen Arbeiten zur Erstellung des numerischen Strömungs- und Transportmodells wurden Untersuchungen am Aquifermaterial (Bohrkernproben), Kurzpumpversuche und Flowmetermessungen zur Parametrisierung der hydraulischen Eigenschaften des Untergrunds durchgeführt.

Die weiteren Arbeiten im Rahmen der Modellentwicklung und -pflege dienten dem konsistenten Zusammenbringen hydrogeologischer, hydrogeochemischer und mikrobiologischer Feld- und Laborbefunde. In der Folge wurde ein Werkzeug zum Testen von Arbeitshypothesen bereitgestellt, welches durch Szenariomodellierungen einen Beitrag zum Systemverständnis bzgl. der am Standort maßgeblichen NA-Prozesse leistete.

Monitoring

Das vorhandene Messstellennetz wurde hinsichtlich seiner Eignung evaluiert und bzgl. unterrepräsentierter Bereiche ausgebaut. Neben konventionellem Messstellenbau kam die innovative Direct-Push-Technologie zum Einsatz.

Zur Beurteilung des NA-Potenzials am Standort war eine präzise und hochauflösende Erfassung der Schadenssituation unabdingbar. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden in regelmäßigen Abständen (Stichtagsmessungen 2004 bis 2007) flächendeckende bzw. Centerline-orientierte Grundwasserprobenahmen durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit mit den in den vergangenen Jahren erfolgten Probenahmen zu gewährleisten, wurde im ersten Schritt das Schadensbild durch tiefenintegrierende Grundwasserbeprobungen erfasst. Im weiteren Verlauf des Vorhabens erfolgten zusätzlich tiefendifferenzierende Beprobungen des kontaminierten Aquifers.

Detailliertere Erkenntnisse über die vertikalen Schadstoffverteilungen und die Redoxzonierung wurden über messstellenangepasste-tiefendifferenzierende flächenhafte bzw. Centerline-orientierte Beprobungen unter Berücksichtigung von bis zu drei Entnahmehorizonten gewonnen. Eigens zu diesem Zweck wurde ein variables Scheibenpacker-Einbausystem für den Einsatz in durchgängig und bereichsweise verfilterten Grundwassermessstellen entwickelt, welches die Verwendung von Pumpen hoher Förderleistung (Modell „Grundfos MP1“) ermöglicht (Karch et al. 2007).

C2.6.3 Ergebnisse

C2.6.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Mikrobiologie

Die hydrochemischen Parameter zeigten sowohl in tiefengemittelt als auch in tiefenhorizontiert (Aufteilung des Aquifers in drei Horizonte) entnommenen Proben große Schwankungsbreiten. In tiefenhorizontiert entnommenen Proben war jedoch die Korrelation der verschiedenen Redoxparameter untereinander deutlich plausibler als in tiefengemittelten Proben. Generell sind im tiefen Horizont die Bedingungen stärker reduzierend als im flachen Bereich (niedrigere Sauerstoffgehalte, geringeres Redoxpotential, Nitrat unter der Bestimmungsgrenze). Außerdem ließ sich auch eine flächige Aufteilung in verschiedene Redoxzonen erkennen: Schadensherdnah traten eher anaerobe Bedingungen auf; in der Mitte des Betrachtungsraums herrschten durch den seitlichen Einstrom stärker Sauerstoff- und Nitrathaltigen Wassers eher aerobe Bedingungen vor; während am Fahnenende wieder anaerobe Bedingungen dominierten. Demnach sind die Redoxbedingungen in verschiedenen Bereichen sowohl für die reduktive als auch für die oxidative Dechlorierung geeignet (z.B. Schmidt & Tiehm 2007, 2008).

In Mikrokosmen-Untersuchungen mit den Auxiliarsubstraten Wasserstoff und Acetat, die in vorangegangenen Untersuchungen die besten Ergebnisse als Auxiliarsubstrate (direkte Elektronendonatoren) für die reduktive Dechlorierung gezeigt hatten, konnte ein reduktiv-anaerober Abbau von PCE und TCE beobachtet werden. Meist trat eine stöchiometrische Umsetzung von PCE über TCE bis zu cis-DCE, welches akkumulierte, auf. Ein weiterer Abbau bis zu VC konnte nur vereinzelt detektiert werden. Bei Zugabe hoher Sedimentmengen (80 Vol%) konnte eine Dechlorierung bis zu VC auch ohne Zugabe von Auxiliarsubstraten beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit dem Auftreten von cis-DCE als Hauptkontaminant und dem vereinzelt auftretenden erhöhten VC-Konzentrationen. Als Nebenreaktion wird Sulfat zu Sulfid reduziert; im Grundwasser eventuell vorhandenes Nitrat wird vor dem Einsetzen der reduktiven Dechlorierung komplett reduziert. Eine nachhaltige Schädigung der am Standort reduktiv dechlorierenden Bakterien durch ein hohes Redoxpotential bzw. erhöhte Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen zu Versuchsbeginn konnte nicht beobachtet werden.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der anaeroben Abbauversuche sind Untersuchungen des Grundwassers auf das Vorhandensein halorespiratorischer Organismen mit 16S-PCR: Organismen, die PCE/TCE bis cis-DCE dechlorieren können, kommen am Standort weit

verbreitet vor. Dagegen konnte *Dehalococcoides* – der einzige Organismus, der bis zu VC/Ethen dechlorieren kann – lediglich in einer Grundwasserprobe aus einem stärker reduzierenden Bereich des Aquifers detektiert werden (Tiehm et al. 2005; Schmidt et al. 2006; Schmidt & Tiehm 2007).

Ein oxidativ-aerober Abbau von cis-DCE und VC konnte ebenfalls in Mikrokosmen-Untersuchungen nachgewiesen werden. Diese Beobachtung liefert eine Erklärung für die überwiegend geringen VC-Konzentrationen am Standort und den starken Rückgang der cis-DCE-Konzentrationen am Fahnenende. Mit Untersuchungen in Mineralmedium, das keine Auxiliarsubstrate enthält und eine Bilanzierung des Abbaus anhand der Chlorid-Freisetzung zulässt, konnte gezeigt werden, dass der Abbau von cis-DCE und VC produktiv ablaufen kann. Im Grundwasser einiger untersuchter Messstellen konnte außerdem eine cometabolische Umsetzung von cis-DCE mit VC als Auxiliarsubstrat beobachtet werden (z.B. Schmidt et al. 2008).

An ausgewählten Grundwasser-Mikrokosmen wurde außerdem die während des mikrobiellen anaeroben und aeroben Abbaus auftretende ^{13}C -Isotopenfraktionierung bestimmt. Alle untersuchten Abbauprozesse führten dabei zu einer signifikanten Fraktionierung (Martin et al. 2006; Schmidt et al. 2008, Tiehm et al. 2008). Für den Standort Frankenthal wird von einem sequentiellen anaerob (PCE/TCE zu cis-DCE/VC) – aeroben (Mineralisierung von cis-DCE/VC) Abbau als maßgeblichem NA-Prozess ausgegangen. Die aeroben Abbauprozesse leisten dabei einen wichtigen Beitrag zur Dekontaminierung des Standortes, da sie zur direkten Mineralisierung der Schadstoffe führen. Die Isotopenchemie ist hier die einzige belastbare Methode für den NA-Nachweis direkt im Feld, da bei der mikrobiellen Mineralisierung keine im Feld messbaren Metabolite gebildet werden.

Isotopie

Die mehrjährigen ^{13}C -LCKW-Isotopendaten von Standort Frankenthal ermöglichen die Trennung der beiden Haupt-LCKW-Kontaminationen und bestätigen außerdem die als maßgeblich identifizierten und verknüpften Einzelschritte der sequentiellen anaerob (PCE/TCE zu cis-DCE/VC) – aeroben (Mineralisierung von cis-DCE/VC) Abbau-Prozesse an LCKW. Durch die Verwendung der ^{13}C -LCKW-Isotopendaten zur NA-Bewertung ist die notwendige Differenzierung zwischen frachtreduzierenden und verdünnenden Prozessen für den Standort Frankenthal gegeben (Schmidt et al. 2008).

Zur Ableitung einer belastbaren Größenordnung für die LCKW-Abbauleistung ist aufgrund von komplexen Standortrahmenbedingungen nur eine vereinfachende und extrem konservativ ausgelegte Quantifizierungsmethode geeignet (Martin et al. 2006).

Auf Basis des konservativen Isotopen-Bewertungsmodells lässt sich in wichtigen Teilbereichen der LCKW-Fahne ein vergleichsweise stabiles LCKW-Abbausystem erkennen bzw. belegen. Verschiedene Randeinflüsse durch Schwankungen in der Schadstofffreisetzung aus dem Haupteintragsbereich – bedingt durch die instationäre hydraulische Sicherung und Schadstoffrücklösung im vorderen Bereich der LCKW-Fahne – können hierdurch weitgehend nivelliert werden. Im Ergebnis zeigt sich, dass unter konservativer Betrachtung der standortspezifischen Abbaubedingungen im zentralen Bereich der LCKW-Fahne (Centerline) pro 100 m Transportweg ca. $1,6\ \mu\text{mol/L}$ LCKW durch mikrobielle Prozesse vollständig abgebaut werden.

Modellierung

Im Rahmen der reaktiven Transportmodellierung wurden Feld- und Labordaten über einen prozessorientierten Ansatz integriert und in einen quantitativen Zusammenhang gebracht.

Zudem erfolgte eine erfolgreiche modelltechnische Implementierung der Isotopenfraktionierungsprozesse bei der reduktiven Dechlorierung und beim oxidativen Abbau von LCKW. Die Vorteile dieser Implementierung liegen in einer erheblichen Einengung der Unsicherheiten bei der Festlegung praxisnaher Abbaukonstanten, insbesondere für Standorte mit großen Unsicherheiten bzgl. Lage und Quellstärke der Schadensherde sowie bzgl. den absoluten LCKW-Konzentrationen als Folge eines relativ weitmaschigen Messstellennetzes und von Verdünnungseffekten bei tiefenintegrierter Probenahme. Erstmals konnte der Isotopenfraktionierungsprozess in einem reaktiven Transportmodell für ein reales 3D-System abgebildet werden. Somit konnte ein umfassendes Werkzeug bereitgestellt werden, mit welchem Felddaten interpretiert, das Zusammenspiel von Strömungs-, Transport- und Reaktionsprozessen analysiert, Hypothesen auf Plausibilität getestet und mögliche Schadstofftransportszenarien durchgespielt werden können.

Die bisherigen Modellergebnisse für den Standort Frankenthal werfen immer noch einige Fragen auf, insbesondere bezüglich der genauen Anzahl, Lage und Quellstärke (Ausdehnung, Herdabstromkonzentration, freigesetzte Fracht) von Schadensherden. Obwohl insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation erhalten werden konnte, zeichnet sich an einigen Messstellen ab, dass die aus den bisherigen Felderkundungen im Gesamtprojekt gewonnenen Informationen für eine konsistente Beschreibung der gekoppelten physikalischen und biogeochemischen Prozesse und damit auch für eine modellbasierte Quantifizierung der NA-Prozesse und Prognose der Fahnenentwicklung lokal noch nicht ausreichen. Für eine Fortführung der Modellierung sind weitere Erkundungsarbeiten erforderlich. Details zur Modellierung sind im Abschlussbericht zum Teilprojekt 3.6c, Parametrisierung und Modellierung der Strömung und des reaktiven Stofftransports, enthalten.

Monitoring

Eine an den örtlichen Verhältnissen ausgerichtete Grundwasserbeprobung ist elementare Voraussetzung zur Schadensdarstellung und -Analyse sowie zur Entwicklung eines umfassenden Prozessverständnisses. Bestimmte Parameterkonstellationen und die nachgewiesene Quasistationarität dienen als NA-Anzeigeeinstrumente. Eine darauf aufbauende Probenahmestrategie schafft die Voraussetzungen, um repräsentative Grundwasserproben gewinnen zu können.

Im Ergebnis gelang die Identifizierung und Quantifizierung von LCKW-Einzelstoffen und NA-Parametern durch tiefenintegrierende und tiefendifferenzierende Probenahmetechniken. Insbesondere die hochauflösende Technik führte zur modellhaften Darstellung (Visualisierung) der horizontalen und vertikalen Verteilung von LCKW-Einzelstoffen und milieuanzeigenden NA-Parametern im Abstrom-/Einflussbereich dominanter Schadenszentren sowie im Bereich der zentralen Schadstofffahne („Centerline“). Zur Realisierung einer tiefenbereichsrepräsentativen Grundwasserbeprobung war die Entwicklung und Validierung eines variabel einsetzbaren Probenahmesystems zur tiefendifferenzierenden Grundwasserbeprobung erforderlich, welches anschließend erfolgreich im Routineeinsatz verwendet wurde (System „VARINSPEs“ = **V**ariables, **i**nerter **S**cheiben**p**acker-**E**inbausystem auf Basis von Standardbauteilen und –pumpen, Karch et al. 2007).

Bzgl. der Entwicklung und Anwendung von NA-Strategien in urbanen Räumen erwies es sich als sinnvoll, den Hauptuntersuchungsaufwand auf Kerngebiete, Hauptverdachtsbereiche bzw. Schadenszentren und den diesen eindeutig zuordenbaren Grundwasserabstrombereich zu konzentrieren. Insbesondere zeigte sich gerade in diesen Bereichen, dass belastbare Isotopendaten dort mit weniger aufwändigen tiefenintegrierenden Standardbeprobungstechniken (Routinebeprobung Grundwasser) gewonnen werden konnten.

C2.6.3.2 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Nutzung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tabelle C2-6 lehnt sich für die Bewertung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an. Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können und wie die Unsicherheiten der Ergebnisse einzuschätzen sind.

Tab. C2-6: Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Frankenthal

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behödl. Entscheidung, Bemerkungen
QUELLE	
Räuml. Abgrenzung	Relativ gut abgrenzbar, interne Verteilung noch unklar. Hohe Relevanz für Berücksichtigung von MNA - 100%-Sicherung nach Optimierung der Pump&Treat-Maßnahme. Schwerpunkte z.T. bereits abgereinigt. Daneben gibt es noch Unklarheiten bezüglich der Abgrenzung von Schadensherden im Unterstrom des Industriestandorts. Hier kommt es zu einer sehr komplexen Interaktion von Emissionen aus unterschiedlichen Quellen und es ist weiterer Erkundungsbedarf gegeben. Dies wirkt sich auch entsprechend auf die Abgrenzung und Charakterisierung der Schadstofffahne aus.
Stoffinventar	TCE (Ausgangspunkt Metallverarbeitung), PCE (Chemische Reinigung im Abstrom).
Masse	> 500 kg (Schätzung), Bilanz nicht möglich, Relevanz des Parameters offen.
Emission ins Grundwasser	PCE, TCE, cis-DCE, z.T. tDCE, VC (unterrepräsentiert) – keine Frachtangaben möglich.
Emission in die Bodenluft	Gering
FAHNE	
Hydrogeologie/Untergundheterogenität	Sande, Kiese (Oberrheintal, Pfälzer Wald). Zwischenhorizont im westlichen Stadtgebiet; Übergang zu Rheintalsedimenten im östlichen Stadtgebiet. Hohe Ergebnissicherheit aufgrund von Messdaten. Grundwasserströmungsrichtung: O bis ONO, geringe Variation. Grundwasserströmungsgeschwindigkeit: 0,1-1,2 m/d, interne hydrogeologische Gliederung (vertikal, horizontal), mittlere Ergebnissicherheit. Mittlere Untergundheterogenität, Aquiferbasis (Ton, Schluff) durchgängig nachweisbar. Kenntnisse insgesamt hoch relevant für MNA-Bewertung.
Horizontale Abgrenzung	Gut abgegrenzt (Fahnenlänge = 1.200 m, NA-Bilanzraum = 500 m), Relevanz für behördliche Entscheidung hoch.
Vertikale Abgrenzung	Erkundet mittels Separationspump-Verfahren (System VARINSPE; drei Horizonte), Relevanz für behördliche Entscheidung mittel bis hoch
Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen	
Konzentrationszeitreihen	Schwierig, da durch Quellsanierung beeinflusst, retrograde Trends erkennbar, bislang nur wenige Daten (drei bis fünf Jahre). Mittlere Relevanz für Behörde.
Räumliche Schadstoffverteilung, Metabolite	Im Kontrollraum gut erfasst; Primärkontaminanten und Abbauprodukte treten meist gemeinsam auf, es ist keine Abfolge von Metaboliten in Abstromrichtung erkennbar. Cis-1,2-Dichlorethen und vor allem Vinylchlorid werden vermehrt in anaeroben Bereichen detektiert. Ergebnissicherheit hoch, Hinweis auf anaerobe mikrobielle Abbauprozesse. Parameter hat hohe Relevanz für behördliche Entscheidung. Ergebnissicherheit – hoch (Messdaten).

Tab. C2-6 (Forts.): Bewertung von MNA gemäß den Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) am Standort Frankenthal

Kriterium	Ergebnis, Ergebnissicherheit, Relevanz für behördl. Entscheidung, Bemerkungen
<i>Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Redoxmuster	Die Hydrochemie im Feld zeigt räumlich verteilt geeignete Bedingungen sowohl für anaerobe als auch für aerobe mikrobielle Abbauprozesse. Die mit der Halorespiration konkurrierenden Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat werden in Laborversuchen vor dem Einsetzen (Nitrat) bzw. parallel zu (Sulfat) der reduktiven Dechlorierung reduziert.
Redoxmuster (Forts.)	In flacheren Bereichen des Aquifers auftretender Sauerstoff kann für die aerobe Dechlorierung genutzt werden. Ergebnissicherheit – hoch (Messdaten).
Räuml. Verteilung / Nachlieferung von Elektronendonatoren	Gehalte an organischem Kohlenstoff im Grundwasser sind relativ niedrig. Zu seinem Eintrag ist nichts bekannt. Es konnte jedoch in Laborversuchen gezeigt werden, dass der im Sediment vorhandene organische Kohlenstoff für die reduktive Dechlorierung bis zum Vinylchlorid ausreicht. Sediment kann als Elektronendonatoren-Quelle betrachtet werden. Ergebnissicherheit – mittel (Messdaten).
Mikrobiologische Nachweise	MPN-Verfahren zeigen das Vorkommen aerober Vinylchlorid-Abbauer im Grundwasser. PCR-Verfahren zeigen die Präsenz anaerober Per- und Trichlorethen abbauender Mikroorganismen. Labor-Mikrokosmen zeigen anaerobe und aerobe Abbauprozesse und ermöglichen die Bestimmung spezifischer ¹³ C- Isotopen-Anreicherungs-faktoren. ¹³ C-Isotopenuntersuchungen im Feld zeigen eine Anreicherung der schweren Kohlenstoffisotope mit zunehmender Entfernung von der Quelle und mit zunehmender Zeit. Relevanz und Ergebnissicherheit hoch (Messdaten); Nachweis des mikrobiologischen Abbaus mit der Standort-spezifischen Mikroflora. In Kombination mit den mikrobiologischen Untersuchungen belegen die ¹³ C-Isotopenuntersuchungen mikrobiologische Abbauprozesse im Feld.
<i>Quantitativer Nachweis von NA-Prozessen</i>	
Abbauraten (Feld/Labor)	Mit den ¹³ C- Isotopen-Anreicherungs-faktoren aus Abbauversuchen und den ¹³ C-Isotopensignaturen im Feld kann der Abbau am Standort quantifiziert werden. Ergebnissicherheit - mittel (Messdaten).
Schadstofffrachten im GW	Schwierig zu erfassen (kostenintensiver, massiver Eingriff wäre erforderlich), Transekten vorhanden (IPV-geeignetes Messstellennetz). Anmerkung : Für IPV wäre eine weitere Verdichtung des Messstellennetzes entlang von Kontrollebenen, insbesondere im Schadensherdbereich, sinnvoll. IPV's sind an vergleichbaren Standorten durchgeführt worden, ohne besondere Schwierigkeiten, Kosten etc.. Die generelle Erfassung der Schadstofffrachten sollte daher nicht als schwierig betrachtet werden.
Sorption	Hinweise auf Rücklösungseffekte.
<i>Prognose</i>	
Schadensherdlebensdauer	Nicht einschätzbar; durch Quellsanierung teilweise gesichert bzw. zukünftig vollständig zu sichern. Fahne als Sekundärquelle (stationärer Schadstoffabfluss, Rücklösungseffekte).
Stationarität der Fahne	Stationarität/Quasistationarität gilt als nachgewiesen. Max. Fahnenlänge: 1.200 m, TCE-Schaden über 500 m eindeutig zuzuordnen (Bilanzraum der TCE-C-Isotopie). Hohe Relevanz für behördliche Entscheidung.
Dauer von MNA	> 25 Jahre

Anmerkungen zur Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Eine sinnvolle Bewertung nach LABO (2005) konnte durchgeführt werden, zumindest für den Bereich der Centerline, da hier das Untersuchungskonzept – trotz negativer Randbeeinflussungen (instationärer Schadstoffabfluss, Rücklöseeffekte etc.) – zu 100% umsetzbar war. Die LABO-Kriterien zur Beurteilung der Schadstoffquelle, der Schadstofffahne, des Prozessverständnisses, der NA-Quantifizierung und der NA-Prognose werden im Hinblick auf die beabsichtigte NA-Anwendung im Rahmen eines integralen Sanierungskonzeptes nachweislich erfüllt.

Aus Sicht der Verbundpartner ist die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenmethodik als NA-Untersuchungs- und NA-Bewertungstool im LABO Positionspapier zu wenig berücksichtigt. Insbesondere bei der Vorauswahl von Standorten für eine potentielle MNA-Anwendung ist mit Hilfe des Isotopenverfahrens eine zielgerichtete Kategorisierung schnell umsetzbar. Darüber hinaus zeigt das TV 3.6-Projekt die Leistungsfähigkeit des Bewertungsverfahrens unter komplexen Randbedingungen und für den besonders interessanten aeroben LCKW-Abbauprozess von cis-DCE und VC.

Behördliche Bewertung/Akzeptanz von MNA am Standort

Eines der Hauptziele des Vorhabens war die Anwendung von MNA im urbanen Raum bei Vorhandensein mehrerer Schadensherde. Die komplexe Problemstellung erforderte die fachliche Einbeziehung verschiedener Behördenebenen (Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Rheinland-Pfalz, Mainz; Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Mainz; SGDS – Struktur und Genehmigungsdirektion Süd, Neustadt a. d. Weinstrasse; Stadt Frankenthal – Ordnungs- und Umweltschutzamt, Frankenthal). Seitens der Fachbehörden wurde das F&E-Vorhaben aktiv begleitet. Eine Akzeptanz bezüglich der Vorgehensweise war von Anbeginn an gegeben, weil allen Beteiligten klar war, dass eine Schadensherd- und Fahnensanierung bis zum üblichen Zielwert von $10\text{ }\mu\text{g/L}$ ΣLCKW unverhältnismäßig sein musste. Die Erwartungshaltung der Behörden hinsichtlich der Ergebnisse des F&E-Vorhabens war daher stets als hoch einzuschätzen.

Da der Schadensverursacher weiterhin eine aktive Herdsanierung (Pump&Treat und/oder ENA) betreiben wird, liegt es sowohl im Interesse des Problembesitzers als auch der zuständigen Fachbehörden, im Hinblick auf eine sachgerechte Bewertung des Schadensbildes und des Sanierungsfortschritts im Bereich der Schadstofffahne die Ergebnisse des F&E-Vorhabens einbinden und definitiv nachgewiesene NA-Potenziale nutzen zu können. Nach einvernehmlicher Auffassung kann eine konventionelle Fahnensanierung nicht zielführend sein und ist aus Gründen der Verhältnismäßigkeit ohnehin auszuschließen. Alternativ stellt MNA eine denkbare Handlungsoption nach erfolgreicher bzw. verhältnismäßiger Herdsanierung dar, die unter vertraglich geregelten Voraussetzungen (Öffentlich-Rechtlicher Vertrag) auch als alleinige Option greifen könnte. Konkret bedeutet MNA die Beobachtung und Bewertung einer retrograden Fahneneentwicklung in Begleitung bzw. nach Abschluss einer Schwerpunktsanierungsmaßnahme (hydraulische Sicherung, ENA) durch mittelfristig vereinbarte NA-Kontrolluntersuchungen, die langfristig in rein konzentrationsbezogene Eigenkontrollmaßnahmen überführt werden können. Bzgl. der NA-Kontrolluntersuchungen sind fortgesetzte Schadstoff- und ^{13}C -Isotopenuntersuchungen im NA-Bilanzraum sowie – zur zusätzlichen Absicherung – Schadstoffkonzentrationsmessungen an der letzten Kontrollebene nahe des Fahnendes vorgesehen.

Bislang wurde im Rahmen konventioneller Sanierungsabwicklungen noch keine konkrete Berücksichtigung der NA-Prozesse im zentralen Untersuchungsgebiet praktiziert, jedoch dient die Einbeziehung der NA-Potenziale, die im Kernuntersuchungsgebiet nachgewiesen wurden, bereits zum jetzigen Zeitpunkt als Entscheidungskriterium bzgl. der Behandlung eines

untersuchungsgebietsnahen Referenzstandortes im nördlichen Stadtgebiet von Frankenthal. Das abwartende Verhalten der Fachbehörden kann durchaus als positives Signal gewertet werden.

Eine abschließende Wertung hinsichtlich der Einbindung der F&E-Ergebnisse in die weitere Behandlung des Standortes kann aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Verhandlungen zur Umsetzung eines integralen Sanierungskonzeptes unter maßgeblicher Berücksichtigung von NA-Prozessen zum jetzigen Zeitpunkt nicht abgegeben werden. Der Stand der Verhandlungen zeigt jedoch, dass die gesteckten Ziele erreichbar sind.

C2.6.4 Zusammenfassung

Mikrobiologie

Zum Nachweis des natürlichen mikrobiellen Abbaus an kontaminierten Standorten empfiehlt sich ein stufenweises Vorgehen, für welches verschiedene Methoden zur Verfügung stehen, die in Abhängigkeit der Situation am Standort unterschiedlich kombiniert werden können. Im Einzelnen haben sich folgende Methoden durch übereinstimmende Ergebnisse als geeignet für die Beurteilung des natürlichen mikrobiellen Abbaus erwiesen und in der Summe ein fundiertes Prozessverständnis geliefert:

- Analyse der Schadstoffverteilung und der hydrochemischen Bedingungen (Redoxzonierung)
- Mikrobiologische Bestandsaufnahme relevanter Organismengruppen mit MPN-Verfahren
- Nachweis spezifischer Schadstoff-abbauender Mikroorganismen mit 16S-PCR
- Nachweis und Identifikation der relevanten Abbauprozesse in Mikrokosmen
- Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus mittels ^{13}C -Isotopenfraktionierung

Isotopie

Auf Basis des entwickelten Prozessverständnisses zum Abbau der komplex zusammengesetzten LCKW-Kontamination am Standort hat sich der folgende „modus operandi“ selbst unter den gegebenen instationären Rahmenbedingungen gut bewährt:

- Analyse der Schadstoffverteilung und spezifischen ^{13}C -Isotopensignaturen zur Identifikation der LCKW-Primärkontaminationen (Schadensdifferenzierung)
- Identifikation der relevanten Abbauprozesse anhand von Felddaten (Konzentration und Isotopensignatur)
- Nachweis in Mikrokosmen (Diskretisierung der ^{13}C -Isotopenfraktionierungsfaktoren)
- Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus mittels ^{13}C -Isotopenfraktionierung und Vergleich der LCKW-Summensignatur mit LCKW-Primärsignatur anhand einer Rayleigh-Modellierung

Modellierung

Die im Rahmen der Modellierung entwickelten Module und die neue Vorgehensweise bei der Inversion unter Berücksichtigung der Isotopenanreicherungsprozesse sowie die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen bezüglich der Erkundung und der numerischen Modellierung des reaktiven LCKW-Transports an großräumigen, komplexen

kontaminierten Standorten sind auch an anderen Standorten einsetzbar bzw. auf andere Standorte übertragbar.

Es ist folglich davon auszugehen, dass die neuen Erkenntnisse und modelltechnischen Entwicklungen auch zukünftig an anderen Standorten zur Anwendung kommen und dabei zu einer signifikanten Verbesserung der Möglichkeiten bei der Modellanpassung führen. Nicht zuletzt aufgrund des Kostendrucks im Bereich der Altlastensanierung ist daher ein erfolgreicher Einsatz der neuen Entwicklungen in der Erkundungs-, Sanierungs- und Modellierpraxis zu erwarten.

Monitoring

Angesichts einer flächendendeckenden LCKW-Problematik im Stadtgebiet von Frankenthal („Grundbelastung“ > 10 µg/L) stehen die Behörden der Umsetzung eines integralen Sanierungskonzeptes unter maßgeblicher Berücksichtigung von NA-Prozessen sehr aufgeschlossen gegenüber. Da die Behörden über den Stand des Vorhabens fortlaufend unterrichtet wurden und die Forschungsergebnisse detailliert vermittelt und zur Umsetzung bereitgestellt sind, ist die Kooperationsbereitschaft und die Bereitschaft zur Implementierung unter allen Beteiligten groß. Dies gilt im Übrigen auch für den Sanierungspflichtigen. Etwas schwer tun sich die Behörden in der Festlegung neuer Sanierungsziele, die unter Berücksichtigung von NA-Prozessen deutlich höher liegen können als üblicherweise angeordnete Zielwerte. Es deutet sich allerdings an, dass über die mikrobiologisch-isotopische Quantifizierung eine Wertefestsetzung für den gezielt untersuchten und gut dokumentierten Einzelfall erreichbar ist. Auf dieser Basis könnte ein Zielwertebereich von ca. 200 bis ca. 500 µg/L (Σ LCKW in der tiefenintegrierenden Grundwasserprobe) anvisiert werden, der bei verhältnismäßigen Pump&Treat-Maßnahmen in den meisten Fällen erreicht werden kann. Konkret sollen Zielwerte festgeschrieben werden, die eine vorzeitige Beendigung aktiver Sanierungsmaßnahmen erlauben, um danach zu MNA und in der Folge zu einer Eigenkontrollmaßnahme übergehen zu können.

Hinsichtlich üblicher Verfahrensweisen in der Altlastenbearbeitung sollte NA als Phänomen und denkbare Handlungsoption möglichst frühzeitig im Rahmen der stufenweisen Erkundung in Untersuchungsprogrammen berücksichtigt und in weiterführende Überlegungen eingebunden werden. Die Erfahrungen in Frankenthal lehren, dass bei einigen Beteiligten ein gewisser Zeit- und Argumentationsbedarf erforderlich war, um sich mit dem Gedanken der NA-Implementierung anfreunden zu können.

Kosten

Konkrete Kostenangaben zur Gesamtmaßnahme können nicht gemacht werden, da im Vorfeld des Forschungsvorhabens mehrere Ingenieurbüros von privaten und öffentlichen Auftraggebern beschäftigt wurden. Zudem wurden für die Pump&Treat-Maßnahme Versicherungsleistungen beansprucht, deren Höhe unbekannt bleiben muss (Datenschutzgründe). Es bedürfte aufwändiger Recherchen, um zu einer realistischen und belastbaren Kostenanalyse für das Gesamtpaket der durchgeführten und noch durchzuführenden Maßnahmen zu gelangen. Zudem hatten viele der innerhalb der KORA Forschung angewendeten Untersuchungsmethoden innovativen Charakter bzw. wurden teilweise während des Forschungsvorhabens etabliert, so dass die Kosten bzgl. einer praxisnahen Anwendung nicht präzise beziffert werden können. Relativ genau lassen sich jedoch die Kosten für MNA abschätzen und vergleichen. Im Gegensatz zu ca. 40.000,- €, die jährlich für die Pump&Treat-Maßnahme aufgewendet werden mussten, belaufen sich die jährlichen Kosten für ein qualifiziertes Monitoring der Schadstofffahne inkl. dessen fortlaufender Dokumentation auf lediglich ca. 10.000,- €.

Alternative Überlegungen zur derzeit durchgeführten Pump&Treat-Maßnahme zeigen eindeutig, dass Kostenvorteile bestehen, wenn überarbeitete Konzepte eine NA-Option beinhalten. Diese Einschätzung ist darin begründet, dass die Pump&Treat-Maßnahme aufgrund der geologisch-hydrogeologischen Gegebenheiten und der Schadstoffverteilung im betroffenen Sedimentkörper alleine nicht zielführend sein kann („tailing“- und „rebound“-Effekte). Ein erheblicher Kostenvorteil für NA ist dann gegeben, wenn die aktive Sanierungsmaßnahme möglichst frühzeitig abgeschaltet und zu einer MNA-Maßnahme übergewechselt werden kann. Selbst auf lange Sicht gerechnet (ca. 30 Jahre) bleibt ein erheblicher Kostenvorteil bestehen - definitiv wird er sogar immer größer - da ein vorzeitiges Ende der Pumpmaßnahmen angesichts des derzeitigen LCKW-Zielwertes von 10 µg/L und der gegenwärtigen Schadstoffentwicklung nicht absehbar ist. Noch erheblichere Kostenminderungen wären dann zu erwarten, wenn eine auf den Schadensherdbereich ausgerichtete ENA-Option (mikrobiologische Stimulation), die sich im Stadium der fachlichen Prüfung befindet, realisiert werden könnte. Die Chancen hierfür stehen gut, da mit der zuvor vorgestellten MNA-Umsetzung und einer verfahrensoptimierten Pump&Treat-Variante hochwertige Rückfalloptionen bestehen, welche die Risiken einer ENA-Maßnahme - selbst wenn diese nicht erfolgreich sein sollte - bis zur Bedeutungslosigkeit relativieren.

C2.6.5 Zitierte Literatur/Veröffentlichungen im Projekt

- Karch, U., Leve, J., Graf, F. & Reimert, R. (2007). Horizontierte Grundwasserprobenahme mit dem System „VARINSPES“ - Eine kostengünstige und praktikable Alternative zu klassischen Entnahmetechniken. *Wasser-Abwasser*, 148 (5): 364-374.
- Martin, H., Heidinger, M., Ertl, S., Eichinger, L., Tiehm, A., Schmidt, K., Karch, U. & Leve, J. (2006). ¹³C-Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung von Natural Attenuation - Abgrenzung und Charakterisierung eines CKW-Schadens am Standort Frankenthal. *TerraTech*, 3-4: 14-24.
- Schmidt, K.R. & Tiehm, A. (2008). Natural attenuation of chloroethenes: Identification of sequential reductive/oxidative biodegradation by microcosm studies. *Water Sci. Technol.* 58(5): 1137-1145.
- Schmidt K., Tiehm A. (2007) Mikrobiologisches Prozessverständnis in Frankenthal. Regionaler KORA Workshop Frankenthal, 15. Mai, Frankenthal: 25-35. download von <http://www.natural-attenuation.de/content.php?pagelId=2091&lang=de>.
- Schmidt K. R., Tiehm A., Heidinger M., Ertl S. (2008) Natural attenuation of chloroethenes – Site assessment by microcosm studies, 16S-PCR and 13C-isotope fractionation. *Proceedings of ConSoil 2008*, 03-06 June, Milano, Italy: E 187-195.
- Schmidt, K.R., Stoll, C. & Tiehm, A. (2006). Evaluation of a 16S-PCR detection of *Dehalococcoides* at two chloroethene-contaminated sites. *Water Science & Technology: Water Supply* 6(3): 129-136.
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Pfeifer, B., Heidinger, M. & Ertl, S. (2008) Growth kinetics and carbon isotope fractionation during aerobic degradation of cis-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research* 42: 2431-2438.
- Tiehm A. & Schmidt K. R. (2007) Methods to evaluate biodegradation at contaminated sites. In: Knödel K., Lange G., Voigt H.-J. (Eds.): *Environmental geology – Handbook of field methods and case studies*. Springer, Berlin, Heidelberg: 876-911.
- Tiehm, A., Schmidt, K., Stoll, C., Müller, A. & Lohner, S. (2005). Natürlicher mikrobieller Abbau (Natural Attenuation) von CKW: Fallbeispiele, Abbaumechanismen und Nachweismethoden. *Ressourcen- und Grundwasserschutz, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, ISSN 1434-5765, Band 28: 53-73.



Teil D:

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

SUMMARY AND CONCLUSIONS

D1	Relevante NA-Prozesse an LCKW-kontaminierten Standorten	217
D2	Branchentypische TV 3 Fallbeispiele	218
D3	Ergebnisse	219
D3.1	Wesentliche Prüfkriterien und übergeordnete Vorgehensweisen	219
D3.2	Verfahren und Methoden	220
D3.2.1	Konzeptionelle Ansätze	220
D3.2.2	Methoden zur Standorterkundung und zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse	221
D3.2.2.1	An den Themenverbund 3 Standorten eingesetzte Methoden	221
D3.2.2.2	Generelle Empfehlungen	222
D3.3	Umsetzung und Anwendbarkeit der MNA-Prüfkriterien	226
D3.4	Behördliche Akzeptanz	227
D4	Schlussfolgerungen und Fazit	229
D5	Relevant NA processes at sites contaminated by volatile chlorinated hydrocarbons	231
D6	Reference case studies in thematic network 3	232
D7	Results	233
D7.1	Fundamental test criteria and superordinate procedures	233
D7.2	Approaches and methods	234
D7.2.1	Conceptual approaches	234
D7.2.2	Methods for site investigation and evidence of natural attenuation processes	235
D7.2.2.1	Methods applied at the thematic network 3 sites	235
D7.2.2.2	General recommendations	236
D7.3	Implementation and application of MNA criteria	240
D7.4	Regulatory acceptance	240
D8	Conclusions	243

Der vorliegende Leitfaden gibt Empfehlungen zur Untersuchung und Beurteilung der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit von kontrollierten und/oder stimulierten natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (MNA/ENA) an LCKW-kontaminierten Standorten. Er ist dahingehend vor allem für Untersuchungen in der gesättigten Zone ausgerichtet.

Der Leitfaden beinhaltet Empfehlungen zum methodischen und konzeptionellen Vorgehen bei der Erkundung einer LCKW-Schadstoffquelle und –Fahne, Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung der wirksamen NA-Prozesse im Feld und Labor, Verfahren für die Prognose sowie allgemeine Hinweise für die Planung eines MNA-Konzeptes. Die Vorgehensweisen sind zum einen in allgemeiner, übergeordneter Form beschrieben (Kap. B) und zum anderen durch Fallbeispiele anhand der sechs Themenverbund 3 Referenzstandorte näher veranschaulicht (Kap. C).

Als von behördlicher Seite geforderte MNA-Bewertungskriterien wurden die Anforderungen des LABO-Positionspapiers (2005) herangezogen. Andere länderspezifische oder von anderen Verbänden erstellte Richtlinien sind teilweise mit berücksichtigt. Die Inhalte des Leitfadens sollen den aktuellen Stand des Wissens zum Thema MNA/ENA an LCKW-kontaminierten Standorten zusammenfassend und praxisnah wiedergeben. Deshalb basieren die Ausführungen nicht nur auf Ergebnissen aus KORA vielmehr sind auch Resultate aus zahlreichen internationalen Arbeiten eingebunden.

D1 Relevante NA-Prozesse an LCKW-kontaminierten Standorten

Der wesentliche frachtreduzierende Schadstoffminderungsprozess an LCKW-kontaminierten Standorten ist der biologische Abbau. Daneben sind abiotische Transformationen und Sorptionsprozesse zu berücksichtigen (vgl. Kap. A3, A4).

Die chlorierten Ethene können prinzipiell über verschiedene biologische Abbauege transformiert werden, die reduktive und oxidative sowie produktive oder cometabolische Prozesse umfassen (Kap. A3.3).

Der biologische Hauptabbauege ist die reduktive Dechlorierung, die unter anaeroben Verhältnissen erfolgt. Dieser Abbau erfolgt sequenziell, die Abbaupräferenz und damit auch die Abbaurate sinkt mit abnehmender Zahl der Chlorid-Substituenten von PCE, TCE, cis-DCE bis zum Vinylchlorid. Die beiden letztgenannten Metabolite werden nur unter sulfatreduzierenden und methanogenen Bedingungen reduktiv abgebaut. Unerlässlich für einen wirksamen reduktiven Abbau ist die Verfügbarkeit von Elektronendonatoren. Für die reduktive Dechlorierung dient bevorzugt Wasserstoff, der durch Fermentation aus einer Vielzahl von natürlichen (z.B. Lactat, Fettsäuren) oder anthropogenen organischen Substanzen (z.B. BTEX) bereitgestellt werden kann.

Eine mikrobielle reduktive Dechlorierung von LCKW ist nur unter natürlichen anaeroben Grundwasserbedingungen möglich. Die Effizienz des biologischen Abbaus hängt neben den verfügbaren Elektronendonatoren weiterhin von den hydraulischen Randbedingungen, den am Standort vorherrschenden Mikroorganismengemeinschaften und den von ihnen verwendeten Abbauegen ab. Bislang wurde nur ein Organismus – *Dehalococcoides ethenogenes* – identifiziert, der zu einem vollständigen Abbau von PCE bis zum Ethen in der Lage ist. Abgesehen davon wurde dies auch für Mischkulturen nachgewiesen. Das Fehlen dieser Organismen, ebenso wie die vergleichsweise schnellere und bevorzugte Umsetzung von PCE und TCE werden als wesentliche Faktoren für die häufig beobachtete (zwischenzeitliche) Akkumulation von cis-DCE und VC in anaeroben Fahnenbereichen angesehen.

Neben der reduktiven Dechlorierung können besonders cis-DCE und VC aerob oder anaerob unter Grundwasserbedingungen oxidiert werden, wodurch ebenfalls ein vollständiger Abbau zu CO₂ möglich ist. Dabei dienen Sauerstoff, Fe(III), Mn(IV) oder Sulfat als Elektronenakzeptoren. Unter aeroben Bedingungen ist ein produktiver Abbau von VC möglich und wurde vereinzelt auch für cis-DCE beschrieben. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass der aerobe oxidative Abbau in vielen Fällen cometabolisch abläuft, wobei z.B. Methan oder Ethen als Auxiliarsubstrate genutzt werden. Daneben können auch die chlorierten Ethene selbst als Auxiliarsubstrat genutzt werden, wie z.B. VC für den cometabolischen cis-DCE Abbau. Die Wirkung der Auxiliarsubstrate als auch die Wirkung von Abbauinhibitoren ist derzeit jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt. Bedeutend erscheint der oxidative Abbau vor allem an den Fahnenrändern. Die Relevanz der anaeroben Oxidationsprozesse unter Feldbedingungen ist noch nicht vollständig geklärt.

Die abiotische Transformation der LCKW erfolgt im Wesentlichen über zwei Abbaupfade (vgl. Kap. A3.4). Wesentliche Voraussetzung sind hohe Fe(II)-Gehalte im Untergrund, die unter natürlichen Bedingungen jedoch selten erreicht werden, so dass die Bedeutung des abiotischen Abbaus bei den für die LCKW relevanten natürlichen Schadstoffminderungsprozessen in der Regel auf weniger als 10% eingeschätzt wird.

Die Sorption von LCKW wurde bislang in der Regel anhand des klassischen K_{oc} -Ansatzes bestimmt, woraus sich Retardationswerte im Bereich von 1,1–1,38 (cis-DCE), 1,1–1,26 (TCE) oder 2,3–2,42 (PCE) ergeben (Wiedemeier et al. 1999). Neuere Befunde deuten darauf hin, dass in Sedimenten mit „kohligen“ organischen Anteilen die Retardation wesentlich höher sein kann (z.B. Retardationsfaktor von 2-3 für cis-DCE, siehe Projekt Hannover-Südstadt). In diesem Fall können diese Sedimente auch nach einer partiellen Sanierung bzw. Sicherung der Primärquelle – vor allem wenn diese spät nach Schadenseintritt erfolgt – als Sekundärquellen fungieren, aus denen die reversibel sorbierten Schadstoffe wieder desorbieren können (vgl. Kap. A3.5).



Zusammenfassend sind für die Beurteilung der wirksamen Schadstoffminderungsprozesse an LCKW-kontaminierten Standorten die folgenden „neuen“ Erkenntnisse zu berücksichtigen:

- Bedeutung der LCKW-Sorption an „kohligen“ organischen Partikeln in quartären Sedimenten, die dadurch als sekundäre Emissionsquellen wirken können
- Bedeutung von oxidativen Abbauprozessen gering chlorierter LCKW an den Fahnenrändern
- Bedeutung von sekundären Elektronendonatorenquellen (z.B. aus Deponien oder MKW-Schadensfällen) für den biologischen LCKW-Abbau und damit die Fahnenstationarität

D2 Branchentypische TV 3 Fallbeispiele

Im Rahmen des KORA Themenverbundes 3 wurden an den sechs Referenzstandorten

- Hannover-Südstadt (ehem. chemischer Industriestandort)
- Perleberg (ehemaliges Tanklager eines Flugplatzes der WGT-Liegenschaft)
- Karlsruhe-Ost/Killisdorf (ehemalige metallverarbeitende Betriebe)
- Düsseldorf (ehemalige chemische Industrie)
- Rosengarten/Ehesdorf (ehemalige chemische Reinigung)
- Frankenthal (ehemalige metallverarbeitende Betriebe)

die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse anhand verschiedener Methodenkombinationen untersucht, bewertet und demonstriert. Die Standorte dienen als Referenz für verschiedene Schadensfalltypen, wie z.B. urbane Standorte, Mischkontaminationen, Standorte mit mehreren Schadensquellen oder tiefe Aquifere (vgl. Kap. C1).

Bei allen Standorten handelt es sich um Lockergesteinsaquifere, die die hydrogeologischen Bezugseinheiten der Sande und Kiese Norddeutschlands sowie des Nieder- und Oberrheins repräsentieren (Kunkel et al. 2004, Abb. C1-1). Im Rahmen des TV 3 wurden keine Karst- oder Kluftaquifere untersucht (siehe dazu LF TV 1, Standort Epple). Die Nutzung von Schadstoffminderungsprozessen bei Karst- oder Kluftaquiferen wird in der Hessischen Arbeitshilfe (HLUG 2004) von vornherein ausgeschlossen und im Bayerischen Merkblatt (BLfW 2004) als nicht geeignet eingestuft. Im Gegensatz dazu sind im LABO Positionspapier (2005) keine derartigen Einschränkungen genannt. Generell liegen für die Erkundung dieser Aquifertypen bislang noch wenige öffentlich dokumentierte Beispiele vor.

Bis auf den Standort Rosengarten, an dem bei einem Flurabstand von 30-35 m Kontaminationen bis in mehr als 70 m Tiefe nachgewiesen wurden, erstrecken sich die Belastungen an den anderen fünf Standorten in der gesättigten Zone über eine Tiefe von 3-25 m. Die horizontale Ausdehnung der Schadstofffahnen bewegt sich zwischen 950–4400 m in der Länge und ca. 300-900 m in der Breite. Die Mehrzahl (70%) der in Deutschland ermittelten LCKW-Fahnenlängen sind generell kürzer als 2 Kilometer (Median 1,7 km bei n=30, vgl. Kap. A2.3.3). Die Hauptbelastungen an den KORA TV 3 Standorten wurden durch PCE und TCE verursacht. Heute, 20-30 Jahre nach Stilllegung der Anlagen, hat sich das Belastungsmuster größtenteils in Richtung der Metabolite cis-DCE, VC verschoben (vgl. Tab. C1-1, Kap. C2.1-C2.6).

D3 Ergebnisse

D3.1 Wesentliche Prüfkriterien und übergeordnete Vorgehensweisen

Im Rahmen der KORA Handlungsempfehlungen wurde unabhängig von der Art des vorliegenden Schadstoffes zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen für eine Berücksichtigung von MNA ein vierstufiges Vorgehen erarbeitet (s. Kap. B1, B2.1). Den Stufen lassen sich übergeordnete Untersuchungsbereiche sowie wesentliche Prüfkriterien für die Beurteilung der Wirksamkeit der NA-Prozesse, abgeleitet aus den deutschen Arbeitshilfen und Regelwerken wie z.B. LABO (2005); ITVA (2004); BLfW (2004) oder HLUG (2004) zuordnen. Dies ist zusammenfassend in Tab. D3-1 veranschaulicht.

Ein wichtiger Punkt bei der Bewertung von MNA in Deutschland – im Unterschied zu den USA (U.S.EPA 1999a) – ist die im LABO-Positionspapier (2005) geforderte Frachtbetrachtung. Diese entspricht in etwa dem in den USA seit einigen Jahren von wissenschaftlicher Seite empfohlenen sog. „Mass-Balance Konzept“ (Chapelle et al. 2004). Demnach soll die Wirksamkeit von MNA anhand des Verhältnisses von *Schadstoffeintrag in die Fahne* (= Quellenemission) zu *Abnahme der Schadstofffracht* bis zum Beurteilungspunkt (= Ergebnisse der Summe aller wirksamen NA-Prozesse) bewertet werden, was einer Frachtbetrachtung gleichkommt. Eine Frachtbetrachtung anhand von Kontrollebenen (vgl. Abb. B2-6, Kap. B3.3.4) erlaubt im Gegensatz zu reinen Konzentrationsmessungen eine Unterscheidung von verdünnenden zu frachtreduzierenden Prozessen. Weiterhin kann anhand des Verhältnisses von eingetragener zu reduzierter Fracht die Fahnenstationarität beurteilt werden.

Die F&E-Arbeiten an den TV 3 Standorten sind im Wesentlichen in die Stufen II und III (vgl. Tab. D3-1, Kap. C2) einzuordnen. Die Zielstellungen und Arbeitspläne der ursprünglich

beantragten und geplanten F&E-Vorhaben, die 2003 begannen, wurden nach Erscheinen des LABO-Positionspapiers (2005) soweit dies notwendig und unter den zeitlichen und finanziellen Bedingungen möglich war, dahingehend ergänzt, dass die dort formulierten Kriterien soweit als möglich beantwortet werden konnten. Diese nachträglichen Anpassungen beinhalteten vor allem die Betrachtung der Quelle, was mit wenigen Ausnahmen, wie z.B. Rosengarten, im ursprünglichen Untersuchungsrahmen der KORA-Projekte nicht vorgesehen war.

Tab. D3-1: Übersicht zum empfohlenen stufenweisen Vorgehen für die Untersuchung und Prüfung der Wirksamkeit der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (vgl. Kap. B1, B2.1)

Stufe	Stufenweises Vorgehen	Hauptuntersuchungsziele/-Aufgaben (LABO 2005)	Wesentliche Prüfkriterien (LABO 2005)
I	Prüfung der Voraussetzungen für MNA	<ul style="list-style-type: none">- Generelle Einschränkungen für MNA am Standort?- Hinweise auf standortspezifisches NA-Potenzial?- Festlegung eines relevanten Untersuchungsraumes und Erstellung eines geohydraulischen Konzeptmodelles	<ul style="list-style-type: none">- Stellt MNA eine prinzipielle Handlungsoption dar?
II	Standortuntersuchung zum Nachweis der Wirksamkeit von NA	<ul style="list-style-type: none">- Charakterisierung von Quellen- und Fahnenausdehnung und Inventar- Schadstoffaustrag aus der Quelle- Frachtbetrachtung in der Fahne- Identifizierung und Quantifizierung der wirksamen NA-Prozesse	<p>für Stufe II und III:</p> <ul style="list-style-type: none">- Fahnenstationarität- Frachtreduktion- Prognose zur Wirksamkeit und Nachhaltigkeit von MNA
III	Prognose und Entscheidung über MNA	<ul style="list-style-type: none">- Erstellung der Prognose- Erstellung eines Überwachungsplanes	
IV	Überwachung und Abschlusskontrolle	<ul style="list-style-type: none">- Monitoring	<ul style="list-style-type: none">- Übereinstimmung SOLL/ IST

D3.2 Verfahren und Methoden

D3.2.1 Konzeptionelle Ansätze

Die Herausforderung bei der Erkundung eines Schadensfalles ist die Ermittlung der notwendigen räumlichen und zeitlichen Auflösung bei der Probenahme, um repräsentative Daten zu gewinnen, anhand derer die Schadenssituation mit der angestrebten Sicherheit zu bewerten ist. Selbst bei hohen Untersuchungsintensitäten, die in der Praxis aufgrund finanzieller Limitierungen in der Regel nicht realisierbar sind und trotz technologischer Fortschritte auf dem Gebiet der integralen Messungen, kann die hydrogeologische Untergrundstruktur und die zeitlich-räumliche Verteilung der Schadstoffe nicht exakt erfasst werden.

Daraus resultiert zwangsläufig eine fehlerhafte Einschätzung der vorliegenden Standort- und Schadenssituation sowie Unsicherheiten bei der Quantifizierung des aktuellen NA-Potenzials als auch bei der Prognose. Wesentlich ist deshalb das Bewußtsein um die Unsicherheit von Felddaten bzw. der Felderkundung. Weiterhin sind Strategien erforderlich, wie mit fehlerhaften Daten bzw. den Unsicherheiten umgegangen werden soll. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen von KORA anhand von virtuellen Modellstudien (vgl. Synpose TV 7, HE Kap. 8)

Untersuchungen zur besseren Qualitätsbewertung von Felduntersuchungen durchgeführt. Daraus lassen sich unter anderem die folgenden Lösungsansätze und Empfehlungen für Erkundungsansätze und Datenauswertungen ableiten (vgl. Kap. B2.2.2).

- Identifikation/Vermeidung großer systematischer Fehler (z.B. beim Messstellenausbau).
- Messnetzdimensionierung – Geringste Messpunktabstände dort, wo größter Gradient für Konzentrationsverteilung erwartet wird (= Quellbereich). Modellstudien deuten darauf hin, dass eine höhere Dichte von Messstellen im Quellbereich häufig auch Unsicherheiten bei der Fahnen erkundung verringern.
- Erkundung – Höhere Effektivität durch höhere Probendichte und schnelle, ggf. kostengünstigere Messungen. Zeitnahe Verfügbarkeit von Schadstoff- oder hydrogeologischen Daten während der Erkundungsphase ermöglichen eine unmittelbare Anpassung des Erkundungskonzepts an neue, im Vorfeld nicht berücksichtigte, erwartete Standortgegebenheiten. In diesem Zusammenhang sollte die Beziehung zwischen getätigten Investitionen für die Erkundung und verbleibenden Unsicherheiten/Risiken in ökonomischen Bewertungen mehr berücksichtigt werden (vgl. HE, Kap. 8).
- Bewertung der Gesamtschadenssituation – Kontinuierliche (Weiter-)Entwicklung eines (konzeptionellen) Standortmodells. In die Bewertungsansätze sollten neben Unsicherheitsbetrachtungen auch verstärkt Überlegungen zu Handlungsspielräumen einbezogen werden.

D3.2.2 Methoden zur Standort erkundung und zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse

Die gängigen Vorgehensweisen zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse orientieren sich an dem in den USA entwickelten „three lines of evidence concept“ (U.S.EPA 1999a). Danach kann die stufenweise Beweisführung von der Erhebung hydrogeologischer und geochemischer Daten bis zu mikrobiologischen Untersuchungen zum Prozessnachweis reichen (vgl. Abb. B3-1). Weiterhin werden Modellierungen für die Erstellung einer Prognose empfohlen (Kap. B3.5).

D3.2.2.1 An den Themenverbund 3 Standorten eingesetzte Methoden

Die an den TV 3 Standorten erprobten verschiedenen Methodenkombinationen sind in Tab. D3-2 zusammengefasst, wobei die Methoden den entsprechenden LABO-Zielstellungen zugeordnet sind. Die Größe der Untersuchungsgebiete lag zwischen 0,02–3 km², für die Erkundungen der sechs Schadstofffahnen wurden 17-154 Messstellen genutzt. An allen Standorten wurden geochemische Untersuchungen zur Bestimmung der zeitlichen Veränderung der Schadstoff-, Metaboliten- und Redoxparameterkonzentrationen durchgeführt. Mit Ausnahme von Rosengarten erfolgten in allen anderen Projekten mikrobiologische Untersuchungen in Form von Batch- und Säulen und/oder molekularbiologischen Ansätzen. Für vier Standorte wurden $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopendaten an den LCKW, für drei Chlorisotopendaten erhoben. In den Projekten Düsseldorf und Frankenthal wurde die Analytik und Auswertung der komponentenspezifischen Kohlenstoff- und Chlorisotope (weiter-)entwickelt. Bis auf Perleberg wurden in allen Projekten analytische und/oder numerische Modellierungen für die Quantifizierung oder Prognose der NA-Prozesse durchgeführt (s. Tab. C1-2).

Die Standortarbeiten erfolgten durch verschiedene Institutionen aus Wissenschaft, Ingenieurbüros, Fachbehörden etc. und wurden intensiv von den verantwortlichen Behörden begleitet.

Tab. D3-2: Übersicht zu den in den TV 3 Projekten erprobten Methodenkombinationen, um die im LABO-Positionspapier (2005) genannten Prüfkriterien zu beantworten. (Abkürzungen: MiK: Mikrokosmen; PCR: Polymerase Chain Reaktion – molekulargenetische Methode; * Ansätze, die hauptsächlich zur Ermittlung der Fragestellung genutzt wurden)

	Hannover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
Charakterisierung und bisherige Sanierung/Sicherung der Quelle	Hydraul. Sanierung, Dichtwand	DP-Felder-kundung (Lage)	Hydraul. Sanierung, Felddaten/Modell (Ausdehnung, Emission)	Hydraul. Sanierung	Felddaten/Modell (Lage, Masse, Emission)	Hydraul. Sanierung, Felddaten, Modell, Isotope (Lage, Inventar)
Abgrenzung der Schadstoff-fahne	Felddaten	Felddaten	Felddaten	Felddaten	Felddaten/Modell	Felddaten
Ermittlung der relevanten NA-Prozesse	Hydrochem. Daten, Laborversuche zur Sorption, Isotope	Hydrochem. Daten, Mikrobiologie (MiK, PCR)	Hydrochem. Daten, Mikrobiologie (MiK, PCR), Modell	Hydrochem. Daten, Isotope, Mikrobiologie (MiK)	Hydrochem. Daten, Isotope	Hydrochem. Daten, Isotope, Mikrobiologie (MiK, PCR)
Quantifizierung der NA-Prozesse *	Modell	Abbauraten im Labor	Modell	Isotope	Modell	Isotope, Modell
Ermittlung der Schadstoff-fracht *	Kontrollebene	-	Kontroll-ebene	Kontrollebene	Kontrollebene	Kontrollebene
Fahne ist stationär *	ja (Felddaten)	?	?	ja (Felddaten)	ja (Modell)	ja (Felddaten)
Prognose erstellt *	ja (Modell)	-	ja (Modell)	-	ja (Modell)	-

D3.2.2.2 Generelle Empfehlungen

Im Folgenden werden die Methoden in Bezug auf ihre Aussagekraft und vor allem hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in der Praxis zusammenfassend bewertet. Die Ausführungen basieren sowohl auf den Erfahrungen aus den TV 3 Standortarbeiten als auch auf publizierten Ergebnissen. Ausführliche Darstellungen dazu finden sich in Kap. B3. Dazu muss ausdrücklich betont werden, dass diese Art von Bewertung keineswegs als endgültiges Pro oder Kontra für die Nutzung einer Methode angesehen werden darf. Vielmehr ist es eine erste Einschätzung inwieweit die Methoden aufgrund ihrer bisherigen Anwendung Eingang in die Praxis finden können bzw. schon standardmäßig eingesetzt werden. Die Wahl für oder gegen eine Methode sollte sich vor allem an einer spezifischen Fragestellung bzw. dem erwarteten Informationsgewinn orientieren. Da diese Fragen bzw. Entscheidungen immer im Kontext des Einzelfalls erarbeitet werden, sind übergeordnete Empfehlungen für oder gegen eine Methode nur bedingt möglich und sinnvoll.

Charakterisierung der Schadstoffquelle (vgl. Kap. B3.2)

Geophysikalische Verfahren zur Erkundung des Untergrundes in Kombination mit Direct-Push (DP) werden insbesondere für Lockergesteinsaquifere – im Gegensatz zu Schotter-, Karst- oder Kluftaquiferen, in denen eine Anwendung von DP-Verfahren nur eingeschränkt oder nicht möglich ist – als geeignete Methoden für eine schnelle und vergleichsweise kostengünstige **Quellenerkundung** angesehen. Neben den MIP-Sonden können erste semiquantitative Abschätzungen zur Detektion von DNAPL mittels Ribbon-Samplern durchgeführt werden (Tab. B3-4). Alle diese Verfahren etablieren sich zunehmend in der Praxis, auch wenn sie noch nicht als Standard zu bezeichnen sind.

Die in der Quelle enthaltene **Masse** kann über Verteilungstracertests oder Modellierungen, in die Daten aus hochauflösenden Bodenbeprobungen eingehen, abgeschätzt werden. Verteilungstracertests werden zunehmend auch im Rahmen von Pilotstudien für die Überprüfung der Effizienz von in-situ Quellensanierungsverfahren eingesetzt (vgl. Kap. E4.II.3). Ebenso wie die Modellierungen sind sie aber keinesfalls als Standardverfahren einzustufen und noch mit vielen Unsicherheiten behaftet, sodass eine kommerzielle oder praxisnahe Nutzung kurzfristig nicht absehbar ist.

Der aktuelle **Schadstoffaustrag** aus der Quelle kann anhand von Immissionspumpversuchen (IPV) oder Interpolationen von Messdaten (Groundwaterfence Methode) entlang einer Kontrollebene ermittelt werden. Abgesehen von den in Kap. B3.3.4 ausführlich erläuterten Vor- und Nachteilen eines integralen bzw. interpolierenden Ansatzes besteht die Herausforderung beider Methoden in der richtigen Positionierung der Kontrollebene, d.h. dem richtigen Abstand zur Schadstoffquelle und geeigneten Abständen zwischen den Messstellen. Die Auswahl der besser geeigneten Methode erfolgt in Abhängigkeit des Untergrundes und der vorliegenden Pegelzahl. Die Durchführung der Pumpversuche selbst wird als Standardverfahren eingestuft. Die Konzipierung des IPV und die Datenauswertung werden noch nicht standardmäßig durchgeführt.

Daneben können inverse Modellierungen zur Ermittlung der aktuellen Schadensherdemission herangezogen werden, die jedoch nicht standardmäßig zur Verfügung stehen. Eine **Prognose** der zeitlichen Entwicklung **der Schadstoffemission** ist nur über Modellrechnungen möglich, die für die breite Fachöffentlichkeit noch keine Standardanwendungen darstellen. Dazu müssen Felddaten zur Kalibrierung und Verifizierung der Szenarien vorliegen, die in der Regel Best-/Worst-Case Szenarien darstellen.

Es ist hervorzuheben, dass durch die technologischen und methodischen Fortschritte in den vergangenen Jahren eine Quellenerkundung zumindest in Lockergesteinsaquiferen unter vertretbarem Aufwand erst möglich wurde. Daneben kann durch die Fortschritte bei der feldmaßstäblichen Frachtmessung in Kombination mit Modellauswertungen die Quellemission abgeschätzt und mit Unsicherheiten prognostiziert werden. Allerdings wurden alle Verfahren bislang hauptsächlich im Rahmen von Forschungsprojekten eingesetzt. Nach Einschätzung der Autoren ist abgesehen von den Feldmethoden zur Erkundung und Frachtbestimmung – d.h. Direct-Push, geophysikalische Verfahren, Immissionspumpversuche und Interpolation von Messdaten in einer Kontrollebene – die auch noch Entwicklungspotenzial und -Bedarf haben, eine Nutzung der anderen vorgestellten Verfahren in der Praxis kurzfristig nicht absehbar. Hier sind nicht zuletzt Genehmigungsbehörden oder Gutachter gefordert, neue Verfahren, insbesondere die Modellierungen, in die Quellenerkundung einzubeziehen und so für neue Standardsetzungen zu sorgen.

Erkundung der Schadstofffahne (vgl. Kap. B3.3)

Ein wesentlicher Aspekt bei der Erkundung der Schadstofffahnenausdehnung ist die **Konzipierung des erforderlichen Messnetzes** (vgl. Kap. B2.2.2). Basis dafür ist eine hinreichende hydrogeologische Charakterisierung des potenziellen Fahnenbereiches, d.h. Kenntnisse zu den Strömungs- und Transportprozessen sowie den hydrogeologischen Eigenschaften des Aquifers, wofür prinzipiell Standardmethoden vorliegen (vgl. Kap. B3.1). Wesentliche Herausforderung ist die Bewertung der Variabilitätsskalen der Strömungs- und Transportparameter. Neben statistischen Verfahren und Modellauswertungen, die Größenordnungen zu den räumlichen Abhängigkeiten liefern können, stehen integrale Messverfahren wie Tracerversuche zur Verfügung mit denen Unsicherheiten, die sich aus Punktmessungen ergeben, besser kompensiert werden können. Diese Ansätze werden jedoch bislang vor allem in Forschungsprojekten eingesetzt und sind in der Praxis stets unter dem Gesichtspunkt der Verhältnismäßigkeit zu prüfen.

Für den iterativen Aufbau eines Messnetzes bei der Standorterkundung oder auch für das Monitoring wird häufig ein Centerline-Ansatz verfolgt – der die Unsicherheit die Hauptstromlinie nicht zu erfassen beinhaltet – weshalb die Kombination mit Kontrollebenen empfohlen wird (vgl. Abb. B2-6). Hervorzuheben in diesem Zusammenhang ist die Notwendigkeit einer tiefendifferenzierten Beprobung. Für die vertikale Auflösung wird empfohlen, sich zuerst an stratigraphischen Intervallen auszurichten sowie möglichst gleich lange Filterstrecken einzurichten, die für Frachtberechnungen genutzt werden können.

Für die **Ermittlung der Fahnenausdehnung** können wie an den Standorten-Hannover Südstadt, Karlsruhe und Düsseldorf, wo die Fahnen durch die Voruntersuchungen schon relativ gut auskartiert waren, vorhandene Messstellen genutzt werden. Für eine tiefendifferenzierte Beprobungen können bestehende meist vollverfilterte Messstellen mit verschiedenen Multi-level-Probenahme-Systemen beprobt werden (z.B. Packer, Scheiben, vgl. Tab. B3-8, Box-3). An den Standorten Perleberg, Rosengarten und Frankenthal – wo der Fahnenverlauf größtenteils noch erkundet werden musste – erwiesen sich die Direct-Push Verfahren als gut geeignet. Am Standort Rosengarten wurde die Direct-Push Methode für den Einsatz in Tiefen bis 50 m weiterentwickelt. Ihr Einsatz in Tiefen > 30 m sowie in Schotter-, Karst- oder Kluftaquiferen ist bislang jedoch nur eingeschränkt oder nicht möglich.

Ein konzeptionelles Modell sowie die graphische Darstellung der räumlich-zeitlichen Schadstoffverbreitung ist die Basis für die Bewertung und Prognose des Fahnenverhaltens. Durch die Wahl des Inter- bzw. Extrapolationsverfahrens wird die Interpolationsqualität maßgeblich beeinflusst. Über geostatistische Methoden können im Gegensatz zu deterministischen Ansätzen Informationen über die zugrundeliegende räumliche Struktur ermittelt werden. Darüber lassen sich Varianzen oder Standardfehler abschätzen, was eine Bewertung der Interpolationssicherheit erlaubt (vgl. Kap. B2.2.3.2). Generell sollten für die Gesamtschadensbewertung alle, d.h. auch fehlerbehaftete Daten berücksichtigt werden, da eine Nichtbeachtung unsicherer Werte stets zu einer Verschlechterung der Interpolations- und damit Erkundungsqualität führt (vgl. Box-5, Kap. B2.2.3.1).

Schadstofffrachten bzw. deren Änderung können an Kontrollebenen anhand von Immissionspumpversuchen, der Groundwaterfence-Methode oder Passivsammlern ermittelt werden (vgl. Kap. B3.3.4). Den genannten wird ein hohes Potenzial für eine Anwendung in der Praxis zugeschrieben bzw. sie werden dort bereits eingesetzt.

Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (vgl. Kap. B3.4)

Die Beweisführung für den Abbau von LCKW basiert in der Regel auf verschiedenen unterschiedlich belastbaren und messbaren vor allem indirekten Indikatoren.

Qualitative Hinweise auf einen stattfindenden biologischen Abbau können sowohl aus geochemischen als auch mikrobiologischen Daten abgeleitet werden. Der Nachweis der Metabolite cis-DCE und VC ist ein relativ sicheres qualitatives direktes Indiz, dass an einem Standort PCE und/oder TCE anaerob abgebaut werden. Daneben deuten Änderungen in den Konzentrationen der Ausgangsschadstoffe sowie Änderungen in den Konzentrationen der Redoxparameter auf einen Abbau hin (vgl. Kap. B3.4.1.1). Mikrokosmen sind für Prozessstudien erforderlich und erlauben ebenso wie molekularbiologische Untersuchungen Aussagen zum LCKW-Abbaupotenzial an einem Standort (vgl. Kap. B3.4.1.2).

Die Durchführung anaerober Mikrokosmenstudien erfordert dabei gewisse Anforderungen an die Laborausstattung, wird aber von den Anwendern als praxisfreundlich bewertet. Auch das Potenzial der molekularbiologischen Methoden für eine verbreitetere Nutzung in der Praxis wird von den Anwendern als hoch eingestuft. Sowohl bei den geochemischen als auch den mikrobiologischen Untersuchungsansätzen ist von wesentlicher Bedeutung, wie repräsentativ das genutzte Probenmaterial für den Feldstandort ist und wie gut sich die Laborergebnisse auf die reale Standortsituation übertragen lassen.

Als Empfehlung in Bezug auf eine Methodenauswahl werden die mikrobiologischen Methoden als Ergänzung zu den geochemischen Untersuchungen angesehen. Sie sind notwendig, um die spezifischen Abbauewege zu identifizieren oder als Voruntersuchungen für eine ENA-Anwendung.

Mit der komponentenspezifischen Isotopenfraktionierung (CSIA) können NA-Prozesse an einem Standort qualitativ nachgewiesen und unter bestimmten Randbedingungen auch **quantifiziert** werden. Die CSIA ist bislang das einzige Messverfahren, das eine direkte Quantifizierung erlaubt. Allerdings ist zu betonen, dass für die CSIA-Anwendung neben der analytischen Ausstattung diverse Vorbedingungen notwendig sind, wie z.B. ausreichend hohe Abbaugrade, um ein analytisches Signal zu erhalten oder standortspezifische Fraktionierungsfaktoren, sodass die CSIA bislang nicht als Standardmethode einzustufen ist (vgl. Kap. 3.4.1.3).

In der Regel erfolgt die Quantifizierung der Abbauraten durch die Auswertung der hydrochemischen Daten unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Randbedingungen, wofür unterschiedlich komplexe Ansätze zur Verfügung stehen (vgl. Kap. B3.4.1.4). Diese Daten werden auch in numerischen oder analytischen Modellen zur Prognose von Fahnenlängen herangezogen (vgl. Kap. B3.5).

Die **Stationarität einer Schadstofffahne** kann anhand langjähriger Messreihen in einem gut konzipierten Messnetz bewertet werden, wenn die Daten einen entsprechenden Trend aufzeigen. Weiterhin können Frachtbestimmungen (vgl. Kap. B3.3.4) oder Abbauraten (vgl. Kap. B3.4.1.4) herangezogen werden. Zeitliche Schwankungen und Veränderungen der hydraulischen Bedingungen wie z.B. Grundwasserabsenkungen durch Baumaßnahmen, Zuflussänderungen durch Flächenversiegelungen, können die Aussagesicherheiten deutlich einschränken, ebenso wie Quellensanierungsmaßnahmen oder die Überlagerung mehrerer Schadstofffahnen. Unter diesen Umständen können Modellsimulationen die Prognosesicherheit zum Fahnenverhalten verbessern, sofern notwendige Randinformationen für Best-/Worst-Case Szenarien vorliegen. Zukünftige Nutzungskonzepte für den Bereich der Schadstofffahne sind dahingehend auf ihre Verträglichkeit mit der „Stationaritätsbedingung“ zu prüfen.

Prognose (vgl. Kap. B3.5)

Für die Standortbearbeitung wird prinzipiell die Erstellung eines konzeptionellen Modelles empfohlen, in das kontinuierlich die im Verlauf der Erkundung erhobenen Daten eingepflegt werden. Analytische und numerische Modelle sind weiterführende Werkzeuge für die Quantifizierung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse. Für die Erstellung einer Prognose bzw. Szenarien zur Nachhaltigkeit oder Dauer von MNA stehen bislang nur numerische Verfahren zur Verfügung (Truex et al. 2006). Bei den Modellen handelt es sich größtenteils um standortspezifische Eigenentwicklungen von Forschungsverbünden und/oder Firmen, teilweise sind aber auch kommerzielle Softwarepakete erhältlich.

Die Beispiele aus den TV 3 Untersuchungen unterstreichen den wesentlichen Beitrag, der verschiedenen Modellansätze bei der Dateninterpretation und Entscheidungsfindung. Das auch im stufenweisen Vorgehen empfohlene kontinuierliche Fortschreiben eines (konzeptionellen) Standortmodells wird als essentiell für eine übergreifende Standortbewertung angesehen. Die Wahl des Modells sollte in Abhängigkeit der Schadensfallgröße, den hydrogeologischen Bedingungen und der vorhandenen Datenmenge erfolgen.

Trotz des enormen Potenzials der Modellierungen und ihrer inzwischen weitgehend akzeptierten wirtschaftlichen Verhältnismäßigkeit ist aufgrund der dafür notwendigen Fachkenntnis eine verstärkte Nutzung in der Praxis kurzfristig nicht wahrscheinlich. Auch hier sind aus Sicht der Autoren die Genehmigungsbehörden gefordert, durch entsprechende Anforderungen neue Bearbeitungsstandards zu setzen.

ENA (vgl. Kap. B4)

Die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse der LCKW können durch ENA-Maßnahmen im Quell- und eingeschränkt im Fahnenbereich unterstützt werden. Dies kann durch die Injektion von fehlenden oder zusätzlichen Elektronendonatoren sowie ggf. Nährstoffen und/oder die Zufuhr von spezifischen LCKW-abbauenden Rein- oder Mischkulturen (Bioaugmentation) erfolgen. Wesentlich sind entsprechende Vorversuche, um das geeignete Verfahren sowie Art und Menge des zu injizierenden Substrates zu bestimmen.

Trotz vielversprechender Vorversuche, die je nach Verfahren auch schon als Pilotversuche erfolgten, hat sich ENA noch nicht als Standardanwendung etabliert. Die wesentlichen Schwierigkeiten resultieren aus der Unkenntnis über die hydraulische Heterogenität des Untergrundes und einer meist unzureichenden Vermischung von LCKW-haltigem Grundwasser und den injizierten Substraten insbesondere bei einer ENA-Anwendung im Fahnenbereich.

D3.3 Umsetzung und Anwendbarkeit der MNA-Prüfkriterien

Für nahezu alle MNA-Prüfkriterien des LABO-Positionspapiers (2005) stehen praktikable Methoden zur Verfügung oder konnten im Rahmen von KORA entwickelt werden.

So können die Ausdehnung der Quelle und Fahne ebenso wie die wirksamen Prozesse anhand verschiedener Methoden, die sich größtenteils in der Praxis etabliert haben, ermittelt werden. Die Quantifizierung des Abbaus sowie Prognosen zur Nachhaltigkeit und Dauer von MNA sind dagegen mit mehr Arbeitsaufwand verbunden und mit vergleichsweise höheren Unsicherheiten behaftet. Gerade eine quantitative Bewertung der Aussagesicherheiten stellt aktuell die größte Herausforderung dar, da sowohl notwendige Felddaten z.B. zur Quellenmasse oder Quellenemission als auch Bewertungsmaßstäbe und Bewertungsansätze fehlen bzw. nur mit

hohem Arbeitsaufwand zu ermitteln sind.

Diese Einschränkungen resultieren vor allem aus der intrinsisch vorliegenden Untergrundheterogenität und den entsprechenden Auswirkungen auf die Strömungs- und Abbauprozesse und sind somit unabhängig von der zu wählenden Handlungsoption für eine Standortsanierung. In diesem Zusammenhang sind für die Berücksichtigung bzw. Bewertung von MNA als wesentliche offene (wissenschaftliche) Fragen zu nennen:

- Wirtschaftliche Methoden zur Charakterisierung einer LCKW-Quelle, insbesondere Masse und Quellenarchitektur
- Belastbare Konzepte zum Einsatz und der Wirkung von in-situ Sanierungsmethoden bei LCKW-Quellen auf MNA
- Allgemeingültige Prognose der LCKW-Abbaukinetik bei hinreichend bekannten hydrogeologischen Randbedingungen und als Funktion der Mikrobiologie und der Hydro- und Geochemie (Wirkung so genannter Auxiliarsubstrate und Inhibitoren im Grundwasser)

D3.4 Behördliche Akzeptanz

Insgesamt ist in Deutschland in den meisten Bundesländern eine wachsende Akzeptanz von MNA – insbesondere auch bei LCKW-Schadensfällen – zu verzeichnen. Dies spiegelt sich auch in der langsam wachsenden Zahl von Standorten wieder, an denen MNA zumindest in Betracht gezogen oder gar umgesetzt wird (37 Standorte davon 30% LCKW, Stand 2007). Dieser Trend ist in ähnlicher Weise in den USA zu verzeichnen (ITRC 2008a; McGuire et al. 2003). Als wesentliches Akzeptanzkriterium gilt die Stationarität der Fahne sowie die Prognose zur Wirksamkeit und Nachhaltigkeit. Im Umkehrschluss sind nicht-stationäre Fahnen aber auch zu lange Zeiträume für MNA die wesentlichen Gründe für den Ausschluss von MNA. Diese Kriterien sollten aus Sicht der Herausgeber wie bereits angemerkt vor dem Hintergrund der Grenzen aller Sanierungsverfahren in Abhängigkeit der vorliegenden Situation im Einzelfall zumindest kritisch hinterfragt werden.

Als wesentlicher Punkt für eine Berücksichtigung von MNA wurde von den beteiligten Behörden eine von Beginn an kontinuierliche Zusammenarbeit aller an den Standortarbeiten Beteiligten sowie ggf. Betroffenen angesehen. Nur so können die Belange aller Gruppen berücksichtigt, Wissenslücken und existierende Vorbehalte oder Ängste – insbesondere gegenüber neuen Verfahren – erkannt, besprochen und im günstigsten Fall gelöst werden. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund wichtig, als die Bearbeitung komplexer und großer Standorte nicht mehr ohne interdisziplinäre Arbeitsansätze und selten mittels eines einzigen Sanierungsverfahrens auf eine erfolgreiche und ökonomische Weise möglich ist.

An den TV 3 Referenzstandorten wird MNA in Rosengarten als alleinige Handlungsoption zur Anwendung kommen und an den Standorten Hannover-Südstadt, Düsseldorf und Frankenthal als Ergänzung zu Quellsanierungs- oder Sicherungsmaßnahmen.

Die zuständige Behörde hat einer Anwendung von MNA am Standort Hannover-Südstadt (vgl. Kap. C2.1) zugestimmt. Wesentliche Entscheidungskriterien sind, dass die Kontaminationsfahne räumlich stationär ist, die Konzentrationen kontinuierlich zurückgehen und direkte Gefährdungen von Nutzern nicht bestehen. Vor diesem Hintergrund wird eine prognostizierte Lebenserwartung der Schadstoffnachlieferung in die Fahne von etwa 30 Jahren akzeptiert,

zumal keine realistischen Sanierungsalternativen existieren. Insgesamt hat sich das methodisch/wissenschaftliche Vorgehen als weitgehend zielführend erwiesen.

Das Monitoring-Programm umfasst jährliche Trenduntersuchungen und fünfjährige Statusuntersuchungen. Die Trenduntersuchungen sollen an ausgewählten, das Zentrum und die Ränder der Fahne repräsentierenden Messstellen mit wenigen Parametern erfolgen. Die Statusuntersuchungen umfassen deutlich mehr Messstellen und einen umfangreichen Parameterkatalog. Das Monitoring wird bei Verzicht auf andere Maßnahmen in den folgenden Jahren umgesetzt.

In Perleberg (vgl. Kap. C2.2) wurden während der Projektarbeiten die Schadenszentren und die Schadstofffahne eingegrenzt sowie das NA-Potenzial bewertet. Die Arbeiten wurden von der zuständigen Behörde als Sanierungsvoruntersuchungen eingestuft. Die bisherige Erkundung erlaubt noch keine Aussage über die zukünftige Fahnenentwicklung, sodass weitere Untersuchungen für eine Bewertung von MNA erforderlich wären. Seitens der wissenschaftlichen Bearbeiter wird die Fortführung des ENA-Feldversuches, die Erhebung weiterer Daten für eine zeitliche Bewertung und die Einbindung von Modellierungen für die Prognose der Fahnenentwicklung empfohlen.

Am Standort Karlsruhe-Ost/Killisdorf (vgl. Kap. C2.3) wird der nördliche Schadensherd durch eine Pump&Treat Maßnahme saniert, am südlichen Schadensherd ist eine Sanierung mittels Aushub vorgesehen. Weitere Schadensherde werden noch erkundet. Die Ergebnisse aus dem Forschungsprojekt wurden bei der Bewertung des südlichen Schadensherdes berücksichtigt. Für die Schadstofffahne kommt MNA als Sanierungsoption nicht in Betracht, da die Stationarität der Fahne nicht nachgewiesen werden konnte. Dies resultiert aus der Tatsache, dass aufgrund von Eingangsvoraussetzungen im Forschungsprojekt nur Teilbereiche der Fahne betrachtet wurden. Die zuständigen Fach- und Rechtsbehörden waren über die Arbeiten im Forschungsprojekt im gesamten Verlauf unterrichtet bzw. konstruktiv beteiligt und generell gegenüber MNA positiv eingestellt.

Am Standort Düsseldorf (vgl. Kap. C2.4) erfolgt eine hydraulische Sanierung der Schadensquelle. Bereits zu Beginn des Forschungsprojektes wurde im Zuge der Sanierungsplanung festgelegt, dass MNA im Fahnenabschnitt 3 genutzt werden kann. Für die Überwachung des betreffenden Fahnenabschnittes wurde die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen vor dem Zeitpunkt der Bewertung linear auf die Zukunft prognostiziert. Wenn die Schadstoffkonzentrationen nach 3 Jahren an mind. 50% bzw. nach 6 Jahren an mindestens 90% der Monitoringmessstellen nicht abnehmen, soll auch dieser Fahnenabschnitt mit Pump&Treat saniert werden. Die bisherigen Ergebnisse deuten nur auf teilweise Übereinstimmungen zwischen SOLL und IST hin. Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens hatten bislang keinen Einfluss auf die Standortbehandlung.

Am Standort Rosengarten/Ehestorf (vgl. Kap. C2.5) wird MNA zur Anwendung kommen. Die Schadstoffquelle soll nicht saniert werden, da dies nach den vorliegenden Ergebnissen keinen maßgeblichen Einfluss auf die Ausdehnung der Fahne hat. Die zuständige Fachbehörde war als Zuwendungsempfänger unmittelbar an den Forschungsarbeiten beteiligt. Die Ergebnisse aus dem F&E-Projekt haben für die Entscheidungsfindung die maßgebliche Rolle gespielt. Da eine effektive Sanierung bei den gegebenen Standortverhältnissen nahezu unmöglich ist,

ist ein Ausstieg aus dem MNA-Konzept nur bei einer akuten Gefährdung der abstromigen Trinkwasserfassung denkbar.

Das Monitoringkonzept sieht ein Tendenzmonitoring und ein vollständiges Monitoring vor. Das Tendenzmonitoring dient der Kontrolle der prognostizierten Schadstofffahnenentwicklung. Es soll jährlich mit einem reduzierten Parameterumfang an ausgewählten Grundwasser- und Bodenluft-Messstellen stattfinden. Das Tendenzmonitoring wird durch ein vollständiges Monitoring an allen Grundwasser- und Bodenluftmessstellen mit einem erweiterten Parameterumfang in einer höheren zeitlichen Auflösung (3 Jahre) ergänzt. Im Anschluss an das vollständige Monitoring erfolgt jeweils eine Aktualisierung des konzeptionellen Standortmodells und des numerischen Strömungs- und Stofftransportmodells anhand der Monitoringdaten. Hiernach kann beurteilt werden, ob die Entscheidung zur Überwachung der natürlichen Schadstoffminderung bei gleichzeitigem Verzicht auf zusätzliche Sanierungsmaßnahmen aufrecht erhalten werden kann. Je nachdem, wie die Ergebnisse ausfallen, können ggf. die jeweiligen Zeiträume angepasst/verlängert werden.

Am Standort Frankenthal (vgl. Kap. C2.6) wird der Schadensverursacher weiterhin eine aktive Quellensanierung (Pump&Treat und/oder ENA) betreiben. Im Hinblick auf eine sachgerechte Bewertung des Schadensbildes und des Sanierungsfortschritts im Bereich der Schadstofffahne liegt es sowohl im Interesse des Problembesitzers als auch der zuständigen Fachbehörden die definitiv nachgewiesenen NA-Potenziale zu nutzen. Nach einvernehmlicher Auffassung kann eine konventionelle Fahnenanierung nicht zielführend sein und ist aus Gründen der Verhältnismäßigkeit ohnehin auszuschließen.

Die Berücksichtigung von MNA bedeutet die Beobachtung und Bewertung einer retrograden Fahnenentwicklung in Begleitung bzw. nach Abschluss einer Schwerpunktsanierungsmaßnahme (hydraulische Sicherung, ENA) durch mittelfristig vereinbarte NA-Kontrolluntersuchungen, die langfristig in rein konzentrationsbezogene Eigenkontrollmaßnahmen überführt werden können. Bzgl. der NA-Kontrolluntersuchungen sind fortgesetzte Schadstoff- und ¹³C-Isotopenuntersuchungen im NA-Bilanzraum sowie zur zusätzlichen Absicherung Schadstoffkonzentrationsmessungen an der letzten Kontrollebene nahe des Fahnenendes vorgesehen.

Eine abschließende Wertung hinsichtlich der Einbindung der F&E-Ergebnisse in die weitere Behandlung des Standortes kann aufgrund der noch nicht abgeschlossenen Verhandlungen zur Umsetzung eines integralen Sanierungskonzeptes unter maßgeblicher Berücksichtigung von NA-Prozessen zum jetzigen Zeitpunkt nicht abgegeben werden. Der Stand der Verhandlungen zeigt jedoch, dass die gesteckten Ziele erreichbar sind.

D4 Schlussfolgerungen und Fazit

Im Verlauf von KORA wurden sowohl Fragen zur rechtlichen Einordnung und Definition von NA, MNA bzw. ENA in Deutschland als auch das konzeptionelle und methodischen Vorgehen, um die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse nachzuweisen, weitgehend geklärt. Die Ergebnisse sind in Form der Handlungsempfehlungen und Leitfäden dokumentiert (vgl. E2.I, E2.II).

Auch das Vorurteil, dass es sich bei MNA um kontrolliertes „Nichtstun“ handelt, wurde im Verlauf der zahlreichen auch kontrovers geführten Diskussionen zwischen Wissenschaft und verantwortlichen Behörden und Gutachtern größtenteils entkräftet. Inzwischen wird MNA, vor dem Hintergrund, dass die Grenzen herkömmlicher Verfahren zunehmend deutlich werden, als ergänzende oder gar alleinige Handlungsoption auch für die „Behandlung“ einer LCKW-

Schadstofffahne nicht prinzipiell ausgeschlossen sondern - sofern geeignet - zunehmend akzeptiert und berücksichtigt.

Die Entscheidung, ob MNA als Handlungsoption genutzt wird, erfolgt in Deutschland durch die Prüfung der Verhältnismäßigkeit. Gerade bei LCKW-Schadensfällen kann dies unter Umständen einen unverhältnismäßig hohen Erkundungsaufwand für die Bereitstellung der erforderlichen Datengrundlage bedeuten. Deshalb wäre es aus wissenschaftlicher Sicht wünschenswert – insbesondere bei komplexen oder großen Schadensfällen – bestehende Kriterien und Vorgaben hinsichtlich eines sachgerechten, angemessenen und wirkungsvollen Vorgehens zu hinterfragen und ggf. für den Einzelfall zu relativieren. Denn letztendlich wird die Strategie und der Erfolg einer Standortbearbeitung vor allem durch die Machbarkeit, d.h. die zur Verfügung stehenden Technologien und Methoden, bestimmt.

In diesem Kontext ist auch die Unsicherheit bei der Umsetzung und Prognose von Quellensanierungsmaßnahmen hervorzuheben. Vor allem bei älteren Schadensfällen ist aufgrund verschiedenster Einschränkungen, wie z.B. Unkenntnis über Lage und Verteilung der Quelle, Unzugänglichkeiten, technische Limitationen, zu hohe Kosten, usw. in der Regel „nur“ eine partielle Quellensanierung möglich. Somit kann nur ein unbekannter Anteil der Schadstoffmasse aus der Quelle entfernt werden, mit einer nicht sicher zu prognostizierenden Wirkung auf die Schadstoffemission in das Grundwasser.

Vor diesem Hintergrund wird gerade bei derartigen Schadensfällen immer offensichtlicher, dass sie nicht mit einem einzigen Verfahren saniert werden können, sondern eher eine parallele oder sequenzielle Kombination verschiedenster Maßnahmen notwendig ist, um die angestrebten Sanierungsziele zu erreichen. MNA wird in dieser „Behandlungskette“, die im amerikanischen Sprachraum als „Treatment Train“ bezeichnet wird, als wichtige Option hauptsächlich im Anschluss an Quellensanierungen eingestuft.

Neben MNA haben die in den letzten Jahren weiterentwickelten ENA-Maßnahmen gezeigt, dass die natürliche Schadstoffminderung unter geeigneten Standortbedingungen in-situ vor allem im Quellbereich beschleunigt werden kann. Dies ist besonders unter dem Gesichtspunkt der erwarteten Verkürzung von Sanierungszeiten attraktiv.

Als wesentliche Voraussetzung für die Implementierung – nicht nur im Hinblick auf MNA sondern für jegliche innovative Verfahren – werden tragfähige Fortbildungskonzepte sowie eine noch intensivere Zusammenarbeit und Kommunikation aller an der Altlastenbearbeitung beteiligten Gruppen angesehen. Dadurch kann ein besserer Wissenstransfer zwischen Wissenschaft und Praxis bzw. den verschiedenen interdisziplinären Fachgruppen gewährleistet werden, der für eine wirkungsvolle und ökonomische Zusammenarbeit und Standortsanierung unerlässlich ist.

This guideline provides recommendations for the exploration and assessment of the effectiveness and sustainability of controlled and/or enhanced natural attenuation processes (MNA/ENA) at sites contaminated with CAHs (chlorinated aliphatic hydrocarbons). For this reason, it is primarily oriented towards investigations in the saturated zone.

The guideline includes recommendations for methodical and conceptional processes to investigate CAH contaminant sources and plumes, methods for the identification and quantification of active NA processes in field and laboratory, methods for prognosis, and as well general recommendations for the planning of MNA concepts. On the one hand, these recommendations are described in a general and superordinate manner (Chapter B), on the other hand they are demonstrated on the basis of six case studies in the thematic network 3 (Chapter C).

The standards of the LABO position paper (2005) have been consulted as the officially requested MNA assessment criteria. Other country-specific guidelines or guidelines established by other associations have been partly considered. The contents of this guideline are designed to reflect the prevailing state-of-the-art for MNA/ENA at CAH-contaminated sites in a conclusive and practical manner. Therefore, the remarks are based not only upon the results from KORA but results from numerous international activities have also been integrated.

D5 Relevant NA processes at sites contaminated by volatile chlorinated hydrocarbons

The fundamental mass flux-reducing attenuation process at CAH-contaminated sites is biological degradation. In addition, abiotic transformations and sorption processes must also be taken into account (cf. Chapter A3).

Chlorinated ethenes can, generally speaking, be transformed by several methods of biological degradation, which include reductive and oxidative as well as productive or cometabolic processes.

The primary biological degradation pathway is reductive dechlorination, which occurs under anaerobic conditions. Degradation is carried out sequentially: Degradation preferences and, therefore, degradation rates decrease with the decreasing number of chloride substituents ranging from PCE, TCE, cis-DCE, to vinyl chloride. Cis-DCE and vinyl chloride can only be degraded reductively under sulfate-reducing or methanogenic conditions. For effective reductive degradation, the availability of electron donors is essential. Reductive dechlorination is generally induced by hydrogen, which can be provided by fermentation from of a multiplicity of natural (e.g., lactate, fatty acids) or anthropogenic organic substances (e.g., BTEX).

Microbial reductive dechlorination of CAHs is only possible under natural anaerobic groundwater conditions. The efficiency of biological degradation depends, in addition to available electron donors, on hydraulic boundary conditions, the microorganism communities predominating at the site and the type of degradation pathway used by the microorganisms. Thus far only one organism – *Dehalococcoides ethenogenes* – has been identified which is capable of a complete degradation from PCE to ethene. Apart from that, this has been proven for mixed cultures as well. The absence of these organisms and the comparatively faster and preferred transformation of PCE and TCE are considered to be the primal factors for the frequently observed (intermittent) accumulation of cis-DCE and VC in anaerobic plume areas.

In addition to reductive dechlorination, cis-DCE and VC, in particular, can be oxidated aerobically or anaerobically under groundwater conditions, which also permits complete degradation to

CO₂. In this case, oxygen, Fe(II), Mn(IV), or sulfate act as electron acceptors. The productive degradation of VC is possible under aerobic conditions and has been described sporadically for cis-DCE as well. However, it is assumed that, in many cases, aerobe oxidative degradation takes place cometabolically, whereas, e.g., methane or ethene can be used as auxiliary substrates. In addition, the chlorinated ethenes themselves can be used as auxiliary substrates, such as VC for the cometabolic degradation of cis-DCE. However, the effects of the auxiliary substrates as well as the effects of degradation inhibitors are not completely understood yet. Oxidative degradation seems to be important, particularly for the plume fringes. The relevance of the anaerobic oxidation processes under field conditions has not yet been completely clarified.

The abiotic transformation of CAH is carried out substantially in two ways of degradation (cf. Chapter A3.4). A basic precondition is a high Fe(II) content in the subsurface, which however, is rarely achieved under natural conditions so that the significance of abiotic degradation for the natural attenuation processes relevant for CAH is estimated at less than 10%.

For determination of the sorption of CAH, the classic K_{oc} approach has been used widely thus far, which results in retardation values of 1.1-1.38 (cis-DCE), 1.1-1.26 (TCE) or 2.3-2.42 (PCE) (Wiedemeyer et al. 1999). Newer results indicate, that retardation can be considerably higher in sediments which contain “charcoaly” organic fractions (e.g., retardation factor of 2-3 for cis-DCE, cf. project Hanover Südstadt). In this case, the sediment can act as a secondary contaminant source from which the reversible sorbed contaminants can be desorbed again, even after partial remediation or containment of the primary source, particularly when this is carried out a long time after contamination took place (cf. Chapter A3.5).



In summary, the following “recent” research results must be taken into consideration concerning evaluation of effective natural attenuation processes at CAH contaminated sites:

- Importance of volatile chlorinated hydrocarbon sorption for “charcoaly” organic particles in quaternary sediments, which can thereby act as secondary emission sources.
- Importance of oxidative degradation processes for less heavily chlorinated CAH at plume fringes.
- Importance of secondary electron donor sources (e.g., from landfills or MKW contaminations) for biological CAH degradation and thus plume stationarity.

D6 Reference case studies in thematic network 3

Within the KORA thematic network 3, the natural attenuation processes at the following six reference sites:

- Hanover Südstadt (former chemical industrial site)
- Perleberg (former oil and kerosene storage facility on an airfield on Western Group of Soviet Forces property)
- Karlsruhe-Ost/Killisdorf (former metalworking industry)
- Düsseldorf (former chemical industry)
- Rosengarten/Ehesdorf (former chemical decontamination industry)
- Frankenthal (former metalworking industry)

have been investigated, assessed and demonstrated with various combinations of methods. The sites provide a reference for various types of contaminations, such as urban sites, mixed contaminations, sites with multiple contaminant sources or deeper aquifers (cf., Chapter C1).

All sites are located in porous media aquifers which represent the hydrogeological reference units of the sands and gravels of northern Germany and the lower and upper Rhine (Kunkel et al. 2004, Fig. C1-1). Within the TV 3, no karst or fractured aquifers have been investigated (cf. LF TV 1, Epple site). In the Hessian guidelines (HLUG 2004), the use of natural attenuation processes for karst or fractured aquifers was excluded from the outset, and in a memorandum issued by the state of Bavaria (BLfW 2004) natural attenuation processes are classified as not useful. In contrast, there are no such restrictions in the LABO position paper (2005). In general, few documented examples exist for the investigation of these types of aquifers.

Apart from the Rosengarten site, where at a depth to water table of 30-35 m contaminations down to more than 70 m of depth were able to be verified, contaminations in the saturated zone at the other five sites extend over 3-25 m of depth. The horizontal extension of the TV 3 contaminant plumes range from 950 to 4400 m in length and approximately 300 to 900 m in width. The majority (70%) of the plume lengths determined in Germany are generally shorter than 2 kilometers (median 1.7 km at n=30, cf. Chapter A2.3.3). The main contaminations at the KORA TV 3 sites are caused by PCE and TCE. Today, 20-30 years after the closedown of the industrial plants, the pattern of contamination has moved primarily towards the metabolites cis-DCE and VC (cf. Tab. C1-1, Chapters C2.1-C2.6).

D7 Results

D7.1 Fundamental test criteria and superordinate procedures

Within the KORA guidelines, a four-stage approach for the verification of site-specific preconditions for a consideration of MNA was developed, independent of the type of contaminant present (cf. Chapters B1, B2.1). Superordinate investigation fields and fundamental test criteria for the assessment of NA processes derived from the German guidelines and rules and standards (e.g., LABO 2005; ITVA 2004; BLfW 2004; HLUG 2004) can be assigned to the four stages. This is summarized and demonstrated in Table D3-3.

An important item for the assessment of MNA in Germany – in contrast to the U.S. (U.S. EPA 1999a) – is the consideration of mass flow rates as required in the LABO position paper (2005). This more or less conforms to the “mass-balance concept” (Chapelle et al. 2004) recommended in the U.S. which has been recommended by the scientific community for several years. According to this recommendation, the efficiency of MNA is to be assessed with the ratio of contaminant flux into the plume (= source emission) and the decrease of contaminant flux up to the point of assessment (= results of the sum of all effective NA processes), which amounts to a flux observation. In contrast to mere concentration measurements, flux measurements by means of control planes (cf. Fig. B2-6, Chapter B3.3.4) permit distinctions between diluting and charge-reducing processes. Furthermore, plume stability can be estimated with the ratio of yielded and reduced charge.

R&D activities at the TV 3 sites can generally be classified as stages II and III (cf. Tab. D3-3, Chapter C2). After the appearance of the LABO position paper (2005), the objectives and work plans of the R&D projects originally applied for and planned, which began in 2003, were completed as far as necessary and possible under temporal and financial conditions, in order to address the criteria listed. These subsequent adjustments primarily included source obser-

ventions which originally had not been intended within the investigations of the KORA projects with the exception of Rosengarten site.

Tab. D3-3: Overview of the recommended procedure for the investigation and assessment of the efficiency of natural attenuation processes (cf. Chapters B1, B2.1)

Stage	Procedure in stages	Primary objectives/tasks of the investigation (LABO 2005)	Fundamental test criteria (LABO 2005)
I	Verification of preconditions for NA	<ul style="list-style-type: none"> - General restrictions for MNA at site? - Evidence for site-specific NA potential? - Definition of relevant investigation timeframe and compilation of geohydraulic conceptual model 	<ul style="list-style-type: none"> - Is MNA an option in principle?
II	Site observation for proof of NA efficiency	<ul style="list-style-type: none"> - Characterization of source and plume extension and inventory - Contaminant emission from source - Plume discharge - Identification and quantification of effective NA processes 	Stage II and III: <ul style="list-style-type: none"> - Plume stable? - Charge reduction? - Prognosis for sustainability of MNA
III	Prognosis and decision about MNA	<ul style="list-style-type: none"> - Prognosis formulation - Creation of monitoring plan 	
IV	Monitoring and final control	<ul style="list-style-type: none"> - Monitoring 	<ul style="list-style-type: none"> - Target/actual comparison

D7.2 Approaches and methods

D7.2.1 Conceptual approaches

The particular challenges involved in the investigation of a contaminated site are the determination of necessary spatial and temporal sampling resolutions to achieve representative data which enable to assess the situation with the targeted certainty. Even at high investigation intensities, which are not feasible in practice because of financial limitations, and despite technological improvements regarding integral measurements, the hydrogeological structure of the underground and the spatial-temporal distribution of the contaminants cannot be detected completely.

This inevitably leads to an incorrect determination of the site and contaminant situation outlined as well as to uncertainties in the quantification of effective NA potential and in further prognoses. Therefore, awareness of the uncertainties of field data and field investigations is important. Furthermore, strategies are required which provide solutions for the treatment of incorrect data or uncertainties. Within the framework of KORA, tests for improved quality assessment of field investigations were performed with virtual model studies (cf. synopsis TV 7, HE Chapter 8). Hence, the following summarized approaches and recommendations for investigation approaches can be derived (cf. Chapter B2.2.2):

- Identification/prevention of larger systematic errors (e.g., at the buildup of the measuring wells).



- Dimensioning of the monitoring network – Shortest distances between measuring points where the strongest gradient of concentration distribution is expected (=source area). Model studies indicate that a higher density of measuring points in the source area often decreases uncertainties of plume investigation.
- Investigation – Higher efficiency due to higher sampling density and fast and, if applicable, cost-effective measurements. Real-time availability of contaminant or hydrogeological data (e.g., with direct push) during the investigation phase permits immediate adaptation of the monitoring concept to new site conditions which had not been taken into consideration in advance. Within this framework, the relation between funding for investigations and remaining risks/economic assessment risks must also be considered (cf. HE Chapter 8).
- Assessment of total contamination situation – Continuous (further) development of a (conceptual) site model. In addition, considerations of uncertainties, particularly recommendations concerning action tolerances must be included in assessment approaches.

D7.2.2 Methods for site investigation and evidence of natural attenuation processes

General methodical approaches intended for the evidence of NA processes are based on the “three lines of evidence concept” developed in the U.S. (U.S. EPA 1999a). According to this concept, the lines of evidence can extend from the collection of hydrogeological and geochemical data to microbiological investigations for process evidence (cf. Fig. B3-1). Furthermore, modeling is recommended for the creation of prognoses (cf. Chapter B3.5).

D7.2.2.1 Methods applied at the thematic network 3 sites

The various methodical combinations tested at the TV 3 sites are summarized in Table D3-4, whereas the methods are related to the according LABO objectives. The size of the investigation areas ranged between 0.02-3 km², and 17-154 measuring points were used for the exploration of the six contaminant plumes. Geochemical investigations for the determination of the temporal variability of contaminant, metabolite and redox-parameter concentrations were carried out at all sites. Apart from Rosengarten, microbiological investigations in the form of batch and column tests and/or molecular biological approaches were carried out in all other projects. $\delta^{13}\text{C}$ -isotope data from volatile chlorinated hydrocarbons were collected for four sites, chlorine isotope data were collected for three sites. Within the Düsseldorf and Frankenthal projects, the analysis and evaluation of the component-specific carbon and chlorine isotopes was developed further. Apart from the Perleberg site, analytical and numerical modeling for the quantification or prognosis of NA processes was carried out within all projects (Tab. C1-2).

The site investigations were carried out by various institutions from the scientific community, engineering companies, technical authorities and so on, and were intensively monitored by the responsible administrative agencies.

Tab. D3-4: Overview of the method combinations tested in TV 3 projects to respond to the test criteria listed in the LABO position paper (2005). (Abbreviations: MiK: microcosms; PCR: polymerase chain reaction – molecular biological method).
* Methods primarily used or which provided usable results

	Hanover	Perleberg	Karlsruhe	Düsseldorf	Rosengarten	Frankenthal
Characterization and previous source remediation/containment	Hydraulic remediation, cut-off wall	DP remote sensing (position)	Hydraulic remediation, field data/ model (extension, emission)	Hydraulic remediation	Field data/ model (position, mass, emission)	Hydraulic remediation, field data, model, isotopes (position, inventory)
Plume classification	Field data	Field data	Field data	Field data	Field data/ model	Field data
Determination of effective NA processes	Hydrochemical data, laboratory experiments for sorption, isotopes	Hydrochemical data, microbiology (MiK, PCR)	Hydrochemical data, microbiology (MiK, PCR), model	Hydrochemical data, isotopes, microbiology (MiK)	Hydrochemical data, isotopes	Hydrochemical data, isotopes, microbiology (MiK, PCR)
Quantification of NA processes *	Model	Degradation rates in laboratory	Model	Isotopes	Model	Isotopes, model
Determination of contaminant charge *	Control plane	-	Control plane	Control plane	Control plane	Control plane
Plume stationarity *	Yes (field data)	?	?	Yes (field data)	Yes (model)	Yes (field data)
Prognosis compiled *	Yes (model)	-	Yes (model)	-	Yes (model)	-

D7.2.2.2 General recommendations

In the following methods are evaluated on the basis of their significance and, particularly, their applicability in practice. The illustrations are based on experiences gathered during TV 3 site activities as well as on published results. Detailed descriptions can be found in chapter B3. It is important to note that this assessment does not constitute a final recommendation for the usage of any particular method. It is, rather, a first estimation on the extent to which the methods may be used for practical applications or are used by default already. Any decision for or against a method should mainly be oriented to a specific problem and to expected information gains. Since these problems and decisions must always be considered within the context of each individual case, superordinate recommendations for or against a method are possible and reasonable only to a limited extent.

Contaminant source characterization (cf. Chapter B3.2)

Geophysical methods for subsurface investigations in combination with direct push are seen as an appropriate method for fast and comparably cost-effective source investigations especially in porous media aquifers, whereas the application of DP is restricted or not possible in gravel, karst or fractured aquifers. Besides MIP-probes semi-quantitative determinations for the detection of DNAPLs can be carried out with ribbon samplers (cf. Tab. B3-4). All these techniques have

been increasingly established in practical applications, even though these techniques are not yet standard.

The **mass** contained in the source can be estimated by distribution tracer tests or modeling, in which data from high-resolution soil samplings have been incorporated. Distribution tracer tests are increasingly used within pilot studies for the verification of the efficiency of in situ source remediation methods (cf. Chapter E4.II.3). However, as is the case for modeling, these tests may not be classified as standard methods and still are afflicted with many inaccuracies, a commercial or standardized practical use on a short term is thus not conceivable.

The effective **contaminant discharge** from the source can be determined with emission pumping tests (EPTs) or interpolations of measured data (groundwaterfence method) along a control plane. In addition to the pros and cons for integral or interpolated approaches described in detail in chapter B3.3.4, the challenge of both methods is the correct positioning of the control plane, that is the right distance to the source, and suitable distances between the measuring points. The selection of the most suitable method takes place in dependence of the underground and the available number of wells. The execution of the pumping tests themselves is classified as standard technique. The conception of EPTs and data evaluation for both methods are not yet carried out as standard procedures.

In addition, inverse modeling can be consulted for a determination of current contaminant source emissions, which however, are not available as standard techniques. A **prognosis** for the temporal development of **contaminant emissions** is possible only on the basis of model calculations, which do not yet represent standard usage for the broader scientific community. In addition, field data must be present for the calibration and verification of scenarios, which usually represent best-/worst-case scenarios.

It is important to note that source investigations, at least in porous media aquifers, have become possible with reasonable levels of effort only due to technical and methodical advances in the last years. In addition, due to the advances in field-scale flux measurements, combined with model analysis, source emissions can be estimated and predicted with uncertainties. However, all these methods mentioned above have been applied primarily within research projects. According to the authors' estimations, apart from direct push, geophysical methods, EPT and interpolation of data in a control plane – which still require further development any usage in practice of the other methods outlined here is not conceivable. Within this framework, authorizing agencies or providers of expert opinions are called upon to include new methods and, particularly, modeling processes into source investigations and, thus, provide new sets of standards.

Investigation of the contaminant plume (cf. Chapter B3.3)

An essential aspect of investigation of the contaminant plume extension is the **conception of a necessary measuring network** (cf. Chapter B2.2.2). The basis for achieving this goal is an adequate hydrogeological characterization of the potential plume area, that is, knowledge about flow and transport processes as well as the hydrogeological properties of the aquifer for which standard methods are generally available (cf. Chapter B3.1). A fundamental challenge is the assessment of the variability spectra of flow and transport parameters. In addition to statistical procedures and modeling analyses which provide orders of magnitude for spatial dependencies, integral (measurement) methods, such as tracer tests, can more effectively compensate

uncertainties which evolve from point measurements. However, these approaches have been primarily applied in research projects thus far and in practice must always be verified under the aspect of comparativeness.

For the purpose of iterative buildup of measuring networks for site investigation as well as for monitoring, a centerline approach - which contains the uncertainty of not covering the main streamline – is frequently used; this is why a combination with control planes is recommended (cf. Fig. B2-6). In addition, the necessity of depth-differentiated sampling must be stressed. For vertical resolutions, preliminary orientations at stratigraphic intervals as well as the use of equally long filter passages which can be used for muss flow rate calculations are recommended.

For the **determination of plume extensions**, available measuring points are generally used like at the Hanover Südstadt, Karlsruhe and Düsseldorf sites, where plumes had been well-mapped within the framework of preliminary investigations. For depth-differentiated samplings from existent, generally completely filtered wells multi-level sampling systems (e.g., packers, disks, cf. Tab. B3-8, Box-3) are available. At the Perleberg, Rosengarten and Frankenthal sites – where the delineation of the plume had to be investigated – the direct push methods proved to be suitable. At the Rosengarten site the direct push method was further developed for applications at depths of up to 50 m. However application of direct-push is generally restricted to depths < 30 m in porous aquifers and few or not applicable in coarse gravel or fractured aquifers.

A conceptual model as well as graphic diagrams of the spatial-temporal contaminant distribution provide a basis for the assessment and prognosis of plume behavior. The quality of interpolation is significantly influenced by the choice of inter- or extrapolation methods. In contrast to deterministic approaches, geostatistical methods permit a determination of information concerning the underlying spatial structure. Furthermore, variances and standard errors can be evaluated, which permits an assessment of interpolation quality (cf. Chapter B2.2.3.2). Generally, all data, including defective data, should be considered for the total evaluation of contamination because a non-observance of uncertain values always leads to poorer interpolation and, thus, investigation quality (cf. Box-5, Chapter B2.2.3.1).

Contaminant fluxes and their changes are determined at control planes by means of emission pumping tests, groundwaterfence method or passive samplers (cf. Chapter B3.3.4). A high potential for application in practice has been attributed to all these methods.

Evidence of natural attenuation processes (cf. Chapter B3.4)

Proof of the degradation of volatile chlorinated hydrocarbons is normally based on various resilient and measurable mainly indirect indicators.

Qualitative evidence for biological degradation can be derived from geochemical and microbiological data. Proof of the metabolites cis-DCE and VC is a relatively certain qualitative direct indication that PCE and/or TCE are degraded anaerobically at a site. In addition, changes in the concentration of contaminants initially present as well as changes in redox parameters indicate degradation (cf. Chapter B3.4.1.1). Microcosms are required for process studies and, as is the case with molecular biological studies, permit conclusions about degradation potential for volatile chlorinated hydrocarbons at a particular site to be drawn (cf. Chapter B3.4.1.2).

The performance of anaerobic microcosm studies demands certain laboratory equipment levels, but is judged to be practical in its applications by laboratory users. The potential of molecular biological methods for broad use in practice is also classified as high by users. It is very

important, both for geochemical and microbiological investigation approaches, to determine how representative the sample material used is for the field site and how well the laboratory results can be transferred to the actual site situation.

As a recommendation concerning the choice of methods, microbiological methods are seen as a supplement to geochemical investigations. These are necessary to identify specific types of degradation or as prior investigations for ENA applications.

Using the component-specific isotope fractionation (CSIA), NA processes at a site can be verified and, under certain boundary conditions, even be **quantified**. Thus far, CSIA is the only method which permits direct quantification. However, it is imperative to note that, in addition to analytical equipment, the application of this method requires various preconditions, e.g., degradation rates high enough to receive an analytical signal and site-specific fractionation factors. These factors currently prevent this method from being classified as a standard method (cf. Chapter 3.4.1.3).

Normally, the quantification of degradation rates is carried out with the analysis of hydrochemical data within the context of hydrogeological boundary conditions for which various complex approaches are available (cf. Chapter B3.4.1.4). These data are also considered in numerical or analytical models for the prognosis of plume length (cf. Chapter 3.5).

The **stability** of a contaminant plume can be assessed on the basis of long-term measurements within a well-designed measuring network when the data show corresponding trends. Furthermore, mass flow determinations (cf. Chapter B3.3.4) or degradation rates (cf. Chapter B3.4.1.4) can be considered. Temporal variations and changes in hydraulic conditions, e.g., groundwater drawdown due to construction activities or changes in inflow due to soil sealing, can clearly limit the reliability of prognoses as well as source remediation activities or the overlapping of several contaminant plumes. Under these circumstances, model simulations can enhance the reliability of prognoses if necessary boundary conditions for best-/worst-case scenarios are available. To that effect, future utilization concepts for contaminant plume areas are to be monitored for their compatibility with the “stationary requirement”.

Prognosis (cf. Chapter B3.5)

For the purpose of site treatment, the development of a conceptual model, in which the data collected continuously during investigations are integrated, is recommended. Analytical and numerical models are continuative tools for the quantification of natural attenuation processes. Numerical models are the only methods which permit the compilation of prognoses or scenarios for the sustainability of MNA (cf. also Truex et al. 2006). These numerical models are primarily the result of internal site-specific developments within research networks and/or companies. However, some commercial software packages are also available.

The examples from the TV 3 investigations underline the fundamental contribution of the various model approaches within the framework of data interpretation and decision making processes. Continuous updating of (conceptual) site models is also recommended for the various stages of any site activities and is viewed as essential for overall site assessment. Models should be chosen on the basis of contamination size, hydrogeological conditions and the amount of data available.

Despite the enormous potential of modeling and its mostly accepted current level of economic comparativeness, short-term use in practice is not likely due to the know-how necessary. From the authors' point of view, regulatory authorities are asked to set new processing standards with new requirements here as well.

ENA (cf. Chapter B4)

Natural attenuation processes for volatile chlorinated hydrocarbons can be enhanced by ENA measures at the source and, to a limited extent, in the plume area. This can take place through the injection of missing or additional electron donors or applicable nutrients and/or the addition of pure or mixed cultures which specifically degrade volatile chlorinated hydrocarbons (bioaugmentation). Appropriate preliminary testing is essential to determine suitable methods and the type and amount of substrate to inject.

Despite promising preliminary testing, ENA has not yet been established as a standard application. The essential difficulties involved result from the lack of knowledge about the hydraulic heterogeneity of the subsurface and the generally inadequate mixing of groundwater which contains volatile chlorinated hydrocarbons and injected substrates, particularly at ENA applications in the plume area.

D7.3 Implementation and application of MNA criteria

For nearly all MNA requirements according to the LABO position paper (2005), practicable methods are available or have been able to be developed in the framework of KORA.

The spreading of the source and the plume, as well as effective natural processes, can be determined using various methods which have been, to a large extent, established in practical applications. The quantification of degradation rates and prognoses concerning the sustainability and duration of MNA require extended work and are connected with comparatively higher uncertainties. A straight quantitative evaluation of prognoses uncertainty currently represents the greatest challenge, since both necessary field data about source mass or source emissions and evaluation concepts and criteria are lacking and/or can only be determined with extensive investigations.



These restrictions result particularly from intrinsic subsurface heterogeneity and its corresponding effects on flow and degradation and are, thus, independent of any remediation option to be selected for a single site. In this connection, the following open (scientific) questions regarding consideration and/or evaluation of MNA still exist:

- Economic methods to characterize chlorinated solvent sources, particularly mass content and source architecture.
- Reliable concepts to use and evaluate effectiveness of in situ source remediation methods as well as their influence on subsequent MNA plume measurements.
- General prognoses concerning CAH degradation kinetics based on sufficient available hydrogeological boundary conditions and given by microbiological, hydro- and geochemical data (effect of so-called auxiliary substrates and inhibitors in groundwater)

D7.4 Regulatory Acceptance

In summary, the increasing acceptance of MNA – in particular also for volatile chlorinated hydrocarbon contaminations – can be registered in Germany in most Federal states. This is also reflected by the slowly growing number of sites in which MNA is at least considered or even accepted (37 locations, thereof 30% volatile chlorinated hydrocarbons, status 2007). This trend is observed in similar way in the USA (ITRC 2008a; McGuire et al. 2003). The primary acceptance criterion is plume stability as well as prognoses for NA process effectiveness and sustainability. Conversely, non-stationary plumes, in addition to long periods for MNA, are the

substantial reasons for the exclusion of MNA. These criteria should be treated critically from view of the editors within the context of the limitations of all remediation methods, if not in general, then at least for special site conditions.

A further substantial point for the acceptance of MNA is continuous co-operation between all groups involved. Only in this manner the interests of all groups can be recognized and discussed, or knowledge gaps and existing reservations or fears – in particular in relation to new measures – can be considered and favorably addressed. This is important, since the successful and economic treatment of complex and large locations is not possible without interdisciplinary research or by means of only one remediation method.

At the TV 3 reference sites MNA is accepted as a sole remediation option at the Rosengarten site, whereas at Hanover Südstadt, Düsseldorf and Frankenthal MNA will be applied in addition to source remediation or containment actions.

The responsible local authority has agreed to apply MNA at the Hanover Südstadt site (Chapter C2.1). Primary decision criteria were a stable contaminant plume, continuously decreasing contaminant concentrations and no direct risk of potential receptors. In this context the proposed duration of 30 years of contaminant discharge into the plume has been accepted, since, in addition, no other realistic remediation alternative exists. All in all, the methodical/scientific proceedings have proved to be widely successful.

The monitoring program includes annual trend investigations and status investigations every fifth year. The trend investigations will be executed at selected monitoring wells, which are located at the plume center and the plume fringes, where only few parameters are measured. The status investigation will include numerous other wells and an enlarged parameter set. Monitoring will be applied at the site in the forthcoming years, without the application of other measures.

At Perleberg (Chapter C2.2), project work included improved localization of the contaminant source and plume as well as evaluation of NA potential, primarily by microbiological methods. Research work was classified as preliminary work in the sequence of remediation investigations by the responsible local authority. Based on available site investigation data, future plume behavior cannot be estimated, which means that further investigations will be necessary to assess MNA. Scientific researchers recommend to continue the ENA pilot field test, the collection of additional data for temporal evaluations and the application of a model to develop a prognoses on plume behavior.

At Karlsruhe-Ost/Killisdorf (Chapter C2.3), the northern contaminant source is being remediated by Pump&Treat, at the southern contaminant source an excavation is planned. Further point sources are currently being investigated. The results of the research project have been considered for an evaluation of the southern contaminant source. With regard to the plume, MNA will not be accepted as remediation option, since plume stability has not been demonstrated. This is due to special preliminary conditions which have resulted only in a partial investigation of the contaminated area. The responsible local authorities were continuously involved throughout the entire project phase and generally had a positive attitude towards MNA.

At Düsseldorf (Chapter C2.4), the source is being treated using hydraulic measures. From the beginning of the research project, a decision was taken to use MNA at plume section 3, where low contaminant concentrations exist, and this was defined in the remediation plan. The

D: Summary and Conclusions

monitoring plan for this plume section is based on predicted contaminant concentrations which have been determined by linear extrapolation of actual data. If contaminant concentrations do not decrease after 3 years by a minimum of 50% and/or after 6 years by a minimum of 90% at the monitoring wells, this plume section will also be treated by Pump&Treat. Results available thus far indicate only partial compliance between predicted and measured values. Results of the research project have not yet been considered in site evaluation.

At Rosengarten (Chapter C2.5), MNA will be implemented. No source remediation will take place, since available data indicate that such a measure would not influence plume extension. The responsible local authority was directly involved in the research project. Research results were primarily responsible for the decision ultimately taken. Since effective active remediation under the given site conditions is, for all intents and purposes, not possible to implement, abandonment of the MNA concept will only take place if drinking water capture downgradient is acutely endangered.

The monitoring concept for the Rosengarten/Ehestorf site involves a combination of trend monitoring and full monitoring. Trend monitoring (TM) is used to control predicted plume development. TM will be applied once per year at selected groundwater and soil gas wells at which reduced parameter sets are measured. Trend monitoring is supplemented by full monitoring, executed at all wells at the site and an enlarged parameter set, and will be applied every third year. After each full monitoring cycle, the conceptual site model as well as the numerical transport and reaction model will be updated by the implementation of new data. This will make it possible to assess whether MNA can be continued without need for active treatment. Based on the results, the time plan for monitoring sequences can be adapted and, in the best case, expanded.

At Frankenthal (Chapter C2.6), the polluter will continue with active source treatment, i.e., Pump&Treat and/or ENA. Insofar as the adequate evaluation of apparent damage and the remediation progress in the plume are concerned, it lies both in the interest of the problem owner and the responsible authorities to use clearly proven NA potential. By mutual consent, conventional plume remediation is considered to be ineffective by the parties concerned and can be excluded for reasons of cost-effectiveness.

MNA consideration would require the observation and assessment of retrograde plume development in combination with or after a centered source remediation action (Pump&Treat, ENA). Monitoring plans include NA control measures defined for the medium term, which may lead to long-term concentration control measures. NA control measures include continuous contaminant and isotope investigations in the NA reaction area and – as an additional security measure – measurements of contaminant concentrations at the most downgradient control plane, which is located close to the plume end.

Conclusive evaluations regarding the integration of R&D results into the further treatment of the site is currently not possible due to the on-going negotiations concerning the integral site remediation concept in which NA processes will play a relevant role. The conditions of the negotiations show however, that the goals set are attainable.

D8 Conclusions

In the process of KORA, questions regarding legal classifications and definitions of NA, MNA and/or ENA in Germany as well as conceptual and methodical procedures designed to investigate and to demonstrate natural attenuation processes were resolved to a large extent. These results are documented in form of recommendations for action (HE) and thematic network guidelines (cf. E2.1).

In addition, the prejudice that MNA is “a do nothing approach”, was weakened to a large extent in the process of KORA by numerous controversial discussions between the science community and responsible authorities and consultants. Currently, MNA is not in principle excluded as a supplementary or exclusive option for the treatment of CAH plumes but is – if a suitable measure – increasingly accepted and assigned. This is also due to the fact that the limitations of conventional procedures are becoming more and more obvious.

The decision as to whether MNA is used as an option takes place in Germany via the examination of the proportionateness of the measure. In the case of CAH contaminations this may afford disproportionately high investigation expenditures for the supply of the necessary data basis. From a scientific point of view it would thus be desirable – in particular at complex or large sites – to question existing criteria and defaults regarding adequate, appropriate and effective procedures and to relate them, if necessary, for the individual case. Ultimately, the feasibility of any strategy and the success of contaminated site treatment is determined by available technologies and methods.

In this context the uncertainty during the conversion and prognosis of source measures must also be stressed. Particularly at older contaminated sites, a partial source treatment is usually “only” possible due to diverse restrictions, such as e.g., lack of knowledge concerning the location and distribution of source mass in the subsurface, inaccessibility, technical limitations, or high costs. Thus, only an unknown portion of the pollutant mass can be removed from the source, accompanied by a rather uncertain predictable effect on the pollutant emission into the groundwater.

Against this background it is clear that such contaminated sites cannot be remediated with only one action, but, rather, require a parallel or sequential combination of diverse measures, in order to achieve the desired remediation goals. MNA is classified in this so-called “treatment train” as an important option mainly following source remediation actions.

In addition to MNA, ENA measures have been further developed within recent years and have proved to accelerate natural attenuation processes in-situ under suitable conditions, particularly in source areas. This is particularly attractive against the background of the shortening of redevelopment times.

Advanced training concepts as well as more intensive co-operation and communication between all groups involved in site remediation are regarded as a substantial precondition for implementation – not only of MNA but of any innovative measures. In this manner, improved knowledge transfer between the scientific community and practical applications and/or between various interdisciplinary specialized groups can be ensured, which is essential for effective and economic co-operation and site redevelopment.



Teil E:

ANHÄNGE

	Abbildungsverzeichnis	247
	Tabellenverzeichnis	247
E1	Abkürzungen/Symbole	249
	Abkürzungen	249
	Symbole	253
E2	Literatur	255
E2.I	Veröffentlichungen aus dem KORA Förderschwerpunkt	255
E2.II	Veröffentlichungen aus dem Themenverbund 3	256
E2.III	Referenzen	260
E3	Anlagen zu Kapitel A	279
E3.I	Auswahl von Protokollen, Richtlinien, Statusberichten zu MNA an LCKW-Standorten und zur Untersuchung und Sanierung von DNAPLs	279
E3.II	Branchen- und Schadstoffcharakteristika der LCKW	282
E3.III	Verteilung von DNAPLs im Untergrund	285
	1. Grundlagen zur Verteilung von DNAPLs im Untergrund und Bewegung in mehrphasigen Systemen	285
	2. Beispiele aus Labor-, Feld- und Modellstudien	289
E3.IV	Diffusiver Transport in der ungesättigten Zone	292
E3.V	Ergänzende Informationen zum biologischen LCKW-Abbau	293
	1. Mathematische Beschreibung der kinetischen Modellansätze zum biologischen Abbau	293
	2. Beispiele aus Labor- und Feldstudien	295

E4	Anlagen zu Kapitel B	301
E4.I	Beispiele zur Erstellung von Erkundungs-, Monitoring- und Beurteilungskonzepten	301
E4.II	Erkundungs- und Untersuchungsmethoden im Feld und Labor	311
E4.II.1	Geophysikalische Verfahren	311
E4.II.2	Direct-Push-Verfahren	316
E4.II.3	Tracerexperimente	319
E4.II.4	Analytik gängiger LCKW	323
E4.II.5	Regelwerke zu Probenahmeverfahren	324
E4.II.6	Analytik und Bewertung von Redoxparametern	325
	Wasserstoff	325
	Abschätzung der vorherrschenden Redoxbedingungen anhand gelöster Redoxparameter	326
E4.II.7	Isotopenanalysen	328
E4.II.7.1	Kohlenstoffisotope	328
E4.II.7.2	Chlorisotope	335
E4.III	Modellansätze	337
E4.III.1	Mehrphasen-Mehrkomponenten-Gleichgewichts-Verteilungsmodelle zur Berechnung der im Boden vorliegenden NAPL-Phase	337
E4.III.2	Inverse Modellierung zur Bestimmung der DNAPL-Masse	338
E4.III.3	Analytische Lösungsmodelle zur Bestimmung der Schadensherd-emission	342
E4.III.4	Prozessbasierte numerische Modelle zur Bestimmung der Schadensherdmission	347
E4.III.5	Beispiele zu Modellierverfahren zur Berechnung von Schadstofffrachten	349
E4.III.6	Beispiele zu Modellierverfahren zur Berechnung von Abbauraten 1. Ordnung	350
E4.III.7	Sorptionsmodelle	356
E4.III.8	Modellstudien zur Bewertung der Effizienz von Quellensanierungen	359
E5	Fallbeispiele	361

Abbildungsverzeichnis

Abb. E3.III-1	Grenzflächen zwischen zwei nicht-mischbaren Fluiden und einem Festkörper	286
Abb. E3.III-2	Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung nach Van Genuchten und Brooks-Corey und relative Permeabilitäten der benetzenden Phase (Wasser) und der nicht benetzenden Phase (DNAPL) als Funktion der Sättigung nach Van Genuchten und Brooks-Corey	288
Abb. E3.V-1	Grafische Veranschaulichung der Spannbreite und Variation von Abbauraten 1. Ordnung und Monod-Halbgeschwindigkeitskonzentrationen	297
Abb. E4.II.2-1	Einsatzmöglichkeiten der Direct-Push-Technologien und Darstellung eines Direct-Push-Gerätes (Typ Geoprobe® 7730DT) beim Einsatz in Hannover-Süd-stadt	316
Abb. E4.II.6-1	Fließschema zur Abschätzung der vorherrschenden Redoxbedingungen anhand von (Grenz-)konzentrationen terminaler Elektronenakzeptoren	326
Abb. E4.II.7-1	Gemeinsame Darstellung der $\Sigma \delta^{13}\text{C}$ -PCE-VC-Werte sowie der infolge des vollständig entwickelten anaeroben CKW-Abbaus veränderten und mit Hilfe des Rayleigh-Modells auswertbaren Anreicherungs-effekte	332
Abb. E4.III.3-1	Berechnete, normierte Konzentrationsprofile im Grundwasser oberhalb des Endes eines DNAPL-Pools mit unterschiedlichen Pool-Längen	345
Abb. E4.III.7-1	Typische Sorptionsisothermen und Modelle zur Beschreibung derselben	356

Tabellenverzeichnis

Tab. E3.II-1	Chemische Struktur und Verwendungszweck ausgewählter Einzelsubstanzen der chlorierten Ethene, Ethane und Methane	282
Tab. E3.II-2	Toxizitäten einzelner LCKW	283
Tab. E3.III-1	Beispiele zu Residualsättigungen einzelner LCKW	289
Tab. E3.III-2	Ausgewählte Beispiele aus Labor-, Feld- und Modellstudien zum Ausbreitungsverhalten von LCKW-DNAPLs im gesättigten und ungesättigten Untergrund	289
Tab. E3.V-1	Auswahl von zur anaeroben Dechlorierung fähigen gut bekannten Mikroorganismen, die in Laborstudien untersucht wurden	295
Tab. E3.V-2	Wasserstoff-Grenzkonzentrationen für spezifische Abbaureaktionen	297
Tab. E4.I-1	Ausgewählte Beispiele zu geostatistischen Auswertungen für den Parameter hydraulische Durchlässigkeit ($\ln K_f$) an besonders gut untersuchten Standorten	301
Tab. E4.I-2	Ausgewählte Beispiele zu Heterogenitätsskalen bzw. Variabilitäten von Schadstoffkonzentrationen sowie von geochemischen und biologischen Parametern	302
Tab. E4.I-3	Inhalte und Ergebnisse ausgewählter Modell- und Feldstudien, die sich mit der Konzipierung von Messnetzen sowie Beprobungsdichten beschäftigen	303
Tab. E4.I-4	Beispiele zu kommerziell verfügbaren Programmen zur Optimierung von Messnetzen	305
Tab. E4.I-5	Beispiele für statistische, geostatistische oder numerische Ansätze, die für die Konzipierung eines Messstellennetzes Verwendung finden	306

Tabellenverzeichnis

Tab. E4.I-6	Ausgewählte Beispiele zu Modellstudien zum Vergleich von Interpolationsverfahren	307
Tab. E4.II.1-1	Auswahl geophysikalischer Verfahren zur Untergrunderkundung und Detektion von DNAPLs	312
Tab. E4.II.2-1	Auswahl an Sonden, Mess- und Probenahmesystemen, die mit Direct-Push-Verfahren kombinierbar sind	317
Tab. E4.II.3-1	Angaben zur Aussagesicherheit und den Fehlerquellen bei der Nutzung von Verteilungstracertests zur Bestimmung der DNAPL-Sättigung in Abhängigkeit der genutzten Tracer	320
Tab. E4.II.4-1	Standardmethoden für die Analyse von LCKW in Gas-, Wasser- oder Bodenproben im Labor	323
Tab. E4.II.5-1	Auswahl von Regelwerken zur Grundwasser-, Boden- und Gasprobenahme	324
Tab. E4.II.6-1	Methoden für die Analyse von gängigen Redox- und anderen gängigen geochemischen Parametern, die für die Bewertung der NA-Prozesse bei LCKW relevant sind	325
Tab. E4.II.7-1	Kohlenstoff- und Chlorisotopenfraktionierungs- bzw. Anreicherungsfaktoren der mikrobiellen Dechlorierung von LCKW	332
Tab.E4.III.1-1	Gleichgewichtsverteilungsmodelle zur Ermittlung des NAPL-Gehaltes einer Bodenprobe	337
Tab.E4.III.2-1	Beispiele zu inversen Modellierungen zur Bestimmung der Schadstoffmasse	339
Tab.E4.III.2-2	Ausführliche Beschreibung der in Tab. E4.III.2-1 dargestellten Arbeiten	340
Tab.E4.III.4-1	Auswahl an Mehrphasenmodellen, die zur Berechnung der Schadensherd-emission eingesetzt werden können	347
Tab.E4.III.5-1	Einflussgrößen für die Bestimmung von Schadstofffrachten anhand von Immissionspumpversuchen	349
Tab.E4.III.6-1	Überblick zur Ermittlung und Anwendung von Ratenkonstanten 1. Ordnung	350
Tab.E4.III.6-2	Gängige Ansätze zur Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung über 1D-Center-line-Ansätze	350
Tab.E4.III.6-3	Modellstudien zur Bewertung der Unsicherheiten/Einflussfaktoren bei der Bestimmung von Abbauraten und daraus resultierenden Fehleinschätzungen bei der Bestimmung der Schadstofffahnenlänge	351
Tab.E4.III.8-1	Auswahl von Modellstudien zur Bewertung des Verhältnisses von Massenreduktion in der Quelle zu Frachtreduktion/Reduktion des Schadstoffeintrages in die Fahne	359
Tab.E5-1	Auswahl von Fallbeispielen zu internationalen und nationalen MNA-Untersuchungen und Anwendungen	361

E1 Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AFCEE	Air Force Center für Environmental Excellences (USA)
AKW	Aliphatische Kohlenwasserstoffe
BAT ^R	Direct-Push-Sonde zur Wasserprobennahme
BBG	Brandenburgische Bodengesellschaft
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutz-Verordnung
BET	Analyseverfahren zur Bestimmung von Oberflächen nach S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
C	Kohlenstoff
CF	Chloroform
CKW	Chlorierte (aliphatische) Kohlenwasserstoffe
CM	Chlormethan
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
CPT	Cone Penetration Test (Sonde für Direct-Push Anwendung)
CAH	Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons
CSIA	Komponentenspezifische Isotopenfraktionierung
CT	Tetrachlorkohlenstoff
DCA	Dichlorethan
cis-DCE	cis-1,2-Dichlorethen
DCM	Dichlormethan
DGGE	Denaturing Gradient Gel Electrophoresis
DNA	Desoxyribonucleinsäure
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquid
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (Dissolved Organic Carbon)
DP	Direct-Push
DU	Detailuntersuchung
EC-Logging	Electrical Conductivity-Logging
E-	Elektronen
ED	Elektronendonatoren
ENA	Enhanced Natural Attenuation
ERH	Electrical Resistance Heating
ERT	Geoelektrische Tomographie
EZVI	Emulsified Zero Valent Iron
FCKW	Fluorierte chlorierte Kohlenwasserstoffe
FD	Finite Differenzen
FE	Finite Elemente
FISH	Fluoreszenz in-situ Hybridisierung
FR	Frachtreduktion
F&E	Forschung und Entwicklung
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FV	Finite Volumen
GC	Gas-Chromatographie
GC-ECD	Gas-Chromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (Electron Capture)

E: Abkürzungen/Symbole

	Detector)
GC-IRMS	Gas-Chromatograph mit Isotopic Ratio Mass Spectrometry
GC-MS	Gas-Chromatographie mit Massenspektrometer-Detektion
GC-WLD	Gas-Chromatographie mit Wärmeleitfähigkeits-Detektor
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwert
GG	Gleichgewicht
GO	Größenordnung
GOK	Geländeoberkante
GPR	Georadar
GR _{SO4}	Green Rust
GW	Grundwasser
GWF	Groundwaterfence-Methode
GWL	Grundwasserleiter
GWMS	Grundwassermessstelle
HE	KORA Handlungsempfehlungen
HE/MS	KORA Methodensammlung im Anhang der Handlungsempfehlungen
HRC	Hydrogen Release Compunds
IDW	Inverse Distanzen Gewichtung (Inverse Distace Weighting)
IPV	Immissionspumpversuch
ISCO	In-situ Chemical Oxidation
ITVA	Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V.
ITRC	Interstate Technology Regulatory Council (USA)
KE	Kontrollebene
KMR	Kinzig-Murg-Rinne
KORA	Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
LC-OCD	DOC-Spezialanalytik
LHKW	Leichtflüchtigen Halogenierte Kohlenwasserstoffe
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid (leichte nicht wässrige Flüssigphase)
LF	Leitfaden
Lf	Leitfähigkeit
MGWL	Mittlerer Grundwasserleiter
MIP	Membrane Interface Probe, zur Erfassung leicht- bis mittelflüchtiger Substanzen
Mik	Mikrokosmen
MK	Monod Kinetik
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff
ML	Multilevel
MLPN	Multilevel-Probenahme
MLPS	Multilevel-Packersystem
MM-Kinetik	Michaelis-Menten-Kinetik
MNA	Monitored Natural Attenuation
MP1	Membranpumpe
MPN	Most Probable Number
MR	Massenreduktion
MS	Messstelle
MW	Mittelwert
NA	Natural Attenuation

NAPL	Non-Aqueous Phase Liquid
NN	Normal Null
NRC	National Research Council (USA)
NT	Nachteil
NZVI	Nano Zero Valent Iron
OGWL	Oberer Grundwasserleiter
OKL	Oberes Kieslager
ORC	Oxygen Release Compounds
OU	Orientierende Untersuchung
OZH	Oberer Zwischenhorizont
P	Prüfwert zur Vor- und Hauptuntersuchung von Grundwasser
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCE	Tetrachlorethen (= Tetrachloethylen = Perchlorethen = Perchloethylen = Per)
PCR	Polymerase Chain Reaction (Polymerase-Kettenreaktion)
qPCR	quantitative Polymerase-Kettenreaktion
PCR-SSCP	Polymerase Chain Reaction – Single Strand Conformational Polymorphism
PDBS	Passive Diffusion Bags
PID	Photo Ionisationsdetektor
PN	Probennahme
P&T	Pump and Treat
PTFE	Polytetrafluorethylen (Kunststoff)
PTT	Verteilungstracertest
PüB	KORA Projektübergreifende Begleitung
PV	Porenvolumen
PVC	Polyvinylchlorid
QS	Qualitätssicherung
R&D	Research&Development
RF	Radio-Frequenz
RGD	Reduction Gas Detector von Trace Analytical
RNA	Ribonucleinsäure
mRNA	Messenger Ribonucleinsäure
rRNA	Ribosomale Ribonucleinsäure
RNS	Ribbon NAPL Sampler
RPU	relative prozentuale Unterschiede
RTDF	Remediation Technology Development Forum (USA)
SEE	Steam Enhanced Extraction
SH	Schadensherd
SiW	Sickerwasser
SNMR	Oberflächenuklearmagnetische Resonanz
SOM	Soil/sediment Organic Matter
SP	Eigenpotentialverfahren
SPME	Solid Phase Micro-Extraction
SSCP	Single Strand Conformation Polymorphism Analysis
Std	Standard
SU	Sanierungsuntersuchung
Su	Substrat
SVE	Bodenluftabsaugung (Soil Vapor Extraction)
TCA	Trichlorethan
TCE	Trichlorethen (= Trichloethylen = Tri)
TCH	Thermal Conductive Heating

E: Abkürzungen/Symbole

TDS	Thermal Desorption Samples
TEA	Terminal Elektronenakzeptoren
TEM	Transientelektromagnetisches Verfahren
TM	Tendenzmonitoring
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff
TRFLP	Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism
TrinkwV	Trinkwasserverordnung
TP	KORA Teilprojekt
TV	KORA Themenverbund
uGOK	unterhalb der Geländeoberkante
U.S. EPA	United States Environment Protection Agency (USA)
UV	Ultraviolett-Strahlung
VA	KORA "Virtueller Aquifer"
VARINSPES	Variables inertes Scheibenpacker-Einbausystem
VC	Vinylchlorid (= Chlorethen)
VES	Vertikale elektrische Sondierung
VI	Video Imaging
VLF	Very Low Frequency
VM	Vollständiges Monitoring
VOC	Volatile Organic Carbon
V-PDB	Vienna Pee Dee Belemnite-Standard
VSP	Visual Sample Plan
VT	Vorteil
WGT	West-Gruppe der Truppe der UdSSR

Symbole

C	Stoffkonzentration
C_{Diff}	Konzentrationsdifferenz
C_g	Schadstoffkonzentration in der Gasphase
C_{sat}	Sättigungskonzentration
C_w	Schadstoffkonzentration in der wässrigen Phase
D	Diffusionskoeffizient
dC_g/dx	Konzentrationsgradient
F	Massenfluss
f_{OC}	Massenverhältnis von org. Material zu Gesamtmasse am Sorbenten
f_{OC}^*	kritisches C_{org} -Level
H	Henry-Konstante
K	Gleichgewichtskonstante für Sorptionsreaktion
K_d	Verteilungskoeffizient
K_f	Durchlässigkeitsbeiwert
K_{fr}	Freundlich-Koeffizient
K_{oc}	Verteilungskoeffizient zwischen organischer Phase und Wasser
K_{ow}	Verteilungskoeffizient zwischen Oktanol und Wasser
k	Permeabilität des Untergrundmaterials
k_1	Ratenkonstante 1. Ordnung
k_M	maximaler Verbrauchskoeffizient
K_{nw}	Verteilungskoeffizient zwischen org. Phase und Wasser
$k_{1\text{punkt}}$	Ratenkonstante 1. Ordnung
MK	Monod- oder Halbgeschwindigkeitskonzentration, Monod-Konstante
Mw	Molgewicht
n	Porösität (mit Index $_{\text{eff}}$ = effektive)
q	Darcy-Geschwindigkeit
R	Retentionsfaktor
S	Sättigung
S_u	Substratkonzentration (für biologischen Abbau)
v	Grundwasserfließgeschwindigkeit
v_{max}	Wachstumsgeschwindigkeit
Y_{oc}	Yield-Koeffizient
α	Isotopenfraktionierungsfaktor
α_L	Longitudinale Dispersivität [m]
α_t	Vert. transversale Dispersivität [m]
ε	Anreicherungsfaktor
$\delta^{13}\text{C}$	Isotopensignatur
μ	Dynamische Viskosität
ρ	Dichte
σ^2	Varianz, Streuungsmaß
λ	Korrelationslänge
λ_1	Abbaurrate 1. Ordnung
Y	Aktivitätskoeffizient
ν	kinematische Viskosität
Σ	Summe

E2 Literatur

E2.I Veröffentlichungen aus dem KORA Förderschwerpunkt

- Wabbels, D. & Teutsch G. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE. ZAG Universität Tübingen, ISBN-13 978-3-89746-093-9.
- Werner, P., Börke, P. & Hülers, N. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58, ISBN 978-3-934253-50-6.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung. Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel, ISBN 978-3-00-026094-0.
- DGFZ (Hrsg.) (2008). KORA-Leitfaden „Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau-Prozesse“ (KORA-TV4 „Deponien, Altablagerungen“). Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 04/2008, www.dgfg.de/publikationen, ISSN 1611-5627.
- Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltslasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8.
- Hoth, N., Rammlmair, D., Gerth, J. & Häfner, F. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse an großräumigen Bergbaukippen/-halden und Flussauensedimenten. Empfehlungen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Quelltermminimierung. KORA Themenverbund 6: Bergbau und Sedimente. Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, TU Bergakademie Freiberg, ISBN-13 978-3-89746-098-X.
- DGFZ (Hrsg.) (2008). KORA-Synopse “Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse” (KORA-TV 7 “Modellierung, Prognose”). Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 05/2008, www.dgfg.de/publikationen, ISSN 1611-5627.
- Michels J., Stuhmann M., Frey C. & Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008). Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0.

Weitere Publikationen, die im Rahmen von KORA entstanden sind finden sich unter:

<http://www.natural-attenuation.de>

E2.II Veröffentlichungen aus dem Themenverbund 3

Publikationen

- Blumöhr, R., Fischer, K., Hoffmann, S. & Kringel, R. (2005). Erkundung von Schadstoffbahnen in urbanen Bereichen. *bbr Fachmagazin für Brunnen- und Leitungsbau*, 12: 70-77.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Partial source treatment by in-situ technologies – a review of limits, advantages and challenges. In: Nützmann, G., Viotti, P. & Aagaard, P. (Eds.). *Reactive Transport in Soil and Groundwater*. Springer Verlag: 279-295.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Critical review of approaches for monitoring of natural or enhanced biogeochemical processes in contaminated groundwater. In: Fava, F. & Canepa, P. (Eds.). *Conf. Proceedings of the European Summer School "Innovative approaches to the bioremediation of contaminated sites"*. Faculty of Engineering, University of Bologna, Italy, 7.-11.9.04, 201-214.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2004). Natural attenuation of chlorinated solvents: assessment of potential and limitations. *Biodegradation* 15 (6): 371-386.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2003). Natural Attenuation als Sanierungsstrategie für Altlasten der Chemischen Industrie und Metallverarbeitung. *Meyniana* Bd. 55: 15-27.
- Held, T. (2008). Ist Monitored Natural Attenuation (MNA) eine Option für LCKW-kontaminierte Grundwasserleiter? *Grundwasser* 13: 158- 166.
- Held T., Mahro B., Meckenstock R., Michels J., Pfeifer F., Richnow H.-H., Schenk T., Tebbe C., Tiehm A. & Wiesner J. (2007). *Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden*. DECHEMA, Frankfurt, ISBN 978-3-89746-086-7.
- Hoffmann, S., Beilecke, T., Werban, U., Leven, C., Engesser, B. & Polom, U. (2008). Integrierter Einsatz von Scherwellenseismik und Direct-Push-Verfahren zur Erkundung eines urbanen Grundwasserleiters. *Grundwasser*, 13: 78-90.
- Karch, U., Leve, J. & Reimert, R. (2007). Horizontierte Grundwasserprobenahme mit dem System „VARINSPEX“ – eine kostengünstige und praktikable Alternative zu klassischen Entnahmetechniken. *GWF Wasser Abwasser* 148, München, Germany: 364-374.
- Martac, E., Zamfirescu, D., Teutsch, G., Meyer, J., Tschauder, G., Peter, G. & Preuß, E. (2007). Chemische Reinigung Rosengarten-Ehestorf: Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand am Beispiel eines CKW-Schadens. *TerraTech*. 11-12, TT9-TT11.
- Martin, H., Heidinger, M., Ertl, S., Eichinger, L., Tiehm, A., Schmidt, K., Karch, U. & Leve, J. (2006). ¹³C-Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung von Natural Attenuation – Abgrenzung und Charakterisierung eines CKW-Schadens am Standort Frankenthal. *TerraTech* 3-4: 14-24.
- Miethling-Graff, R., Dowideit, K., Scholz-Muramatsu, H., Vigelahn, L., Freygang, M., Dohrmann, A.B & Tebbe, C.C. (in prep). Natural attenuation of trichloroethene at a polluted field site detected by a suite of microbiological analyses of sediment cores obtained by the direct-push technique.
- Müller, A., Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2006). Nachweis und Identifikation von Natural Attenuation Prozessen in einer LCKW-Fahne. *Altlasten Spektrum*, 6: 301-309.
- Sakaguchi-Söder, K., Jager, J., Grund, H., Matthäus, F. & Schüth, C. (2007). Monitoring and

- evaluating dechlorination processes with the aid of rapid chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21 (18): 3077-3084.
- Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2007). Modellrechnungen zur Quantifizierung von NA-prozessen für den LCKW-Schadensfall in Karlsruhe-Ost/Killisdorf. *Grundwasser* 12: 108-124.
- Schlenz, B., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Der quantitative Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundungsqualität – Eine Virtuelle Aquifer Studie. *Altlasten Spektrum*, 4: 203-209.
- Schmidt, K. R., Stoll, C. & Tiehm, A. (2006). Evaluation of 16S-PCR detection of *Dehalococcoides* at two chloroethene-contaminated sites. *Water Science & Technology: Water Supply* 6(3): 129-136.
- Schmidt, K. R. & Tiehm, A. (2008) Natural attenuation of chloroethenes: Identification of sequential reductive/oxidative biodegradation by microcosm studies. *Water Sci. Technol.* 58(5): 1137-1145.
- Schmidt, K. R., Müller, A., Schell, H. & Tiehm, A. (2008) Natürlicher mikrobiologischer Abbau von Chlorethenen: Nachweismethoden und Fallbeispiele. In: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, *Altlasten-Annual 2007*: 173-182.
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Pfeifer, B., Heidinger, M. & Ertl, S. (2008) Growth kinetics and carbon isotope fractionation during aerobic degradation of *cis*-1,2-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research* 42: 2431-2438.
- Tiehm A. & Schmidt K. R. (2007). Methods to evaluate biodegradation at contaminated sites. In: Knödel K., Lange G. & Voigt H.-J. (Eds.). *Environmental geology – Handbook of field methods and case studies*. Springer, Berlin, Heidelberg: 876-911.
- Tiehm, A., Schmidt, K., Stoll, C., Müller, A., Lohner, S., Heidinger, M., Wickert, F. & Karch, U. (2007). Assessment of natural microbial dechlorination. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, Special Issue: 71-77
- Tiehm, A., Schmidt, K., Stoll, C., Müller, A. & Lohner, S. (2005). Natürlicher mikrobieller Abbau (Natural Attenuation) von CKW: Fallbeispiele, Abbaumechanismen und Nachweismethoden. *Ressourcen- und Grundwasserschutz, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*. ISSN 1434-5765, Band 28: 53-73.
- Wickert, F., Müller, A., Schäfer, W. & Tiehm, A. (2006). Vergleich hochauflösender Grundwasserprobenahmeverfahren zur Charakterisierung der vertikalen LCKW-Verteilung im Grundwasserleiter. *Altlastenspektrum*. Heft 01/2006: 29-35.

Abschlussberichte auf der beiliegenden CD

Hannover-Südstadt (TP 3.1)

- TP 3.1a: Region Hannover, LBEG, CAU Kiel (2008). Abschlussbericht - Raumdifferenziertes innovatives Monitoring von CKW-Grundwasser-Kontaminationen in einem strukturierten Lockergesteinsaquifer am Beispiel eines CKW-Schadensfalls in Hannover-Südstadt.
- TP 3.1b: Hoffmann, S. & Kringel, R. - BGR (2008). Datenmanagement und dreidimensionales, hydrogeologisches und hydrochemisches Untergrundmodell (Abschlussbericht TP 2) im KORA Themenverbund 3 Projekt Hannover-Südstadt.

TP 3.1c: Schlenz, B., Schäfer, D., & Dahmke, A. - CAU Kiel (2007). Raumdifferenziertes innovatives Monitoring von CKW-Grundwasserkontaminationen am Beispiel Hannover-Südstadt. Teilprojekt 3: Modellierung der Abbaukinetik chlorierter Kohlenwasserstoffe.

Perleberg (TP 3.2)

TP 3.2a: Tebbe, C.C. - FAL (2007). Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 02WN0370 - Verbundprojekt: Untersuchungen zur Indikation von mikrobiellem LCKW-Abbau am Beispiel des Standortes Perleberg. Teilprojekt: Molekulare Analysen zur strukturellen und funktionellen Vielfalt von Mikroorganismen-Gemeinschaften am Standort Perleberg.

TP3.2b: Freygang, M. & Vigelahn, L. - BBG (2007). Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 02WN0371 - Verbundprojekt: Untersuchungen zur Indikation von mikrobiellem LCKW-Abbau am Beispiel des Standortes Perleberg. Teilprojekt: Anwendung und Entwicklung von Direct-Push-Techniken zur Erkundung des NA-Potenzials eines großflächig mit LCKW kontaminierten Flugplatzes.

TP 3.2c: Scholz-Muramatsu & H., Metzger, J. - ISWA (2007). Schlussbericht zum Forschungsvorhaben 02WN0372 - Verbundprojekt: Untersuchungen zur Indikation von mikrobiellem LCKW-Abbau am Beispiel des Standortes Perleberg. Teilprojekt: Mikrobielle Charakterisierung der reduktiven Dechlorierung von chlorierten Ethenen und Ermittlung der Bedingungen für den vollständigen Abbau in-situ.

Karlsruhe-Ost/Killisdorf (TP 3.3)

TP 3.3a - TP 3.3c: Schäfer, W., Tiehm, A. Wickert, F., Busch, K.J., Müller, A., Nerz, R. (2006). Schlussbericht KORA TV 3, TP 3.3. Untersuchungen zum Natural Attenuation der LCKW-Verunreinigung in Karlsruhe-Ost/Killisdorf.

Düsseldorf-Lierenfeld (TP 3.4)

TP 3.4a: Held, T. & Jacob, H. - Arcadis (2007). Schlussbericht FKZ 02WN0376. Verbund Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf. TP 1: Standortcharakterisierung.

TP 3.4b: Dott, W., Grundke, C. & Eisenträger, A. - RWTH Aachen (2007). Schlussbericht FKZ 02WN0377. Verbund Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf. TP 2: Optimierung und Validierung von Labormethoden zum Nachweis und zur Bilanzierung mikrobieller Umsätze.

TP 3.4c: Sakaguchi-Söder, K. - TU Darmstadt, WAR (2008). Schlussbericht FKZ 02WN0378. Verbund Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf. TP 3: Entwicklung einer Methode zur Bestimmung des Chlorisotopen-Verhältnisses ausgewählter LCKW.

TP 3.4d: Paetsch, H. - IGU Sehnde (2007). Schlussbericht FKZ 02WN0379. Verbund Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf. TP 4: Nutzung stabiler Isotopenverhältnisse zur Quantifizierung von Abbauprozessen bei LCKW-Verunreinigungen im Boden und Grundwasser.

TP 3.4e: Katzenbach, R. & Waberseck, T. - TU Darmstadt, Geotechnik (2007). Schlussbericht FKZ 02WN0380. Verbund Standortcharakterisierung, Prognose und Monitoring von NA am Beispiel des Standortes Düsseldorf. TP 5: Numerisch standortbezogene Untersuchungen.

Rosengarten (TP 3.5)

Martac, E., Zamfirescu, D., Teutsch, G., Schmidt, T., Blessing, M., Preuß, E., Meyer, J., Tschander, G. & Peter, G. (2007). Gemeinsamer Schlussbericht FKZ 02WN0437, KORA TV 3.5. Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand; Beispiel: CKW-Schaden, Chemische Reinigung in Rosengarten-Ehestorf.

Frankenthal (TP 3.6)

TP 3.6a: Tiehm, A. & Schmidt, K. - TZW (2008). TV 3 Verbundprojekt 6: Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. Teilprojekt 1: Mechanismen und Kinetik des LCKW-Abbaus.

TP 3.6b: Heidinger, M., Ertl, S. & Martin, H. - Hydroisotop (2008). TV 3 Verbundprojekt 6: Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. Teilprojekt 2: Isotopenchemie, komponentenspezifische $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisbestimmungen an Chlorkohlenwasserstoffen und deren Abbauprodukten.

TP 3.6c: Ptak, T., Greskowiak, J., Cherubini, C., Dietze, M. & Rügner, H. - ZAG, GZG (2008). TV 3 Verbundprojekt 6: Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. Teilprojekt 3: Parametrisierung und Modellierung der Strömung und des reaktiven Stofftransports.

TP 3.6d: Karch, U. & Leve, J. - DVWG (2008). TV 3 Verbundprojekt 6: Feldstudie zum natürlichen Abbau und Rückhalt von Chlorkohlenwasserstoffen am Beispiel des Industriestandortes Frankenthal. Teilprojekt 4: Monitoring - Entwicklung und Strategie zur praktischen Umsetzung eines Monitored Natural Attenuation.

E2.III Referenzen

- Abe, Y. & Hunkeler, D. (2006). Does the Rayleigh equation apply to evaluate field isotope data in contaminant hydrology? *Environmental Science & Technology*, 40 (5): 1588-1596.
- Abriola, L. M., Drummond, C. D., Hahn, E. J., Hayes, K. F., Kibbey, T. C. G., Lemke, L. D., Pennell, K. D., Petrovskis, E. A., Ramsburg, C. A. & Rathfelder, K. M. (2005). Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman Road site. 1. Site characterization and test design. *Environmental Science & Technology*, 39 (6): 1778-1790.
- Acosta, E., Tran, S., Uchiyama, H., Sabatini, D. A. & Harwell, J. H. (2002). Formulating chlorinated hydrocarbon microemulsions using linker molecules. *Environmental Science & Technology*, 36: 4618-4624.
- Adamson, D. T., McDade, J. M. & Hughes, J. B. (2003). Inoculation of a DNAPL source zone to initiate reductive dechlorination of PCE. *Environmental Science & Technology*, 37: 2525-2533.
- AFCEE & NFESC (2004). Principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents. Report Nr. 022/738863/28.
- Altfelder, S. & Streck, T. (2006). Capability and limitations of first-order and diffusion approaches to describe long-term sorption of chlortoluron in soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86: 279-298.
- Allen-King, R. M., Grathwohl, P. & Ball, W. P. (2002). New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources*, 25: 985-1016.
- Amos, B. K., Daprato, R. C., Hughes, J. B., Pennell, K. D. & Löffler, F. E. (2007). Effects of the nonionic surfactant tween 80 on microbial reductive dechlorination of chlorinated ethenes. *Environmental Science & Technologies*, 41 (5): 1710-1716.
- Angulo, M. & Tang, W. H. (1999). Optimal ground-water detection monitoring system design under uncertainty. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 125 (6): 510-517.
- Annable, M. D., Hatfield, K., Cho, J., Klammner, H., Parker, B. L., Cherry, J. A. & Rao, P. S. C. (2005). Field-scale evaluation of the passive flux meter for simultaneous measurement of groundwater and contaminant fluxes. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 7194-7201.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (2007). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Balkema Publishers, Leiden, ISBN 04 1536 421 3.
- Arnth, J.-D., Milde, G., Kerndorff, H. & Schleyer, R. (1989). Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality. In: Baccini, P. (Ed.): *The Landfill - Reactor and Final Storage*. Springer Verlag, Berlin: 399-415.
- Aronson, D., Citra, M., Shuler, K., Printup, H. & Howard, P. H. (1999). Aerobic biodegradation of organic chemicals in environmental media: A summary of field and laboratory studies. Report Nr. SRC TR 99-002.
- Aronson, D. & Howard, P. H. (1997). Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies.
- Atteia, O., Franceschi, M. & Dupuy, A. (2008). Validation of reactive model assumptions with isotope data: application to the Dover case. *Environmental Science & Technology*, 42 (9): 3289-3295.
- Atteia, O. & Guillot, C. (2007). Factors controlling BTEX and chlorinated solvents plume length under natural attenuation conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90: 81-104.
- Aurand, K., Hässelbarth, U., von Nieding, G., Schuhmacher, W., & Steuer, W. (1987). *Die Trinkwasserverordnung - Einführung und Erläuterungen für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden*. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Azadpour-Keeley, A., Wood, L. A., Lee, T. R. & Mravik, S. C. (2004). Microbial responses to *in situ* chemical oxidation, six-phase heating, and stream injection remediation technologies in groundwater. *Remediation Journal*, 14 (4): 5-17.
- Azadpour-Keeley, A., Keeley, J. W., Russell, H. H. & Sewell, G. W. (2001). Monitored natural attenuation of contaminants in the Subsurface: Applications. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21 (3): 136-143.
- Aziz, C. E., Smith, A. P., Newell, C. J. & Gonzales, J. (2000). BIOCHLOR - Chlorinated solvent plume database report.
- Ball, W. P. & Roberts, P. V. (1991). Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science & Technology*, 25 (7): 1237-1249.
- Barcelona, M. J., Lettenmaier, D. P. & Schock, M. R. (1989). Network design factors for assessing temporal variability in ground-water quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, 12: 149-179.
- Bartetzko, G., Rippen, G. & Wiesert, P. (1999). Erarbeitung von Programmen zur Überwachung von altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten. UBA-Texte 96/99.
- Basu, N. B., Fure, A. D. & Jawitz, J. W. (2008). Simplified contaminant source depletion models as analogs of multiphase simulators. *Journal of Contaminant Hydrology*, 97: 87-99.
- Basu, N., Rao, P. S., Poyer, I. C., Annable, M. & Hatfield, K. (2006). Flux-based assessment at a manufacturing site contaminated

- with trichloroethylene. *Journal of Contaminant Hydrology*, 86: 105-127.
- Bauer, S., Beyer, C. & Kolditz, O. (2006). Assessing measurement uncertainty of first order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 42: W01420.
- Bauer, S., Beyer, C. & Kolditz, O. (2007). Einfluss von Heterogenität und Messungenauigkeit auf die Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung mithilfe der Methode der Virtuellen Aquifere. *Grundwasser*, 12: 3-14.
- Bauer, S. & Kolditz, O. (2005). Assessing contaminant mass flow rates obtained by the integral groundwater investigation method by using the Virtual Aquifer Approach. *Proceedings: ModelCARE 2005*, The Hague, Netherlands.
- Bayer-Raich, M., Jarsjö, J., Liedl, R., Ptak, T. & Teutsch, G. (2004). Average contaminant concentration and mass flow in aquifers from time-dependent pumping well data: Analytical framework. *Water Resources Research*, 40: W08303.
- Bayer-Raich, M., Jarsjö, J. & Teutsch, G. (2007). Comment on "Analysis of groundwater contamination using concentration-time series recorded during an integral pumping-test: Bias introduced by strong concentration gradients within the plume" by Zeru & Schäfer. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90: 240-251.
- BBodSchG (1998). Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten - Bundes-Bodenschutzgesetz, vom 17.3.1998.
- BBodSchV (1999). Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, vom 12.7.1999.
- Bekins, B. A. (1998). A comparison of zero-order, first-order, and monod biotransformation models. *Ground Water*, 36 (2): 261-268.
- Bender, B., Sparwasser, R. & Engel, R. (2000). *Umweltrecht - Grundzüge des öffentlichen Umweltschutzrechts*. C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- Beyer, C., Altfelder, S., Duijnvisveld, W. H. M., Ingwersen, J. & Streck, T. (2004). Räumliche Variabilität und statistische Unsicherheit im Kontext der flächenhaften Verlagerung von Schadstoffen mit dem Sickerwasser. *Bodenschutz*, 3: 92-98.
- Beyer, C., Khan, F., Rein, A., Dietrich, P. & Kolditz, O. (2008). Assessing contaminant attenuation under temporally variable groundwater flow conditions. *IAHS Redbook Groundwater Quality 2007*.
- Beyer, C., Chen, C., Gronewold, J., Kolditz, O. & Bauer, S. (2007). Determination of first-order degradation rate constants from monitoring networks. *Ground Water*, 45 (6): 774-785.
- Beyer, C., Bauer, S. & Kolditz, O. (2006). Uncertainty assessment of contaminant plume length estimates in heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87: 73-95.
- Beyke, G. & Fleming, D. (2005). In situ thermal remediation of DNAPL and LNAPL using electrical resistance heating. *Remediation Journal*, 15 (3): 5-22.
- BLfW (2004). Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen - Natural Attenuation. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Merkblatt Nr. 3.8/3.
- Blumöhr, R., K., F., Hoffmann, S. & Kringel, R. (2005). Erkundung von Schadstofffahnen in urbanen Bereichen. *bbr Fachmagazin für Brunnen – und Leitungsbau*, 12: 70-77.
- Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P. & Teutsch, G. (2003). Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with limited monitoring network: a case study. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 97-121.
- Bockelmann, A., Ptak, T. & Teutsch, G. (2001). An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53: 429-453.
- Bopp, S., Weiß, H.-J., Schirmer, M., Gratwohl, P. & Schirmer, K. (2004). Passive Probenahme in Grund- und Oberflächenwasser - Ein Überblick. *Grundwasser*, 9 (2): 109-118.
- Bradford, S. A., Rathfelder, K. M., Lang, J. & Abriola, L. M. (2003). Entrapment of dissolution of DNAPLs in heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 67: 133-157.
- Bradley, P. M. (2003). History and ecology of chloroethene biodegradation: A review. *Bioremediation Journal*, 7 (2): 81-109.
- Bradley, M. P. & Chapelle, F. H. (2007). Accumulation of dechlorination daughter products: A valid metric of chloroethene biodegradation. *Remediation Journal*, 17 (4): 7-22.
- Bradley, P. M. & Chapelle, F. H. (2000). Aerobic microbial mineralization of dichloroethene as sole carbon substrate. *Environmental Science & Technology*, 34: 221-223.
- Bradley, P. M. & Chapelle, F. H. (1998a). Effect of contaminant concentration on aerobic microbial mineralization of DCE and VC in stream-bed sediments. *Environmental Science & Technology*, 32 (5): 553-557.
- Bradley, M. P. & Chapelle, F. H. (1998b). Microbial mineralization of VC and DCE under different terminal electron accepting conditions. *Anaerobe*, 4: 81-87.
- Bradley, P. M. & Chapelle, F. H. (1997). Kinetics of DCE and VC mineralization under methanogenic and Fe(III)-reducing conditions. *Environmental Science & Technology*, 31: 2692-2696.

E: Literatur

- Bradley, P. M. & Chapelle, F. H. (1996). Anaerobic mineralization of Vinyl Chloride in Fe(III)-reducing, aquifer sediments. *Environmental Science & Technology*, 30: 2084-2086.
- Bradley, M. P., Richmond, S. A. & Chapelle, F. H. (2005). Chloroethene biodegradation in sediments at 4°C. *Applied Environmental Microbiology*, 71 (10): 6414-6417.
- Bradley, M. P., Landmeyer, J. E. & Dinicola, R. S. (1998). Anaerobic oxidation of [1,2-14C] dichloroethene under Mn(IV)-reducing conditions. *Applied Environmental Microbiology*, 64 (4): 1560-1562.
- Brennan, R. A., Sanford, R. A. & Werth, C. J. (2006a). Biodegradation of tetrachloroethene by chitin fermentation products in a continuous flow column system. *J. Environ. Eng. ASCE*, 132: 664-673.
- Brennan, R. A., Werth, C. J. & Sanford, R. A. (2006b). Chitin and corncobs as electron donor sources for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Water Research*, 40 (11): 2125-2134.
- Brewster, M. L., Annan, A. P., Greenhouse, J. P., Kueper, B. H., Olhoeft, G. R., Redman, J. D. & Sander, K. A. (1995). Observed migration of a controlled DNAPL release by geophysical methods. *Ground Water*, 33 (6): 977-987.
- Brooks, M. C., Annable, M. D., Rao, P. S. C., Hatfield, K., Jawitz, J. W., Wise, W. R., Wood, A. L. & Enfield, C. G. (2004). Controlled release, blind test of DNAPL remediation by ethanol flushing. *Journal of Contaminant Hydrology*, 69: 281-297.
- Brown, R. A., Wilson, J. T. & Ferrey, M. (2007). Monitored natural attenuation forum: The case for abiotic MNA. *Remediation Journal*, 17 (2): 127-137.
- Brusseau, M. L., Nelson, N. T., Zhang, Z., Blue, J. E., Rohrer, J. & Allen, T. (2007). Source-zone characterization of a chlorinated-solvent contaminated Superfund site in Tucson, AZ. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90: 21-40.
- Brusseau, M., Zhang, Z., Nelson, N. T., Cain, R. B., Tick, G. R. & Oostrom, M. (2002). Dissolution of nonuniformly distributed immiscible liquid: Intermediate-scale experiments and mathematic modeling. *Environmental Science & Technology*, 36 (5): 1033-1041.
- Brusseau, M., Nelson, N. T., Oostrom, M., Johnson, G. R. & Wietsma, T. W. (2000). Influence of heterogeneity and sampling method on aqueous concentrations associated with NAPL dissolution. *Environmental Science & Technology*, 34: 3657-3664.
- Bücherl, K. (2004). Plus/minus 100% - Fehlerabschätzungen bei der Altlastensanierung. *TerraTech, Conference Proceedings*.
- Burger, H. & Schafmeister, M.-T. (2000). Gerichtete Interpolation zur verbesserten Darstellung strömungsabhängiger Grundwasserbeschaffenheitsmerkmale. *Grundwasser*, 2: 79-85.
- Burmeier, H., Birke, V., Ebert, M., Finkel, M., Rosenau, D. & Schad, H. (2006). Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten. Hrsg. Universität Lüneburg.
- Butler, B. J. & Barker, J. F. (1996). Chemical and microbiological transformation and degradation of chlorinated solvent compounds. In: Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (Eds.): *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. Waterloo Press, Portland: 267-312.
- Butler, E. C. & Hayes, K. F. (1999). Kinetics of the transformation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene by iron sulfide. *Environmental Science & Technology*, 33: 2021-2027.
- Butler Jr., J. J., Dietrich, P., Wittig, V. & Christy, T. (2007). Characterizing hydraulic conductivity with the direct-push permeameter. *Ground Water*, 45 (4): 409-419.
- Cameron, K. (2004). Better optimization of long-term monitoring networks. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 89-109.
- Carey, G. R., Van Geel, P. J., Wiedemeier, T. H. & McBean, E. A. (2003). A modified radial diagram approach for evaluating natural attenuation trends for chlorinated solvents and anorganic redox indicators. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23 (4): 75-84.
- Carey, G. R., Wiedemeier, T. H., Van Geel, P. J., McBean, E. A., Murphy, J. R. & Rovers, F. A. (1999). SEQUENCE Visualization of Natural Attenuation trends at Hill Air Force Base, Utah. *Bioremediation Journal*, 3 (4): 379-393.
- Carey, M. A., Finnamore, J. R., Morrey, M. J. & Marsland, P. A. (2000). Guidance on the assessment and monitoring of natural attenuation of contaminants in groundwater. R&D Publications 95, Environment Agency R&D Dissemination Center.
- Carr, C. S., Garg, S. & Hughes, J. B. (2000). Effect of dechlorinating bacteria on the longevity and composition of PCE-containing nonaqueous phase liquids and equilibrium dissolution conditions. *Environmental Science & Technology*, 34: 1088-1094.
- Carr, C. S. & Hughes, J. B. (1998). Enrichment of high-rate PCE dechlorination and comparative study of lactate, methanol, and hydrogen as electron donors to sustain activity. *Environmental Science & Technology*, 32 (12): 1817-1824.
- Chambers, J. E., Loke, M. H., Ogilvy, R. D. & Meldrum, P. I. (2004). Noninvasive monitoring of DNAPL migration through a saturated porous medium using electrical impedance tomography. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68: 1-22.
- Chapelle, F. H., Bradley, M. P. & Casey, C. C. (2005). Behavior of a chlorinated ethene plume following source-area treatment with Fenton's reagent. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 25 (2): 131-141.
- Chapelle, F. H., Early, T., Gilmore, T., Heitkamp, M., Looney, B., Major, D., Wein, G. & Wiedemeier, T. H. (2004). Natural and

- passive remediation of chlorinated solvents: critical evaluation of science and technology targets. WSRC-TR-2003-00328.
- Chapelle, F. H., Brigmon, R., Early, T., Finneran, K. T., Gilmore, T., Heitkamp, M., Journey, M., Looney, B., Major, D., Riley, R., Wein, G. & Wiedemeier, T. H. (2003). Baseline natural attenuation processes: lines of inquiry supporting monitored natural attenuation of chlorinated solvents. WSRC-TR-2003-00329.
- Chapelle, F. H., Haack, S. K., Adriaens, M., Henry, M. A. & Bradley, P. M. (1996). Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 30: 3565-3569.
- Chapelle, F. H., McMahon, P. B., Dubrovsky, N. M., Fujii, R. F., Oaksford, E. T. & Vroblesky, D. A. (1995). Deducing the distribution of terminal-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resources Research*, 31 (2): 359-371.
- Chapelle, F. H. (1993). *Ground-water microbiology and geochemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Chartrand, M. M. G., Morrill, P. L., Lacrampe-Couloume, G. & Sherwood Lollar, B. (2005). Stable isotope evidence for biodegradation of chlorinated ethenes at a fractured bedrock site. *Environmental Science & Technology*, 39 (13): 4848-4856.
- Childs, J., Acosta, E., Annable, M., Brooks, M. C., Enfield, C. G., Harwell, J. H., Hasegawa, M., Knox, R. C., Rao, P. S., Sabatini, D. A., Shiao, B., Szekeres, E. & Wood, A. L. (2006). Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware. *Journal of Contaminant Hydrology*, 82: 1-22.
- Cho, H. J., Fiacco Jr., R. & Daly, M. (2008). Characterization of crystalline bedrock contaminated by dense nonaqueous liquid. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 28 (2): 49-59.
- Christ, J. A., Ramsburg, C. A., Abriola, L. M., Pennell, K. D. & Löffler, F. E. (2005). Coupling aggressive mass removal with microbial reductive dechlorination for remediation of DNAPL source zones - a review and assessment. *Environmental Health Perspectives*, 113 (4): 465-477.
- Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G. & Albrechtsen, H.-J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 165-241.
- Cirpka, O. A., Frind, E. O. & Helmig, R. (1999). Numerical simulation of biodegradation controlled by transverse mixing. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 159-182.
- Cirpka, O. A., Olsson, A., Ju, Q., Rahman, M. A. & Grathwohl, P. (2006). Determination of transverse dispersion coefficients from reactive plume lengths. *Ground Water*, 44 (2): 212-221.
- Coleman, N. V., Mattes, T. E., Gossett, J. M. & Spain, J. C. (2002a). Phylogenetic and kinetic diversity of aerobic chloride-assimilating bacteria from contaminated sites. *Applied Environmental Microbiology*, 68 (12): 6162-6171.
- Coleman, N. V., Mattes, T. E., Gossett, J. M. & Spain, J. C. (2002b). Biodegradation of cis-Dichloroethene as the sole carbon source by a β -Proteobacterium. *Applied Environmental Microbiology*, 68: 2726-2730.
- Cope, N. & Hughes, J. B. (2001). Biologically-enhanced removal of PCE from NAPL source zones. *Environmental Science & Technology*, 35: 2014-2021.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T. D., Jonker, M. T. O. & Van Noort, P. C. M. (2005). Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 6881-6895.
- Costanza, J. & Davis, W. M. (2000). Rapid detection of volatile organic compounds in the subsurface by membrane introduction into direct sampling ion-trap mass spectrometer. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 4 (5): 246-254.
- Crumbling, D. M., Griffith, J. & Powell, D. M. (2003). Improving decision quality: Making the case for adopting next-generation site characterization practices. *Remediation Journal*, 13 (2): 91-111.
- Crumbling, D. M., Groenjes, C., Lesnik, B., Lynch, K., Shockley, J., van Ee, J., Howe, R., Keith, L. & McKenna, J. (2001). Managing uncertainty in environmental decisions: Applying the concept of effective data to contaminated sites could reduce the costs and improve cleanups. *Environmental Science & Technology*, 35 (18): 404A-409A.
- Crumbling, D. M., Hayworth, J. S., Johnson, R. L. & Moore, M. (2004). The Triad approach: A catalyst for maturing remediation practice. *Remediation Journal*, 15 (1): 3-19.
- Cupples, A. M., Spormann, A. M. & McCarty, P. L. (2003). Growth of *Dehalococcoides*-like microorganisms on Vinyl Chloride and cis-Dichloroethene as electron acceptors as determined by competitive PCR. *Applied Environmental Microbiology*, 69 (1): 953-959.
- Davis, J. C. (1986). *Statistics and data analysis in geology*. John Wiley & Sons, New York.
- de Rooij, G. H. & Stagnitti, F. (2000). Spatial variability of solute leaching: experimental validation of a quantitative parameterization. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 499-504.
- DiFilippo, E. L. & Brusseau, M. (2008). Relationship between mass-flux reduction and source-zone mass removal: Analysis of field data. *Journal of Contaminant Hydrology*, 98: 22-35.
- Dietrich, P. & Leven, C. (2006). Direct Push-Technologies. In: Kirsch, R. (Ed.): *Groundwater Geophysics*. Springer Verlag, Berlin:

321-340.

- Divine, C. E., Madsen, L. L., Andrews, S. D. & Santangelo-Dreiling, T. (2005). Passive diffusion ground water samplers at a site with heterogeneous hydrostratigraphy: pilot study results. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 25 (1): 90-99.
- Domenico, P.A. (1987). An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology*, 91 (1-2): 49-58.
- Doucette, W. J., Chard, J. K., Fabrizio, H., Crouch, C., Petersen, M. R., Carlsen, T. E., Chard, B. K. & Gorder, K. (2007). Trichloroethylene uptake into fruits and vegetables: Three-year field monitoring study. *Environmental Science & Technologies*, 41 (7): 2505-2509.
- Drangmeister, J., Großmann, J. & Willand, A. (2007). GWKON - Eine Auswertung von durchgeführten Grundwassersanierungen der Länder und Ansätze zur Optimierung zukünftiger Maßnahmen. UBA, Forschungsbericht 200 23 249, UBA-FB 000786.
- Early, T., Albright, W. H., Becvar, E., Benson, C. H., Hood, E., Jardine, P., Lorah, M. M., Majche, E., Major, D., Waugh, W. J., Wein, G. & West, O. R. (2007). Enhancements to Natural Attenuation: Selected Case Studies. WSCR-STI-2007-00250.
- Early, T., Borden, B., Heitkamp, M., Looney, B., Major, D., Waugh, J., Wein, G., Wiedemeier, T. H., Vangelas, K. M. & Sink, C. H. (2006). Enhanced attenuation: Approaches to increase the natural treatment capacity of a system. WSCR-TR-2005-00198.
- Einarson, M. D. & Mackay, D. (2001). Predicting impacts of groundwater contamination. *Environmental Science & Technology*, 35 (3): 66A-73A.
- Elkateb, T., Chalaturnyk, R. & Robertson, P. K. (2003). An overview of soil heterogeneity: quantification and implications on geotechnical field problems. *Can. Geotech. J.*, 40: 1-15.
- Ellis, D. E., Lutz, E. J., Odom, J. M., Buchanan Jr., R., Bartlett, C. L., Lee, M. D., Harkness, M. & DeWeerd, K. A. (2000). Bioaugmentation for acceleration in situ anaerobic bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 34: 2254-2260.
- EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23.10.2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.
- Falbe, J. & Regitz, M. (1992). *Römpp Chemie Lexikon*. Thieme Verlag Stuttgart.
- Falta, R.W. (2008). Methodology for comparing source and plume remediation approach. *Ground Water*, 46 (2): 272-285.
- Falta, R. W., Rao, P. S. & Basu, N. (2005a). Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78: 259-280.
- Falta, R. W., Basu, N. & Rao, P. S. (2005b). Assessing impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II. Coupling source strength functions to plume evolution. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79: 45-66.
- Feenstra, S., Cherry, J. A. & Parker, B. L. (1996). Conceptual models for the behavior of dense non aqueous phase liquids (DNAPLs) in the surface. In: Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (Eds.): *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. Waterloo Press, Portland, OR: 53-88.
- Feenstra, S. & Cherry, J. A. (1996). Diagnosis and assessment of DNAPL sites. In: Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (Eds.): *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. Waterloo Press, Portland, OR: 395-473.
- Fennell, D. E. & Gossett, J. M. (1998). Modeling the production of and competition for hydrogen in a dechlorinating culture. *Environmental Science & Technology*, 32 (16): 2450-2460.
- Fennell, D. A., Gossett, J. M. & Zinder, S. (1997). Comparison of butyric acid, ethanol, lactic acid, and propionic acid as hydrogen donors for the reductive dechlorination of tetrachloroethene. *Environmental Science & Technology*, 31 (3): 918-926.
- Fennell, D. A., Carroll, A. B., Gossett, J. M. & Zinder, S. (2001). Assessment of indigenous reductive dechlorinating potential at a TCE-contaminated site using microcosms, polymerase chain reaction analysis, and site data. *Environmental Science & Technology*, 35: 1830-1838.
- Fennell, D. A., Nijenhuis, I., Wilson, S., Zinder, S. & Häggblom, M. M. (2004). *Dehalococcoides ethenogenes* Strain 195 reductively dechlorinated diverse chlorinated aromatic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 38: 2075-2081.
- Fernández-García, D. & Gomez-Hernandez, J. J. (2007). Impact of upscaling on solute transport: Travel times, scale dependence of dispersivity, and propagation of uncertainty. *Water Resources Research*, 43: W02423.
- FH-DGG (1999). *Hydrologische Modelle - Ein Leitfaden für Auftraggeber, Ingenieurbüros und Fachbehörden*. Heft 10.
- FH-DGG (2002a). *Das Hydrogeologische Modell als Basis für die Bewertung von Monitored Natural Attenuation bei der Altlastenbearbeitung*. Heft 23.
- FH-DGG (2002b). *Hydrogeologische Modelle - Ein Leitfaden mit Fallbeispielen*. Heft 24.
- Fischer, A., Bauer, J., Meckenstock, R. U., Stichler, W., Griebler, C., Maloszewski, P., Kästner, M. & Richnow, H. H. (2006). A multitracer test proving the reliability of Rayleigh equation-based approach for assessing biodegradation in a BTEX contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 40 (13): 4245-4252.
- Freeze, R. A. & McWhorter, D. B. (1997). A framework for assessing risk reduction due to DNAPL mass removal from low-permeability soils. *Ground Water*, 35 (1): 111-123.

- French, H. K., van der Zee, S. E. A. T. M. & Leijnse, A. (2000). Prediction uncertainty of plume characteristics derived from a number of measuring points. *Hydrogeology Journal*, 8: 188-199.
- Friis, A. K., Heimann, A., Jakobsen, R., Albrechtsen, H.-J., Cox, E. & Bjerg, P. L. (2007a). Temperature dependence of anaerobic TCE-dechlorination in a highly enriched *Dehalococcoides*-containing culture. *Water Research*, 41: 355-364.
- Friis, A. K., Kofoed, J. L., Heron, G., Albrechtsen, H.-J. & Bjerg, P. L. (2007b). Microcosm evaluation of bioaugmentation after field-scale thermal treatment of a TCE-contaminated aquifer. *Biodegradation*, 18: 661-674.
- Friis, A. K., Albrechtsen, H.-J., Heron, G. & Bjerg, P. L. (2005). Redox processes and release of organic matter after thermal treatment of a TCE-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 39 (15): 5787-5795.
- Fure, A. D., Jawitz, J. W. & Annable, M. (2006). DNAPL source depletion: Linking architecture and flux response. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85: 118-140.
- Garcia-Viloca, M., Gao, J., Karplus, M. & Truhlar, D. G. (2004). How enzymes work: Analysis by modern rate theory and computer simulations. *Science*, 303 (9): 186-195.
- Gavaskar, A. R., Tatar, L. & Condit, W. (2005). Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation. NAVFAC, Contract Report CR-05-007-ENV.
- Geiger, C. L., Clausen, C. A., Brooks, K., Clausen, C., Huntley, C., Filipek, L., Reinhart, D. R., Quinn, J., Krug, T., O'Hara, S. & Major, D. (2003). Nanoscale and microscale iron emulsions for treating DNAPL. In: Henry, S. M. & Warner, S. D. (Eds.): *Chlorinated solvent and DNAPL remediation: innovative strategies for subsurface cleanup*. American Chemical Society Symposium Series 837, Washington, DC: 132-140.
- Gelhar, L. W., Welty, C. & Rehfeldt, K. (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28 (7): 1955-1974.
- Gerhard, J. I., Pang, T. & Kueper, B. H. (2007). Time scales of DNAPL migration in sandy aquifers examined via numerical simulation. *Ground Water*, 45 (2): 147-157.
- Gerstner, D., Scheytt, T. & Falker, C. (2006). Untersuchungen von Altlasten - Einsatzmöglichkeiten und Grenzen von Direct-Push Technologien bei der Altlastenbearbeitung. *Altlasten Spektrum*, 6: 316-330.
- Geyer, R., Peacock, A. D., Miltner, A., Richnow, H. H., White, D. C., Sublette, K. L. & Kästner, M. (2005). In situ assessment of biodegradation potential using biotrap amended with ¹³C-labeled benzene and toluene. *Environmental Science & Technology*, 39 (13): 4983-4989.
- Gilmore, T., Looney, B., Cutshall, N. H., Major, D., Wiedemeier, T. H., Chapelle, F. H., Truex, M. J., Early, T., Heitkamp, M., Waugh, J., Peterson, D., Wein, G., Bagwell, C. E., Ankeny, M., Vangelas, K. M., Adams, K. M. & Sink, C. H. (2006). Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in ground water: a systems approach. Company, WSRC-STI-2006-00084.
- Gonsoulin, M. E., Wilson, B. & Wilson, J. T. (2004). Biodegradation of PCE and TCE in landfill leachate predicted from concentrations of molecular hydrogen: a case study. *Biodegradation*, 15: 475-485.
- Goovaerts, P. (1997). *Geostatistics for natural resources*. Oxford University Press, New York.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2004). Monitored natural attenuation of chlorinated solvents: assessment of potential and limitations. *Biodegradation*, 15 (6): 371-386.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2005a). Monitoring of natural or enhanced biogeochemical processes in contaminated groundwater. In: Fava, F. & Canepa, P. (Eds.): *European Summer School "Innovative Approaches to the bioremediation of contaminated sites"*. INCA, Venice: 199-214.
- Grandel, S. & Dahmke, A. (2005b). Partial source treatment by in-situ technologies - a review of limits, advantages and challenges. In: Nützmann, G., Viotti, P. & Aagaard, P. (Eds.): *Reactive Transport in Soil and Groundwater*. Springer Verlag, Berlin: 279-295.
- Grant, G. P. & Gerhard, J. I. (2007a). Simulating the dissolution of a complex dense nonaqueous phase liquid source zone: 1. Model to predict interfacial area. *Water Resources Research*, 43: W12410.
- Grant, G. P. & Gerhard, J. I. (2007b). Simulating the dissolution of a complex dense nonaqueous phase liquid source zone: 2. Experimental validation of an interfacial area-based mass transfer model. *Water Resources Research*, 43: W12409.
- Grathwohl, P. (2006). Langzeitverhalten organischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser. *Grundwasser*, 11 (3): 157-163.
- Grathwohl, P. (2003). Natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen. In: Förstner, U. & Grathwohl, P. (Eds.): *Ingenieurgeochemie - Natürlicher Abbau und Rückhalt, Stabilisierung von Massenabfällen*. Springer Verlag, Berlin: 151-242.
- Grathwohl, P. (2001). Zeitskalen der Schadstofflösung und -desorption: Natural Attenuation im Abstrom persistenter Schadstoffquellen. *Forum Geoökologie*, 12 (3): 28-34.
- Grathwohl, P. (1998). *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption, Desorption and Dissolution Kinetics*. Kluwer Academic Publishers, Boston.

E: Literatur

- Grathwohl, P., Klenk, I. D., Eberhardt, C. & Maier, U. (2000). Steady state plumes: Mechanisms of transverse mixing in aquifers. Proceedings: Contaminant Site Remediation: From source zones to ecosystems, Proc. CRSC, Melbourne, Vic., 4.-8. Dec.: 459-466.
- Griffin, T. W. (2002). A comparison of field techniques for confirming dense nonaqueous phase liquids. Ground Water Monitoring & Remediation, 22 (1): 48-59.
- Guilbeault, M. A., Parker, B. L. & Cherry, J. A. (2005). Mass and flux distributions from DNAPL zones in sandy aquifers. Ground Water, 43 (1): 70-86.
- Guyonnet, D. & Neville C. (2004). Dimensionless analysis of two analytical solutions for 3-D solute transport in groundwater. Journal of Contaminant Hydrology, 75(1-2): 141-153
- Ham, P. A. S., Schotting, R. J., Prommer, H. & Davis, G. B. (2004). Effects of hydrodynamic dispersion on plume lengths for instantaneous bimolecular reactions. Advances in Water Resources, 27: 803-813.
- Haston, Z. C. & McCarty, P. L. (1999). Chlorinated ethene half-velocity coefficients (Ks) for reductive dehalogenation. Environmental Science & Technology, 33 (2): 223-226.
- Hata, J., Takamizawa, K., Miyata, N. & Iwahori, K. (2003). Biodegradation of cis-1,2-dichloroethylene and vinyl chloride in anaerobic cultures enriched from landfill leachate sediment under Fe(III)-reducing conditions. Biodegradation, 14: 275-283.
- Hatfield, K., Annable, M., Cho, Y. & Millings, M.R. (2006). Passive fluxmeters: Application as a characterization/monitoring tool for monitored natural attenuation of chlorinated solvents. WSRC-STI-2006-00315.
- Hatfield, K., Annable, M., Cho, Y., Rao, P. S. C. & Klammmler, H. (2004). A direct passive method for measuring water and contaminant fluxes in porous media. Journal of Contaminant Hydrology, 75: 155-181.
- He, J., Sung, Y., Krajmalnik-Brown, R., Ritalahti, K. M. & Löffler, F. (2005). Isolation and characterization of *Dehalococcoides* sp. Strain FL2, a trichloroethene (TCE)- and 1,2-dichloroethene-respiring anaerobe. Env. Microbiol. , 7: 1442-1450.
- He, J., Ritalahti, K. M., Aiello, M. R. & Löffler, F. E. (2003a). Complete detoxification of Vinyl Chloride by an anaerobic enrichment culture and identification of the reductively dechlorinating population as a *Dehalococcoides* Species. Applied Environmental Microbiology, 69 (1): 996-1003.
- He, J., Ritalahti, K. M., Yang, K.-L., Koenigsberg, S. & Löffler, F. (2003b). Detoxification of vinyl chloride to ethene coupled to growth of an anaerobic bacterium. Nature, 242: 62-65.
- Heimann, A. C., Friis, A. K., Scheutz, C. & Jakobsen, R. (2007). Dynamics of reductive TCE dechlorination in two distinct H₂ supply scenarios and at various temperatures. Biodegradation, 18: 167-179.
- Held, T. (2008). Ist Monitored Natural Attenuation (MNA) eine Option für LCKW-kontaminierte Grundwasserleiter? Grundwasser.
- Held, T., Mahro, B., Meckenstock, R. U., Michels, J., Richnow, H. H., Schenk, T., Tebbe, C. C., Tiehm, A. & Wiesner, J. (2007). Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden: Fachliche Grundlage für die Anwendung von Methoden zur Erfassung des natürlichen mikrobiellen Schadstoffabbaus im Aquifer. DECHEMA.
- Held, T., Blotevogel, J., Jacob, H., Dörr, H., Schlorke, N. & Gödel, H.-U. (2006). In-situ reaktive Zone (IRZ) - Einsatz von Melasse zur mikrobiellen in-situ Sanierung einer LCKW-Kontamination im Grundwasser. Altlasten Spektrum, 4: 205-215.
- Helmig, R. (1997). Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface. A Contribution to the Modelling of Hydrosystems. Springer Verlag Berlin.
- Hendrickson, E. R., Payne, F. C., Young, R. M., Starr, M. G., Perry, M. P., Fahnestock, S., Ellis, D. E. & Ebersole, R. C. (2002). Molecular analyses of *Dehalococcoides* 16S ribosomal DNA from chloroethene-contaminated sites throughout North-America and Europe. Applied Environmental Microbiology, 68 (2): 485-495.
- Herrera, G. S. & Pinder, G. F. (2005). Space-time optimization of groundwater quality sampling networks. Water Resources Research, 41: W12407.
- Hewitt, A. D., Jenkins, T. F. & Grant, C. L. (1995). Collection, handling, and storage: keys to improved data quality for volatile organic compounds in soil. American Environmental Laboratory, 7: 25-28.
- Hill III, E. H., Moutier, M., Alfaro, J. & Miller, C. T. (2001). Remediation of DNAPL pools using dense brine barrier strategies. Environmental Science & Technology, 35: 3031-3039.
- Hill, M.C. & Tiedemann, C.R. (2007). Effective groundwater model calibration: with analysis of data, sensitivities, predictions, and uncertainties. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey. ISBN-13: 978-0-471-77636-9.
- HLUG (2004). Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation - MNA). Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Albert, D. B. & Martens, C. S. (1998). Thermodynamic control on hydrogen concentrations in anoxic sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62 (10): 1745-1756.
- Hoelen, T. P. & Reinhard, M. (2004). Complete biological dehalogenation of chlorinated ethylenes in sulfate containing groundwater.

- Biodegradation, 15 (6): 395-403.
- Hofstetter, T. B., Reddy, C. M., Heraty, L. J., Berg, M. & Sturchio, N. C. (2007). Carbon and chlorine isotope effects during abiotic reductive dechlorination of polychlorinated ethanes. *Environmental Science & Technology*, 41 (13): 4662-4668.
- Holliger, C. & Schraa, G. (1994). Physiological meaning and potential for application of reductive dechlorination by anaerobic bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 15: 297-305.
- Holliger, C., Schraa, G., Stams, A. J. M. & Zehnder, A. J. B. (1993). A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. *Applied Environmental Microbiology*, 59 (9): 2991-2997.
- Holmes, V. F., He, J., Lee, P. K. H. & Alvarez-Cohen, L. (2006). Discrimination of multiple *Dehalococcoides* strains in a trichloroethene enrichment by quantification of their reductive dehalogenase genes. *Applied Environmental Microbiology*, 72 (9): 5877-5883.
- Hood, E., Major, D. & Driedger, G. (2007). The effect of concentrated electron donors on the solubility of trichloroethene. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 27 (4): 93-98.
- Hood, E., Major, D., Quinn, J., Yoon, W.-S., Gavaskar, A. R. & Edwards, E. A. (2008). Demonstration of enhanced bioremediation in a TCE source area at launch complex 34, Cape Canaveral Air Force Station. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 28 (2): 98-107.
- Hornbruch, G., Schäfer, D. & Dahmke, A. (akzeptiert). Fallbeispiele zur Ableitung einer kritischen Messstellenanzahl zur Schadstoffahnencharakterisierung bei unterschiedlichen Qualitätsansprüchen. *Grundwasser*.
- Hornbruch, G., Schäfer, D. & Dahmke, A. (2008). Einflüsse von Oberflächenversiegelungen auf die Schadstoffahnenentwicklung im Grundwasserabstrom einer ehemaligen Kokerei. *Grundwasser*.
- Hrapovic, L., Sleep, B. E., Major, D. J. & Hood, E. D. (2005). Laboratory study of treatment of Trichloroethene by chemical oxidation followed by bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 39 (8): 2888-2897.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z. & Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*, 18: 955-972.
- Huang, W. & Weber Jr., W. J. (1997). A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science & Technology*, 31 (9): 2562-2569.
- Hudak, P. F. & Loaiciga, H. A. (1993). An optimization method for monitoring network design in multilayered groundwater flow systems. *Water Resources Research*, 29 (8): 2835-2845.
- Huling, S. G. & Pivetz, B. E. (2006). In-situ chemical oxidation. U.S.EPA, EPA/600/R-06/072.
- Huling, S. G. & Weaver, J. W. (1991). Dense nonaqueous phase liquids. EPA, EPA/540/4-91-002.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Berry-Spark, K. & Cox, E. (2005). Assessment of Degradation Pathways in an Aquifer with Mixed Chlorinated Hydrocarbon Contamination Using Stable Isotope Analysis. *Environmental Science & Technology*, 39 (16): 5975-5981.
- Hunkeler, D., Chollet, N., Pittet, X., Aravena, R., Cherry, J. A. & Parker, B. L. (2004). Effect of source variability and transport processes on carbon isotope ratios of TCE and PCE in two sandy aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 74: 265-282.
- Imhoff, P. T., Mann, A. S., Mercer, M. & Fitzpatrick, M. (2003). Scaling DNAPL migration from the laboratory to the field. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64: 73-92.
- ITRC (2008a). Enhanced Attenuation - Chlorinated organics EACO-1.
- ITRC (2008b). In situ bioremediation of chlorinated ethene: DNAPL source zones.
- ITRC (2005a). Overview of in situ bioremediation of chlorinated ethene DNAPL source zones.
- ITRC (2005b). Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater.
- ITRC (2004). Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remediation.
- ITRC (2003a). An introduction to characterizing sites contaminated with DNAPLs.
- ITRC (2003b). Technical and regulatory guidance for surfactant/cosolvent flushing of DNAPL source zones.
- ITRC (2002). DNAPL source reduction: Facing the challenge.
- ITRC (2000). Dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies.
- ITVA (2004). Monitored Natural Attenuation. Arbeitshilfe - H1 - 12, Stand Dezember 2004.
- Jackson, R. E., Dawarakanath, V., Meinardus, H. W. & Young, C. M. (2003). Mobility control: How injected surfactants and biostimulants may be forced into low-permeability units. *Remediation Journal*, 13 (3): 59-66.
- Jakobsen, R. & Postma, D. (1999). Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow aquifer, Rømø, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1): 137-151.

E: Literatur

- Jarsjö, J. & Bayer-Raich, M. (2008). Estimating plume degradation rates in aquifers: Effect of propagating measurement and methodological errors. *Water Resources Research*, 44: W02501.
- Jarsjö, J., Bayer-Raich, M. & Ptak, T. (2005). Monitoring groundwater contamination and delineating source zones at industrial sites: Uncertainty analyses using integral pumping tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79: 107-134.
- Jawitz, J. W., Fure, A. D., Demmy, G. G., Berglund, S. & Rao, P. S. (2005). Groundwater contaminant flux reduction resulting from nonaqueous phase liquid mass reduction. *Water Resources Research*, 41: W10408.
- Jawitz, J. W., Dai, D., Rao, P. S. C., Annable, M. D. & Rhue, R. D. (2003). Rate-limited solubilization of multicomponent nonaqueous-phase liquids by flushing with cosolvents and surfactants: modeling data laboratory and field Experiments. *Environmental Science & Technology*, 37 (9): 1983-1991.
- Jawitz, J. W., Sillan, R. K., Annable, M. D., Rao, P. S. C. & Warner, K. (2000). In-situ alcohol flushing of a DNAPL source-zone at a dry cleaner site. *Environmental Science & Technology*, 34 (17): 3722-3729.
- Jeong, S.-W., Wood, A. L. & Lee, T. R. (2002). Enhanced contact of cosolvent and DNAPL in porous media by concurrent injection of cosolvent and air. *Environmental Science & Technology*, 36: 5238-5244.
- Johnson, D. R., Lee, P., Holmes, V. F. & Alvarez-Cohen, L. (2005). An internal reference technique for accurately quantifying specific mRNAs by real-time PCR with application to the *tceA* reductive dehalogenase gene. *Applied Environmental Microbiology*, 71 (7): 3866-3871.
- Johnson, R. H. & Poeter, E. (2005). Interpreting DNAPL saturations in a laboratory-scale injection using one- and two dimensional modeling of GPR data. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 25 (1): 159-169.
- Jones, N. L., Davis, R. J. & Sabbah, W. (2003). A comparison of three-dimensional interpolation techniques for plume characterization. *Ground Water*, 41 (4): 411-419.
- Kaplan, A. R., Munakata-Marr, J. & Illangasekare, T. (2008). Biodegradation of residual dense nonaqueous phase liquid tetrachloroethene: Effects of mass transfer. *Bioremediation Journal*, 12 (1): 21-31.
- Karapanagioti, H. K., Kleinedam, S., Sabatini, D. A., Grathwohl, P. & Ligouis, B. (2000). Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: Equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environmental Science & Technology*, 34: 406-414.
- Karch, U., Leve, J., Graf, F. & Reimert, R. (2007). Horizontierte Grundwasserprobenahme mit dem System "VARINSPES" - Eine kostengünstige und praktikable Alternative zu klassischen Entnahmetechniken. *Wasser-Abwasser*, 148 (5): 364-374.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13: 241-248.
- Kaslusky, S. F. & Udell, K. (2002). A theoretical model of air and steam co-injection to prevent the downward migration of DNAPLs during steam-enhanced extraction. *Journal of Contaminant Hydrology*, 55: 213-232.
- Kaslusky, S. F. & Udell, K. (2005). Co-injection of air and steam for the prevention of the downward migration of DNAPLs during steam enhanced extraction: An experimental evaluation of optimum injection ratio predictions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77: 325-347.
- Kassenga, G., Pardue, J. H., Moe, W. M. & Bowman, K. S. (2004). Hydrogen thresholds as indicators of dehalorespiration in constructed treatment wetlands. *Bioremediation Journal*, 38 (4): 1024-1030.
- Kavanaugh, M. C., Rao, P. S., Abriola, L. M., Cherry, J. A., Destouni, G., Falta, R., Major, D., Mercer, J., Newell, C. J., Sale, T., Shoemaker, S., Siegrist, R. L., Teutsch, G. & Udell, K. (2003). The DNAPL remediation challenge: Is there a case for source depletion? U.S.EPA, EPA/600/R-03/143.
- Kennedy, L. G., Everett, J.W., Becvar, E. & DeFeo, D. (2006). Field-scale demonstration of induced biogeochemical reductive dechlorination at Dover Air Force Base, Dover, Delaware. *Journal of Contaminant Hydrology*, 88: 119-136.
- Khachikian, C. & Harmon, T. C. (2000). Nonaqueous phase liquid dissolution in porous media: current state of knowledge. *Transport in Porous Media*, 38: 3-28.
- Khan, F.I. & Husain, T. (2001). Risk-based monitored natural attenuation - a case study. *Journal of Hazardous Materials*, B85: 243-272.
- Kim, K. & Gurol, M. D. (2005). Reaction of nonaqueous phase TCE with permanganate. *Environmental Science & Technology*, 39 (23): 9303-9308.
- Kirtland, B. C., Aelion, C. M., Stone, P. A. & Hunkeler, D. (2003). Isotopic and geochemical assessment of in situ biodegradation of chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 37: 4205-4212.
- Kleinedam, S., Rügner, H. & Grathwohl, P. (1999). Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. *Sedimentary Geology*, 129: 311-325.
- Köber, R., Hornbruch, G., Leven, C., Tischer, L., Großmann, J., Dietrich, P., Weiß, H. & Dahmke, A. (akzeptiert). Evaluation of combined direct-push methods used for aquifer model generation. *Ground Water*.

- Köber, R. & Kopinke, F.-D. (2007). Sanieren mit Nanoeisen - Nullwertiges Eisen in Form kolloidaler Partikel zur Quellen- und Fahnenanierung im Grundwasser. TerraTech, 6: TT17-TT20.
- Koch, A. L. (1998). The Monod model and its alternatives. In: Koch, A. L., Robinson, J. A. & Miliken, G. A. (Eds.): Mathematical modeling in microbial ecology. Chapman & Hall, New York: 62-93.
- Koenigsberg, S., Willett, A. & Sutherland, M. (2006). Controlled release electron donors: Hydrogen release compound (HRC) - An overview of a decade of case studies. Bioremediation Journal, 10 (1-2): 45-57.
- Koltermann, C. E. & Gorelick, S. M. (1996). Heterogeneity in sedimentary deposits: A review of structure-imitating, process-imitating, and descriptive approaches. Water Resources Research, 32 (9): 2617-2658.
- Kötter, L., Niklauß, M. & Toennes, A. (1989). Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten. Ruhrgebiet, H. K., ISBN: 3-923494-83-1.
- Kram, M. L., Keller, A. A., Rossabi, J. & Everett, L. G. (2001). DNAPL characterization methods and approaches, Part 1: Performance comparisons. Ground Water Monitoring & Remediation, 21 (4): 109-123.
- Kübert, M. & Finkel, M. (2006). Contaminant mass discharge estimation in groundwater based on multi-level point measurements: A numerical evaluation of expected errors. Journal of Contaminant Hydrology, 84: 55-80.
- Kueper, B. H. & Gerhard, J. I. (1995). Variability of point source infiltration rates for two-phase flow in heterogeneous porous media. Water Resources Research, 31 (12): 2971-2980.
- Kueper, B. H., Redman, J. A., Starr, M. G., Reitsma, S. & Mah, M. (1993). A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. Ground Water, 31 (5): 756-766.
- Kunkel, R., Hannappel, S., Schenk, R., Voigt, H.-J., Wendland, F. & Wolter, R. (2004a). A procedure to define the good-chemical status of groundwater bodies in Germany. Proceedings: COST 629 workshop „Integrated methods for assessing water quality“, Louvain-la-Neuve.
- Kunkel, R., Wendland, F., Voigt, H.-J. & Hannappel, S. (2004b). Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Band/Vol 47, ISBN 3-89336-353-X.
- Labaky, W., Devlin, J.F. & Gillham, R.W. (2008). Probe for measuring groundwater velocity at the centimeter scale. Environmental Science & Technology, 41 (24): 8453-8458.
- LABO (2005). Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. Positionspapier der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlastenausschuss - ALA, Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation“.
- LANU S.H. Hrsg. (2003). Altlasten-Leitfaden Schleswig-Holstein.
- Laor, Y., Ronen, D. & Graber, E. R. (2003). Using a passive multilayer sampler for measuring detailed profiles of gas-phase VOCs in the unsaturated zone. Environmental Science & Technology, 37 (2): 352-360.
- LAWA (1994). Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden.
- LAWA (2004). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser - Stand Dez. 2004.
- Laughlin, D. & Timmins, B. H. (2006). Use of a low-cost substrate in a continuous recirculation process to stimulate plumewide anaerobic dechlorination of chlorinated solvents. Remediation Journal, 16 (3): 93-107.
- Lee, I.-S., Bae, J.-H. & McCarty, P. L. (2007). Comparison between acetate and hydrogen as electron donors and implications for reductive halogenation of PCE and TCE. Journal of Contaminant Hydrology 94: 76-85.
- Lee, I.-S., Bae, J.-H., Yang, Y. & McCarty, P. L. (2004). Simulated and experimental evaluation of factors affecting the rate and extent of reductive dehalogenation of chloroethenes with glucose. Journal of Contaminant Hydrology, 74: 313-331.
- Lee, W. & Batchelor, B. (2003). Reductive capacity of natural reductants. Environmental Science & Technology, 37: 535-541.
- Lee, W. & Batchelor, B. (2002a). Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. pyrite and magnetite. Environmental Science & Technology, 36: 5147-5154.
- Lee, W. & Batchelor, B. (2002b). Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 2. Green Rust. Environmental Science & Technology, 36: 5348-5354.
- Lemke, L. D., Abriola, L. M. & Lang, J. R. (2004). Influence of hydraulic property correlation on predicted dense nonaqueous phase liquid zone architecture, mass recovery and contaminant flux. Water Resources Research, 40: W12417.
- Lenczewski, M., McKay, L., Pitner, A., Driese, S. & Vulava, V. (2006). Pure-phase transport and dissolution of TCE in sedimentary rock saprolite. Ground Water, 44 (3): 406-414.
- Lendvay, J. M., Löffler, F. E., Dollhopf, M. E., Aiello, M. R., Daniels, G., Fathepure, B. Z., Gebhard, M., Heine, R., Helton, R., Shi, J., Krajmalnik-Brown, R., Major Jr., C. L., Barcelona, M. J., Petrovskis, E., Hickey, R., Tiedje, J. M. & Adriaens, P. (2003). Bioreactive barriers: A comparison of bioaugmentation and biostimulation for chlorinated solvent remediation. Environmental Science & Technology, 37: 1422-1431.

E: Literatur

- Leven, C., Sauter, M., Teutsch, G. & Dietrich, P. (2004). Investigation of the effect of fractured porous media on hydraulic tests - an experimental study at laboratory scale using single well methods. *Journal of Hydrology*, 297: 95-108.
- Leven, C. & Dietrich, P. (2004). Projekt 7.2: Zeitliche Variabilität der Grundwasserfließbedingungen im Zusammenhang mit der Quantifizierung der natürlichen Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse an kontaminierten Standorten. *Proceedings: KORA Statusseminar 2004, Leipzig*: 297-303.
- LfU (2002). Empfehlungen zur Entnahme von Feststoffproben für die Analyse auf leichtflüchtige Verbindungen im Altlastenbereich. Landesamt für Umwelt, Baden-Württemberg.
- LfUG Sachsen (2007). Entscheidungshilfe Grundwassersanierung: Effizienz von Pump and Treat-Sanierungen. Landesamt für Umwelt und Geologie, Freistaat Sachsen.
- Li, W., Englert, A., Cirpka, O. A., Vanderborght, J. & Vereecken, H. (2007). Two-dimensional characterization of hydraulic heterogeneity by multiple pumping tests. *Water Resources Research*, 43: W04433.
- Liang, X., Dong, Y., Kuder, T., Krumholz, L. R., Philp, R. P. & Butler, E. C. (2007). Distinguishing abiotic and biotic transformation of Tetrachloroethylene and Trichloroethylene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 41 (20): 7094-7100.
- Liu, G., Bohling, G.C. & Butler Jr., J.J. (2008). Simulation assessment of the direct-push permeameter for characterizing certical variations in hydraulic conductivity. *Water Resources Research*, 44: W02432.
- Liu, C. & Ball, W. P. (2002). Back diffusion of chlorinated solvent contaminants from a natural aquitard to a remediated aquifer under well-controlled field conditions: predictions and measurements. *Ground Water*, 40 (2): 175-184.
- Livadas, A. (2003). Injecting remediation compounds - How you inject is equally as important as what you inject. *Remediation Journal*, 13 (4): 105-110.
- Loaiciga, H. A., Charbeneau, R. J., Everett, L. G., Fogg, G. E., Hobbs, B. F. & Rouhani, S. (1992). Review of ground water quality monitoring network design. *Journal of Hydrologic Engineering*, 118 (1): 11-37.
- Locantore, N. W., Tran, T. T., O'Neil, R. V., McKinnis, P. W., Smith, E. R. & O'Connel, M. (2004). An overview of data integration methods for regional assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 94: 249-261.
- Löffler, F. E., Sun, Q., Li, J. & Tiedje, J. M. (2000). 16S rRNA gene-based detection of Tetrachloroethene-dechlorinating *Desulfuromonas* and *Dehalococcoides* Species. *Applied Environmental Microbiology*, 66: 1369-1374.
- Löffler, F. E., Tiedje, J. M. & Sanford, R. A. (1999). Fraction of electrons consumed in electron acceptor reduction and hydrogen thresholds as indicators of halorespiratory physiology. *Applied Environmental Microbiology*, 65 (9): 4049-4056.
- Looney, B., Early, T., Gilmore, T., Chapelle, F. H., Cutshall, N. H., Ross, J., Ankeny, M., Heitkamp, M., Major, D., Newell, C. J., Waugh, J., Wein, G., Vangelas, K. M., Adams, K. M. & Sink, C. H. (2006). Advancing the science of natural and enhanced attenuation for chlorinated solvents. Company, WSRC-STI-2006-00377.
- Looney, B. & Vangelas, K. M. (2004). Compatibility of alternative chlorinated solvent source treatment strategies with monitored natural attenuation. WSRC-MS-2004-00236.
- Lovley, D. R. (2003). Cleaning up with genomes: Applying molecular biology to bioremediation. *Nature Reviews Microbiology*, 1 (1): 35-44.
- Lovley, D. R., Chapelle, F. H. & Woodward, J. C. (1994). Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbiologically catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. *Environmental Science & Technology*, 28 (7): 1205-1210.
- Lovley, D. R. & Goodwin, S. (1988). Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2993-3003.
- Luijten, M. L. G. C., Roelofsen, W., Langenhoff, A., Schraa, G. & Stams, A. J. M. (2004). Hydrogen threshold concentrations in pure cultures of halorespiring bacteria at a site polluted with chlorinated ethenes. *Env. Microbiol.*, 6: 646-650.
- Luthy, R. G., Aiken, G. R., Brusseau, M., Cunningham, S. D., Gschwend, P. M., Pignatello, J. J., Reinhard, M., Traina, S. J., Weber, W. J. & Westall, J. C. (1997). Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science & Technology*, 31 (12): 3341-3347.
- Ma, X., Novak, P. J., Ferguson, J. W., Sadowsky, M., LaPara, T. M., Semmens, M. J. & Hozalski, R. M. (2007). The impact of H₂ addition on dechlorinating microbial communities. *Bioremediation Journal*, 11 (2): 45-55.
- MacDonald, J. A. (2000). Evaluating Natural Attenuation for groundwater cleanup. *Environmental Science & Technology*: 346A-353A.
- Mackay, D. M. & Cherry, J. A. (1989). Groundwater-contamination: Pump-and-treat remediation. *Environmental Science & Technology*, 23 (6): 630-636.
- Mackay, D., Roberts, P. V. & Cherry, J. A. (1985). Transport of organic contaminants in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 19 (5): 384-392.

- Mackay, D. M., Shiu, W. Y., Maijanen, A. & Feenstra, S. (1991). Dissolution of non-aqueous phase liquids in ground water. *Journal of Contaminant Hydrology*, 8: 23-43.
- Major, D. W., McMaster, M. L., Cox, E., Edwards, E. A., Dworatzek, S. M., Hendrickson, E. R., Starr, M. G., Payne, J. A. & Buonamici, L. W. (2002). Field demonstration of successful bioaugmentation to achieve dechlorination of tetrachloroethene to ethene. *Environmental Science & Technology*, 36: 5106-5116.
- Martac, E., Zamfirescu, D., Teutsch, G., Blessing, M., Schmidt, T., Preuß, E., Tschauder, G., Meyer, J. & Peter, G. (2007). Altstandort Chemische Reinigung Rosengarten-Ehestorf: Felduntersuchungen zur Abschätzung des Natural Attenuation Potenzials. *TerraTech*, 11-12: TT9-TT11.
- Martian, P., Sorenson Jr., K. S. & Peterson, L. N. (2003). A critique of the internal tracer method for estimating contaminant degradation rates. *Ground Water*, 41 (5): 632-639.
- Martin, H., Heidinger, M., Ertl, S., Eichinger, L., Tiehm, A., Schmidt, K. R., Karch, U. & Leve, J. (2006). ¹³C-Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung von Natural Attenuation - Abgrenzung und Charakterisierung eines CKW-Schadens am Standort Frankenthal. *TerraTech*, 3-4: 14-17.
- Matthess, G. & Ubell, K. (2003). *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, ISBN 3-443-01049-0.
- Matthess, G. (1986). Aktuelle Probleme der Grundwasserforschung. *Naturwissenschaften*, 73: 538-542.
- Maymo-Gatell, X., Chien, X. Y. T., Gossett, J. M. & Zinder, S. (1997). Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. *Science*, 276: 1568-1571.
- Maymo-Gatell, X., Nijenhuis, I. & Zinder, S. (2001). Reductive dechlorination of cis-1,2-Dichloroethene and Vinyl Chloride by „*Dehalococcoides ethenogenes*“. *Environmental Science & Technology*, 35: 516-521.
- Maymo-Gatell, X., Tandoi, V., Gossett, J. M. & Zinder, S. (1995). Characterization of an H₂-utilizing enrichment culture that reductively dechlorinates tetrachloroethene to vinyl chloride and ethene in the absence of methanogenesis and acetogenesis. *Applied Environmental Microbiology*, 61 (11): 3928-3933.
- McCarty, P. L. (1996). Biotic and abiotic transformation of chlorinated solvents in ground water. *Proceedings of the Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Ground Water*, EPA/540/R-96/509: 5-9.
- McCarty, P. L. & Spormann, A. M. (2000). Mechanisms, chemistry, and kinetics of anaerobic biodegradation of cis-dichloroethene and vinyl chloride. Final report, Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University.
- McCarty, P. L., Goltz, M. N., Hopkins, G. D., Dolan, M. E., Allan, J. P., Kawakami, B. T. & Carrothers, T. J. (1998). Full-scale evaluation of in situ cometabolic degradation of Trichloroethylene in groundwater through toluene injection. *Environmental Science & Technology*, 32 (1): 88-100.
- McDade, J. M., McGuire, T. M. & Newell, C. J. (2005). Analysis of DNAPL source-depletion costs at 36 field sites. *Remediation Journal*, 15 (2): 9-18.
- McGuire, T. M. & Hughes, J. B. (2003). Effects of surfactants on the dechlorination of chlorinated ethenes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22 (11): 2630-2638.
- McGuire, T. M., McDade, J. M. & Newell, C. J. (2006). Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26 (1): 73-84.
- McGuire, J. T., Newell, C. J., Looney, B. & Vangelas, K. M. (2003). Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. *WSRC-TR-2003-00333*.
- McGuire, J. T., Smith, E. W., Long, D. T., Hyndman, D. W., Haack, S. K., Klug, M. J. & Velbel, M. A. (2000). Temporal variations in parameters reflecting terminal-electron-accepting processes in an aquifer contaminated with waste fuel and chlorinated solvents. *Chemical Geology*, 169: 471-485.
- McNab Jr., W. W. & Dooher, B. P. (1998a). A critique of a steady-state analytical method for estimating contaminant degradation rates. *Ground Water*, 36 (6): 983-987.
- McNab Jr., W. W. & Dooher, B. P. (1998b). Uncertainty analyses of fuel hydrocarbon biodegradation signatures in ground water by probabilistic modeling. *Ground Water*, 36 (4): 691-698.
- McNab Jr., W. W., Rice, D. W. & Tuckfield, C. (2000). Evaluating chlorinated hydrocarbon plume behavior using historical case population analyses. *Bioremediation Journal*, 4 (4): 311-335.
- McNab Jr., W. W., Rice, D. W., Bear, J., Ragaini, R., Tuckfield, C. & Oldenburg, C. M. (1999). Historical case analysis of chlorinated volatile organic compound plumes. *UCRL-AR-133361*.
- Meckenstock, R. U., Morasch, B., Griebl, C. & Richnow, H. H. (2004). Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 75: 215-255.
- Mehta, C., Sublette, K. L., Peacock, A. D., Davis, G. B., Harrison, M. C., White, D. C., Fogel, S., Findley, M. & Frazier, N. E. (2004). A comparison of in-situ baited Bio-Sep®-bead traps and ex-situ microcosms in the evaluation of potential remediation

E: Literatur

- amendments in a PCE contaminated aquifer. Proceedings: Forth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 24-27. Mai 2004, Monterey, CA: 3A-23.
- Meinardus, H. W., Dwarakanath, V., Ewing, J., Hirasaki, G. J., Jackson, R. E., Jin, M., Ginn, J. S., Londergan, J. T., Miller, C. A. & Pope, G. A. (2002). Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54: 173-193.
- Mercer, J. & Cohen, R. M. (1990). A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 107-163.
- Metcalfe, M.J. & Robbins, G.A. (2007). Comparison of water quality profiles from shallow monitoring wells and adjacent multilevel samplers. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 27 (1): 84-91.
- Meyer, P. D., Valocchi, A. J. & Eheart, J. W. (1994). Monitoring network design to provide initial detection of groundwater contamination. *Water Resources Research*, 30 (9): 2647-2659.
- Middelborg, P. J. M., Luitjen, M. L. G. C., van de Pas, B. A., van Eekert, M. H. A., Kengen, S. W. M., Schraa, G. & Stams, A. J. M. (1999). Anaerobic microbial reductive dehalogenation of chlorinated ethenes. *Bioremediation Journal*, 3 (3): 151-169.
- Miles, B., Maji, R., Sudicky, E. A., Teutsch, G. & Peter, A. (2008). A pragmatic approach for estimation of source zone emissions at LNAPL contaminated sites. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96: 83-96.
- Miller, C. A., Christakos, G., Imhoff, P. T., McBride, J. F. & Pedit, J. A. (1998). Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches. *Advances in Water Resources*, 21 (2): 77-120.
- Moretti, L. (2005). In situ bioremediation of DNAPL source zones. U.S.EPA, NNEMS studies.
- Morgenstern, A. & Börner, F. (2008). Bohrlochgeophysikalische Messung der Grundwasserbewegung bei minimaler Störung des natürlichen Strömungsfeldes. *Grundwasser*, 13: 101-113.
- Morrill, P. L., Sleep, B., Slater, G., Edwards, E. A. & Sherwood Lollar, B. (2006). Evaluation of isotopic enrichment factors for the biodegradation of chlorinated ethenes using a parameter estimation model: Toward an improved quantification of biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 40 (12): 3886-3892.
- Mravik, S. C., Sillan, R. K., Wood, A. L. & Sewell, G. W. (2003). Field evaluation of the solvent extraction residual biotreatment technology. *Environmental Science & Technology*, 37: 5040-5049.
- Müller, A., Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2006). Nachweis und Identifikation von Natural Attenuation Prozessen in einer LCKW-Fahne. *Altlasten Spektrum*, 6: 301-309.
- Müller, C., Rissing, P., Widmayer, F. & Wischott, M. (2006). Nano-Eisen Feldversuch: Strategie, Durchführung, Ergebnisse und Auswertung. *Altlasten Spektrum*, 3: 137-147.
- Müller, J. A., Rosner, B. M., von Abendroth, G., Meshulam-Simon, G., McCarty, P. L. & Spormann, A. M. (2004). Molecular identification of the catabolic Vinyl Chloride reductase from *Dehalococcoides* sp. Strain VS and its environmental distribution. *Applied Environmental Microbiology*, 70 (8): 4880-4888.
- Neuhaus, M. & Verbruggen, L. (2003). Spatial delineation of groundwater and soil pollution with environmental CPT. Proceedings: CONSOIL - Proceedings of the 8th International FZK/TNO Conference on contaminated soil, Gent: 592-599, Theme B.
- Neuman, S. P., Blattstein, A., Riva, M., Tartakovsky, D. M., Guadagnini, A. & Ptak, T. (2007). Type curve interpretation of late-time pumping test data in randomly heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 43: W10421.
- Neuman, S. P. & Di Federico, V. (2003). Multifaceted nature of hydrogeologic scaling and its interpretation. *Reviews of Geophysics*, 41 (3): 4-1 - 4-31.
- Newell, C. J., Cowie, I., McGuire, T. M. & McNab Jr., W. W. (2006). Multiyear temporal changes in chlorinated solvent concentrations at 23 monitored natural attenuation sites. *Journal of Environmental Engineering*, 132 (6): 653-663.
- Newell, C. J. & Adamson, D. T. (2005). Planning-level source decay models to evaluate impact of source depletion on remediation time frame. *Remediation Journal*, 15 (4): 27-47.
- Newell, C. J. & Aziz, C. E. (2004). Long-term sustainability of reductive dechlorination reactions at chlorinated solvent sites. *Biodegradation*, 15 (6): 387-394.
- Newell, C. J., Rifai, H. S., Wilson, A. J., Connor, J. A., Aziz, C. E. & Suarez, M. P. (2002). Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies. EPA/540/S-02/500.
- NFESC (2004). Assessing the feasibility of DNAPL source zone remediation: Review of case studies. NAVFAC, CR-04-002-ENV.
- Nijenhuis, I., Andert, J., Beck, K., Kästner, M., Diekert, G. & Richnow, H. H. (2005). Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfotobacterium* sp. Strain PCE-S and abiotic reactions with Cyanocobalamin. *Applied Environmental Microbiology*, 71 (7): 3413-3419.
- Nobel, C. & Anthony, J. W. (2004). A three-tiered approach to long term monitoring program optimization. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 147-165.

- NRC (2000). Natural Attenuation for groundwater remediation. National Academy Press, Washington, D.C.
- NRC (1994). Alternatives to ground water cleanup. National Academy Press, Washington, DC.
- O'Hara, S., Krug, T., Quinn, J., Clausen, C. & Geiger, C. (2006). Field and laboratory evaluation of treatment of DNAPL source zones using emulsified zero-valent iron. *Remediation Journal*, 16 (2): 35-56.
- O'Hara, S., Krug, T., Major, D., Quinn, J., Geiger, C. L., Clausen, C. & Yoon, S. (2004). Performance evaluation of dehalogenation of DNAPLs using emulsified zero-valent iron. *Proceedings: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, 4th Internat. Conf, Monterey, CA, C3.
- O'Hara, S., Parker, B. L., Jørgensen, P. R. & Cherry, J. A. (2000). Trichloroethene DNAPL flow and mass distribution in naturally fractured clay: Evidence of aperture variability. *Water Resources Research*, 36 (1): 135-147.
- Olsson, Å. & Grathwohl, P. (2007). Transverse dispersion of non-reactive tracers in porous media: A new nonlinear relationship to predict dispersion coefficients. *Journal of Contaminant Hydrology*, 92: 149-161.
- Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (1996). Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater. Waterloo Press, Portland, Oregon.
- Pankow, J. F., Feenstra, S., Cherry, J. A. & Ryan, M. C. (1996). Dense chlorinated solvents in groundwater: Background and history of the problem. In: Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (Eds.): *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater*. Waterloo Press, Portland: 1-52.
- Pantazidou, M. & Liu, K. (2008). DNAPL distribution in the source zone: Effect of soil structure and uncertainty reduction with increased sampling density. *Journal of Contaminant Hydrology*, 96: 169-186.
- Parker, B. L., Cherry, J. A. & Chapman, S. W. (2004). Field study of TCE diffusion profiles below DNAPL to assess aquitard integrity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 74: 197-230.
- Parker, B. L., Cherry, J. A., Chapman, S. W. & Guilbeault, M. A. (2003). Review and analysis of chlorinated solvent dense nonaqueous phase liquid distributions in five sandy aquifers. *Vadose Zone Journal*, 2 (2): 116-137.
- Parker, J. C. & Park, E. (2004). Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 40: W05109.
- Payne, F. C., Suthersan, S. S., Lenzo, F. Z. & Burdick, J. S. (2001). Mobilization of sorbed-phase chlorinated alkenes in enhanced reductive dechlorination. *Proceedings: 6th International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium*, 6(2): 53-60.
- Peacock, A. D., Chang, Y. J., Istok, J. D., Krumholz, L. R., Geyer, R., Kinsall, B., Watson, D. B., Sublette, K. L. & White, D. C. (2004). Utilization of microbial biofilms as monitors of bioremediation. *Microbial Ecology*, 47: 284-292.
- Pelayo, A. M. & Evangelista, F. S. (2003). A statistical f-test for the natural attenuation of contaminants in groundwater. *Environmental Monitoring and Assessment*, 83: 47-70.
- Peter, A., Miles, B. & Teutsch, G. (2008). Estimation of emission from an LNAPL contaminated zone considering groundwater recharge. *Environmental Geology*, 55 (2): 321-337.
- Petruzzi, N. M. & Silliman, S. E. (2006). A sampling device for collection of ground water bacteria under natural gradient flow conditions. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 26 (1): 85-91.
- Philip, R. P., Pirkle, R. J., McLoughlin, P. W., Peacock, A. D. & Yang, X. (2007). Monitored natural attenuation forum: The use of carbon isotope analysis at MNA sites. *Remediation Journal*, 17 (3): 127-137.
- Pignatello, J. J. & Xing, B. (1996). Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science & Technology*, 30 (1): 1-11.
- Poulsen, M. M. & Kueper, B. H. (1992). A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 26 (5): 889-895.
- Ptak, T. (1999). Tracerexperimente zur Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Eigenschaften heterogener Grundwasserleiter. *Grundwasser*, 4: 165-175.
- Ptak, T., Bayer-Raich, M. & Bauer, S. (2004). Tiefenorientierte integrale Erkundung der Schadstoffbelastung in großräumig kontaminierten Aquiferen. *Grundwasser*, 4: 235-247.
- Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T. & Teutsch, G. (2000). Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil II: Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim. *Grundwasser*, 4: 176-183.
- Puls, R. W. & Barcelona, M. J. (1996). Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504.
- Quinlan, J. F., Davies, G. J. & Worthington, S. R. H. (1992). Review of ground-water quality monitoring network design. ?
- Quinn, J., Geiger, C., Clausen, C., Brooks, K. & Coon, C. (2005). Field Demonstration of DNAPL Dehalogenation Using Emulsified Zero-Valent Iron. *Environmental Science & Technology*, 39: 1309-1318.
- Quinn, J., O'Hara, S., Krug, T., Geiger, C. L. & Clausen, C. (2004). Evaluating the distribution of emulsified zero-valent iron for four different injection techniques. *Proceedings: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, 4th Internat. Conf, Monterey, CA, E4.

E: Literatur

- Ramsburg, C. A., Pennell, K. D., Abriola, L. M., Daniels, G., Drummond, C. D., Gamache, M., Hsu, H.-L., Petrovskis, E., Rathfelder, K. M., Ryder, J. L. & Yavaraski, T. P. (2005). Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman Road Site. 2. System operation and evaluation. *Environmental Science & Technology*, 39 (6): 1791-1801.
- Ramsburg, C. A., Abriola, L. M., Pennell, K. D., Löffler, F. E., Gamache, M., Amos, B. K. & Petrovskis, E. (2004). Stimulated microbial reductive dechlorination following surfactant treatment at the Bachman Road Site. *Environmental Science & Technology*, 38 (22): 5902-5914.
- Ramsburg, C. A., Pennell, K. D., Kibbey, T. C. G. & Hayes, K. F. (2003). Use of the surfactant-stabilized emulsion to deliver 1-Butanol for density-modified displacement of Trichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 37: 4246-4253.
- Ramsburg, C. A. & Pennell, K. D. (2001). Experimental and economic assessment of two surfactant formulations for source zone remediation at a former Dry Cleaning Facility. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21 (4): 68-82.
- Ramsey, M. H. (1997). Measurement uncertainty arising from sampling: Implications for the objectives of geoanalysis. *Analyst*, 122: 1255-1260.
- Ramsey, M. H. (1998). Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13: 97-104.
- Rao, J. R. & Jawitz, J. W. (2003). Comment on „steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields“. *Water Resources Research*, 39 (3): 1068.
- Reed, P. M., Ellsworth, T. R. & Minsker, B. S. (2004). Spatial interpolation methods for nonstationary plume data. *Ground Water*, 42 (2): 190-202.
- Rehfeldt, K., Boggs, J. M. & Gelhar, L. W. (1992). Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer. 3. geostatistical analysis of hydraulic conductivity. *Water Resources Research*, 28 (12): 3309-3324.
- Rein, A., Beyer, C., Bauer, S. & Dietrich, P. (eingereicht). Influence of temporally variable groundwater flow conditions on point measurements and contaminant mass flux estimations. *Contaminant Hydrology*.
- Richters, L., Bantz, I., Schellartz, G., Eckert, P. & Wisotzka, F. (2006). Stimulierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse (ENA) nachfolgend zu aktiven Sanierungsmaßnahmen - Anwendbarkeit aus Sicht der Behörden und Sanierungspflichtigen. *Altlasten Spektrum*, 4: 197-207.
- Ridley, M. & MacQueen, D. (2004). Sampling plan optimization: A data review and sampling frequency evaluation process. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 167-175.
- Ritalahti, K. M., Amos, B. K., Sung, Y., Wu, Q., Koenigsberg, S. & Löffler, F. (2006). Quantitative PCR targeting 16S rRNA and reductive dehalogenase genes simultaneously monitors multiple Dehalococcoides strains. *Applied Environmental Microbiology*, 72 (4): 2765-2774.
- Robinson, J. A. & Tiedje, J. M. (1984). Competition between sulfate-reducing and methanogenic bacteria for H₂ under resting and growing conditions. *Arch Microbiol*, 137: 26-32.
- Röling, W. F. M. & van Verseveld, H. W. (2002). Natural attenuation: What does the subsurface have in store? *Biodegradation*, 13: 53-64.
- Roland, U., Buchenhorst, D., Holzer, F. & Kopinke, F.-D. (in press). Application of radio-waves for thermal enhancement of soil remediation - principles, engineering and microbial remediation. *Environmental Science & Technology*.
- Rubin, Y. (2003). *Applied stochastic hydrogeology*. Oxford University Press, New York.
- Sahl, J. & Munakata-Marr, J. (2006). The effects of in situ chemical oxidation on microbial processes: A review. *Remediation Journal*, 16 (3): 57-70.
- Sakaguchi-Söder, K., Jäger, J., Grund, H., Matthäus, F. & Schüth, C. (2007). Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21 (18): 3077-3084.
- Sale, T. & McWhorter, D. B. (2001). Steady state mass transfer from single-component dense non-aqueous phase liquids in uniform flow fields. *Water Resources Research*, 37 (2): 393-404.
- Schäfer, D., Hornbruch, G., Schlenz, B. & Dahmke, A. (2007a). Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung des mikrobiellen Abbaus. *Grundwasser*, 12: 15-25.
- Schäfer, D., Schlenz, B. & Dahmke, A. (2004). Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach. *Biodegradation*, 15 (6): 453-465.
- Schäfer, W., Wickert, F. & Tiehm, A. (2007b). Modellrechnungen zur Quantifizierung von NA-Prozessen für den LCKW-Schadensfall in Karlsruhe-Ost/Killisdorf. *Grundwasser*, 12: 108-124.
- Schafmeister, M.-T. (1999). *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*. Springer Verlag, Heidelberg.
- Schiedek, T., Gratwohl, P. & Teutsch, G. (1997). Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. LfU Ba-Wü Bericht Nr. 35/97 durch die Universität Tübingen im Auftrag des LfU.
- Schirmer, M., Durrant, G. C., Molson, J. W. & Frind, E. O. (2001). Influence of transient flow on contaminant biodegradation.

- Ground Water, 39 (2): 276-282.
- Schlegel, H. G. (1992). Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag, Stuttgart.
- Schlenz, B., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Der quantitative Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundungsqualität - Eine „Virtueller Aquifer“ Studie. Altlasten Spektrum, 4: 203-209.
- Schleyer, R. & Kerndorff, H. (1992). Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen. VCH, Weinheim, ISBN 3-527-28527-X.
- Schmidt, K. R., Stoll, C. & Tiehm, A. (2006). Evaluation of 16S-PCR detection of *Dehalococcoides* at two chloroethene-contaminated sites. Water Science and Technology, 6 (3): 129-136.
- Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R. U. & Haderlein, S. B. (2004). Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. Anal. Bioanal. Chem., 378: 283-300.
- Schreiber, M. E. & Bahr, J. M. (1999). Spatial electron acceptor variability: Implications for assessing bioremediation potential. Bioremediation Journal, 3 (4): 363-378.
- Schroers, S. & Odensaß, M. (2007). In-situ-Verfahren für die gesättigte Zone: Einsatzmöglichkeiten und erste Beispiele aus Nordrhein-Westfalen. Altlasten Spektrum, 1: 13-24.
- Schüth, C., Taubald, H., Bolano, N. & Maciejczyk, K. (2003). Carbon and hydrogen isotope effects during sorption of organic contaminants on carbonaceous materials. Journal of Contaminant Hydrology, 64: 269-281.
- Schulze-Makuch, D. (2005). Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behaviour. Ground Water, 43 (3): 443-456.
- Schumacher, B. A. & Minnich, M. M. (2000). Extreme short-range variability in VOC-contaminated soils. Environmental Science & Technology, 34 (17): 3611-3616.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. & Imboden, D. M. (2003). Environmental organic chemistry. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, ISBN 0-471-35053-2.
- Schwille, F. (1988). Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Lewis Publisher, Chelsea.
- Seol, Y., Zhang, H. & Schwartz, F. W. (2003). A review on in-situ chemical oxidation and heterogeneity. Environmental and Engineering Geoscience, 6 (1): 39-51.
- SERDP/ESTCP (2001). SERDP/ESTCP Expert panel workshop on reserach and development needs for cleanup of chlorinated solvent sites.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G. F., Sleep, B., Witt, M. E., Klecka, G. M., Harkness, M. & Spivack, J. (2001). Stable carbon isotope evidence for intrinsic bioremediation of tetrachloroethene and trichloroethene at Area 6, Dover Air Force Base. Environmental Science & Technology, 35: 261-269.
- Shlomi, S. & Michalak, A. M. (2007). A geostatistical framework for incorporating transport information in estimating the distribution of a groundwater contaminant plume. Water Resources Research, 43: W03412.
- Shouakar-Stash, O., Frape, S. K. & Drimmie, R. J. (2003). Stable hydrogen, carbon and chlorine isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. Journal of Contaminant Hydrology, 60: 211-228.
- Simon, J. A. (2007). Editor's perspective - surveys reveal trends in remediation selection. Remediation Journal, Winter 2007: 1-5.
- Simon, J. A. (2006). Editor's perspective - an analysis of the Battelle remediation conferences as a bellwether for treatment technology trends - Part 2. Remediation Journal, 16 (4): 1-3.
- Simon, J. A. (2004). Editor's perspective: an analysis of the Battelle remediation conferences as a bellwether for treatment technologies. Remediation Journal, 14 (4): 1-4.
- Sing, H., Löffler, F. & Fathepure, B. Z. (2004). Aerobic degradation of vinyl chloride by a highly enriched mixed culture. Biodegradation, 15: 197-204.
- Small, M. C. (1998). Risk-based corrective action, natural attenuation, and changing regulatory paradigms. Bioremediation Journal, 2 (3): 221-225.
- Soga, K., Page, J. W. E. & Illangasekare, T. H. (2004). A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. Journal of Hazardous Materials, 110: 13-27.
- Song, J., Peng, P. & Huang, W. (2002a). Black carbon and kerogen in soils and sediments. 1. Quantification and characterization. Environmental Science & Technology, 36 (18): 3960-3967.
- Song, D. L., Conrad, M. E., Sorenson, K. S. & Alvarez-Cohen, L. (2002b). Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. Environmental Science & Technology, 36: 2262-2268.
- Sorenson, K. S. (2003). Enhanced bioremediation for treatment of chlorinated solvent residual source areas. In: Henry, S. M. & Warner, S. D. (Eds.): Chlorinated solvent and DNAPL remediation: Innovative strategies for cleanup. ACS Symposium

E: Literatur

Series: 119-131.

- Spalding, B. P. & Watson, D. B. (2006). Measurement of dissolved H_2 , O_2 , and CO_2 in groundwater using passive samplers for gas chromatographic analyses. *Environmental Science & Technology*, 40 (24): 7861-7867.
- Spira, Y., Henstock, J., Nathanail, C. P., Müller, D. & Edwards, D. (2006). A European approach to increase innovative soil and groundwater remediation technology applications. *Remediation Journal*, 16 (4): 81-96.
- Srinivasan, V., Clement, T.P., Lee, K.K. (2007). Domenico Solution - Is it valid? *Ground Water*, 45(2): 136-146.
- Steiner, N. (2005). KORA, TV 8, Untersuchung der rechtlichen Rahmenbedingungen für den kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer.
- Stelzer, N., Büning, C., Pfeifer, F., Tebbe, C. C., Nihenhuis, I., Kästner, M. & Richnow, H. H. (2006). In situ microcosms to evaluate natural attenuation potentials in contaminated aquifers. *Org. Geochem.*, 37: 1394-1410.
- Stroo, H. F., Unger, M., Ward, C. H., Kavanaugh, M. C., Vogel, C., Leeson, A. & Smith, B. P. (2003). Remediating chlorinated solvent source zones. *Environmental Science & Technology*, 37 (11): 224A-230A.
- Stumm, W. & Morgan, J. J. (1981). *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-09173-1.
- Suarez, M. P. & Rifai, H. S. (1999). Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. *Bioremediation Journal*, 3 (4): 337-362.
- Suarez, M. P., Rifai, H. S., Rittaler, T. J. & Hausman, S. (2004). Natural attenuation of chlorinated solvent plumes at Texas dry cleaners. *Remediation Journal*, 14 (3): 7-33.
- Suchomel, E. J. & Pennell, K. D. (2006). Reduction in contaminant mass discharge following partial mass removal from DNAPL source zones. *Environmental Science & Technology*, 40 (19): 6110-6116.
- Suchomel, E. J., Ramsburg, C. A. & Pennell, K. D. (2007). Evaluation of trichloroethene recovery processes in heterogeneous aquifer cells flushed with biodegradable surfactants. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94 (3-4): 195-214.
- Sudicky, E. A. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resources Research*, 22 (13): 2069-2082.
- Taylor, A. E., Dolan, M. E., Bottomley, P. J. & Semprini, L. (2007). Utilization of fluoroethene as a surrogate for aerobic vinyl chloride transformation. *Environmental Science & Technology*, 41 (18): 6378-6383.
- Taylor, P. D., Ramsey, M. H. & Potts, P. J. (2004). Balancing measurement uncertainty against financial benefits: Comparison of in situ and ex situ analysis of contaminated land. *Environmental Science & Technology*, 38 (24): 6824-6831.
- Temples, T. J., Waddell, M. G., Domoracki, W. J. & Eyer, J. (2001). Noninvasive determination of the location and distribution of DNAPL using advanced seismic reflection techniques. *Ground Water*, 39 (3): 465-474.
- Teutsch, G., Rügner, H., Grathwohl, P. & Kohler, W. (2001). Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. LAG 00-05/0460.
- Teutsch, G., Ptak, T., Schwarz, R. & Holder, T. (2000). Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission, Teil I: Beschreibung der Grundlagen. *Grundwasser*, 4: 170-175.
- Teutsch, G. & Rügner, H. (1999). Quantifizierung von Natural Attenuation im Feldmaßstab - Möglichkeiten und Grenzen. *Proceedings: Natural Attenuation - Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee zum 1. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt, 27.-28.10.1999: 43-58.*
- Teutsch, G. (1992). Regionalisierung von Parametern zur Beschreibung der Wasserbewegung in heterogenem Untergrund - Erkundungs- und Simulationsmethoden. In: Kleeberg, H.-B. (Ed.): *Regionalisierung in der Hydrologie*. DFG, Bonn: 259-271.
- Tiehm, A., Lohner, S., Augenstein, T., Becker, D., Mangold, K.-M. & Jüttner, K.-M. (im Druck). Entwicklung eines Sanierungsverfahrens für LCKW durch Kombination elektrolytischer und mikrobiologischer Prozesse. *Chemie Ingenieur Technik*.
- Tiehm, A. & Schmidt, K. R. (2007). Methods to evaluate biodegradation at contaminated sites. In: Knödel, K., Lange, G. & Voigt, H.-J. (Eds.): *Environmental geology - Handbook of field methods and case studies*. Springer, Heidelberg: 876-911.
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Pfeifer, B., Heidinger, M. & Ertl, S. (2008). Growth kinetics and stable carbon isotope fractionation during aerobic degradation of cis-dichloroethene and vinyl chloride. *Water Research*, 42: 2431-2438.
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Stoll, C., Müller, A. & Lohner, S. (2005). Natürlicher mikrobieller Abbau (Natural Attenuation) von CKW: Fallbeispiele, Abbaumechanismen und Nachweismethoden. *Wasser, V. a. d. T.*, ISSN 1434-5765, Band 28.
- Tiehm, A., Schmidt, K. R., Stoll, C., Müller, A., Lohner, S., Heidinger, M., Wickert, F. & Karch, U. (2007). Assessment of natural microbial dechlorination. *Italian Journal of Engineering Geology and Environment, Special Issue 1: 71-77.*
- TrinkWV (2001). *Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Trinkwasserverordnung*, vom 21.5.2001.
- Truex, M., Powell, T. & Lynch, K. (2007). In situ dechlorination of TCE during aquifer heating. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 27 (2): 96-105.

- Truex, M., Newell, C. J., Looney, B. & Vangelas, K. M. (2006). Scenario evaluation tools for chlorinated solvent MNA (A research study of the monitored natural attenuation/enhanced natural attenuation for chlorinated solvents technology alternative project). WSR CSTI-2006-00096.
- Turner, M. G., Dale, V. H. & Gardner, R. H. (1989). Predicting across scales: development and testing. *Landscape Ecology*, 3 (3/4): 245-252.
- U.S. EPA (2007). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report, 12th Edition. EPA-542-R-07-012.
- U.S. EPA (2004a). Performance Monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. EPA/600/R-04/027.
- U.S. EPA (2004b). In situ thermal treatment of chlorinated solvents - Fundamentals and field applications. EPA-542R-04-010
- U.S. EPA (2004c). Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report. EPA-542-R-03-009.
- U.S. EPA (2004d). Site characterization technologies for DNAPL investigation. EPA-542-R-04-017.
- U.S. EPA (2003). Field-based technologies training program: Direct sampling methods and down-hole sensors.
- U.S. EPA (2000). Workshop on monitoring oxidation-reduction processes for groundwater restoration. Proceedings, Dallas, Texas, EPA/600/R-02/002.
- U.S. EPA (1999a). Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. OSWER-Directive 9200.4-17-P.
- U.S. EPA (1999b). Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report, 9th Edition. EPA-542-R99-001.
- U.S. EPA (1998). Technical Protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water. EPA/600/R-98/128.
- U.S. EPA (1992). Estimating potential for occurrence of DNAPL at Superfund Sites. OSWER Publication 9355.4-07FS.
- van Breukelen, B. M. (2007). Quantifying the degradation and dilution contribution to natural attenuation of contaminants by means of an open system Rayleigh Equation. *Environmental Science & Technology*, 41 (14): 4980-4985.
- van Breukelen, B. M. & Prommer, H. (2008). Beyond the Rayleigh equation: reactive transport modeling of isotope fractionation effects to improve quantification of biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 42: 2457-2463.
- van Breukelen, B. M., Hunkeler, D. & Volkering, F. (2005). Quantification of sequential chlorinated ethene degradation by use of a reactive transport model incorporating isotope fractionation. *Environmental Science & Technology*, 39 (11): 4189-4197.
- van Genuchten, M. T. & Wagenet, R. J. (1989). Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1303-1310.
- Verge, M. F., Gunsch, C. K., Danko, A. S. & Freedman, D. L. (2002). Cometabolism of cis-1,2-Dichloroethene by aerobic cultures grown on vinyl chloride as the primary substrate. *Environmental Science & Technology*, 36: 2171-2177.
- Verge, M. F., Ulrich, R. L. & Freedman, D. L. (2001a). Transition from cometabolic growth-linked biodegradation of vinyl chloride by a *Pseudomonas* sp. isolated on Ethene. *Environmental Science & Technology*, 35: 4242-4251.
- Verge, M. F. & Freedman, D. L. (2001b). Modeling the kinetics of vinyl chloride cometabolism by an ethane-grown *Pseudomonas* sp. *Biotechnology and Bioengineering*, 71 (4): 274-285.
- Verge, M. F., Ulrich, R. L. & Freedman, D. L. (2000). Characterization of an isolate that uses vinyl chloride as a growth substrate under aerobic conditions. *Applied Environmental Microbiology*, 66: 3535-3542.
- Verschuere, K. (1983). Handbook of Environmental Data on organic chemicals. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Vogel, T. M., Criddle, C. S. & McCarty, P. L. (1987). Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology*, 21 (8): 722-736.
- Vroblesky, D. A. (2001a). User's guide for polyethylene-based passive diffusion bag samplers to obtain volatile organic compound concentrations in wells. Part 1: Deployment, recovery, data interpretation, and quality control and assurance. Water-resources investigation report 01-4060.
- Vroblesky, D. A. (2001b). User's guide for polyethylene-based passive diffusion bag samplers to obtain volatile organic compound concentrations in wells. Part 2: Field tests. Water-resources investigation report 01-4061.
- Wachter, T., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Räumliche und zeitliche Variabilität hydrochemischer Parameter am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt. *Grundwasser*, 10 (4): 237-253.
- Waller, A. S., Krajmalnik-Brown, R., Löffler, F. & Edwards, E. A. (2005). Multiple reductive-dehalogenase-homologous genes are simultaneously transcribed during dechlorination by *Dehalococcoides*-containing cultures. *Applied Environmental Microbiology*, 71 (12): 8257-8264.
- Washington, J. W. (1995). Hydrolysis rates of dissolved organic compounds: Principles, temperature effects and literature review. *Ground Water*, 33 (3): 415-424.
- Weber, W. J., McGinley, P. M. & Katz, L. E. (1992). A distribution reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology*, 26 (10): 1955-1962.

E: Literatur

- Weiss, J. V. & Cozzarelli, I. M. (2008). Biodegradation in contaminated aquifers: incorporating microbial/molecular methods. *Ground Water*, 46 (2): 305-322.
- West, M.R., Kueper, B.H. & Unger, M.J. (2007). On the use and error of approximation in the Domenico (1987) Solution. *Ground Water*, 45 (2): 126-135.
- West, O. R., Siegrist, R. L., Mitchell, T. J. & Jenkins, R. A. (1995). Measurement error and spatial variability effects on characterization of volatile organics in the subsurface. *Environmental Science & Technology*, 29 (3): 647-656.
- WHG (2007). Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts v. 27. Juli 1957. Letzte Änderung 1.6.2007.
- Wickert, F., Müller, A., Schäfer, W. & Tiehm, A. (2006). Vergleich hochauflösender Grundwasserprobennahmeverfahren zur Charakterisierung der vertikalen LCKW-Verteilung im Grundwasserleiter. *Altlasten Spektrum*, 1: 29-35.
- Widdowson, M. A. (2004). Modeling natural attenuation of chlorinated ethenes under spatially varying redox conditions. *Biodegradation*, 15 (6): 435-451.
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Wilson, J. T. (1999). Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN 0-471-19749-1.
- Wilson, R. D., Thornton, S. F. & Mackay, D. M. (2004). Challenges in monitoring the natural attenuation of spatially variable plumes. *Biodegradation*, 15 (6): 359-369.
- Woede, G. (1999). Probenahmeraster für Bodenuntersuchungen. *Bodenschutz*, 4: 147-151.
- Wöstmann, U. (2007). Natürliche Selbstreinigung und Immobilisierung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten - Praxishandbuch zur Sanierungsprüfung. *Bodenschutz und Altlasten Bd. 15*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 978 3 503 10004 0.
- Yan, L., Thompson, K. E., Valsaraj, K. T. & Reible, D. D. (2003). In-situ control of DNAPL density using polyaphrons. *Environmental Science & Technology*, 37: 4487-4493.
- Yang, Y., Pesaro, M., Singler, W. & Zeyer, J. (2005). Identification of microorganisms involved in reductive dehalogenation of chlorinated ethenes in an anaerobic microbial community. *Water Research*, 39 (16): 3954-3966.
- Yang, Y. & Zeyer, J. (2003). Specific detection of *Dehalococcoides* Species by Fluorescence in situ hybridization with 16S rRNA-targeted oligonucleotide probes. *Applied Environmental Microbiology*, 69 (5): 2879-2883.
- Yang, Y. & McCarty, P. L. (2000). Biologically enhanced dissolution of tetrachloroethene DNAPL. *Environmental Science & Technology*, 34: 2979-2984.
- Yang, Y. & McCarty, P. L. (1998). Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environmental Science & Technology*, 32: 3591-3597.
- Yoon, H., Werth, C. J., Valocchi, A. J. & Ostrom, M. (2008). Impact of nonaqueous phase liquid (NAPL) source zone architecture on mass removal mechanisms in strongly layered heterogeneous porous media during soil vapor extraction. *Journal of Contaminant Hydrology*, 100: 58-71.
- Zeru, A. & Schäfer, G. (2005). Analysis of groundwater contamination using concentration-time series recorded during an integral pumping test: Bias introduced by strong concentration gradients within a plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81: 106-124.
- Zhang, Y. & Heathcote, C. (2003). An improved method for estimation of biodegradation rate with field data. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23 (3): 112-116.
- Zhang, W.-X. & Elliott, D. W. (2006). Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation. *Remediation Journal*, 16 (2): 7-21.
- Zhang, W.-X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*, 5: 323-332.
- Zwank, L., Elsner, M., Aeberhard, A., Schwarzenbach, R. P. & Headerlein, S. B. (2005). Carbon Isotope Fractionation in the Reductive Dehalogenation of Carbon Tetrachloride at Iron (Hydr)Oxide and Iron Sulfide Minerals. *Environmental Science & Technology*, 39 (15): 5634-5641.

E3 Anlagen zu Kapitel A

E3.I Auswahl von Protokollen, Richtlinien und Statusberichten zu MNA an LCKW-Standorten und zur Untersuchung und Sanierung von DNAPLs → Kap. A1.5.1

USA

- AFCEE and NFESC (2004). Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents.
- AFCEE (2000). Designing monitoring programs to effectively evaluate the performance of natural attenuation.
- AFCEE (1999). Natural Attenuation of chlorinated solvents performance and cost results from multiple Air Force Demonstration Sites.
- Azadpour-Keeley A., Keeley J. W., Russell H. H. & Sewell G. W. (2001). Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface: Applications. *Ground Water Monitoring & Remediation* 21(3), 136-143.
- Chapelle, F. H., Early, T., Gilmore, T., Heitkamp, M., Looney, B., Major, D., Wein, G. & Wiedemeier, T. H. (2004). Natural and passive remediation of chlorinated solvents: critical evaluation of science and technology targets. WSRC-TR-2003-00328.
- Chapelle, F. H., Brigmon, R., Early, T., Finneran, K. T., Gilmore, T., Heitkamp, M., Journey, M., Looney, B., Major, D., Riley, R., Wein, G. & Wiedemeier, T. H. (2003). Baseline natural attenuation processes: lines of inquiry supporting monitored natural attenuation of chlorinated solvents. WSRC-TR-2003-00329.
- Gilmore, T., Looney, B., Cutshall, N. H., Major, D., Wiedemeier, T. H., Chapelle, F. H., Truex, M. J., Early, T., Heitkamp, M., Waugh, J., Peterson, D., Wein, G., Bagwell, C. E., Ankeny, M., Vangelas, K. M., Adams, K. M. & Sink, C. H. (2006). Characterization and monitoring of natural attenuation of chlorinated solvents in ground water: a systems approach. WSRC-STI-2006-00084.
- ITRC (2008). Enhanced Attenuation - Chlorinated organics EACO-1. Council.
- ITRC (2005). Overview of in situ bioremediation of chlorinated ethene DNAPL source zones.
- ITRC (2004). Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remediation.
- ITRC (2002). DNAPL source reduction: facing the challenge.
- ITRC (2000). Dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies.
- ITRC and RTDF (1999). Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: principles and practices.
- Kavanaugh, M. C., Rao, P. S., Abriola, L. M., Cherry, J. A., Destouni, G., Falta, R., Major, D., Mercer, J., Newell, C. J., Sale, T., Shoemaker, S., Siegrist, R. L., Teutsch, G. & Udell, K. (2003). The DNAPL remediation challenge: Is there a case for source depletion? EPA/600/R-03/143.
- Looney, B., Early, T., Gilmore, T., Chapelle, F. H., Cutshall, N. H., Ross, J., Ankeny, M., Heitkamp, M., Major, D., Newell, C. J., Waugh, J., Wein, G., Vangelas, K. M., Adams, K. M. & Sink, C. H. (2006). Advancing the science of natural and enhanced attenuation for chlorinated solvents. WSRC-STI-2006-00377.
- Looney, B. & Vangelas, K. M. (2004). Compatibility of alternative chlorinated solvent source treatment strategies with monitored natural attenuation. WSRC-MS-2004-00236.
- MacDonald J. A. (2000). Evaluating natural attenuation for groundwater cleanup. *Environmental Science & Technology*: 346A-353A.
- McGuire, J. T., Newell, C. J., Looney, B. & Vangelas, K. M. (2003). Historical and retrospective survey of monitored natural attenuation: A line of inquiry supporting monitored natural attenuation and enhanced passive remediation of chlorinated solvents. WSRC-TR-2003-00333.
- NFESC (2004). Assessing the feasibility of DNAPL source zone remediation: Review of case studies.
- NRC (2000). Natural Attenuation for groundwater remediation. National Academy Press.
- Rifai H. S. (1998) One hundred years of natural attenuation. *Bioremediation Journal* 2(3), 217-219.
- U.S. EPA (2004). Performance Monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. EPA/600/R-04/027.
- U.S. EPA (2004). Site characterization technologies for DNAPL investigation. EPA 542 R-04-017.
- U.S. EPA (1999). Monitored natural attenuation of chlorinated solvents. Technology Fact Sheet, EPA/600/F-98/022.
- U.S. EPA (1999). Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. United States Environment Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (OSWER). OSWER-Directive 9200.4-17-P.
- U.S. EPA (1998). Technical Protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water.

EPA/600/R-98/128.

Vangelas, K. M., Looney, B. B., Adams, K. M. & Sink, C. H. (2005). Next Generation - Monitored Natural Attenuation and Enhanced Attenuation - Chlorinated Solvents. WSRC-MS-2005-00208.

Wiedemeier T. H. and Haas P. (2002). Designing monitoring programs to effectively evaluate the performance of natural attenuation. Ground Water Monitoring & Remediation 22(3), 124-135.

Wiedemeier T. H., Rifai H. S., Newell C. J., and Wilson J. T. (1999). Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0-471-19749-1.

Europa

Carey M. A., Finnamore J. R., Morrey M. J. & Marsland P. A. (2000). Guidance on the assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. In R & D Publication 95. Environment Agency R&D Dissemination Centre.

Côme, J.-M., Ropars, M., Kaskasian, S., Razakarisoa, O., Quintard M., Schäfer, G. & Haeseler, F. (2007). Organo-chlorés aliphatiques: Caractérisation d'une zone source dans les aquifères. Guides et cahiers techniques. R&D Programme MACAOH. <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=51385&ref=14231&p1=111>

CORONA.(2001). Confidence in forecasting of natural attenuation as a risk-based groundwater remediation.

Sinke A. (2001). Monitored natural attenuation: moving forward in consensus. Land Contamination & Reclamation 9(1): 111-118.

Sinke A. (2001). Opportunities for monitored natural attenuation. Nicole Network Meeting.

Sinke A. and Hecho I. (1999). Monitored Natural Attenuation: Review of existing guidelines and protocols.

Sinke A., Heimovaara T., Tonnaer H. & Van Veen J. (1998) A decision support system for acceptance of natural attenuation as remediation strategy. Gouda: NOBIS (in Dutch).

Slenders, H., Langenhoff, A., Ballerstedt, H., Ter Meer, J. & Sinke, A. (2005). Monitored Natural Attenuation: Demonstration and review of the applicability of MNA at 8 field sites. NICOLE report.

Deutschland

BLfW (2004). Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen - Natural Attenuation -. In Merkblatt Nr. 3.8./3, Bayerisches Landesamt f. Wasserwirtschaft.

Held, T., Mahro, B., Meckenstock, R. U., Michels, J., Richnow, H. H., Schenk, T., Tebbe, C. C., Tiehm, A. & Wiesner, J. (2007). Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden: Fachliche Grundlage für die Anwendung von Methoden zur Erfassung des natürlichen mikrobiellen Schadstoffabbaus im Aquifer. DECHEMA.

HLUG (2004). Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation - MNA). In Handbuch Altlasten Band 8, Teil 1, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.

ITVA (2004). Monitored Natural Attenuation, Arbeitshilfe H1-12, Stand Dezember 2004.

Kohler W. (2004). Monitored Natural Attenuation - Konzepte im Rahmen des systematischen Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg. Altlastenforum Info 2: 11-19.

LABO (2005). Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung.

LAWA (1994). Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden. LAWA.

LAWA (2004). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser - Stand Dez. 2004.

LfU (1985) Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt, Baden-Württemberg.

Rügner H., Teutsch G., Grathwohl P. & Kohler W. (2001). Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser, Vol. 5. Schriftenreihe Altlastenforum Baden-Württemberg e.V.

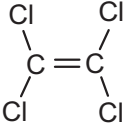
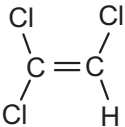
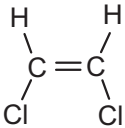
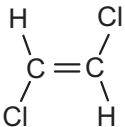
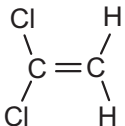
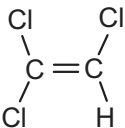
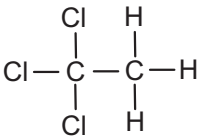
Teutsch G., Rügner H., Grathwohl P. & Kohler W. (2001). Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.

Weitere Publikationen (Deutschland)

- Kaschl A., Heidrich S. & Weiß H. (2002). EU-Projekt WELCOME: Prävention und Sanierung der Grundwasserkontamination an großflächigen Standorten. Altlasten Spektrum 3: 111-119.
- Martus P. & Püttmann W. (2000). Anforderungen bei der Anwendung von „Natural Attenuation“ zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen. Altlasten Spektrum 2: 87-105.
- Odensaß M. (2000). Beurteilung von „Natural Attenuation“-Prozessen im Grundwasser. Berücksichtigung von NA-Prozessen bei verschiedenen Altlastenbearbeitungsschritten. BEW Seminar „Forum Bodenschutz“ am 13./14.09.2000.
- Rügner, H., Finkel, M., Kaschl, A. & Bittens, M. (2006). Application of monitored natural attenuation in contaminated land management - A review and recommended approach for Europe. Environmental Science & Policy, 9: 568-576.
- Rügner H., Wabbels D., Teutsch G. & Bittens M. (2004). Rezeptor-orientiertes multikompartimentelles Natural Attenuation-Konzept (ROMANA). Altlasten Spektrum 3: 125-132.
- Rügner H., Teutsch G., Schollenberger U. & Kirchholtes H. J. (2003). Source / plume remediation: Recommendations for the implementation of natural attenuation for petroleum and chlorinated hydrocarbons in groundwater. In Integrated Concept for Groundwater Remediation (INCORE).
- Sondermann W. D. (1999). Natural attenuation. Altlasten Spektrum 6: 325-326.
- Sondermann W. D. & Knorpp B. (2004). Legal aspects of natural attenuation in Germany. Biodegradation 15(6): 467-473.
- Steffens K., Kusenbach H. & Michels J. (2002) Ideenskizze: MNA Risiken durch Fonds absichern. Altlasten Spektrum 6: 288-292.
- Steiner N. (2005). KORA, TV 8, Untersuchung der rechtlichen Rahmenbedingungen für den kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer.
- Steiner N. & Struck R. (2003). Bodenschutz- und wasserrechtliche Rahmenbedingungen für die Nutzung von NA-Prozessen. Altlasten Spektrum 5: 229-236.
- Teutsch, G. & Rügner, H. (1999). Quantifizierung von Natural Attenuation im Feldmaßstab - Möglichkeiten und Grenzen. Proceedings: Natural Attenuation - Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee zum 1. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt, 27.-28.10.1999: 43-58.
- Teutsch, G., Rügner, H., Grathwohl, P. & Kohler, W. (2001). Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. LAG 00-05/0460.
- Webert, M. & Hauck, T. (2006). Bayerisches Forschungsverbundvorhaben "Nachhaltige Altlastenbewältigung unter Einbeziehung des natürlichen Rückhaltevermögens". Altlasten Spektrum, 3: 179-183.
- Willand A. (2005) Rechtliche Probleme der Grundwassersanierung: Sanierungsziele, Wirksamkeitsprognose für Maßnahmen und Natural Attenuation. Altlasten Spektrum 2, 76-86.

E3.II Branchen- und Schadstoffcharakteristika der LCKW → Kap. A2.1, A2.2

Tab. E3.II-1: Chemische Struktur und Verwendungszweck ausgewählter Einzelsubstanzen der chlorierten Ethene, Ethane und Methane. Quellen: Bittens & Grathwohl (2004); Falbe & Regitz (1992)

Substanzname (Synonyme, Abkürzungen)	Chem. Formel	Struktur	Verwendung
Tetrachlorethen (Tetrachlorethylen, Per, PCE)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$, C_2Cl_4		Bevorzugtes Textilreinigungsmittel, Extraktions- und Lösungsmittel für tierische und pflanzliche Fette und Öle, Entfettungsmittel in der Metall- und Textilverarbeitung. Zur Herstellung von Fluor-Verbindungen, zur azeotropen Trocknung. Die Verwendung in kosmetischen Mitteln ist verboten.
Trichlorethen (Trichlorethylen, Tri, TCE)	$\text{ClCH} = \text{CCl}_2$, C_2HCl_3		War gebräuchlichstes Reinigungs-, Entfettungs- und Extraktionsmittel (aufgrund hervorragender fettlösender Eigenschaften, flüchtig, nicht brennbar, farblos und im Vergleich zu Chloroform geringere Toxizität) in der Metallindustrie, Optischen und Glas-Industrie, Chemische Reinigung und Textilbearbeitung. Einsatz beim Betrieb von Chemischen Reinigungs-, Textilreinigungs- und Extraktionsanlagen seit 1990 verboten (2. VO zum BImSchG v. 10.12.1990).
cis-1,2-Dichlorethen	$\text{ClCH} = \text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$		Rückstand bei der PVC-Produktion, Lösungs- und Extraktionsmittel für Wachse, Fette, Harze oder Lacke. Als Kühlmittel und zur Synthese.
trans-1,2-Dichlorethen	$\text{ClCH} = \text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$		Verwendung siehe cis-1,2-Dichlorethen.
cis-1,1-Dichlorethen (cis-DCE)	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{CH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$		Zur Herstellung von Copolymerisaten, insbesondere von Polyvinylidenchlorid.
Vinylchlorid (Chlorethylen, VC)	$\text{H}_2\text{C} = \text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$		Fast ausschließlich zur Herstellung von PVC und Mischpolymerisaten. Leicht entflammbar. Frühere Verwendung als Treibgas ist durch Gefahrstoffverordnung (2004) verboten.
1,1,1-Trichlorethan (1,1,1-TCA)	$\text{Cl}_3\text{C} - \text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$		Ausgangsstoff für die Herstellung von 1,1-Dichlorethan; zur Synthese von polychlorierten organischen Verbindungen sowie als Reinigungs- und Lösungsmittel (oft in geschlossenen Anlagen). Durch die FCKW-Halon-Verbots-VO (6.5.1991) ist Verwendung in Deutschland stark eingeschränkt worden, die Einstellung der Produktion wurde in der VO (EG) 3093/94 „Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen“ (1994) geregelt (siehe dazu auch VO (EG) Nr. 2037/2000).

Tab. E3.II-1 (Forts.): Chemische Struktur und Verwendungszweck ausgewählter Einzelsubstanzen der chlorierten Ethene, Ethane und Methane. Quellen: Bittens & Grathwohl (2004); Falbe & Regitz (1992)

Substanzname (Synonyme, Abkürzungen)	Chem. Formel	Struktur	Verwendung
1,2-Dichlorethan (1,2-DCA)	$\text{ClCH}_2\text{--CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Nutzung als Lösungsmittel, ferner zur Schädlingsbekämpfung und als Feuerlöschmittel. In Deutschland als Wirkstoff für Pflanzenschutzmittel sowie Verwendung für Arzneimittel und kosm. Mittel untersagt.
1,1-Dichlorethan (1,1-DCA)	$\text{Cl}_2\text{CH--CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Nutzung als Extraktions- und Lösungsmittel.
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenstoff-tetrachlorid, CT)	CCl_4	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Vor allem zur Herstellung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen verwendet. Wegen seiner Toxizität ist Nutzung als Entfettungs-, Reinigungs-, Lösungs- und Verdünnungsmittel seit 1981 verboten (nach TRgA 502).
Trichlormethan (Chloroform, CF)	CHCl_3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Lösungsmittel für Öle, Harze, Kautschuk, usw., zur Herstellung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen verwendet. Keine Verwendung mehr als Narkosemittel. Verwendung als Pflanzenschutzmittel (wirkt akarizid und fungizid) in Deutschland durch VO vom 7.4.1997 verboten.
Dichlormethan (DCM)	CH_2Cl_2	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Überwiegend als Lösungsmittel und Aerosoltreibmittel verwendet, Ausgangsprodukt in der Kunststoffherstellung.

Tab. E3.II-2: Toxizitäten einzelner LCKW. Quellen: Bittens & Grathwohl (2004); Falbe & Regitz (1992). (MAK: Max. Arbeitsplatzkonzentration, TRK: Techn. Richtkonzentration, BAT-Wert: Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert)

Substanz- name	Wirkung	Richt-/ Grenzwerte
Tetrachlor- ethen	Dämpfe wirken betäubend und reizen bei Konzentrationen über 100 ppm die Augen und Atemwege. Flüssigkeit wird über die Haut aufgenommen und schädigt Leber und Nieren. Gilt als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial.	MAK: 50 ppm bzw. 345 mg/m ³
Trichlor- ethen	Dämpfe wirken in erster Linie narkotisierend, reizen Augen- und Nasenschleimhäute, verursachen Kopfschmerzen und in größeren Konzentrationen Übelkeit und Benommenheit. Bei akuten TCE-Vergiftungen treten Herzrhythmusstörungen und Atemlähmung auf. Steht im Verdacht, bei längeren Einwirkungen karzinogen zu sein.	MAK: 270 mg/m ³

Tab. E3.II-2 (Forts.): Toxizitäten einzelner LCKW. Quellen: Bittens & Grathwohl (2004); Falbe & Regitz (1992). (MAK: Max. Arbeitsplatzkonzentration, TRK: Techn. Richtkonzentration, BAT-Wert: Biologischer Arbeitsplatztoleranzwert)

Substanz-name	Wirkung	Richt-/Grenzwerte
cis-Dichlor-ethen	Dämpfe können Haut und Schleimhäute reizen. Weitere Symptome nach Expositionen sind Hornhauttrübung, Schläfrigkeit, Schwindel, Übelkeit, Ataxie, motorische Erregung oder auch Muskelzuckungen. Chronische Symptome sind Appetit- und Gewichtsverlust, Verfettung von Leber und Niere sowie Magen-Darm-Störungen. Bei Aufnahme können akut bzw. chronisch toxische Wirkungen auf Leber oder Niere auftreten, zudem besitzt cis-DCE gentoxisches Potenzial.	MAK: 270 mg/m ³
Vinylchlorid	VC ist ein giftiges, narkotisch auf das zentrale Nervensystem wirkendes Gas. Symptomenkomplex der sog. „VC-Krankheit“ umfasst eine charakteristische Schädigung der Leber, Milzvergrößerung, Schädigung der arteriellen Handdurchblutung u.a.. Vinylchlorid wird als eindeutig und stark mutagen sowie kanzerogen wirkende Substanz eingestuft.	TRK: 8 mg/m ³ (für V- und PVC-Herstellung), im übrigen 5 mg/m ³
1,1,1-Tri-chlorethan	Dämpfe wirken in größeren Konzentrationen betäubend, schleimhautreizend, verursachen Kopfschmerzen und Gleichgewichtsstörungen. Risiko der Fruchtschädigung braucht bei Einhaltung der MAK und BAT Werte nicht befürchtet zu werden. Hautkontakt kann zu Ausschlägen führen, auch Leber- und Nierenschädigungen sind möglich.	MAK: 1080 mg/m ³
1,2-Dichlor-ethan	Gehört zu den toxischsten Vertretern der LCKW. Exposition führt zu starken Reizungen der Augen, der Atemwege, des Magen-Darm-Traktes und der Haut. In höheren Konzentrationen besitzt 1,2-Dichlorethan narkotische Wirkung. Bei chronischen als auch akuten Intoxikationen können Schädigungen der Magen-Darm-Schleimhaut auftreten. 1,2-Dichlorethan ist eine potenziell humankanzerogen wirkende Substanz.	Gruppe III A2 MAK-Liste
1,1-Dichlor-ethan	Mindergiftige, hautresorptive Flüssigkeit, die in hohen Dosen narkotisierend wirkt. Geruchsschwelle entspricht in etwa der Konzentrationsgrenze für chronische Vergiftungen. Expositionen führen zu Reizungen der Atemwege, Augen, Haut und des Magen-Darm-Traktes. Weiterhin können Leber, Niere oder Lunge geschädigt werden.	MAK: 400 mg/m ³
Tetrachlor-methan	Ausgeprägtes Zellgift mit Hauptwirkung auf Leber und Niere. Dämpfe wirken narkotisch. Einatmen von Dämpfen bewirkt zunächst Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwindel und kann zu schweren Schäden des Zentralnervensystems führen. Verdacht auf krebserzeugendes Potenzial.	MAK: 10 ppm, 65 mg/m ³ BAT-Wert: 1,6 ml/m ³
Trichlor-methan	Wirkt bei Inhalation und oraler Aufnahme narkotisch, in größeren Mengen atemlähmend. Chronische Einwirkung ruft Leberschäden hervor. Gilt heute als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserregendes Potenzial.	MAK: 10 ppm
Dichlor-methan	Exposition beeinträchtigt Funktion des zentralen Nervensystems, führt zu Müdigkeit, Gedächtnisstörungen oder Herzrhythmusstörungen.	MAK: 350 mg/m ³

Zitierte Literatur

- Bittens, M. & Grathwohl, P. (2004). LCKW. In: Litz, N., Wilcke, B.-M. & Wilke, W. (Eds.): Bodengefährdende Stoffe: Bewertung, Stoffdaten, Ökotoxikologie, Sanierung. Ecomed, Landsberg: 1-26.
- Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.) (1992). Römpf Chemie Lexikon. 9. bearb. Auflage, Thieme Stuttgart.

E3.III Verteilung von DNAPLs im Untergrund

1. Grundlagen zur Verteilung von DNAPLs im Untergrund und Bewegung in mehrphasigen Systemen → Kap. A2.3

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Der Durchlässigkeitsbeiwert K_{fi} eines porösen Mediums im Hinblick auf ein Fluid i (hier Index w für Wasser) wird durch dessen Dichte ρ_i und dynamische Viskosität μ_i bzw. kinematische Viskosität ν_i sowie der Permeabilität k des Untergrundmaterials bestimmt:

$$K_{fw} = \frac{\rho_w g}{\mu_w} \quad k = \frac{g}{\nu_w} k \quad [\text{Gl. E3 1}]$$

wobei

$$\nu_w = \frac{\mu_w}{\rho_w} \quad [\text{Gl. E3 2}]$$

Reine LCKW haben eine größere Dichte ρ und niedrigere Viskositäten als Wasser (vgl. Tab. A2-2), so dass die Durchlässigkeitsbeiwerte eines porösen Mediums für die meisten LCKW deutlich größer sind als für die von Wasser. Dies wird aus Gl. E3 3 ersichtlich, die die relative hydraulische Durchlässigkeit für einen DNAPL (Index o) bezogen auf die für Wasser als Funktion der kinematischen Viskositäten der beiden Fluide darstellt. Für die in Tab. A2-2 genannten reinen LCKWs variiert die relative hydraulische Durchlässigkeit $K_{f,rel}$ zwischen 1,1 (für 1,1,2-Trichlorethan) und 2,8 (für trans-1,2-Dichlorethen), womit deutlich wird, dass sich diese DNAPLs, sofern sie als einzige Phase im porösen Medium vorhanden wären, schneller bewegen würden als Wasser im gleichen Medium. Desweiteren muss betont werden, dass sich bei Phasengemischen, wie sie DNAPLs häufig darstellen, die Fluideigenschaften wie die Viskosität und damit das Fließverhalten ändern kann.

$$K_{f,rel} = \frac{K_{fo}}{K_{fw}} = \frac{\nu_w}{\nu_o} \quad [\text{Gl. E3 3}]$$

Das Verhältnis der Viskositäten ist nur ein Einflussfaktor für das Verhalten verschiedener, nicht-mischbarer fluider Phasen. Abweichungen von gemäß dem Verhältnis der Viskositäten zu erwartenden Verhalten erfolgt in Abhängigkeit des Mediums, in dem sie sich befinden. Am Kontakt zwischen zwei nicht mischbaren Fluiden an einer festen Oberfläche bildet sich eine gebogene Grenzfläche aus. Die Tangente dieser Grenzfläche am Kontaktpunkt mit der Festsubstanz bildet den sogenannten Randwinkel oder Benetzungswinkel, der ein Maß für die Benetzbarkeit der Festsubstanz durch eines der Fluide in Gegenwart der anderen ist.

Die Benetzbarkeit kann als die Haftenergie definiert werden, die zwischen der Festsubstanz und der Flüssigkeit durch Molekularkräfte ausgeübt wird. Die Flüssigkeit auf der Seite mit dem Randwinkel $\varphi < 90^\circ$ wird die benetzende, die andere, die nicht benetzende Flüssigkeit genannt.

Die gekrümmte Form der Grenzfläche zwischen den nicht mischbaren Fluiden beruht auf deren Druckdifferenz, dem Kapillardruck $p_c = p_2 - p_1$, mit p_2 als dem höheren Druck auf der Seite der nicht benetzenden Flüssigkeit. Kapillardruck und Benetzungswinkel sind durch die folgende Gleichung verknüpft:

$$\Delta p = p_c = p_o - p_w = \frac{2\sigma \cdot \cos\varphi}{r} \quad [\text{Gl. E3 4}]$$

Hierbei bedeutet Δp den minimalen Druck (= Kapillardruck), der auf die nicht benetzende Flüssigkeit 2 ausgeübt werden muss, um die benetzende Flüssigkeit 1 in einer Kapillaren mit dem Radius r zu verdrängen. φ ist der Randwinkel oder Benetzungswinkel und σ die Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht-mischbaren Fluiden. Die Höhe des Verdrängungsdrucks ist ein Maß für die Benetzbarkeit an der Kornoberfläche. Je höher der für die Verdrängung benötigte Druck ist, desto weniger benetzend ist die Flüssigkeit. Umgekehrt wird eine stark benetzende Flüssigkeit eine schwächer benetzende Flüssigkeit auch ohne wirksame Druckdifferenzen aus den Kapillaren verdrängen, selbst entgegen der Schwerkraft. Aus Gleichung E3 4 wird auch ersichtlich, dass der Kapillardruck, der überwunden werden muss, damit die nicht-benetzende Flüssigkeit die benetzende verdrängen kann, umso größer ist, je kleiner der Porenradius ist. Eine Reduzierung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden nicht-mischbaren Fluiden – z.B. durch Tenside – erniedrigt den zum Eindringen in die Poren notwendigen Kapillardruck.

Wasser ist gegenüber den meisten LCKW-Phasen im Boden die benetzende Phase, während die LCKWs gegenüber Luft die benetzendere Phase sind. Die Benetzungseigenschaften können jedoch z.B. bei anderen Oberflächen unterschiedlich sein, so ist an „oleophilen“ Oberflächen, wie zum Beispiel Stahl, Mineralöl im Vergleich zu Wasser die benetzende Phase, was zum sogenannten „Kriechen“ von Mineralölen führt. Auf Wasser schwimmendes Mineralöl kann somit nicht nur entgegen der Schwerkraft an Spundwänden aufsteigen, sondern auch unter die Wasseroberfläche „kriechen“ und so ggf. die Spundwand unterlaufen.

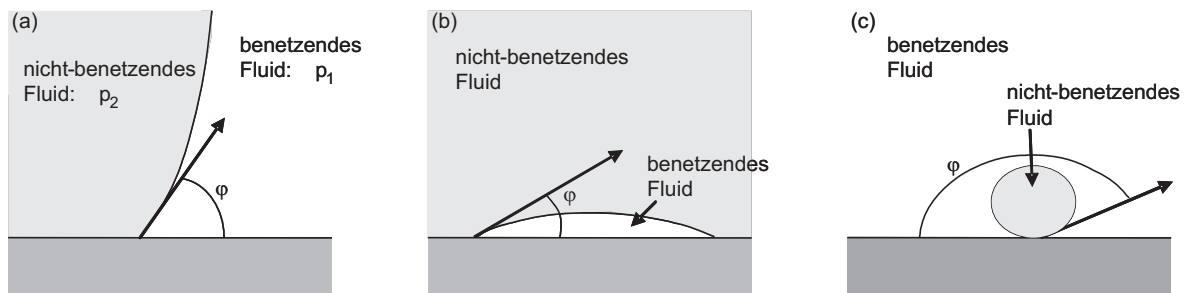


Abb. E3.III-1: Grenzflächen zwischen zwei nicht-mischbaren Fluiden und einem Festkörper. Benetzungswinkel bei (a) mittlerer, (b) guter und (c) schlechter Benetzung (nach Matthess & Ubell, 2003)

Der Kapillardruck p_c ist direkt korreliert mit der Sättigung der Fluide in einem porösen Medium. Die Sättigung S_i eines Fluids ist definiert als ihr Volumenanteil V_i am Hohlraumanteil V_h bzw. der gesamten Porosität. In einem porösen Medium, das die zwei Phasen Wasser und DNAPL beinhaltet, gilt (vgl. Tab. E3.III-1):

$$S_w + S_o = 1 \quad [\text{Gl. E3 5}]$$

Die Beziehung zwischen Kapillardruck und Fluidsättigung wird üblicherweise anhand der Van Genuchten (Van Genuchten 1980) oder der Brooks-Corey Beziehung (Brooks & Corey 1966) beschrieben:

$$\bar{S}_w = \left[1 - \left(\alpha \frac{p_c}{\rho_w g} \right)^n \right]^{(1/n-1)} \quad (\text{Van Genuchten}) \quad [\text{Gl. E3 6}]$$

bzw.

$$\bar{S}_w = \left(\frac{p_c}{p_d} \right)^{-\lambda} \quad (\text{Brooks-Corey}) \quad [\text{Gl. E3 7}]$$

wobei α und n zu fittende Van Genuchten Parameter und λ und p_d die Brooks-Corey Parameter sind, wobei p_d auch als Eintrittsdruck bezeichnet wird.

Die in den Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen [Gln. E3 6 und 7] verwendete effektive Sättigung ist definiert als

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_r}{1 - S_r} \quad [\text{Gl. E3 8}]$$

wobei S_r die residuale Wassersättigung ist. Die Fluidsättigung für die nicht-benetzende Phase (DNAPL) errechnet sich in einem 2-Phasen-System entsprechend [Gl. E3 5] aus $S_o = 1 - S_w$.

Bei Vorhandensein mehrerer Phasen in einem porösen Medium verringert sich die Permeabilität bzw. hydraulische Durchlässigkeit aus [Gl. E3 9], die für gesättigte Verhältnisse (bestehend aus einem Fluid) gilt. Der Grund für die Reduzierung der Permeabilitäten bei Präsenz von zwei Fluiden ist die Tatsache, dass für jedes Fluid nur ein reduzierter Fließquerschnitt zur Verfügung steht. Damit wird deutlich, dass die Permeabilität bei Mehrphasensystemen von der Fluidsättigung abhängen muss. Die reduzierte sogenannte effektive hydraulische Durchlässigkeit für Fluid i errechnet sich aus:

$$\hat{K}_{fi} = k_{ri} k \frac{\rho_i g}{\eta_i} = k_{ri} \cdot K_{fi} \quad [\text{Gl. E3 9}]$$

mit k_{ri} als relativer Permeabilität.

Sowohl Brooks-Corey als auch Van Genuchten entwickelten Gleichungen für k_{ri} als Funktion der Fluidsättigung S_i (vgl. auch Abb. E3.III-2):

$$k_{rw} = \bar{S}_w^{(2+3\lambda)/\lambda} \quad (\text{Brooks-Corey}) \quad [\text{Gl. E3 10}]$$

und

$$k_{ro} = (1 - \bar{S}_w)^2 (1 - \bar{S}_w^{(2+\lambda)/\lambda}) \quad (\text{Brooks-Corey}) \quad [\text{Gl. E3 11}]$$

unter der Annahme, dass Wasser (Index w) die benetzende und der DNAPL (Index o) die nicht-benetzende Phase ist.

Van Genuchten stellte folgende Beziehungen für die relativen Permeabilitäten auf:

$$k_{rw} = \bar{S}_w^{1/2} [1 - (1 - \bar{S}_w^{1/m})^m]^2 \quad (\text{Van Genuchten}) \quad [\text{Gl. E3 12}]$$

und

$$k_{ro} = (1 - \bar{S}_w)^{1/2} (1 - \bar{S}_w^{1/m})^{2m} \quad (\text{Van Genuchten}) \quad [\text{Gl. E3 13}]$$

wobei $m = 1 - 1/n$ ist.

Die Fluidmenge, die ein Gestein gegen die Schwerkraft festhalten kann, nimmt mit steigender spezifischer Oberfläche bzw. mit sinkender Korngröße zu. Ferner nimmt das Aufnahmevermögen mit der Viskosität zu – bei gröberen Sanden wesentlich mehr als bei feinkörnigen. Bei bereits vorhandenem Feuchtigkeitsgehalt verringert sich das Aufnahmevermögen für organische Fluide entsprechend.

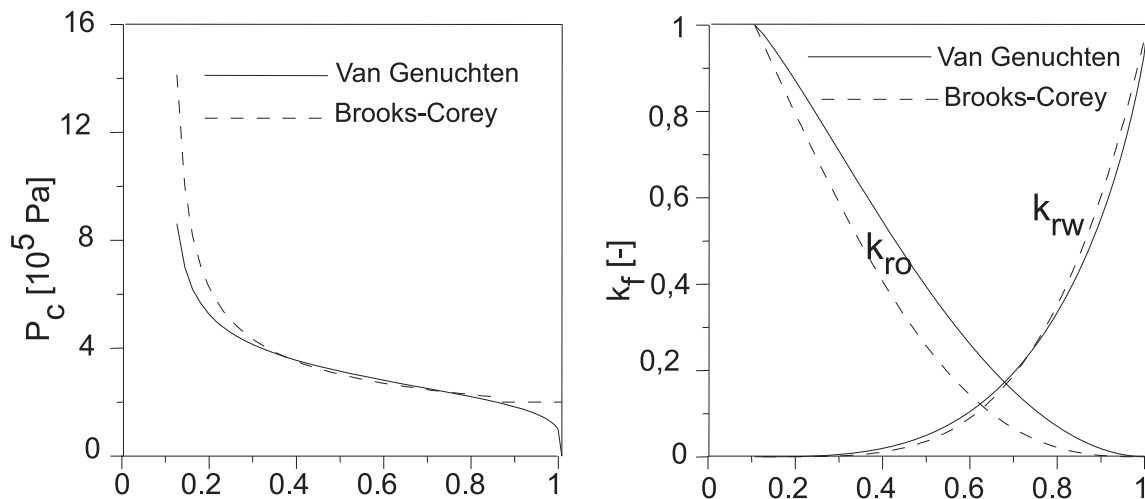


Abb. E3.III-2 (a) Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung nach Van Genuchten und Brooks-Corey und (b) relative Permeabilitäten der benetzenden Phase (Wasser) und der nicht-benetzenden Phase (DNAPL) als Funktion der Sättigung nach Van Genuchten und Brooks-Corey (Daten aus Helmig, 1997)

Die stationäre Strömung von zwei nicht-mischbaren Fluiden in einem porösen Medium wird entsprechend der Einphasen-Strömung anhand des Darcy-Gesetzes beschrieben. Im Unterschied zum Darcy-Gesetz für eine Phase wird hier die effektive hydraulische Durchlässigkeit (Gl. E3 9) verwendet, die eine Funktion der Fluidsättigung ist (dargestellt ist der Einfachheit halber die Darcy-Geschwindigkeit q_i in einer Dimension):

$$q_w = -\frac{k \cdot k_w(\bar{S}_w)}{\mu_w} \left(\frac{dp_w}{dx} - \rho_w g \right) \quad [\text{Gl. E3 14}]$$

und

$$q_o = -\frac{k \cdot k_o(\bar{S}_w)}{\mu_o} \left(\frac{dp_o}{dx} - \rho_o g \right) \quad [\text{Gl. E3 15}]$$

Über die Wassersättigung, die die relativen Permeabilitäten beider Fluide bestimmt, sowie über den Kapillardruck (Gl. E3 4) sind die beiden Gleichungen [E3 14/15] stark miteinander gekoppelt (s. auch Bsp. von O'Carroll et al. 2004).

Unter instationären Bedingungen wird die Beschreibung des Mehrphasentransports deutlich komplexer. Neben den genannten Beziehungen $S_w(p_c)$ [Gl. E3 6/7], $k_{rw}(S_w)$ [Gl. E3 10/12], $k_{ro}(S_w)$ [Gl. E3 11/13], $q_w(S_w, p_w)$ [Gl. E3 14], $q_o(S_w, p_o)$ [Gl. E3 15] und der Bedingung $S_w + S_o = 1$ kommt für jedes Fluid das Gesetz zur Massenerhaltung hinzu, so dass diese acht stark gekoppelten Gleichungen gleichzeitig mit entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen gelöst werden müssen. Für eine ausführliche Herleitung und Erläuterung des instationären Mehrphasentransports sei auf die am Ende dieses Kapitels stehende Literatur verwiesen.

Tab. E3.III-1: Beispiele zu Residualsättigungen einzelner LCKW aus Mercer & Cohen (1990)

Residuale Flüssigkeit	System	Medium	Residuale Sättigung (S_r) oder Retentionsfaktor (R)
Tetrachlorethen	unges.	Kluft mit 0,2 mm Apertur	$R = 0,05 \text{ m}^{-3}$
Trichloethen	unges.	Mittelsand	$S_r = 0,20$
Trichloethen	unges.	Feinsand	$S_r = 0,19$
Trichloethen	unges.	Feinsand	$S_r = 0,15-0,20$
Trichlorethen	unges.	lehmgiger Sand	$S_r = 0,08$
1,1,1-Trichlorethan	ges.	grober Sand	$S_r = 0,15-0,40$
Tetrachlorethen	ges.	grober Sand	$S_r = 0,15-0,25$

2. Beispiele aus Labor-, Feld- und Modellstudien

Tab. E3.III-2: Ausgewählte Beispiele aus Labor-, Feld- und Modellstudien zum Ausbreitungsverhalten von LCKW-DNAPLs im gesättigten und ungesättigten Untergrund, vgl. Box-1

Beobachtungen/Ergebnisse	Studienart	Referenz
<p>6 L PCE migrierten in der ungesättigten Zone (Fein - / Mittelsand) innerhalb von ca. 5 Tagen in Tiefen bis zu 2 m (einmalige Infiltration innerhalb von Sekunden auf Kreisfläche mit 18 cm Durchmesser) und 3,5 m (Eintropfen innerhalb von 1,5h). Ausbreitung wurde über Exkavation nachgewiesen.</p> <p>200 L eingetragene Phase können in einem ungesättigten Lockergesteinsaquifer ohne große geologische Barrieren bis zu 100 m tief eindringen (extrapoliert aus Versuchsdaten).</p>	Versuchsfeld (Borden Air Force Base): 3 x 2,5 x 3 m	Poulsen & Kueper 1992
<p>Auswertung einer Fragebogenstudie zur Quellencharakterisierung und Sanierung:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Anhand indirekter Nachweise (Konzentrationsmessungen und 1% Sättigungsregel, histor. Daten) werden an 60-70% der Standorte DNAPL in der gesättigten Zone vermutet. Direkt nachgewiesen wurden DNAPL bei etwa 35% der Standorte - Die laterale Ausdehnung der DNAPL-Flächen bewegt sich zwischen $> 0,9 \text{ m}^2$ und $< 90\,000 \text{ m}^2$, häufigste Ausdehnung (ca. 20%) im Bereich von 900 bis $9\,000 \text{ m}^2$ - Geschätzte DNAPL Volumina in 25% der Fälle zwischen 2 800 und $28\,000 \text{ m}^3$ - DNAPL Eindringtiefen in 50% der Fälle zwischen 3 und 30 m - In 40-50% der Fälle waren die entsprechenden DNAPL Verteilungen unbekannt - An der Mehrzahl der Standorte wird davon ausgegangen, dass die DNAPL als Pools, residual oder sorbiert vorliegen. An nahezu allen Standorten wird davon ausgegangen, dass DNAPL vorliegen - Keine Angaben zum Alter der Altlasten 	120 Standorte, 89% Lockergesteinsaquifere	NFESC 2004
<p>Eintrag von 281 L PCE über ca. 30 h als Punktinjektion mit konst. Potentialdruck in gesättigte Zone (Fein - / Mittelsand):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Freie Phase wurde bereits nach 22 h in 1 - 3,5m Tiefe detektiert - Signifikante laterale Ausbreitung erfolgte über Horizonte mit Feinsanden, präferentielle vertikale Migration in den gröberen Sandschichten (Nachweis anhand von Exkavation) - Keine Migration mehr nach ca. 45 Tagen anhand von Sonden zu beobachten 	Versuchsfeld (Borden Air Force Base): 3 x 3 x 3,5 m	Kueper et al. 1993

Tab. E3.III-2 (Forts.): Ausgewählte Beispiele aus Labor-, Feld- und Modellstudien zum Ausbreitungsverhalten von LCKW-DNAPLs im gesättigten und ungesättigten Untergrund, vgl. Box-1

Beobachtungen/Ergebnisse	Studienart	Referenz
<p>Eintrag von 770 L PCE über 70 h als Punkteinjektion mit rel. konst. Injektionsrate in gesättigte Zone (Fein - / Mittelsand):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nach ca. 41 Tagen keine Migration mit geophysikalischen Methoden mehr nachzuweisen - Hohe laterale Ausbreitung trotz eines relativ homogenen Aquifers; nach 41 Tagen wurden 8 Pools in Tiefen von 1 - 3 m detektiert 	Versuchsfeld (Borden Air Force Base): 9 x 9 x 3,5 m	Brewster et al. 1995
<p>Einfluss von Textur- und Benetzungsvariationen auf die Vorhersage einer DNAPL-Migration. Verschiedenste Modellsimulationen, bei denen PCE über einen Bereich von 1,22 m mit 0,24 L/Tag über einen Zeitraum von 400 Tagen infiltriert wird. DNAPL Verteilung wird 330 Tagen nach Ende der Infiltration ausgewertet.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Im Untergrund vorkommende Festphase, die bevorzugt von organischen Fluiden benetzt wird, scheint die Eindringtiefe zu senken und den Sättigungsgrad der eingeschlossenen DNAPL-Phase zu erhöhen (siehe auch Bradford et al. 1998). 	Modellstudie	Phelan et al. 2004
<p>Anhand der Ergebnisse eines Tankexperiments wurden 4 Modellszenarien mit unterschiedlichen DNAPL-Eintragsbereichen ($35 \text{ L/m} - 4,3 \cdot 10^5 \text{ L/m}$) und Eintragsperioden ($1,75 \cdot 10^{-5} \text{ a}$ bis 24 a) berechnet.</p> <p>Für den Beispielfall eines 1,5 a andauernden Eintrags von $3,1 \cdot 10^5 \text{ L/m}$ waren die DNAPL nach 24 a immer noch mobil und hatten sich ca. 400 m horizontal ausgebreitet. Die Ergebnisse stimmten gut mit Beobachtungen an einem realen Standort überein.</p>	Modellstudie	Imhoff et al. 2003
<p>Anhand von 25 Modellsimulationen wurde der Einfluss der Lokation eines Schadstoffeintrages, Quellgröße und Stärke der Infiltrationsrate auf die laterale Ausbreitung eines DNAPL in einem gesättigten, homogenen porösen Medium untersucht. Für die Praxis wurden gemäß der Modellergebnisse folgende Empfehlungen gegeben:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Um Infiltrationsraten sicher vorherzusagen, sollte die Abfolge von Schichten/Linsen mit variierenden Permeabilitäten genau bekannt sein. Diese Anforderung kann eingeschränkt werden, wenn die Breite der Quelle sich relativ zur Korrelationslänge der Permeabilität vergrößert. Das bedeutet, die Infiltrationsrate eines großen Pools ist leichter zu simulieren als die eines punktförmigen Eintrages (vgl. auch Dekker & Abriola 2000) - Ein langsamer, tropfenförmiger Eintrag eines DNAPL breitet sich lateral weiter aus als ein einmaliger Eintrag (vgl. Poulsen & Kueper 1992) 	Modellstudie, 2D	Kueper & Gerhard 1995
<p>Die wesentlichen Parameter die die Dauer der Migrationszeit beeinflussen sind Dichte und Viskosität des DNAPL und die mittlere hydraulische Leitfähigkeit des Aquifers. Bei Einträgen von 1 bis 40 Fässern verschiedener LCKW-DNAPLs dauerte es Monate bis wenige Jahre, bis die Migration in einem heterogenen, sandigen Aquifer mit einem mittleren K_f von $7,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$ zum Stillstand kam. Dagegen beeinflussten Parameter wie DNAPL-Wasser Grenzflächenspannung, eingetragenes Volumen oder Kapillardruck die Migrationszeit zu einem deutlich geringeren Maße.</p>	Modellstudie	Gerhard et al. 2007

Lehrbücher/Reviewpaper

Domenico, P.A. & Schwartz, F.W. (1997). Physical and chemical hydrogeology. John Wiley & Sons, New York, 2nd Edition, ISBN 0-471-59762-7.

Fetter, C.W. (1999). Contaminant Hydrogeology. 2. Auflage. Prentice Hall International Verlag, Upper Saddle River, New Jersey.

Helmig, R. (1997). Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface. A Contribution to the Modelling of Hydrosystems. Springer Verlag Berlin.

- Hurling, S. G. & Weaver, J. W. (1991). Dense non aqueous phase liquids. EPA/540/4-91-002.
- Mayer, A. S. & Miller, C. T. (1992). The influence of porous medium characteristics and measurement scale on pore-scale distributions of residual nonaqueous-phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 11: 189-213.
- Mercer, J. & Cohen, R. M. (1990). A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 107-163.
- Pankow, J. F. & Cherry, J. A. (1996). Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater. Waterloo Press, Portland, Oregon.

Zitierte Literatur

- Bradford, S. A., Abriola, L. M. & Rathfelder, K. M. (1998). Flow and entrapment of dense nonaqueous phase liquids in physically and chemically heterogeneous aquifer formations. *Advances in Water Resources*, 22 (2): 117-132.
- Brewster, M. L., Annan, A. P., Greenhouse, J. P., Kueper, B. H., Olhoeft, G. R., Redman, J. D. & Sander, K. A. (1995). Observed migration of a controlled DNAPL release by geophysical methods. *Ground Water*, 33 (6): 977-987.
- Brooks, R. H. und Corey, A. T. (1966). "Properties of porous media affecting fluid flow." *Journal of Irrigation and Drainage*. American Society of Civil Engineering. 92: 61-88.
- Dekker, T. J. & Abriola, L. M. (2000). The influence of field-scale heterogeneity on the surfactant-enhanced remediation of entrapped nonaqueous-phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42: 219-251.
- Gerhard, J. I., Pang, T. & Kueper, B. H. (2007). Time scales of DNAPL migration in sandy aquifers examined via numerical simulation. *Ground Water*, 45 (2): 147-157.
- Imhoff, P. T., Mann, A. S., Mercer, M. & Fitzpatrick, M. (2003). Scaling DNAPL migration from the laboratory to the field. *Journal of Contaminant Hydrology*, 64: 73-92.
- Kueper, B. H. & Gerhard, J. I. (1995). Variability of point source infiltration rates for two-phase flow in heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 31 (12): 2971-2980.
- Kueper, B. H., Redman, J. A., Starr, M. G., Reitsma, S. & Mah, M. (1993). A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table: spatial distribution of residual and pooled DNAPL. *Ground Water*, 31 (5): 756-766.
- Matthess, G. & Ubell, K. (2003). *Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt*. Band 1. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- NFESC (2004). Assessing the feasibility of DNAPL source zone remediation: Review of case studies. CR-04-002-ENV.
- O'Carroll, D. M., Bradford, S. A. & Abriola, L. M. (2004). Infiltration of PCE in a system containing spatial wettability variations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 73: 39 - 63.
- Phelan, T. J., Lemke, L. D., Bradford, S. A., O'Carroll, D. M. & Abriola, L. M. (2004). Influence of textural and wettability variations on predictions of DNAPL persistence and plume development in saturated porous media. *Advances in Water Resources*, 27: 411-427.
- Poulsen, M. M. & Kueper, B. H. (1992). A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 26 (5): 889-895.
- Schwille, F. (1988). Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Lewis Publisher, Chelsea.
- Van Genuchten, M. T. (1980). „A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils.“ *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44: 892-898.

E3.IV Diffusiver Transport in der ungesättigten Zone → Kap. A2.3.2.2, A3.6

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Der maßgebliche Transportprozess von gasförmigen Schadstoffen in der ungesättigten Zone (also nachdem ein Phasenübergang aus dem DNAPL bzw. dem Wasser stattgefunden hat) ist die Diffusion. Die treibende Kraft des Diffusionsprozesses ist der Konzentrationsgradient, der im stationären Fall direkt proportional zum Massenfluss des Schadstoffes ist. Dieser wird mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$F = -D \frac{dC_g}{dx} \quad [\text{Gl. E3 16}]$$

mit F : Massenfluss des gasförmigen Schadstoffs

D : Diffusionskoeffizient

C_g : Schadstoffkonzentration in der Gasphase

dC_g/dx : Konzentrationsgradient

Für Systeme im Ungleichgewicht, bei denen sich die Konzentration mit der Zeit ändert, wird das 2. Fick'sche Gesetz angewandt (s. Wiedemeier et al. 1999, S. 131).

Die Fick'schen Gesetze finden nicht nur beim diffusiven Transport von Schadstoffen in der ungesättigten Zone Anwendung, sondern in vielen Systemen, in denen die Diffusionsprozesse gegenüber den Advektionsprozessen dominieren. Dies sind z.B. auch Ansätze zur Beschreibung der kinetischen Sorption in immobilen wässrigen Phasen (sog. Filmdiffusionsmodelle), vgl. Kap. A2.3.2.1, A3.5.

Lehrbücher/Zitierte Literatur

Grathwohl, P. (1998). Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption, Desorption and Dissolution Kinetics. Boston, Kluwer Academic Publishers.

Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Wilson, J. T. (1999). Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN 0-471-19749-1.

E3.V Ergänzende Informationen zum biologischen LCKW-Abbau

1. Mathematische Beschreibung der kinetischen Modellansätze zum biologischen Abbau → Kap. A3.3.3, B3.4.1.4, B3.5.2

übernommen aus Schäfer (2005)

Monod-Kinetik

Die ursprüngliche Monod-Kinetik (Monod 1942) beschreibt das exponentielle Wachstum von Mikroorganismen X mit einer maximalen Wachstumsgeschwindigkeit v_{\max} , wenn die Konzentration des von den Bakterien aufgenommenen Substrats Su deutlich größer als die Monod- oder Halbgeschwindigkeitskonzentration MK ist. Bei Substratkonzentrationen kleiner MK geht das mikrobielle Wachstum gegen null. Die Halbgeschwindigkeitskonzentration MK ist als die Konzentration definiert, bei der die Mikroorganismen die Hälfte ihrer maximalen Wachstumsrate erreichen. Mikroorganismen mit kleiner MK haben eine hohe Affinität zum Substrat und können auch bei geringen Substratkonzentrationen noch wachsen und einen Abbau katalysieren.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = v_{\max} X \frac{Su}{MK + Su} \quad [\text{Gl. E3 17}]$$

Erweiterungen der Monod-Kinetik beschreiben z.B.:

- Inhibition, die das mikrobielle Wachstum verlangsamen oder hemmen, z.B. bei Anwesenheit anderer Substanzen
- Absterben der Bakterien
- Mikrobiell umgesetzter organischer Kohlenstoff
- Mikrobiell umgesetzte Elektronenakzeptoren

Auf deren mathematische Beschreibung wird in diesem Rahmen verzichtet, der interessierte Leser wird auf die Arbeit von Schäfer (2005), die darin zitierte Literatur und die unten genannte weiterführende Literatur verwiesen.

Michaelis-Menten-Kinetik

Ein wesentlicher Kritikpunkt an der Monod-Kinetik ist die Verwendung schwer im Aquifer zu verifizierender Werte, wie z.B. Bakterienkonzentrationen, mikrobielle Wachstumsgeschwindigkeiten oder Monod-Konzentrationen. Koppelt man den Verbrauch des Substrates Su , z.B. organischen Kohlenstoff über einen Ertragskoeffizienten (Yield-Koeffizienten) Y_{oc} an das mikrobielle Wachstum ergibt sich

$$\frac{\partial Su}{\partial t} = - \frac{v_{\max}}{Y_{oc}} X \frac{Su}{MK + Su} \quad [\text{Gl. E3 18}]$$

Unter Annahme einer konstanten Bakterienkonzentration X oder zumindest einer konstanten Reaktivität der Mikroorganismen können die ersten drei Koeffizienten zu einem maximalen Verbrauchskoeffizienten k_M zusammengefasst werden, um die Anzahl der unbekannten Parameter zu verringern (Borden & Bedient 1986; Bosma et al. 1988; Corapcioglu & Haridas 1984):

$$\frac{\partial Su}{\partial t} = - k_M \frac{Su}{MK + Su} \quad [\text{Gl. E3 19}]$$

Die Gleichung entspricht der Michaelis-Menten-Kinetik und beschreibt einen Abbau nullter Ordnung bei Substratkonzentrationen deutlich größer als die Monod-Konstante MK und einen Abbau erster Ordnung bei geringen Substratkonzentrationen. Weitere Monod- oder Inhibitions-Terme können diese Gleichung ergänzen.

In die Michaelis-Menten-Kinetik fließt die Annahme einer konstanten Bakterienpopulation ein, was der wesentliche Unterschied zur Monod-Kinetik ist. In der Literatur (z.B. Wiedemeier et al. 1999) wird oft nicht zwischen diesen eigentlich sehr unterschiedlichen Ansätzen unterschieden. Die zeitliche Entwicklung von Mikroorganismen (z.B. lag-Zeiten), wie sie oft in Säulenversuchen beobachtet wird, ist mit diesem Ansatz z.B. nicht mehr nachvollziehbar. Bakterien entwickeln hohe Biomassen mit hoher Reaktivität in Zonen, wo sie günstige Bedingungen vorfinden. Der maximale Verbrauchskoeffizient k_M ist also weder räumlich noch zeitlich konstant wie angenommen. Da der Verbrauchskoeffizient k_M unter anderem die Bakteriendichte enthält, ist er nur zwischen verschiedenen Anwendungen übertragbar, wenn die mikrobiellen Besiedlungsdichten identisch sind.

Abbau erster Ordnung

Eine häufige Vereinfachung zur Nachbildung einer mikrobiellen Kinetik ist die Annahme eines Abbaus erster Ordnung bezüglich der Konzentration des abzubauenden organischen Schadstoffs (McNab Jr. & Narasimhan 1994; van Breukelen et al. 1998). Falls zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort ausreichend Elektronenakzeptoren für den Abbau zur Verfügung stehen, wird das mikrobielle Wachstum durch die Verfügbarkeit des organischen Schadstoffs gesteuert. Bei Konzentrationen der abzubauenden Substanz deutlich kleiner als die Monod-Konzentration kann Gl. E3-18 in einen Abbau erster Ordnung überführt werden.

$$\frac{\partial Su}{\partial t} = -\frac{k_M}{MK} Su \quad [\text{Gl. E3 20}]$$

Die Einflüsse veränderlicher Bakteriendichte, die Notwendigkeit der gleichzeitigen Anwesenheit von Elektronenakzeptor und -Donator oder Inhibition des Abbaus werden bei diesem Ansatz nicht berücksichtigt. In natürlichen Systemen kann sowohl der verfügbare Elektronenakzeptor, als auch die Anwesenheit des Elektronendonators den Abbau limitieren. Die vereinfachende Annahme eines Abbaus erster Ordnung ist für diese Systeme nicht empfehlenswert. Auch wenn nicht sicher ist, dass diese Voraussetzungen erfüllt sind, wird gelegentlich eine Kinetik erster Ordnung angenommen, die komplexere Kinetik wird dann durch räumlich variable Abbauraten wiedergegeben (Clement et al. 2000).

Wird ein Abbau erster Ordnung angenommen, obwohl die Reaktion einer Michaelis-Menten-Kinetik nach Gl. E3 18 folgt, berechnet sich der prozentuale Fehler der Abbaurate nach Bekins et al. (1998) zu:

$$e_1 = \frac{Su}{MK} 100\% \quad [\text{Gl. E3 21}]$$

Ist die Substratkonzentration Su nur doppelt so groß wie die Monod-Konstante MK , wird die Abbaurate um 200% überschätzt. Raten erster Ordnung sind also nur zwischen Untersuchungen übertragbar, deren Substratkonzentrationen im gleichen Bereich liegen.

Da die Grundannahme voraussetzt, dass beide Reaktionspartner immer ausreichend vorhanden sind, wird der durch Schadstoffabbau hervorgerufene Verbrauch von Elektronenakzeptoren üblicherweise vernachlässigt.

Abbau nullter Ordnung

Eine mögliche, aber eher selten verwendete Vereinfachung ist die Annahme eines Abbaus nullter Ordnung (Nielsen & Christensen 1994; Reinhard et al. 1997). Sind die Konzentrationen der abzubauenen Substanz deutlich größer als die Monod-Konzentration kann Gl. E3 18 in einen Abbau nullter Ordnung überführt werden.

$$\frac{\partial Su}{\partial t} = -k_M \quad [\text{Gl. E3 22}]$$

Wird ein Abbau nullter Ordnung angenommen, obwohl die Reaktion einer Kinetik nach Gl. E3 18 folgt, berechnet sich der prozentuale Fehler der Abbaurate nach Bekins et al. (1998) zu:

$$e_0 = \frac{MK}{Su} 100\% \quad [\text{Gl. E3 23}]$$

Ist die Substratkonzentration entgegen der Annahme kleiner als die Monod-Konstante, wird auch hier die Abbaurate überschätzt. Bei der Übertragung von Abbauraten ist auch hier der untersuchte Konzentrationsbereich zu beachten. Wie bei Annahme einer Kinetik erster Ordnung, berücksichtigt auch dieser Ansatz nicht den Einfluss einer veränderlichen Bakteriendichte, die für den Abbau erforderliche Anwesenheit von Elektronenakzeptor und -donator oder Inhibition des Abbaus.

2. Beispiele aus Labor- und Feldstudien

Tab. E3.V-1: Auswahl von zur anaeroben Dechlorierung fähigen gut bekannten Mikroorganismen, die in Laborstudien untersucht wurden (ergänzt nach Major et al. 2003; Chapelle et al. 2003). Detaillierte Beschreibungen zu einigen Organismen sowie zu den biochemischen Mechanismen bei der Chloratmung finden sich z.B. in Fantroussi et al. (1998), Mohn & Tiedje (1992), Schuhmacher & Holliger (1996)

Bakterium	Dechlorierungsschritt	Elektronendonator	Engste phylogenetische Verwandtschaft	Referenz
<i>Clostridium bifermentans</i> DPH-1	PCE → cis-DCE	H ₂	<i>Clostridium</i>	Chang et al. 2000
<i>Dehalobacter restrictus</i> , <i>Dehalobacter restrictus</i> PER-K23	PCE, TCE → cis-DCE	H ₂	schwach G+C Gram+	Holliger et al. 1993, 1998
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> 195	PCE → Ethen	H ₂ , Lactat, Pyruvat	grün, Nichtschwefel, neues Eubakterium	Maymo-Gatell et al. 1997; He et al. 2003a
<i>Dehalococcoides ethenogenes</i> BAV1	DCE Isomere, VC → Ethen	H ₂	grün, Nichtschwefel	He et al. 2003b; Krajmalnik-Brown et al. 2004
<i>Dehalococcoides</i> sp. Stamm VS	DCE, VC → Ethen	H ₂		Müller et al. 2004
<i>Dehalospirillum multivorans</i>	PCE → cis-DCE	H ₂ , Formiat, Lactat, Ethanol, Pyruvat, Glycerin	Proteobacteria	Scholz-Muramatsu et al. 1995

Tab. E3.V-1 (Forts.): Auswahl von zur anaeroben Dechlorierung fähigen gut bekannten Mikroorganismen, die in Laborstudien untersucht wurden (ergänzt nach Major et al. 2003; Chapelle et al. 2003).

Bakterium	Dechlorierungsschritt	Elektronendonator	Engste phylogenetische Verwandtschaft	Referenz
<i>Desulfitobacterium</i> PCE1	PCE → TCE	Lactat, Pyruvat, Butanol, Formiat, Succinat, Ethanol	<i>Desulfitobacterium</i> , Gram+	Gerritse et al. 1996
<i>Desulfitobacterium</i> sp. PCE-S	PCE → cis-DCE	Formiat	<i>Desulfitobacterium</i> , Gram+	Miller et al. 1997
<i>Desulfitobacterium frappieri</i> TCE1	PCE → cis-DCE	L-Lactat	<i>Desulfitobacterium</i> , Gram+	Gerritse et al. 1999
<i>Desulfitobacterium</i> sp. Y51	PCE → cis-DCE		<i>Desulfitobacterium</i> , Gram+	Suyama et al. 2002
<i>Desulfitobacterium metallireducens</i>	PCE → cis-DCE	Formiat, Lactat	<i>Desulfitobacterium</i> , Gram+	Finneran et al. 2002
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i>	PCE → cis-DCE	Acetat, Pyruvat	<i>Geobacter</i>	Krumholz et al. 1996
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i> MS-1	PCE → cis-DCE	Acetat, Glukose, Formiat, Lactat, Pyruvat	<i>Enterobacteriaceae</i>	Sharma & McCarty 1996
<i>Desulfuromonas chloroethenica</i> TEA	PCE → cis-DCE	H ₂	schwach G+C Gram+	Wild et al. 1996
<i>Desulfuromonas michiganensis</i> , Stämme BB1 und BRS1	PCE → cis-DCE	Acetat, Fumarat, Lactat, Malat, Pyruvat, Succinat	<i>Geobacter</i>	Sung et al. 2003
<i>Acetobacterium</i> sp.	1,2-DCA → Ethen	Ethanol, Formiat, Lactat, H ₂ /CO ₂ , Pyruvat	Gram+	De Wildeman et al. 2003
<i>Pseudomonas cepacia</i> G4, <i>Pseudomonas cepacia</i> G4 PR1, <i>Pseudomonas mendocina</i> KR1, <i>Pseudomonas putida</i> F1, <i>Methylosinus trichosporium</i> OB3b	TCE → CO ₂	Toluol, Lactat		Sun & Wood 1996
<i>Desulfomonile tiedjei</i> DCB-1	PCE → TCE, cis-, trans-DCE	Acetat, Benzonat, Glukose, Methanol, 3-Chlorbenzol		Fathpure & Tiedje 1994

Tab. E3.V-2: Wasserstoff-Grenzkonzentrationen für spezifische Abbaureaktionen

übernommen von T. Held (ARCADIS Consult GmbH), Abschlussbericht Düsseldorf

Reaktion	H ₂ -Konzentration [nM]	Spezies	Referenz
Homoacetogenese	400		Yang & McCarty 1998
Methanogenese	7 - 11		Yang & McCarty 1998
	7 - 10		Lovley et al. 1994
	7		Chapelle et al. 1996
Dehalorespiration	< 0,3	Reinkulturen	
	2,2		Chen 2004
PCE	0,05	<i>S. halospirans</i> PCE-M2	
PCE	0,08	<i>Dehalospirillum multivorans</i>	
PCE	0,06	<i>Dehalobacter restrictus</i>	
PCE- und TCE-Reduktion	0,6 – 0,9	Mischkulturen / Felduntersuchungen	
cis-DCE-Reduktion	0,1 – 2,5	Mischkulturen / Felduntersuchungen	
VC-Reduktion	2 - 24	Mischkulturen / Felduntersuchungen	
Sulfatreduktion	1 - 1,5		Lovley et al. 1994
	1 - 4		Chapelle et al. 1996
Fe(III)-Reduktion	0,1 - 0,8		Lovley et al. 1994
	0,1 – 0,8		Chapelle et al. 1996
Mn(IV)-Reduktion	< 0,05		Lovley et al. 1994
Nitratreduktion	< 0,05		Lovley et al. 1994

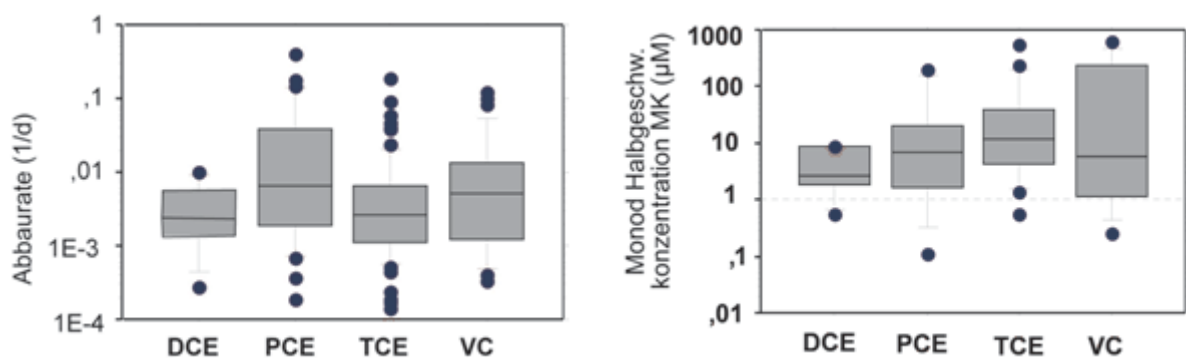


Abb. E3.V-1: Grafische Veranschaulichung der Spannbreite und Variation von Abbauraten 1. Ordnung (links) und Monod-Halbgeschwindigkeitskonzentrationen (rechts). Die Boxen beschreiben den Median (mittlerer Balken) sowie die Spannbreite über das 25. bis 75. Perzentil, die Punkte verdeutlichen die Spannbreite über das 10. bis 90. Perzentil. Die Datenbasis der linken Abbildung umfasst ca. 150 Datenpunkte, davon stammen ca. 65% aus Feld-, 35% aus Laborstudien (Aronson et al. 1997, 1999; Aziz et al. 2000, U.S. EPA 1999, Suarez & Rifai 1999). Die Datenbasis der rechten Grafik umfasst ca. 50 Daten aus etwa 15 Studien (Suarez & Rifai 1999; Cupples et al. 2004; Ely et al. 1997; Gu et al. 2003; Haston & McCarty 1999; He et al 2003a,b; Maillard et al. 2003; Yu et al. 2005)

Zitierte Literatur

- Aronson, D., Citra, M., Shuler, K., Printup, H. & Howard, P. H. (1999). Aerobic biodegradation of organic chemicals in environmental media: A summary of field and laboratory studies. SRC TR 99-002.
- Aronson, D. & Howard, P. H. (1997). Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies.
- Aziz, C. E., Smith, A. P., Newell, C. J. & Gonzales, J. (2000). BIOCHLOR - Chlorinated solvent plume database report.
- Bekins, B.A., Warren, E. & Godsy, E.M. (1998). A Comparison of zero-order, first-order, and Monod biotransformation models. *Ground Water*, 36(2): 261-268.
- Borden, R.C. & Bedient, P.B. (1986). Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation, 1. Theoretical development. *Water Resources Research*, 22(13): 1973-1982.
- Bosma, T.N.P., Schnoor, J.L., Schraa, G. & Zehnder, A.J.B. (1988). Simulation model for biotransformation of xenobiotics and chemotaxis in soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2: 225-236.
- Chang, Y. C., Hatsu, M., Jung, K., Yoo, Y. S. & Takamizawa, K. (2000). Isolation and Characterization of a Tetrachloroethylene Dechlorinating Bacterium, *Clostridium bifermentans* DPH-1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 89 (5): 489-491.
- Chapelle, F. H., Brigmon, R., Early, T., Finneran, K. T., Gilmore, T., Heitkamp, M., Journey, M., Looney, B., Major, D., Riley, R., Wein, G. & Wiedemeier, T. H. (2003). Baseline natural attenuation processes: lines of inquiry supporting monitored natural attenuation of chlorinated solvents. WSRC-TR-2003-00329.
- Chapelle, F. H., Haack, S. K., Adriaens, M., Henry, M. A. & Bradley, P. M. (1996). Comparison of Eh and H₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 30: 3565-3569.
- Chen, W., Lakshmanan, K., Kan, A. T. & Tomson, M. B. (2004). A program for evaluating dual-equilibrium desorption effects on remediation. *Ground Water*, 42 (4): 620-624.
- Clement, T.P., Johnson, C.D., Sun, Y., Klecka, G.M. & Bartlett, C. (2000). Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42: 113-140.
- Corapcioglu, M.Y. & Haridas, A. (1984). Transport and fate of microorganisms in porous media: A theoretical investigation. *Journal of Hydrology*, 72(149-169).
- Cupples, A. M., Spormann, A. M. & McCarty, P. L. (2004). Vinyl chloride and cis-Dichloroethene dechlorination kinetics and microorganism growth under substrate limiting conditions. *Environmental Science & Technology*, 38: 1102-1107.
- De Wildeman, S., Neumann, A., Diekert, G. & Verstraete, W. (2003). Growth-substrate dependent dechlorination of 1,2-dichloroethane by a homoacetogenic bacterium. *Biodegradation*, 14: 241-247.
- Ely, R. L., Williamson, K. J., Hyman, M. R. & Arp, D. J. (1997). Cometabolism of chlorinated solvents by nitrifying bacteria: kinetics, substrate interactions, toxicity effects, and bacterial response. *Biotechnology and Bioengineering*, 54 (6): 520-534.
- Fantroussi, S. E., Naveau, H. & Agathos, S. N. (1998). Anaerobic dechlorinating bacteria. *Biotechnol. Prog.*, 14: 167-188.
- Fathepure, B. Z. & Tiedje, J. M. (1994). Reductive dechlorination of Tetrachloroethylene by a Chlorobenzoate-enriched biofilm reactor. *Environmental Science & Technology*, 28 (4): 746-752.
- Finneran, K. T., Forbush, H. M., Gaw VanPraagh, C. V. & Lovley, D. R. (2002). *Desulfitobacterium metallireducens* sp. nov., an anaerobic bacterium that couples growth to the reduction of metals and humic acids as well as chlorinated compounds. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 52: 1929-1935.
- Gerritse, J., Drzyzga, O., Kloetstra, G., Keijmel, M., Wiersum, L. P., Hutson, R., Collins, M. D. & Gottschal, J. C. (1999). Influence of different electron donors and acceptors on dehalorespiration of Tetrachloroethene by *Desulfitobacterium frappieri* TCE1. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (12): 5212-5221.
- Gerritse, J., Renard, V., Pedro Gomes, T. M., Lawson, P. A., Collins, M. D. & Gottschal, J. C. (1996). *Desulfitobacterium* sp. strain PCE1, an anaerobic bacterium that can grow by reductive dechlorination of tetrachloroethene or ortho-chlorinated phenols. *Arch Microbiol*, 165: 132-140.
- Gu, A. Z., Stensel, H. D., Pietari, J. M. H. & Strand, S. E. (2003). Vinyl bromide as a surrogate for determining vinyl chloride reductive dechlorination potential. *Environmental Science & Technology*, 37: 4410-4416.
- Haston, Z. C. & McCarty, P. L. (1999). Chlorinated ethene half-velocity coefficients (K_s) for reductive dehalogenation. *Environmental Science & Technology*, 33 (2): 223-226.
- He, J., Ritalahti, K. M., Aiello, M. R. & Löffler, F. E. (2003a). Complete detoxification of Vinyl Chloride by an anaerobic enrichment culture and identification of the reductively dechlorinating population as a *Dehalococcoides* Species. *Applied Environmental Microbiology*, 69 (1): 996-1003.
- He, J., Ritalahti, K. M., Yang, K.-L., Koenigsberg, S. & Löffler, F. (2003b). Detoxification of vinyl chloride to ethene coupled to growth of an anaerobic bacterium. *Nature*, 424: 62-65.
- Holliger, C., Hahn, D., Harmsen, H., Ludwig, W., Schumacher, W., Tindall, B., Vazquez, F., Weiss, N. & Zehnder, A. J. B. (1998).

- Dehalobacter restrictus gen. nov. and sp. nov., a strictly anaerobic bacterium that reductively dechlorinates tetra- and trichloroethene in an anaerobic respiration. Arch Microbiol, 169: 313-321.
- Holliger, C., Schraa, G., Stams, A. J. M. & Zehnder, A. J. B. (1993). A highly purified enrichment culture couples the reductive dechlorination of tetrachloroethene to growth. Applied Environmental Microbiology, 59 (9): 2991-2997.
- Krajmalnik-Brown, R., Hölscher, T., Thomson, I. N., Saunders, F. M., Ritalahti, K. M. & Löffler, F. (2004). Genetic identification of a putative vinyl chloride reductase in *Dehalococcoides* sp. Strain BAV1. Applied Environmental Microbiology, 70 (10): 6347-6351.
- Krumholz, L. R., Sharp, R. & Fishbain, S. S. (1996). A freshwater anaerobe coupling acetate oxidation to Tetrachloroethylene dehalogenation. Applied and Environmental Microbiology, 62 (11): 4108-4113.
- Lovley, D. R., Chapelle, F. H. & Woodward, J. C. (1994). Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbiologically catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. Environmental Science & Technology, 28 (7): 1205-1210.
- Maillard, J., Schumacher, W., Vazquez, F., Regard, C., Hagen, W. R. & Holliger, C. (2003). Characterization of the corrinoid iron-sulfur protein tetrachloroethene reductive dehalogenase of *Dehalobacter restrictus*. Applied Environmental Microbiology, 69 (8): 4628-4638.
- Major, D., Edwards, E. A., McCarty, P. L., Gossett, J. M., Hendrickson, E. R., Loeffler, F., Zinder, S., Ellis, D. E., Vidumsky, J., Harkness, M., Klecka, G. M. & Cox, E. (2003). Discussion of environment vs bacteria or let's play "name that bacteria". Ground Water Monitoring & Remediation, 23 (2): 32-48.
- Maymo-Gatell, X., Chien, X. Y. T., Gossett, J. M. & Zinder, S. (1997). Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethene. Science, 276: 1568-1571.
- McNab Jr., W.W. & Narasimhan, T.N. (1994). Modeling reactive transport of organic compounds in groundwater using a partial redox disequilibrium approach. Water Resources Research, 30(9): 2619-2635.
- Miller, E., Wohlfarth, G. & Diekert, G. (1997). Comparative studies on tetrachloroethene reductive dechlorination mediated by *Desulfotobacterium* sp. strain PCE-S. Arch Microbiol, 168: 513-519.
- Mohn, W. W. & Tiedje, J. M. (1992). Microbial reductive dechlorination. Microbiological reviews, 56 (3): 82-507.
- Monod, J. (1942). Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. In: Bordet, J. (Ed.): Actualités Scientifiques et Industrielles. Hermann et Cie, Paris, pp. 70-78.
- Müller, J. A., Rosner, B. M., von Abendroth, G., Meshulam-Simon, G., McCarty, P. L. & Spormann, A. M. (2004). Molecular Identification of the Catabolic Vinyl Chloride Reductase from *Dehalococcoides* sp. Strain VS and Its Environmental Distribution. Applied Environmental Microbiology, 70 (8): 4880-4888.
- Nielsen, P.H. & Christensen, T.H. (1994). Variability of biological degradation of aromatic hydrocarbons in an aerobic aquifer determined by laboratory batch experiments. Journal of Contaminant Hydrology, 15(4): 305-320.
- Reinhard, M., Shang, S., Kitanidis, P.K., Orwin, E., Hopkins, G.D. & Lebron, C.A. (1997). In situ BTEX biotransformation under enhanced nitrate- and sulfate-reducing conditions. Environmental Science & Technology, 31(1): 28-36.
- Schäfer, D. (2005): Numerische Modellierung reaktiver Prozesse organischer Kontaminanten in Grundwasserleitern.- Habilitationsschrift an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Fachbereich Geologie und Paläontologie, 185 S.
- Schäfer, W. (1999): Modellierung des reaktiven Transports organischer Schadstoffe im Grundwasser. Schriftenreihe Angewandte Geologie, 55. Kurt Czurda, Heinz Hötzel, Karlsruhe, 214 pp.
- Scholz-Muramatsu, H., Neumann, A., Meßmer, M., Moore, E. & Diekert, G. (1995). Isolation and characterization of *Dehalospirillum multivorans* gen. nov., sp. nov., a tetrachloroethene-utilizing, strictly anaerobic bacterium. Arch Microbiol, 163: 48-56.
- Schumacher, W. & Holliger, C. (1996). The proton/electron ratio of the menaquinone-dependent electron transport from dihydrogen to tetrachloroethene in „*Dehalobacter restrictus*“. Journal of Bacteriology, 178 (8): 2328-2333.
- Sharma, P. K. & McCarty, P. L. (1996). Isolation and characterization of a facultatively aerobic bacterium that reductively dehalogenates Tetrachloroethene to cis-1,2-Dichloroethene. Applied and Environmental Microbiology, 62 (3): 761-765.
- Suarez, M. P. & Rifai, H. S. (1999). Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater. Bioremediation Journal, 3 (4): 337-362.
- Sun, A. K. & Wood, T. K. (1996). Trichloroethylene degradation and mineralization by *Pseudomonas* and *Methylosinus trichosporium* 0B3b. Applied Microbiol Biotechnol, 45: 248-256.
- Sung, Y., Ritalahti, K. M., Sanford, R. A., Urbance, J. W., Flynn, S. J., Tiedje, J. M. & Löffler, F. E. (2003). Characterization of two tetrachloroethene-reducing, acetate-oxidizing anaerobic bacteria and their description as *Desulfuromonas michiganensis* sp. nov. Applied Environmental Microbiology, 69 (5): 2964-2974.
- Suyama, A., Yamashita, M., Yoshino, S. & Furukawa, K. (2002). Molecular Characterization of the PceA reductive dehalogenase of *Desulfotobacterium* sp. Strain Y51. Journal of Bacteriology, 184 (13): 3419-3425.

- U.S. EPA (1999). Anaerobic biodegradation rates of organic chemicals in groundwater: A summary of field and laboratory studies. Prepared by HydrogeoLogoc, Inc.. Contract No. 68-W7-0035.
- van Breukelen, B.M., Appelo, C.A.J. & Olsthoorn, T.N. (1998). Hydrogeochemical transport modelling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply. *Journal of Hydrology*, 209: 281-296.
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Wilson, J. T. (1999). Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN 0-471-19749-1.
- Wild, A., Hermann, R. & Leisinger, T. (1996). Isolation of an anaerobic bacterium which reductively dechlorinates tetrachloroethene and trichloroethene. *Biodegradation*, 7: 507-511.
- Yang, Y. & McCarty, P. L. (1998). Competition for hydrogen within a chlorinated solvent dehalogenating anaerobic mixed culture. *Environmental Science & Technology*, 32: 3591-3597.
- Yu, S., Dolan, M. E. & Semprini, L. (2005). Kinetics and Inhibition of Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethylenes by Two Different Mixed Cultures. *Environmental Science & Technology*, 39 (1): 195-205.

E4 Anlagen zu Kapitel B

E4.I Beispiele zur Erstellung von Erkundungs-, Monitoring- und Beurteilungskonzepten

Tab. E4.I-1: Ausgewählte Beispiele zu geostatistischen Auswertungen für den Parameter hydraulische Durchlässigkeit ($\ln K_f$) an besonders gut untersuchten Standorten. (MW: Mittelwert; σ^2 : Varianz*; λ : Korrelationslänge*; h: horizontal; v: vertikal). In Gelhar et al. (1992), Schulze-Makuch (2005) und Rubin (2003, S. 34-36) sind K_f -Werte verschiedenster geologischer Medien gesammelt und übergeordnet ausgewertet.
*: Erläuterungen zu diesen Parametern finden sich auf der nächsten Seite unter Tab. E4.I-2

Standort	MW (K_f)	$\sigma^2 \ln K_f$	λ_h (m)	λ_v (m)	Bestimmung	Heterogenitätsstufung	Referenz
Borden	7,2 x 10-5 m/s	0,38	2,8	0,12	1279 Bodenproben	homogen/ gering heterogen	Sudicky 1986
		0,24 – 0,37	5,1 – 8,3	0,21 – 0,34	2 Transekte, ca. 100 Datenpunkte aus dem Sudicky 1986 Datensatz		Woodbury & Sudicky 1991
Testfeld Süd	3,3 x 10-3 m/s	1,55 – 5,86			Pumptest, Slugtest, Flowmeter, Siebanalyse	heterogen	Herfort et al. 1998
Krauthausen	1,0 x 10-3 bis 9,4 x 10-4 m/s	0,56 – 3,1	6,7	0,37	Flowmeter, Daten aus Siebanalysen	gering heterogen	Vereecken et al. 2000
Horkheimer Insel	0,014 m/s	2,34			Siebanalysen	sehr heterogen	Plak & Teutsch 1994
		1,20 – 3,17			Flowmeter, Siebanalyse, Permeameter		Schad 1997
Cape Cod		0,24	2,9 – 8,0	0,18 – 0,38	kleinskaliger Versuch 20 m (h) x 7 m (v)	homogen/ gering heterogen	Hess et al. 1992
		1,1	250	5	großskaliger Versuch 5000 m (h) x 50 m (v)		Springer et al. 1991
Columbus Air Force Base		2,7 – 4,5	4,8 – 12,8	0,8 – 1,6	2187 Datenpunkte, Flowmeter	sehr heterogen	Rehfeldt et al. 1992

Tab. E4.1-2: Ausgewählte Beispiele zu Heterogenitätsskalen bzw. Variabilitäten von Schadstoffkonzentrationen und von geochemischen und biologischen Parametern. (RP: Rocky Point; Pope AFB: Pope Air Force Base, Δ : Abstand zwischen Messpunkten, λ : Korrelationslänge*). Referenzen: ¹⁾ Kota et al. (2004); ²⁾ Wachter et al. (2004, 2005); ³⁾ Schreiber & Bahr (1999); ⁴⁾ Semprini et al. (1995)

horizontale Skala	vertikale Skala	Standort / Referenz
<i>Schadstoffkonzentrationen</i>		
BTEX: Variationen entlang des Abstroms auf $\Delta > 40$ m	BTEX: deutliche Variation auf $\Delta 30$ cm	alluviale Sande, Lehm und Ton (RP) ¹⁾
BTEX: Variation von 1-2 Größenordnungen auf $\Delta 20$ m	BTEX: Variation von bis zu 1 Größenordnung auf $\Delta 2-4$ m	alluviale Sande, Lehm und Ton (RP) ¹⁾
$\lambda_{\text{Benzol}} = 300$ m		Zeitz ²⁾
LCKW: Variation von 1-2 Größenordnungen auf $\Delta 20-40$ m (innerhalb eines Transektes)	LCKW: Variation von bis zu 3 Größenordnungen auf $\Delta 10$ m	St. Joseph ⁴⁾
<i>Konzentration von geochemischen Parametern</i>		
geringe Variationen von Fe(II), Fe(III) in Festphase auf $\Delta > 40$ m	deutliche Variation von Fe(II), Fe(III) in Festph. auf $\Delta 30$ cm	alluviale Sande, Lehm und Ton (RP) ¹⁾
geringe Variationen von Fe(II), Sulfat, Methan gelöst auf $\Delta > 40$ m	deutliche Variation Fe(II), Sulfat, Methan gelöst auf $\Delta 30$ cm	alluviale Sande, Lehm und Ton (RP) ¹⁾
$\lambda_{\text{Methan}} = 110$ m; $\lambda_{\text{Sulfat}} = 140$ m; $\lambda_{\text{Alkalität}} = 62$ m	Fe(II) gel., Sulfat, pH, elekt. Leitfähigkeit: auf $\Delta 1$ m hoch	Zeitz ²⁾
O ₂ , NO ₃ , Fe(II), SO ₄ , CH ₄ : Variation von bis zu Faktor 2 auf $\Delta 20$ m	O ₂ , NO ₃ , Fe(II), SO ₄ , CH ₄ : Variation von bis zu 2 Größenordnungen auf $\Delta 2-4$ m	Fort McCoy (mittlere bis gut sortierte Sande) ³⁾
<i>Mikrobielle Populationen</i>		
Fe-Reduzierer, Sulfatreduzierer, Methanogene: geringe Variationen bei $\Delta > 40$ m	$\Delta 2-3$ cm geringe, deutliche Variation auf $\Delta 30$ cm	alluviale Sande, Lehm und Ton (RP) ¹⁾
Fe-Reduzierer, Sulfatreduzierer, Methanogene: geringe Variationen bei $\Delta > 20$ m	deutliche Variation auf $\Delta 7,5$ cm	Lehm und Ton (Pope AFB) ¹⁾
	positive bzw. negative Befunde von Dehalococcoides auf $\Delta 10-20$ cm	Perleberg, siehe Abschlussbericht TP 3.2a

* Die Varianz σ^2 ist ein Streuungsmaß, d.h. ein Maß für die Abweichung der Zufallsvariablen vom Erwartungswert (Rubin 2003). Sie kennzeichnet den Grad der Heterogenität. Je größer die Varianz, desto heterogener ist die Verteilung der Variablen.

* Korrelationslängen λ beschreiben die räumlichen Abhängigkeiten von Parametern, was in der Praxis für die Festlegung von Probenahmeabständen von Bedeutung ist. Es gilt: Probenahmeabstand $<$ Korrelationslänge: Variable mit räumlicher Abhängigkeit; Probenahmeabstand $>$ Korrelationslänge: anhand der Messdaten keine räuml. Abhängigkeit zur erkennen. Daraus lässt sich ableiten, dass Interpolationen verlässliche Werte liefern, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten im Vergleich zur Korrelationslänge der Parameter gering ist.

Tab. E4.1-3: Inhalte und Ergebnisse ausgewählter Modell- und Feldstudien zur Konzipierung von Messnetzen sowie Beprobungsdichten (vgl. Box-3)

Beschreibung, Ergebnisse	Studienart	Referenz																								
<p><i>Bewertung der Erkundungsqualität der Schadstofffahnenausdehnung in Abhängigkeit der Stützstellen-Anzahl</i></p> <p>Virtuelle Erkundungsfläche: 500 m x 125 m, konservativer Schadstoff</p> <p>Die Erkundungsqualität der Schadstofffahnenausdehnung in vier unterschiedlich heterogenen Aquiferen wurde in Abhängigkeit einer Anzahl von 5, 10, 20 usw. bis 100 zufällig positionierter Messstellen - was im Realfall z.B. durch infrastrukturelle Unzugänglichkeiten verursacht werden kann – und jeweils 50 verschiedenen Messnetz-Konfigurationen untersucht.</p> <p>Beurteilungskriterien: Konzentrationsdifferenzen zwischen simulierter und linear interpolierter Fahne sowie subjektiv visuelle Bewertung der Fahnenachbildung, Fehler in der Ermittlung der Fahnenmassenschwerpunkte.</p> <p>⇒ Mit steigender Messstellenzahl erkennt man eine deutliche Abnahme der mittleren Konzentrationsdifferenz und somit einen Anstieg der Erkundungsqualität bis ca. 40-50 Stützstellen um ca. 50% bezogen auf das Ergebnis mit 5 Stützstellen. Ein zusätzlicher Gewinn an Erkundungsqualität ist bei dieser Konstellation durch eine weitere Erhöhung der Messstellen bis 100 als gering einzustufen (vgl. Abb. B2-7).</p>	Modell (VA); 2D; num. Störungs- und Transportmodell	Hornbruch et al. (akzept.)																								
<p><i>Design eines Messnetzes für Fahnencharakterisierung</i></p> <p>Modellfläche: 60 m lang, 20 m breit, Schadstoff TCE</p> <p>Messstellendichten von 0,5 GWMS/m² ergaben keine Fehler (Abweichungen in Masse und Position der Fahne), hingegen zeigten Messstellendichten < 0,005 GWMS/m² Fehler über 50% innerhalb der ersten 50 Tage der Fahnenausbreitung. Der Fehler reduzierte sich für ein festes Messnetz mit zunehmender Zeit in Zusammenhang mit der zeitlichen Fahnenausbreitung.</p> <p>⇒ Die Messstellendichte kann mit größerem Abstand von der Quelle geringer werden, ohne Verlust in der Charakterisierungsgenauigkeit. Eine ausgedehntere Fahne benötigt somit auch ein weniger dichtes Messnetz.</p> <p>Die Form des Messnetzes war immer asymmetrisch.</p> <p>Der mittlere Charakterisierungsfehler sank bis zu 5 bzw. 9% (in Abhängigkeit der Varianz des K_f-Wertes) bei einer Anzahl von 9 GWMS. Für das Langzeitmonitoring kann im Modell mit 3 aktiven von insgesamt 12 GWMS eine adäquate Fahnencharakterisierung erreicht werden.</p>	Modell; 2D; stochastisches Strömungs-, Transportmodell	Montas et al. (2000)																								
<p><i>Eckdaten zur Bemessung des Probenumfangs für Quellenerkundung</i></p> <p>Anzahl der notwendigen zufälligen Beprobungspunkte um Zielgebiet A_T (entspricht Schadstoffquelle) im Gesamtuntersuchungsgebiet A_S zu treffen, in Abhängigkeit ihrer Größenverhältnisse. Annahmen: zufällige Verteilung der Probenahmepunkte. Im Realfall ist das Verhältnis A_S/A_T unbekannt, allerdings ist bei vorhandenen Hintergrundinformationen aus der historischen Recherche eine bessere Trefferquote zu erwarten.</p> <table><tr><td>Trefferwahrscheinlichkeit</td><td colspan="3">Zahl der Probenahmen, bei</td></tr><tr><td></td><td>$A_S/A_T = 10$</td><td>$A_S/A_T = 100$</td><td>$A_S/A_T = 1000$</td></tr><tr><td>98%</td><td>16</td><td>130</td><td>1300</td></tr><tr><td>90%</td><td>10</td><td>100</td><td>1000</td></tr><tr><td>50%</td><td>5</td><td>50</td><td>500</td></tr><tr><td>30%</td><td>3</td><td>30</td><td>300</td></tr></table>	Trefferwahrscheinlichkeit	Zahl der Probenahmen, bei				$A_S/A_T = 10$	$A_S/A_T = 100$	$A_S/A_T = 1000$	98%	16	130	1300	90%	10	100	1000	50%	5	50	500	30%	3	30	300	Wahrscheinlichkeitsrechnungen, 2D	Daniel (1992) zit. in ITRC (2004)
Trefferwahrscheinlichkeit	Zahl der Probenahmen, bei																									
	$A_S/A_T = 10$	$A_S/A_T = 100$	$A_S/A_T = 1000$																							
98%	16	130	1300																							
90%	10	100	1000																							
50%	5	50	500																							
30%	3	30	300																							

Tab. E4.1-3 (Forts.): Inhalte und Ergebnisse ausgewählter Modell- und Feldstudien zur Konzipierung von Messnetzen sowie Beprobungsdichten (vgl. Box-3)

Beschreibung, Ergebnisse	Studienart	Referenz
<p><i>Einfluss transienter Strömungsverhältnisse auf die Bestimmung von Massenflüssen aus Punktmessungen entlang von Kontrollebenen</i></p> <p>An einem 2D-Modellaquifer wurde anhand der VA-Methodik die Sensitivität von Massenflussbestimmungen auf den Abstand der Kontrollebene zur Quelle, auf den Brunnenabstand entlang der Kontrollebene sowie auf eine Reihe hydrodynamischer Parameter (Dispersivitäten, Transportgeschwindigkeiten, Stärke des Mäandrierens der Schadstofffahne, etc.) untersucht.</p> <p>⇒ Zu einer verlässlichen Bestimmung von Massenflüssen ergab sich ein notwendiger maximaler Brunnenabstand entlang der Kontrollebene von ca. 0,5 Quellbreiten. Bei größeren Abständen unterliegen die gemessenen Massenflüsse einer starken zeitlichen Variabilität der Messgenauigkeit. Zur Bestimmung zeitlich gemittelter Konzentrationen werden passive Dosimeter als zeitlich integrierendes Messverfahren empfohlen.</p>	Modell VA (2D), num. Stömungs- und Transportmodell	Rein et al. (einger.)
<p><i>Vergleich tiefenintegrierender vs. tiefendifferenzierender Beprobung und Auswirkungen von Beprobungsfehlern</i></p> <p>Es wurden 31 Beprobungspunkte auf 45 m² Fläche auf mehreren Achsen senkrecht zur Grundwasserströmungsrichtung und achsensymmetrisch zur vermuteten Mitte der Schadstofffahne (Centerline-Ansatz) simuliert. Die Probenahmen erfolgten zum einen tiefengemittelt, was einer vollverfilterten Messstelle entspricht, und zum anderen tiefendifferenziert in fünf verschiedenen Tiefen mit 1 m Abständen. Diese Verfahren wurden anhand von 10 Realisationen getestet, die unterschiedlichen Durchlässigkeitsverteilungen bei gleichen statistischen Parametern (Mittelwert- und Standardabweichung) entsprachen. Die Schadstofffahnenverteilung wurde mittels linearer Interpolation ermittelt. Die Güte der interpolierten Schadstofffahnen, aufbauend auf den Daten der unterschiedlichen Beprobungsvarianten, wurde mit der „tatsächlichen“ Situation anhand von Differenzberechnungen bewertet (vgl. Abb. B2-8).</p> <p>⇒ Der Interpolationsfehler der tiefengemittelten Daten ist gegenüber dem Referenzzustand um etwa einen Faktor 2 höher als der Interpolationsfehler aus den tiefenorientierten Messpunkten. Normiert auf die tiefenorientierte Beprobung zeigt sich, dass der Interpolationsfehler durch tiefengemittelte Daten durchschnittlich um ca. 140% ± 33% über dem Fehler der tiefenorientierten Werte liegt.</p> <p>⇒ Die Verwendung vieler selbst mit großem Beprobungsfehler behafteter Messdaten liefert ein besseres Interpolationsergebnis als wenige Messdaten mit geringem Beprobungsfehler.</p>	Modell (VA); 2D, num. Stömungs- und Transportmodell	Schlenz et al. (2005)
<p><i>Bestimmung der DNAPL-Sättigung und -Menge (Vergleich PTT, intensive Bodenbeprobung) zum Test der Effizienz von in-situ Flushing-Sanierung</i></p> <p>Beprobungsareal: 7 m x 4 m, ca. 31 m³ mit PV von ca. 8000 L; Probenahmeumfang: 227 Sedimentproben, 15 Bohrungen ca. 0,15 m horizontaler Abstand, vertikale Auflösung 0,05 – 0,10 m.</p> <p>⇒ Gute Übereinstimmung von PTT (79 ± 27 L) und Abschätzungen über Bodenproben anhand von Konzentrationsmessung + Modell NAPLANAL (74 ± 48 L).</p> <p>⇒ Beprobungsintensität: insges. 0,02 m³, d.h. 0,06 Vol% des betrachteten Areals bzw. 1 Probe / 0,137 m³.</p>	Standort	Meinardus et al. (2002)
<p><i>Räumliche Variabilität der LCKW-Konzentrationen in Abh. der Parameter C_{org}-Gehalt, Sand- und Tongehalte, Untersuchung mittels hochauflösender Bodenprobenahme</i></p> <p>Auflösung: jew. 15 cm Abschnitte, die in zwei 7,5 cm Segmente unterteilt wurden und mit verschiedenen Probenmengen (5, 20 und 120 g) über Spritzen beprobt wurden.</p>	2 Standorte	Schumacher et al. (2000)

Tab. E4.I-3 (Forts.): Inhalte und Ergebnisse ausgewählter Modell- und Feldstudien zur Konzipierung von Messnetzen sowie Beprobungsdichten (vgl. Box-3)

Beschreibung, Ergebnisse	Studienart	Referenz
<p>Bewertung / Vergleich der LCKW-Konzentrationen über RPU (rel. prozentuale Unterschiede).</p> <p>⇒ Mehrfachbeprobungen an einem Probenstück: Abweichungen in LCKW-Gehalten < 10% RPU für Sand- und Tongehalte; Unterschiede zwischen oberem und unterem Segment innerhalb von 15 cm: 0 – 96% RPU (in Sand), 0 -117 % RPU (in Ton).</p> <p>⇒ LCKW-Gehalt in nebeneinanderliegenden Proben innerhalb eines Segments: 1-52% RPU (5 g Probenmenge); 2-37% RPU (20 g); LCKW-Gehalt variieren zwischen oberem und unterem Segment zwischen 0 – max. 191% RPU, entspricht LCKW-Konzentrationsunterschieden von bis zu einer Größenordnung innerhalb von 15 cm.</p> <p>⇒ Es konnten kein statistisch signifikanten Trends bzgl. der LCKW-Gehalte und den Fazies abgeleitet werden.</p> <p>⇒ Abzuleiten: Bodenmorphologie untersuchen, horizontale und vertikale Differenzierung.</p>	2 Standorte	Schumacher et al. (2000), Forts.
<p><i>Bestimmung von VOC-Gehalten im Boden anhand hochauflösender Beprobung</i></p> <p>1. Kampagne: 176 Beprobungen auf 19.000 m³, 21 Bohrungen jew. ca. 10 m Entfernung, 8 Tiefendifferenzierungen im 30 cm Abstand (1 Probe/108 m³; Probenahmedichte 0,0003 Vol%).</p> <p>2. Kampagne: 204 Beprobungen in einem Teilgebiet 10 m x 36 m, entspricht ca. 10 Vol% des Gebietes von Kamp. 1, 42 Bohrungen, 1-5 m Distanz, 4 Tiefenintervalle jew. 30 cm in bestimmten Tiefenbereichen (1 Probe / 9,3 m³; Probenahmedichte 0,002 Vol%).</p> <p>⇒ Vorhersage der Werte aus der 2. Kampagne anhand von Interpolationen basierend auf dem 1. Datensatz, Vorhersage zu 85% erfolgreich für Einzelpunkte (allerdings Intervall für Abweichung relativ weit, d.h. Faktor 200 – 300), gemessene Werte waren meist höher als simulierte.</p> <p>⇒ Selbst bei hoher Beprobungsdichte, sind punktgenaue Vorhersagen nur mit hohen Unsicherheiten möglich.</p>	Standort	West et al. (1995)

Tab. E4.I-4: Beispiele zu kommerziell verfügbaren Programmen zur Optimierung von Messnetzen (vgl. Kap. B2.2.2.2.3)

Programm	Beschreibung	Referenz
Visual Sample Plan (VSP)	<p>Ziel: Bereitstellung eines einfachen, robusten Werkzeuges für die Definition eines optimalen, technisch realisierbaren Beprobungsplanes zur Standortcharakterisierung.</p> <p>Anwendungsbereich: 2D, in Boden und Wassermatrix .</p> <p>Inhalte: statistische und mathematische Algorithmen, Visualisierung anhand von Standortkarten, Berechnung von Kosten.</p>	<p>http://vsp.pnl.gov/</p> <p>Frei verfügbare Software vom Pacific Northwest National Laboratory (U.S. Department of Energy)</p>
Spatial Analysis and Decision Assistance (SADA)	<p>Ziel: Bereitstellung eines einfachen, robusten Werkzeuges v.a. auch zur räumlichen Darstellung von Daten, Tool zur Verbesserung von Messnetzen.</p> <p>Anwendungsbereich: 2D, in Boden und Wassermatrix.</p> <p>Inhalte: Visualisierung, Regionalisierung von Daten, statistische Analysen, Risikobewertung, Kosten/Nutzen Abschätzungen, Design für Probenahme und Messnetze.</p>	<p>http://www.tiem.utk.edu/~sada/index.shtml</p> <p>Frei verfügbare Software der Univ. of Tennessee</p>

Tab. E4.1-4 (Forts.): Beispiele zu kommerziell verfügbaren Programmen zur Optimierung von Messnetzen (vgl. Kap. B2.2.2.2.3)

Programm	Beschreibung	Referenz
MAROS	Ziel: Trendanalysen zur Fahnenstabilität, Optimierung des Beprobungsplanes für Langzeitmonitoring bzgl. Grundwassermessstellenanzahl als auch Probenahmefrequenz. Verfahren: Delauny Methode, stat. Trendanalyse, etc. Anwendungsbereich: 2D, vergleichsweise einfache Hydrogeologie.	Aziz et al. 2003, Ling et al. 2004

Tab. E4.1-5: Beispiele für statistische, geostatistische oder numerische Ansätze, die zur Konzipierung eines Messstellennetzes Verwendung finden, für eine Übersicht siehe Loaiciga et al. (1992), vgl. Kap. B2.2.2.2.3

Verfahren	Verwendung
<i>Bewertung räumlicher Variabilitäten / Redundanzen</i>	
Hypothesentest	Bewertung von Entscheidungssicherheiten für die Anwendung von Verfahren für verschiedene Parameterkonstellationen (Probenzahl, Kontaminationsgrad, Datenvariabilität), v.a. für erste Konzipierungen zu nutzen (Bürkle et al. 2005).
Kriging	Verhältnis zwischen Informationsverlust bzgl. Fahnenmasse und Variation in der Ausdehnung und dem Grad der Reduktion in der Messstellenanzahl (Grabow et al. 1993 in Aziz 2002).
Delaunay Triangulation	Elimination von redundanten Grundwassermessstellen und Lokation von Messlücken (Ling et al. 2005).
MultiKriterien-Entscheidungsansatz (MCDM)	MCDM in Kombination mit Kriging: Ermittlung der kleinstmöglichen Anzahl von optimalen Monitoringlokationen, v.a. unter Nutzung von geophysikalischen Messungen und Bohrungen. Verfahren kann sowohl zu Beginn einer Standorterkundung als auch für Entwicklung eines Langzeitmonitorings genutzt werden (Woldt & Bogardi 1992).
Support Vector Machines (SVM)	Maximierung der Wahrscheinlichkeit einer Detektion von Schadstoffen bei gleichzeitiger Kostenreduktion (Asefa et al. 2005).
numerische Transport-/Reaktions-Modellierung	Minimierung der nicht erfassten Kontaminationsmasse (Mahar et al. 1997). Maximierung auf notwendige Anzahl von Messstellen unter Einbezug von Unsicherheiten durch K_f und Lage der Quelle in Form von Monte Carlo Simulationen (Meyer et al. 1988, 1994; Angulo et al. 1999); Ansatz von Meyer et al. (1988) für 3D Fall (Storck et al. 1997). Bestimmung einer optimalen Position und Zahl an Erkundungsmessstellen (Montas et al. 2000). Optimales Design für Sanierungsstrategie in Abhängigkeit der Variabilität des K_f -Wertes (Wagner & Gorelick 1989).
genetische Algorithmen	Evaluierung von Kosten und Nutzen verschiedener Datentypen für ein Messnetz (Wagner 1995). Kosteneffizientes Design für Langzeitmonitoring (Reed et al. 2000; Wu et al. 2005).
<i>Bewertung zeitlicher Variabilitäten / Redundanzen</i>	
Autokorrelationsanalysen	Bewertung von Zeitserien von geochemischen Grundwasserdaten zur Identifizierung der natürlichen Schwankungsbreiten. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einer Probenahmefrequenz > 1 Monat erheblicher Informationsverlust entstehen könnte, allerdings konnte anhand des Datensatzes der Umfang der saisonalen Schwankungen nicht gesichert ermittelt werden (Barcelona et al. 1989).
Trendanalysen	z.B. Ridley & MacQueen (2004); Nobel & Anthony (2004)

Tab. E4.I-6: Ausgewählte Beispiele zu Modellstudien zum Vergleich von Interpolationsverfahren (vgl. Kap. B2.2.2.3.2)

Beschreibung, Ergebnisse	Verfahren	Referenz
<p><i>Vergleich verschiedener Interpolationsmethoden in Abhängigkeit von Messstellenanzahl und Position</i></p> <p>2D, 21 GWMS in 4 Kontrollebenen, Fahnenausdehnung: ca. 80 x 20 m, untersuchtes Gebiet 120 x 40 m (1 Kontrollebene außerhalb der Fahne); GWMS wurden im VA so optimal positioniert, dass Randbereiche und Bereiche maximaler Konzentration erfasst wurden. Genutzte Interpolationsverfahren: Triangulation (lineare Interpolation), Kriging mit und ohne Anisotropie, Inverse Distanzen, Modified Shepard.</p> <p>⇒ Modified Shepard und Triangulation lieferten die besten Interpolationsergebnisse, Kriging konnte durch Berücksichtigung von Anisotropie deutlich verbessert werden, wobei diese im Realfall allerdings erst und zudem aufwändig ermittelt werden muss.</p> <p>⇒ Ermittlung der Schadstoffmasse in der Fahne: $\pm 10\%$ Abweichung bei Triangulation, Kriging (beide Varianten), Inverse Distanzen mehr als 100% Abweichung, Modified Shepard bis zu 20%</p> <p>⇒ Interpolationsergebnisse verbessern sich durch erhöhte Anzahl an zugrundeliegenden Messpunkten und wenn die Grenzbereiche der Fahne durch die Messungen exakt erfasst werden können.</p>	Modell (VA), 3D Strömung, Transport und Reaktion	Schäfer et al. 2004
<p><i>Vergleich der relativen Genauigkeit verschiedener gängiger Interpolationsverfahren (Kriging, natürl. Nachbarn NN, invers gewichtete Distanzen IDW) anhand Kreuzvalidierung zur 3D Fahnencharakterisierung</i></p> <p>⇒ Für IDW werden die besten Ergebnisse unter Nutzung der am nächsten liegenden Datenpunkte erzielt, die Nutzung des gesamten Datensatzes kann u.U. zu reduzierten Genauigkeiten führen. Im Gegensatz dazu zeigt Kriging keine Auswirkungen auf einen reduzierten Datensatz.</p> <p>⇒ Vertikale Anisotropien haben einen deutlichen Einfluss auf die Interpolationsgenauigkeit. Theoretisch kann der Anisotropie-Faktor für Kriging anhand einer Variogrammanalyse abgeleitet werden, praktisch ist durch das Clustern von Daten im 3D Fall diese Ableitung erschwert, so dass u.U. Kreuzvalidierungen genutzt werden müssen.</p> <p>⇒ Der NN Ansatz scheint im Vergleich zu den beiden anderen Methoden für die 3D- Interpolation weniger geeignet zu sein. IDW liefert ähnlich gute Resultate wie Kriging, trotz der einfacheren Handhabbarkeit.</p> <p>⇒ Diese Ergebnisse dienen als erste Optionen für die Wahl eines Interpolationsverfahrens für 3D-Fälle, für den konkreten Fall sollten auf jeden Fall die Verfahren unter Berücksichtigung der standortrelevanten Aspekte getestet werden.</p>	deterministische, geostatistische Verfahren	Jones et al. 2003
<p>Vergleich von zwei IDW-Verfahren mit verschiedenen Kriging-Varianten hinsichtlich der Interpolationsqualität anhand eines simulierten PCE-Schadens unter Verwendung des hydrogeologischen Datensatzes eines Lockergesteinsaquifers. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das Quantile-Kriging-Verfahren gegenüber dem Ordinary-Kriging genauere Schätzwerte liefert. Quantile-Kriging bietet insbesondere bei stark schiefen Verteilungen den Vorteil, dass es die Messdaten vor dem eigentlichen Kriging-Schritt einer Transformation unterzieht, wodurch der Interpolationsfehler verringert wird. Für normalverteilte Daten unterscheiden sich die beiden Kriging-Varianten nicht.</p>	Modell	Reed et al. 2004

Zitierte Literatur

- Angulo, M. & Tang, W. H. (1999). Optimal ground-water detection monitoring system design under uncertainty. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 125 (6): 510-517.
- Asefa, T., Kemblowski, M., Urroz, G. & McKee, M. (2005). Support vector machines (SVMs) for monitoring network design. *Ground Water*, 43 (3): 413-422.
- Aziz, J. J., Ling, M., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Gonzales, J. (2003). MAROS: A decision support system for optimizing monitoring plans. *Ground Water*, 41 (3): 355-367.
- Barcelona, M. J., Lettenmaier, D. P. & Schock, M. R. (1989). Network design factors for assessing temporal variability in ground-water quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, 12: 149-179.
- Bürkle, C., Kern, F. & Liedl, R. (2005). Quantifizierung der Entscheidungssicherheit bei der Bewertung von Verdachtsflächen und Altlasten. *Altlasten Spektrum*, 6: 1-6.
- Garabedian, S. P., LeBlanc, D. R., Gelhar, L. W. & Celia, M. A. (1991). Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod Massachusetts 2. Analysis of spatial moments for a nonreactive tracer. *Water Resources Research*, 27 (5): 911-924.
- Gelhar, L. W., Welty, C. & Rehfeldt, K. (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28 (7): 1955-1974.
- Herfort, M., Ptak, T., Hümmer, O., Teutsch, G. & Dahmke, A. (1998). Testfeld Süd: Einrichtung der Testfeldinfrastruktur und Erkundung hydraulisch-chemischer Parameter des Grundwasserleiters. *Grundwasser*, 4: 159-166.
- Hess, K. M., Wolf, S. H. & Celia, M. A. (1992). Large-scale natural gradient tracer test in sand and gravel, Cape Cod, Massachusetts 3. Hydraulic conductivity variability and calculated macrodispersivity. *Water Resources Research*, 28 (8): 2011-2027.
- Hornbruch, G., Schäfer, D. & Dahmke, A. (eingereicht). Ableitung einer kritischen Messstellenzahl bei der Schadstoffahnencharakterisierung für unterschiedliche Qualitätsansprüche. *Grundwasser*.
- ITRC (2004). Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remediation.
- James, B. R. & Gorelick, S. M. (1994). When enough is enough: The worth of monitoring data in aquifer remediation design. *Water Resources Research*, 30 (12): 3499-3513.
- Jones, N. L., Davis, R. J. & Sabbah, W. (2003). A comparison of three-dimensional interpolation techniques for plume characterization. *Ground Water*, 41 (4): 411-419.
- Kota, S., Barlaz, M. A. & Borden, R. C. (2004). Spatial heterogeneity of microbial and geochemical parameters in gasoline contaminated aquifers. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 8 (2): 105-118.
- Loaiciga, H. A., Charbeneau, R. J., Everett, L. G., Fogg, G. E., Hobbs, B. F. & Rouhani, S. (1992). Review of ground water quality monitoring network design. *Journal of Hydrologic Engineering*, 118 (1): 11-37.
- Ling, M., Rifai, H. S. & Newell, C. J. (2005). Optimizing groundwater long-term monitoring networks using Delaunay triangulation spatial analysis techniques. *Environmentrics*, 16: 635-657.
- Ling, M., Rifai, H. S., Aziz, C. E., Newell, C. J., Gonzales, J. & Santillan, J. M. (2004). Strategies and decision-support tools for optimizing long-term groundwater monitoring plans - MAROS 2.0. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 109-128.
- Mackay, D., Wilson, R. D., Brown, M. J., Ball, W. P., Xia, G. & Durfee, D. P. (2000). A controlled field evaluation of continuous vs. pulsed pump-and-treat remediation of a VOC-contaminated aquifer: site characterization, experimental setup, and overview of results. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41: 81-131.
- Mahar, P. S. & Datta, B. (1997). Optimal monitoring network and ground-water pollution source identification. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 123 (4): 199-207.
- Meinardus, H. W., Dwarakanath, V., Ewing, J., Hirasaki, G. J., Jackson, R. E., Jin, M., Ginn, J. S., Londergan, J. T., Miller, C. A. & Pope, G. A. (2002). Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54: 173-193.
- Meyer, P. D., Valocchi, A. J. & Eheart, J. W. (1994). Monitoring network design to provide initial detection of groundwater contamination. *Water Resources Research*, 30 (9): 2647-2659.
- Meyer, P. D. & Brill, E. D. (1988). A method for locating wells in a groundwater monitoring network under conditions of uncertainty. *Water Resources Research*, 24 (8): 1277-1282.
- Montas, H. J., Mohtar, R. H., Hassan, A. E. & AlKhal, F. A. (2000). Heuristic space - time desing of monitoring wells for contaminant plume characterization in stochastic flow fields. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43: 271-301.
- Nobel, C. & Anthony, J. W. (2004). A three-tiered approach to long term monitoring program optimization. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 147-165.
- Palandri, J. L. & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. *Survey, U. S. G.*, 2004-1068.

- Ptak, T. & Teutsch, G. (1994). Forced and natural gradient tracer tests in a highly heterogeneous porous aquifer: instrumentation and measurements. *Journal of Hydrology*, 159: 79-104.
- Rajaram, H. & Gelhar, L. W. (1995). Plume-scale dependent dispersion in aquifers with a wide range of scales of heterogeneity. *Water Resources Research*, 31 (10): 2469-2482.
- Reed, P. M., Ellsworth, T. R. & Minsker, B. S. (2004). Spatial interpolation methods for nonstationary plume data. *Ground Water*, 42 (2): 190-202.
- Reed, P. M., Minsker, B. S. & Valocchi, A. J. (2000). Cost-effective long-term groundwater monitoring design using a genetic algorithm and global mass interpolation. *Water Resources Research*, 36 (12): 3731-3741.
- Rein, A., Beyer, C., Bauer, S., Dietrich, P.: Influence of temporally variable groundwater flow conditions on point measurements and contaminant mass flux estimations. (submitted to JCH)
- Rehfeldt, K., Boggs, J. M. & Gelhar, L. W. (1992). Field study of dispersion in a heterogeneous aquifer 3. geostatistical analysis of hydraulic conductivity. *Water Resources Research*, 28 (12): 3309-3324.
- Ridley, M. & MacQueen, D. (2004). Sampling plan optimization: A data review and sampling frequency evaluation process. *Bioremediation Journal*, 8 (3-4): 167-175.
- Rubin, Y. (2003). *Applied stochastic hydrogeology*. Oxford University Press, New York.
- Schad, H. (1997). *Variability of hydraulic parameters in non-uniform porous media: Experiments and stochastic modelling at different scales*. PhD, Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie.
- Schäfer, D., Schlenz, B. & Dahmke, A. (2004). Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach. *Biodegradation*, 15 (6): 453-465.
- Schafmeister, M.-T. (1999). *Geostatistik für die hydrogeologische Praxis*. Springer Verlag, Heidelberg.
- Schlenz, B., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Der quantitative Einfluss von Beprobungsfehlern auf die Erkundungsqualität - Eine "Virtueller Aquifer" Studie. *Altlasten Spektrum*, 4: 203-209.
- Schreiber, M. E. & Bahr, J. M. (1999). Spatial electron acceptor variability: Implications for assessing bioremediation potential. *Bioremediation Journal*, 3 (4): 363-378.
- Schumacher, B. A. & Minnich, M. M. (2000). Extreme short-range variability in VOC-contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 34 (17): 3611-3616.
- Schulze-Makuch, D. (2005). Longitudinal dispersivity data and implications for scaling behaviour. *Ground Water*, 43 (3): 443-456.
- Semprini, L., Kitanidis, P. K., Kampell, D. H. & Wilson, J. T. (1995). Anaerobic transformation of chlorinated aliphatic hydrocarbons in a sand aquifer based on spatial chemical distributions. *Water Resources Research*, 31 (4): 1051-1062.
- Springer, R.A. (1991). Application of an improved slug-test analysis to the large scale characterization of heterogeneity in a Cape Cod aquifer. M.S. Thesis, Mass. Inst. of Technol., Cambridge.
- Storck, P., Eheart, J. W. & Valocchi, A. J. (1997). A method for the optimal location of monitoring wells for detection of groundwater contamination in three-dimensional heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 33 (9): 2081-2088.
- Suarez, M. P., Rifai, H. S., Rittaler, T. J. & Hausman, S. (2004). Natural attenuation of chlorinated solvent plumes at Texas dry cleaners. *Remediation Journal*, 14 (3): 7-33.
- Sudicky, E. A. (1986). A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: Spatial variability of hydraulic conductivity and its role in the dispersion process. *Water Resources Research*, 22 (13): 2069-2082.
- U.S. EPA (2004). Performance Monitoring of MNA remedies for VOCs in ground water. EPA/600/R-04/027.
- Vereecken, H., Döring, U., Hardelauf, H., Jaekel, U., Hashagen, U., Neuendorf, O., Schwarze, H. & Seidemann, R. (2000). Analysis of solute transport in a heterogeneous aquifer: the Krauthausen field experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 329-358.
- Wachter, T., Schäfer, D., Grandel, S. & Dahmke, A. (2005). Räumliche und zeitliche Variabilität hydrochemischer Parameter am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt. *Grundwasser*, 10 (4): 237-253.
- Wachter, T., Dethlefsen, F., Gödeke, S. & Dahmke, A. (2004). Räumlich-statistische Charakterisierung der Hydrogeochemie einer BTEX-Grundwasserkontamination am Standort RETZINA / Zeitz. *Grundwasser*, 9 (1): 21-32.
- Wagner, B. J. (1995). Sampling design methods for groundwater modeling under uncertainty. *Water Resources Research*, 31 (10): 2581-2591.
- Wagner, B. J. & Gorelick, S. M. (1989). Reliable aquifer remediation in the presence of spatially variable hydraulic conductivity: from data to design. *Water Resources Research*, 25 (10): 2211-2225.
- West, O. R., Siegrist, R. L., Mitchell, T. J. & Jenkins, R. A. (1995). Measurement error and spatial variability effects on characterization of volatile organics in the subsurface. *Environmental Science & Technology*, 29 (3): 647-656.

E: Anlagen zu Kapitel B

- Woldt, W. & Bogardi, I. (1992). Ground water monitoring network design using multiple criteria decision making and geostatistics. *Water Resources Bulletin*, 28 (1): 45-62.
- Woodbury, A. D. & Sudicky, E. A. (1991). The geostatistical characteristics of the Borden Aquifer. *Water Resources Research*, 27 (4): 533-546.
- Wu, J., Zheng, C. & Chien, C. C. (2005). Cost-effective sampling network design for contaminant plume monitoring under general hydrogeological conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77: 41-65.

E4.II Erkundungs- und Untersuchungsmethoden im Feld und Labor

E4.II.1 Geophysikalische Verfahren

Geophysikalische Messungen können generell nicht invasiv, von der Oberfläche zu einer Bohrung, von Bohrung zu Bohrung oder in einem Bohrloch erfolgen. In Abhängigkeit des Verfahrens können daraus Informationen zur Untergrundstruktur in unterschiedlicher räumlicher und zeitlicher Auflösung ermittelt werden. Die Auflösung und Genauigkeit der daraus resultierenden Untergrundbilder ist generell abhängig von den eingesetzten Messverfahren, der untersuchten Tiefe (i.d.R. bei Messungen von der Oberfläche, je tiefer die Untersuchung desto schlechter die Auflösung) und den Kontrasten in den Untergrundverteilungen von petrophysikalischen Parametern der zu untersuchenden Untergrundstrukturen.

Die Wahl des geeigneten Verfahrens hängt neben der Fragestellung vor allem von den standortspezifischen geologischen Verhältnissen, der Art der zu untersuchenden Untergrundanomalien und den Störfaktoren an einem Standort ab. In der Regel werden verschiedene geophysikalische Methoden miteinander kombiniert. Als übergeordnete geophysikalische Verfahren gelten u.a. Geoelektrik, Seismik sowie Georadar. Tab. E4.II.1-1 gibt einen kurzen Überblick über die unterschiedlichen Methoden und ihre Einsatzmöglichkeiten, für weiterführende Informationen wird auf die in der Tabelle genannten Referenzen verwiesen.

Literatur

- Binley A.M., Cassiani, G., Middleton, R. & Winship, P. (2002). Vadose zone flow model parameterisation using cross-borehole radar and resistivity imaging. *Journal of Hydrology*, 267, 147-159.
- Cassiani, G., Bruno, V., Villa, A., Fusi, N. & Binley, A.M. (2006). A saline tracer test monitored via time-lapse surface electrical resistivity tomography, *Journal of Applied Geophysics*, 59, 244-259.
- Danielsen, J. E., Aukena, E., Jørgensen, F., Søndergaard, V. & Sørensen, K.I. (2003). The application of the transient, electromagnetic method in hydrogeophysical surveys, *Journal Of Applied Geophysics*, 53, 181-198.
- ITRC (2000). Dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies.
- ITRC (2003). An introduction to characterizing sites contaminated with DNAPLs.
- ITRC (2004). Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remediation.
- Hoffmann, S., Beilecke, T., Werban, U., Leven, C., Engeser, B., Polom, U. (2008). Integrierter Einsatz von Scherwellenseismik und Direct-Push-Verfahren zur Erkundung eines urbanen Grundwasserleiters (Joint application of shear wave seismics and direct push methods in the site investigation of an urban aquifer), *Grundwasser* 13 (2), 78-90
- Hwang, Y. K., Endres, A. L., Piggott, S. D. & Parker, B. (2008). Long-term ground penetrating radar monitoring of a small volume DNAPL release in a natural groundwater flow field. *Journal of Contaminant Hydrology*, 97: 1-12.
- Johnson, R. H. & Poeter, E. (2005). Interpreting DNAPL saturations in a laboratory-scale injection using one- and two dimensional modeling of GPR data. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 25 (1): 159-169.
- Kemna, A., Vanderborght, J., Kulesa, B. & Vereecken, H. (2002). Imaging and characterisation of subsurface solute transport using electrical resistivity tomography (ERT) and equivalent transport models: *J. Hydrology*, 267, 125-146.
- Kirsch, R. (Editor) (2006). *Groundwater Geophysics – A tool for Hydrology*. Springer Verlag Berlin, ISBN 10 3540-29383-3.
- Knödel, K., Krummel, H. & Lange, G. (Hrsg.) (2005). *Geophysik. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien*, Band 3. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Springer Verlag, Berlin, 2. überarb. Auflage. ISBN 3-540-22275-8.
- Kram, M. L., Keller, A. A., Rossabi, J. & Everett, L. G. (2001). DNAPL characterization methods and approaches, Part 1: Performance comparisons. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 21 (4): 109-123.
- NLfÖ & NlFB (1997). *Altlastenhandbuch Niedersachsen. Wissenschaftlich-technische Grundlagen der Erkundung*. Springer Verlag, Berlin, ISBN 3-540-58930-9.
- U.S.EPA (2004). Site characterization technologies for DNAPL investigation. EPA 542-R-04-017.
- Yaramanci, U., Lange, G. & Hertrich, M. (2002). Aquifer characterisation using Surface NMR jointly with other geophysical techniques at the Nauen/Berlin test site, *Journal Of Applied Geophysics*, 50, 47-65.

Tab. E4.II.1-1: Auswahl geophysikalischer Verfahren zur Untergrunderkundung und Detektion von DNAPLs. Referenzen: ITRC (2000, 2003, 2004); Kirsch (2006) Knödel et al. (2005 Kap. 7.3.8, S. 458 ff.); Kram et al. (2001); NLFÖ & NLFÖ (1997), US EPA (2004)

Verfahren & Zielstellung	Prinzip	Anwendungsbereich	Einschränkungen/ Vorabkenntnisse	Aufwand	Standard- verfahren	Anwen- dungsbe- spiele
GEOELEKTRIK						
Erfassung von Untergrundstrukturen durch Messung des spezif. elektr. Widerstandes bzw. der elektr. Leitfähigkeit im Untergrund aufgrund von eingeleiteten Gleich- oder Wechselströmen anhand der resultierenden Potentialdifferenzen. I.d.R. nicht invasiv, außer Bohrlochgeoelektrik; man unterscheidet verschiedene elektrische und elektromagnetische Verfahren:						
Eigenpotentialverfahren (SP): Kartierung von Wasserwegsamkeiten, Störungszonen; Lokalisierung metall. Ablagerungen	Messung natürlicher Ströme, die von elektrochemischen, elektrophysikalischen oder bioelektrischen Prozessen hervorgerufen werden.	1 Sonde als Bezugspunkt im elektrisch ungestörten Gebiet im Boden, 1 „Wandersonde“ zum profilieren der Untersuchungsfläche (Messpunktabstand $\leq 10\text{m}$). Aussagetiefenbereich umfasst bis zu einige zehn Meter.	Genaue Lokalisation von Potentialquellen ist nicht möglich; Beeinflussung durch elektr. Störfelder oder Temperaturschwankungen, keine quantitative Interpretation möglich	Feld: 2-3 Pers. Auswertung: 2 d/Messtag	ja (für indirekten Nachweis)	
Gleichstromgeoelektrik: Erfassung von Untergrundstrukturen, räuml. Verteilung der Leitfähigkeit (Ableitung aus Potentialverlaufsmessung)	Gleichstrom oder niederfrequenter Wechselstrom wird über 2 geerdete Elektroden in den Untergrund eingespeist. Das dadurch sich aufbauende Potentialfeld, wird von Leitfähigkeitsstrukturen beeinflusst.	Auflösung und Eindringtiefe in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration. Kartierung: Erfassung d. horizontalen lithologisch-faziellen Änderungen, Verbreitung und Relief v. Schichten. Tiefensondierung / Vertikale elektrische Sondierung (VES): Bestimmung der Mächtigkeit horz. Schichten, Ermittlung des Schichtwiderstandes um Schichten geol. zu identifizieren, Ableitung von Strukturmodellen des geschichteten Untergrundes. Geoelektrische Tomographie (ERT): Messungen von der Oberfläche und/oder zwischen Bohrungen, zur Erfassung der zwei- und dreidimensionalen Verhältnisse.	Kartierung: Einsatz von Mehrkanalmessapparaturen ermöglichen zügigen Messfortschritt. VES: geringmächtige Schichten werden u.U. unterdrückt; Methode nur anwendbar bei flach gelagerten Schichten; lange lineare Auslagen können Einsatz in bebauten Gebieten verhindern	Feld: 2-3 Pers., Auswertung: 2-3 d/Messtag (1 Pers.)	ja (für indirekten Nachweis), nein (für direkten Nachweis)	Kemna et al. 2002; Cassiani et al. 2006; HE/MS Kap. 5.1.7

Tab. E4.II.1-1 (Forts.): Auswahl geophysikalischer Verfahren zur Untergrunderkundung und Detektion von DNAPLs

Verfahren & Zielstellung	Prinzip	Anwendungsbereich	Einschränkungen/ Vorabkenntnisse	Aufwand	Standard- verfahren	Anwen- dungs- beispiele
GEOELEKTRIK (Forts.)						
Elektromagnetik: Ortung von Klüften und Verwerfungsflächen (vorwiegend zum Aufsuchen steilsteilender Strukturen)	Messung der Ausbreitung elektromagn. Wellen. Die profil- und flächenhafte Auf- nahme ermöglicht Aussagen über die Leitfähigkeitsverteilung im Untergrund. Die Anregung erfolgt zeitabhängig perio-disch oder impulsartig, je nach Methode werden elektrische und/oder magnetische Felder gemessen.	Nicht invasiv, vertikale Auflösung und Eindring- tiefen in Abh. der Methode: <u>Zweispulen-Systeme (EM-Geräte)</u> : wenige Meter bis zu 50 m. <u>Transientelektromagn. Verfahren (TEM)</u> : Aussagetiefe rel. unabhängig v. Messanordnung (d.h. Spulenabstand), Eindringtiefen im 100 m-Bereich, eingeschränkte Aussagegemoeglichkeit in obersten Metern uGOK. <u>VLF (Very Low Frequency)</u> : Erkennen von Existenz, Lage und Ausdehnung leitfähiger Strukturen, nur begrenzte Aussagen zur Tiefenlage; Erkundungstiefe ein bis mehrere 10er Meter.	Störungen durch Hochspannungs- leitungen oder metallische Installationen	Feld: 1-2 Pers., Auswer- tung: 1-4 d/ Messung (1 Pers.)	ja (für indirekten Nachweis)	Danielsen et al. 2003
SEISMIK						
Erfassung des struktur- geologischen Aufbaus des Untergrundes: v.a. sensitiv bzgl. Porosität und Wassersättigung	Von einer seismischen Quelle werden Kom- pressions- oder Scherwellen erzeugt, die den Untergrund mit materialabhängigen Geschwindigkeiten durch- laufen. An Grenzflächen, an denen sich die elastischen Eigenschaften ändern, werden diese Wellen reflek- tiert und/oder refraktiert und an der Oberfläche mittels Geophonen gemessen.	i.d.R. nicht invasiv (außer Bohrlochseismik); <u>Flachseismische Untersuchungen</u> : Tiefenabtastung sowie horizontale Auflösung bis zu 0,75 m, (erfordert enge Registrierung und kleine Geophonabstände < 3-5 m). <u>Bohrlochseismik</u> : umgeht Probleme der Flachseismik, v.a. geeignet für gesättigte Zone. <u>3-D- Reflexionsseismik</u> : räuml. Struktur des Untergrundes kann detailliert und lagegetreu erkundet werden, Zweideutigkeit und Fehlinterpretationen wie bei der 2-D-Seismik kann ausgeschlossen werden, allerdings ist das Verfahren deutlich aufwändiger.	Störungen durch vibrationserzeugende Maschinen Flachseism. Untersuchungen: Mangelnde Feinauflösung durch oberflächennahe trockene Locker- gesteinsschichten oder zu steile Neigung der Grenzschichten.	Feld: 2-4 Pers., Aus- wertung: 2-3 d/ Messtag (1-2 Pers.)	ja (für indirekten Nachweis)	Hoffmann et al. 2008

Tab. E4.II.1-1 (Forts.): Auswahl geophysikalischer Verfahren zur Untergrunderkundung und Detektion von DNAPLs

Verfahren & Zielstellung	Prinzip	Anwendungsbereich	Einschränkungen/ Vorabkenntnisse	Aufwand	Standard- verfahren	Anwen- dungsbei- spiele
GEORADAR / BODENRADAR (GPR)						
Bestimmung von geologischen Grenzschichten, Änderungen in der mineral. Zusammensetzung oder dem Feuchtegehalt, Detektion von nichtmetallischen Rohrleitungen	Fest miteinander verbundene Sende- und Empfangsantennen werden über den Erdboden gezogen. Dabei werden elektromagnetische Wellen ausgesandt und an Schichtgrenzen reflektiert. An der Oberfläche werden Lautzeit und Amplituden der Wellen aufgezeichnet.	Nicht invasiv, oberflächennahe Profilmessungen i.d.R. bis zu etwa 10m Tiefe; Eindringtiefen in Abh. der Messfrequenz und Wasser-gehalt bis 35 m (trockener Sand) bis 2 m (feuchter Ton); horizontale Auflösung (u.a. abh. von Wellen-länge, Bandbreite, Pulsfolge) ca. 1-2 m; vertikale Auflösung meist < 0,5 m. Cross-well-radar: Antennen werden in den Untergrund eingebracht. DNAPL können direkt Radarwellen verändern, allerdings müssen die Konzentrationen sehr hoch sein (keine vorliegenden Zahlenangaben).	keine Messung in feuchten Tonen möglich; mögl. Störungen durch Oberleitungen oder Lage des Grundwasserspiegels	Feld: 2 Pers., Auswertung: 1-4 d/ Messung (1 Pers.)	ja (für indirekten Nachweis), nein (für direkten Nachweis von Phase)	Johnson & Poeter 2005; Binley et al. 2002; Hwang et al. 2008
OBERFLÄCHENNUKLEARMAGNETISCHE RESONANZ (SNMR)						
Einzige geophysikalische Methode zur direkten Bestimmung des mobilen Wassergehaltes (kein Haftwasser) Parameter	Nutzung der magnetischen Eigenschaften des Wassers im atomaren Bereich. Anregung der Wasserstoffkerne durch ein externes magn. Wechselfeld. Die Amplitude des Antwort-signals ist direkt proportional zur vorhandenen Anzahl von Wasserstoffkernen im Untergrund.	Für fundierte Anwendung ist die kombinierte Anwendung mit anderen geophysikal. Methoden notwendig, in jedem Fall sollte mind. 1 gleich-stromgeoelektr. Sondierung durchgeführt werden, um das elektrische Leitfähigkeitsmodell des Untergrundes zu bestimmen	bislang v.a. 1D, 2D ist möglich; Schichtauflösungsvermögen und Genauigkeit der SNMR-Methode sind abh. von best. Komponenten des anregenden Magnetfeldes und verringern sich mit der Tiefe.	Feld: 2-4 Pers., Auswertung: 1-2 d/ Messtag (1 Pers.)	ja (für indirekten Nachweis)	Yaramanci et al. 2002

Tab. E4.II.1-1 (Forts.): Auswahl geophysikalischer Verfahren zur Untergrunderkundung und Detektion von DNAPLs

Verfahren & Zielstellung	Prinzip	Anwendungsbereich	Einschränkungen/ Vorabkenntnisse	Aufwand	Standard- verfahren	Anwen- dungs- beispiele
		NEUTRONENSONDE				
	Dektor misst Anzahl von Neutronen, die ausgehend von einer Neutronenquelle durch Interaktionen mit Wasserstoffatomen zurückgestreut werden.	v.a. zur Detektion von Feuchte; sensitiv auf Chlor- oder Wasserstoffgehalte. Höheres „Feuchte-Signal“ kann Indiz für DNAPL sein. Effektiver Radius der Sonde: 15-30 cm	nur in ungesättigter Zone einsetzbar	k.A.	nein	

E4.II.2 Direct-Push-Verfahren (siehe auch → HE/MS Kap. 1.1.1 – Kap. 1.1.4)

Direct-Push (DP) wird heute als Überbegriff für Technologien zur Untergrunderkundung verwendet, bei denen Sondiergestänge mit Durchmessern von 25-120 mm in den Boden gedrückt, gehämmert oder gerammt werden. Bei der Drucksondierung, bei der das Gestänge statisch in den Untergrund gedrückt wird, lässt sich die große Masse des Sondierfahrzeugs (10 - über 30 t) als reaktives Gewicht nutzen, während bei den Rammsondierungen die Sondiereinheiten mit 2-8 t deutlich leichter sind.

Zusätzlich zu Profilmessungen, die der Aufnahme vertikaler Profile geophysikalischer, hydrogeologischer oder geochemischer Parameter dienen, können diskret oder kontinuierlich Boden-, Gas- oder Wasserproben entnommen werden (vgl. Tab. E4.II.2-1, Abb. E4.II.2-1). Dabei sind allerdings die Mengen bzw. Förderraten bei der Grundwasserprobenahme mit 0.1-2,4 L/min deutlich kleiner als bei der traditionellen Probenahme aus herkömmlichen Grundwassermessstellen (Gerstner et al. 2006; U.S.EPA 2003). Dadurch ergibt sich eine geringe Beeinflussung des Probenahmeortes und eine Reduzierung der Kosten für Wasserentsorgung (weitere Aspekte bzgl. sog. „low-flow“ sampling siehe Puls & Barcelona (1996)). Die DP-Sondierungen können zu permanenten Messstellen ausgebaut werden und weisen in der Regel einen Durchmesser von 1-2 Zoll auf (s. Standortbeispiele Kap. C2.2, C2.5).

Die Vorteile der DP-Verfahren liegen in ihrer räumlichen Beweglichkeit und der raschen Sondiergeschwindigkeit bzw. den damit verbundenen geringeren Kosten. Die Sondiergeschwindigkeiten liegen je nach Untergrund im Bereich von 40 - 200 m/Tag (Dietrich & Leven 2006; Gerstner et al. 2006; ITRC 2004; U.S.EPA 2003). Zudem stehen, wenn MIP-, TM oder TDS-Verfahren genutzt werden (vgl. Tab. E4.II.2-1), Schadstoffanalysen quasi sofort zur Verfügung. Dadurch können im Feld gewonnene Erkenntnisse unmittelbar zur Beurteilung und Weiterentwicklung des Untersuchungskonzeptes genutzt werden.

Die DP-Verfahren eignen sich vor allem für einen Einsatz in Lockersedimenten, typische Eindringtiefen liegen bei 20-30 m. Sondierungen bis zu 50 m erfolgten im Rahmen des Projektes Rosengarten (siehe Kap. C2.5).

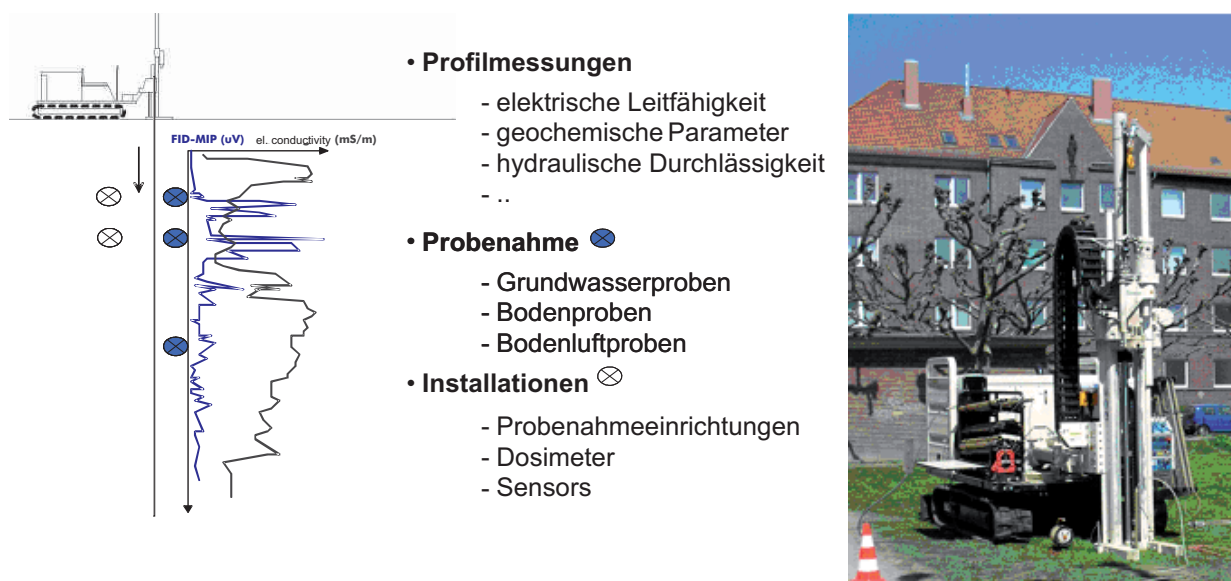


Abb. E4.II.2-1: Links: Einsatzmöglichkeiten der Direct-Push-Technologien (Grafik von Leven & Dietrich). Rechts: Direct-Push-Gerät des Typs Geoprobe® 7730DT beim Einsatz in der Hannover-Südstadt

Tab. E4.II.2-1: Auswahl an Sonden, Mess- und Probenahmesysteme, die mit Direct-Push-Verfahren kombinierbar sind. Die genannten Verfahren eignen sich v.a. zur Untersuchung von Untergrundstrukturen und das Screening auf LCKW / DNAPL. Referenzen: Gerstner et al. (2006); ITRC (2003); Kirsch (2006); Kram et al. (2001); U.S.EPA (1997, 2004), Griffin (2002)

Technologie	Zielsetzung	Prinzip	Anwendungsbereich
Cone Penetrometer (CPT)	Erfassung der Untergrundstratigraphie, potentielle DNAPL Migrationswege	Messung des Spitzenwiderstandes, der Mantelreibung und des Porenwasserdrucks.	Kann in Kombination mit anderen Sensoren z.B. MIP eingesetzt werden; kontinuierliche Messung (Standard)
Membrane Interface Probe (MIP)	Screening auf leichtflüchtige organische Schadstoffe (VOC), die gasförmig, gelöst, sorbiert oder als Phase im Untergrund vorliegen	Sonde, mit semipermeabler Membran (nur für Gase) die auf ca. 120°C erhitzt wird. Dadurch werden beim Sondieren VOC in der Umgebung der Membran mobilisiert und diffundieren in eine hinter der Membran liegende Kammer. Dort werden sie mit einem Trägergasstrom an die Oberfläche transportiert und dort on-line analysiert. Analytik: Sensorkombinationen, i.d.R. Photoionisationsdetektor (PID – sensitiv für aromatische Kohlenwasserstoffe), Flammen-Ionisation-Detektor (FID – sensitiv auf Alkane) und/oder Dry Electrolytic Conductivity Detector (DELCD – sensitiv auf chlorierte Kohlenwasserstoffe).	Gesättigte & ungesättigte Zone, für grob- und feinkörniges Material geeignet. MIP-CPT: halbquantitativer, tiefendifferenzierter Nachweis im Bereich von Σ -LCKW (v.a. PCE) > 300 µg/L (FID, DELCD), Sondiergeschwindigkeit ca. 100m/Tag Für Abschätzung der räumlichen Ausdehnung von DNAPL-Bereichen gut geeignet, eingeschränkt für gezielte Untersuchungen der Phasenmächtigkeit (weil Absorption im MIP-System, Tailing Effekte). (Standard)
Hydro-sparg TM	Screening auf LCKW	LCKW werden in einem definierten Beprobungsintervall physikalisch aus einer Wasserprobe herausgeblasen, in einem Gasstrom zur Oberfläche transportiert und on-site analysiert.	Nur gesättigte Zone, diskrete Probenahme und Messung während der Bohrung, v.a. geeignet für oberflächennahe Anwendung. Keine Kombination mit lithologischen Messungen möglich. CKW-Nachweis abhängig vom Stripperfolg, quantitativer Nachweis im unteren ppm Bereich. (in der Erprobung)
Thermal Desorption Samples (TDS)	Screening auf LCKW	Bodenprobe (ca. 5g) wird in-situ in eine Kammer „gebracht“ und dort erhitzt. Ausgetriebene LCKW werden an die Oberfläche transportiert und on-site analysiert. Dauer für eine Probenahme: 1-2 h	nur ungesättigte Zone, v.a. oberflächennahe Anwendung, semi-kontinuierliche Messung möglich. Nachweisgrenzen 25-50 µg/kg. (in der Erprobung)
Video Imaging (z.B. GeoVIs)	Mikroskopisches Bodenvisionierungssystem zur Detektion von DNAPL Tropfen	Miniatürkameras, gekoppelt mit Fluoreszenz-Sensoren (zur Detektion von evtl. MKW/ BTEX-Beimischungen) erfassen digitale Echtzeit-Untergrundbilder.	zu erfassende Bildgröße 2 x 3 mm, Auflösung bis zu 10 µm (bei max. 100 facher Vergrößerung). Ergänzung zu anderen geotechnischen Sensoren. (in der Erprobung)

Tab. E4.II.2-1 (Forts.): Auswahl an Sonden, Mess- und Probenahmesysteme, die mit Direct-Push-Verfahren kombinierbar sind.

Technologie	Zielsetzung	Prinzip	Anwendungsbereich
Geoprobe® Sampling Point 15/16 (SP15/16)	Wasserprobenahmesystem	Filter zur Grundwasserprobenahme wird im Schutz einer Verrohrung in den Untergrund getrieben und in der Zieltiefe durch Zurückziehen der Verrohrung in der Formation exponiert. Die Probenahme kann durch verschiedene kleinkalibrige Pumpen erfolgen.	gesättigte Zone, semi-kontinuierliche Probenahme, Auflösung bis zu 30 cm, maximale Probenahmetiefe richtet sich nach eingesetztem Pumpensystem. (Standard)
Waterloo Profiler®	Wasserprobenahme	Sonde mit perforierter Stahlspitze über die Grundwassernahme erfolgen kann. Die Probenahme erfolgt durch ein Schlauchsystem mittels einer obertägigen Pumpe.	gesättigte Zone, semi-kontinuierliche Probenahme, Schlauchsystem wird zwischen PN gespült, Auflösung bis zu 15cm, maximale PN-Tiefe bis etwa 8m. (Standard, v.a. in USA, Kanada)
BAT®	Sonde zur Wasserprobenahme	Wasser wird durch Unterdruck in ein Gehäuse gezogen und dort über eine Nadel in ein Vial überführt	geeignet für diskrete Wasserprobenahme in versch. Tiefen im Rahmen einer Sondierung, keine Verluste durch Pumpen. (Standard, v.a. in USA, Kanada)
Kunststoff- oder Edeltstahl liner	Bodenprobenahme	Bodenprobenahme über einfaches Gestänge oder in Schutzverrohrung, Probenahmemengen: Edeltstahl liner 7-15 cm lang, Kunststoff liner (durchsichtiges PVC oder Teflon) 0,5–1 m lang	(Standard)

Literatur

- Dietrich, P. & Leven, C. (2006). Direct Push-Technologies. In: Kirsch, R. (Ed.): Groundwater Geophysics. Springer Verlag, Berlin: 321-340.
- Gerstner, D., Scheytt, T. & Fälder, C. (2006). Untersuchungen von Altlasten - Einsatzmöglichkeiten und Grenzen von Direct-Push Technologien bei der Altlastenbearbeitung. Altlasten Spektrum, 6: 316-330.
- Griffin, T. W. (2002). A comparison of field techniques for confirming dense nonaqueous phase liquids. Ground Water Monitoring & Remediation, 22 (1): 48-59.
- ITRC (2003). An introduction to characterizing sites contaminated with DNAPLs.
- ITRC (2004). Strategies for monitoring the performance of DNAPL source zone remediation.
- Kirsch, R. (Editor) (2006). Groundwater Geophysics – A tool for Hydrology. Springer Verlag Berlin, ISBN 10 3540-29383-3.
- Kram, M. L., Keller, A. A., Rossabi, J. & Everett, L. G. (2001). DNAPL characterization methods and approaches, Part 1: Performance comparisons. Ground Water Monitoring & Remediation, 21 (4): 109-123.
- Puls, R. W. & Barcelona, M. J. (1996). Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures. EPA/540/S-95/504.
- U.S.EPA (2004). Site characterization technologies for DNAPL investigation. EPA 542-R-04-017.
- U.S.EPA (2003). Field-based technologies training program: Direct sampling methods and down-hole sensors.
- U.S.EPA (1997). Expedited site assessment tools for underground storage tank sites: A guide for regulators, Chapter V: Direct push technologies. EPA 510-B-97-001.

Anwendungsbeispiele

- Cherry, J. A., Parker, B. L. & Keller, C. (2007). A new depth-discrete multilevel monitoring approach for fractured rock. Ground Water Monitoring & Remediation, 27 (2): 57-70.
- Peter, A., Vigelahn, L. & Dietrich, P. (2008). Frachtenbestimmung in Abstrom eines Schadensherds - Direct-Push-Techniken zur Erkundung von Natural Attenuation. TerraTech, 3: TT12-TT14.
- Tillmann, A., Englert, A., Nyari, Z., Fejes, I., Vanderborght, J. & Vereecken, H. (2008). Characterization of subsoil heterogeneity, estimation of grain size distribution and hydraulic conductivity at the Krauthausen test site using cone penetration test. Journal of Contaminant Hydrology, 95: 57-75.

E4.II.3 Tracerexperimente

Tracerexperimente sind das wesentliche Verfahren um effektive stofftransportrelevante Größen direkt auf der Skala des betrachteten Grundwasserleiterbereiches zu bestimmen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Verfahren bei denen die natürliche Grundwasserströmung nicht („Natural Gradient Tracer Tests“) bzw. durch Pump- und/oder Injektionsmaßnahmen beeinflusst wird („Forced Gradient Tracer Tests“). Weitere Erläuterungen und Beispiele zu Anwendungen dieser Verfahren finden sich in dem Übersichtsartikel von Ptak (1999).

Als Tracer können prinzipiell ein oder mehrere Substanzen eingesetzt werden, die in einen oder mehreren Brunnen eingespeist und wieder gefördert (z.B. über einen Push-and-Pull- oder Doubletten-Ansatz) oder aber im Tracerfahnenbereich detektiert werden. Für die Untersuchung von hydraulischen Aquifereigenschaften sowie nichtreaktiven Transportvorgängen werden nichtreaktive bzw. sogenannte konservative Tracersubstanzen verwendet (z.B. Ptak 1999; Herfort & Ptak 2002; Gödeke et al. 2004; Hoffmann & Dietrich 2004). Zur Ermittlung reaktiver Transportvorgänge oder hydrogeologischer bzw. hydrogeochemischer Eigenschaften eines Aquifers werden reaktive Tracer eingesetzt, die Wechselwirkungen mit der Aquifermatrix oder mit im Grundwasserbereich vorkommenden Substanzen eingehen können (z.B. Ptak 1999; Englert et al. 2000; Ptak et al. 2004; Dethlefsen et al. 2004). Zu diesen Verfahren zählen insbesondere Verteilungstracertests bzw. „Partitioning Tracer Tests“ (PTT) sowie Grenzflächentracertests bzw. „Interfacial Tracer Tests“ (ITT).

Verteilungstracertests (PTT)

Für die Bestimmung des DNAPL Volumens, der DNAPL-Sättigung unter Feldbedingungen aber vor allem zur Überprüfung von Sanierungseffizienzen werden Verteilungstracertests (PTT) eingesetzt (Rao et al. 2000). Das Prinzip der Verteilungstracertests basiert auf der unterschiedlichen Retardation von konservativen und Verteilungstracern, die gleichzeitig in den Grundwasserleiter eingespeist werden. Unter Kenntnis der hydraulischen Randbedingungen und des Verteilungskoeffizienten zwischen der org. Phase und Wasser (K_{nw}) für die jeweiligen Tracer kann damit die mittlere Sättigung (S_n) von residual vorliegenden Phasen und das DNAPL Volumen bestimmt werden (Hunkeler & Höhener 2003). Die mittlere NAPL-Sättigung (S_n) berechnet sich unter vereinfachenden Annahmen aus der Retardation der Verteilungstracer nach (Hunkeler & Höhener 2003):

$$S_n = (R-1) / (K_{nw} + R-1) \quad [\text{Gl. E4 1}]$$

K_{nw} = Verteilungskoeffizienten zwischen der org. Phase und Wasser (Konz. Tracer in NAPL/ Konz. des Tracers in Wasser)

R = Retardation (erstes normiertes Zeitmoment der Durchbruchskurve des Verteilungstracers/ erstes normiertes Zeitmoment der Durchbruchskurve des konservativen Tracers)

Verteilungstracer sind idealerweise ungiftig, analytisch leicht und in niedrigen Konzentrationen nachweisbar. Für ihr Einbringen in den Untergrund ist in Deutschland ein Genehmigungsverfahren notwendig. Als Tracer werden z.B. Alkohole oder Radon-222 genutzt. Im Gegensatz zu den Alkoholen, die für die Tracermessungen in den Untergrund eingebracht werden, ist ^{222}Rn ein natürlich vorkommendes, chemisch inertes radioaktives Gas, das durch den Zerfall von ^{238}U entsteht. Es hat relativ zu Wasser eine bevorzugte Affinität zu organischen Fluiden, so dass anhand von im Vergleich zu Hintergrundwerten verringerten ^{222}Rn Konzentrationen DNAPL-Sättigungen und Massen bestimmt werden können.

Der Vorteil der PTT liegt in der Möglichkeit einer integralen Abschätzung der DNAPL-Sättigung über einen bestimmten Aquiferbereich. Allerdings wird diese Abschätzung z.B. durch Wechselwirkungen der Tracer mit am Standort natürlich vorkommenden organischen Kohlenstoffen, durch die NAPL-Verteilungsarchitektur und die Kinetik des Verteilungsprozesses etc. beeinflusst. Fehler bei der Bestimmung der DNAPL-Sättigung werden vor allem durch nicht hinreichend genau gemessene Retardationsfaktoren und Verteilungskoeffizienten verursacht (Tab. E4.II.3-1). Für eine geeignete Tracerauswahl wurden Fehler in der Sättigungsbestimmung in Abhängigkeit der Ungenauigkeiten des Retardationsfaktors bzw. des Verteilungskoeffizienten anhand von Sensitivitätsanalysen abgeschätzt (Dwarakanath et al. 1999). Generell wird davon ausgegangen, dass die PTT die tatsächlichen Sättigungswerte aufgrund von heterogenitätsbedingt eingeschränkten Kontaktmöglichkeiten zwischen Tracer und DNAPL sowie Nichtgleichgewichtsprozessen beim Massentransfer eher unterschätzen (Brooks et al. 2002; Rao et al. 2000).

In den vergangenen Jahren lag der Schwerpunkt der PTT-Anwendungen in der Entwicklung von Versuchsdesigns und der Auswahl geeigneter Tracer im Labor (Jin et al. 1997). Feldeinsätze waren auf Anwendungen im Pilotmaßstab beschränkt und erfolgten hauptsächlich zur Überprüfung der Sanierungseffizienz von chemischen Extraktionsverfahren (Meinardus et al. 2000; Rao et al. 2000; Semprini et al. 2000; Divine et al. 2004; Nelson & Brusseau 1996).

Tab. E.II.3-1: Aussagesicherheit und Fehlerquellen bei der Nutzung von PTT zur Bestimmung der DNAPL-Sättigung in Abhängigkeit der genutzten Tracer. Referenzen: ¹⁾ Meinardus et al. (2002); ²⁾ Jin et al. (2000); ³⁾ Dwarakanath et al. (1999); ⁴⁾ Jin et al. (1997); ⁵⁾ Dugan et al. (2003); ⁶⁾ Moreno-Barbero & Illangasekare (2006); ⁷⁾ Brooks & Wise (2005); ⁸⁾ Semprini et al. (2000) ⁹⁾ Davis et al. (2002, 2003, 2005)

Durchführung	Voraussetzungen	Einschränkungen / Aussagesicherheit
<i>Alkohole, Schwefel-hexafluorid (SF₆)</i>		
1 (Push-Pull) oder mehrere Injektions- und Extraktionsbrunnen, auch tiefendifferenzierte Beprobung	Kenntnis über Lage der Quelle und hydraul. Verhältnisse am Standort	<p>Fehlerbereich bei der Sättigungsbestimmung von DNAPL ca. 11-67% ¹⁾; Einflussfaktoren:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Retardationsfaktor R : Fehler von 2-15% aufgrund heterogener DNAPL-Verteilung, Vorkommen v. Pools oder Permeabilitätsunterschiede von mehr als einer Größenordnung ^{1, 2)} - Spezif. Verteilungskoeffiziente K_{ow} : <ul style="list-style-type: none"> - 2,5-10,4% Fehler bei Laborbestimmung ^{3,4)} - 7-33% Veränderung von K_{ow} durch in-situ Sanierungsmaßnahmen ^{3) 5) w} - fehlerhafte Werte durch Nutzung von Gleichgewichtsansätzen, wenn DNAPL als Pool vorliegen ⁶⁾ - Systematische Fehlerquellen (Tracervolumen/ -Konzentrationsmessungen) < 1% ^{3, 7)}
<i>²²²Radon → HE/MS Kap. 1.1.7</i>		
i.d.R. statischer Ansatz alternativ Einbringung eines bekannten Volumens von ²²² Rn-freiem Wasser und inertem Tracer mittels Push-Pull, Ermittlung von R anhand der Durchbruchkurven ⁹⁾	räumlich konstante ²²² Rn-Bildungsrate im Grundwasserleiter, d.h. konstanter Hintergrundwert	<p>Radon-Defizite sind nur nahe der Kontamination nachzuweisen, da sich die ursprüngliche ²²²Rn-Aktivität aufgrund der kurzen Halbwertszeit von 3,83 Tagen relativ zur Porenwassergeschwindigkeit im Bereich von wenigen Metern wieder einstellt ⁸⁾</p> <p>wenig sensitiv bei hohen NAPL-Sättigungen</p> <p>Unsicherheiten in der Abschätzung durch Porositätsänderungen im Untergrund, heterogene Sättigungsverteilungen und DNAPL Größe ⁸⁾</p>

Übersichten zu Verteilungskoeffizient-Werten (K_{nw}) zwischen LCKW oder DNAPL und div. Alkoholen finden sich z.B. in Wang et al. 1998; Dwarakanath & Pope (1998); Jin et al. (1995); Istok et al. (2002); Brooks et al. (2002); Ptak et al. (2004); Moreno-Barbero & Illangasekare (2006), Thal et al. (2007) bzw. für die Gasphase z.B. in Simon & Brusseau (.2007). K_{nw} -Werte für Radon sind z.B. Semprini et al. (2000); Davis et al. (2002, 2005) zu entnehmen.

Weiterführende und zitierte Literatur

- Beinhorn, M., Dietrich, P. & Kolditz, O. (2005). 3-D numerical evaluation of density effects on tracer tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81: 89-105.
- Brooks, M. C., Annable, M. D., Rao, P. S. C., Hatfield, K., Jawitz, J. W., Wise, W. R., Wood, A. L. & Enfield, C. G. (2002). Controlled release, blind tests of DNAPL characterization using partitioning tracers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59: 187-210.
- Brooks, M. C. & Wise, W. R. (2005). Errors in NAPL Volume Estimates Due to Systematic Measurement Errors during Partitioning Tracer Tests. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 7164-7169.
- Brouyère, S., Carabin, G. & Dassargues, A. (2005). Influence of injection conditions on field tracer experiments. *Ground Water*, 43 (3): 389-400.
- Davis, B. M., Istok, J. D. & Semprini, L. (2002). Push-pull partitioning tracer tests using radon-222 to quantify non-aqueous liquid contamination. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58: 129-146.
- Davis, B. M., Istok, J. D. & Semprini, L. (2003). Static and push-pull methods using Radon-222 to characterize dense nonaqueous phase liquid saturations. *Ground Water*, 41 (4): 470-481.
- Davis, B. M., Istok, J. D. & Semprini, L. (2005). Numerical simulation of radon as an in situ partitioning tracer for quantifying NAPL contamination using push-pull tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78: 87-103.
- Dethlefsen, F., Bliss, F., Wachter, T. & Dahmke, A. (2004). Reaktive Tracer zur Bestimmung der sedimentären Aquifer-Oxidationskapazität im Labor- und Feldversuch. *Grundwasser*, 1: 12-20.
- Divine, C. E., McCray, J. E., Martin, L. M. W., Blanford, W. J., Blitzer, D. J., Brusseau, M. & Boving, T. B. (2004). Partitioning tracer tests as a remediation metric: case study at Naval Amphibious Base Little Creek, Virginia Beach, Virginia. *Remediation Journal*, 14 (2): 7-31.
- Dugan, P. J., McCray, J. E. & Thyne, G. D. (2003). Influence of a solubility-enhancing agent (cyclodextrin) on NAPL-water partition coefficients, with implication for partitioning tracer tests. *Water Resources Research*, 39 (5): 1123.
- Dwarakanath, V., Deeds, N. & Pope, G. A. (1999). Analysis of partitioning interwell tracer tests. *Environmental Science & Technology*, 33 (21): 3829-3836.
- Dwarakanath, V. & Pope, G. A. (1998). New approach for estimating alcohol partition coefficients between nonaqueous phase liquids and water. *Environmental Science & Technology*, 32 (11): 1662-1666.
- Englert, A., Hashagen, U., Jaekel, U., Nitzsche, O., Schwarze, H. & Vereecken, H. (2000). Transport von gelösten Stoffen im Grundwasser - Untersuchungen am Testfeld Krauthausen. *Grundwasser*, 3: 115-124.
- Field, M. S. (2002). Efficient hydrologic tracer-test design for tracer-mass estimation and sample-collection frequency, 1. Method development. *Environmental Geology*, 42: 827-838.
- Field, M. S. (2002). Efficient hydrologic tracer-test design for tracer-mass estimation and sample-collection frequency, 2. Experimental results. *Environmental Geology*, 42: 839-850.
- Field, M. S. (2003). A review of some tracer-test design equations for tracer-mass estimation and sample collection frequency. *Environmental Geology*, 43: 867-881.
- Gödeke, S., Weiß, H., Geistlinger, H., Fischer, A., Richnow, H. H. & Schirmer, M. (2004). Strömungs- und Tracer-Transportmodellierung am Natural Attenuation-Standort Zeitz. *Grundwasser*, 1: 3-11.
- Herfort, M. & Ptak, T. (2002). Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd. *Grundwasser*, 1: 31-40.
- Hoffmann, R. & Dietrich, P. (2004). Geoelektrische Messungen zur Bestimmung von Grundwasserfließrichtungen und -geschwindigkeiten. *Grundwasser*, 3: 194-203.
- Hunkeler, D. & Höhener, P. (2003). Verteilungstracer. In: Käss, W. (Eds.): *Lehrbuch der Hydrologie*, Band 9, Geohydrologische Markierungstechnik. Gebrüder Bornträger, Berlin.
- Istok, J. D., Field, J. A., Schroth, M. H., Davis, B. M. & Dwarakanath, V. (2002). Single-well „Push-Pull“ partitioning tracer test for NAPL detection in the subsurface. *Environmental Science & Technology*, 36: 2708-2716.
- Jin, M., Butler, G. W., Jackson, R. E., Mariner, P. E., Pickens, J. F., Pope, G. A., Brown, C. L. & McKinney, D. C. (1997). Sensitivity models and design protocol for partitioning tracer tests in alluvial aquifers. *Ground Water*, 35 (6): 964-972.

- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D. C., Pope, G. A., Sepehrnoori, K. & Tilburg, C. E. (1995). Partitioning tracer test for detection, estimation, and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resources Research*, 31 (5): 1201-1212.
- Jin, M., Jackson, R. E. & Pope, G. A. (2000). The interpretation and error analysis of PITT data. *Proceedings: Remediation of Chlorinated and recalcitrant compounds, Monterey, C 2-2*: 85-92.
- Meinardus, H. W., Dwarakanath, V., Ewing, J., Hirasaki, G. J., Jackson, R. E., Jin, M., Ginn, J. S., Londergan, J. T., Miller, C. A. & Pope, G. A. (2002). Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54: 173-193.
- Moreno-Barbero, E. & Illangasekare, T. H. (2006). Influence of dense nonaqueous phase liquid pool morphology on the performance of partitioning tracer tests: Evaluation of the equilibrium assumption. *Water Resources Research*, 42 (4): W004408.
- Nelson, N. T. & Brusseau, M. (1996). Field study of the partitioning tracer method for detection of dense nonaqueous phase liquid in a Trichloroethene-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 30 (9): 2859-2863.
- Ptak, T., Piepenbrink, M., & Martac, E. (2004). Tracer tests for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport – a review of some recent developments. *Journal of Hydrology*, 294: 213-163.
- Ptak, T. (1999). *Tracerexperimente zur Erkundung hydraulisch-hydrogeochemischer Eigenschaften heterogener Grundwasserleiter*. *Grundwasser*, 4: 165-175.
- Rao, P. S. C., Annable, M. D. & Kim, H. (2000). NAPL source zone characterization and remediation technology performance assessment: recent developments and applications of tracer techniques. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 63-78.
- Rovey II, C. W. & Niemann, W. L. (2005). Do conservative solutes migrate at average pore-water velocity? *Ground Water*, 43 (1): 52-62.
- Semprini, L., Hopkins, O. S. & Tasker, B. R. (2000). Laboratory, field and modeling studies of Radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. *Transport in Porous Media*, 38: 223-240.
- Simon, M. A. & Brusseau, M. (2007). Analysis of a gas-phase partitioning tracer test conducted in an unsaturated fractured-clay formation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 90: 146-158.
- Thal, A. E., Knox, R. C. & Sabatini, D. A. (2007). Estimating partition coefficients of tracers. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 27 (4): 135-142.

E4.II.4 Analytik gängiger LCKW

Tab. E4.II.4-1: Standardmethoden für die Analyse von LCKW in Gas-, Wasser- oder Bodenproben im Labor. Referenzen: LAWA (2004); LABO (2002). Einzige Ausnahme stellen die abiotischen Metabolite der LCKWs dar (z.B. Acetylene), deren Nachweis nicht im Rahmen der o.g. Standardanalytik erfolgt.

Richtlinie	Messverfahren	Medium	Substanzen	Quantifizierungsgrenzen
DIN EN ISO 10301 (DEV F4), 1997	Flüssig/Flüssig Extraktion (Pentan), GC-ECD	GW, Sickerwasser (SiW)	LCKW ¹⁾	0,01 – 50* µg/L ¹⁾ *
DIN EN ISO 10301 (DEV F4), 1997	Headspace, GC-ECD	GW, SiW	LCKW ¹⁾	0,1 – 200 µg/L ¹⁾ *
DIN EN ISO 15680, 2003	Purge- and Trap, GC-ECD oder GC-MS	GW, SiW	LCKW ¹⁾ , VC	0,01 - 1* µg/L ¹⁾ 0,02 µg/L (VC)
DIN 38407 (F 5), 1991	GC-ECD	GW, SiW	LCKW	k.A.
DIN 38213-2	GC-FID	GW, SiW	VC	5*
VDI-Richtlinie 3865		Bodenluft	LCKW	
	Extraktion mit Methanol, danach Analyse wie in GW-Proben	Boden	LCKW	

* Die unteren Anwendungsgrenzen sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. Im Altlastenbereich sind diese Grenzen möglicherweise nach oben zu korrigieren. Die Quantifizierungsgrenzen für die jeweiligen Einzelsubstanzen sind der entsprechenden Norm zu entnehmen

¹⁾ z.B. Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1- und 1,2 Dichlorethan, 1,1,1-TCA, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Hexachlorethan, cis- & trans 1,2-Dichlorethen, TCE, PCE

Vergleich der verschiedenen Analysenmethoden (West et al. (2005))

Bestimmung von LCKW-Gehalten in Bodenproben 3 Analysemethoden: on-site Headspace (HHS-/ECD), off-site Purge and Trap (PT-GC/MS), vor Ort Zugabe von Methanol und danach off-site Analyse (MeOH-GCMS).

- HHS gemessene TCE-Konzentrationen unterscheiden sich auf einem 5% Signifikanzniveau von den PT-Analysen, wobei die HHS-Werte i.d.R. eine Größenordnung über den mittels PT ermittelten Konzentrationen lagen
- Anhand von HHS und MeOH gemessene LCKW-Konzentrationen waren um eine Größenordnung unterschiedlich, bei mittels HHS ermittelten Konz. von < 1000 µg/kg waren die MeOH-Werte höher, der Trend kehrte sich bei HHS Konz. > 1000 µg/kg um
- Signifikante Unterschiede existierten zwischen MeOH und PT Messungen, TCE Konzentrationen waren etwa eine Größenordnung höher bei der MeOH-Methode
- geringe PT Messungen können durch LCKW-Verluste bei Lagerung, Transport und der Vorbereitung der PT-GC/MS Messung verursacht worden sein
- generell wird der HHS eine bessere Ausbeute im Vergleich zur PT-Methode zugeschrieben, v.a. bei Böden mit geringem C_{org}-Gehalt

Zitierte Literatur:

LAWA (2004). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser - Stand Dez. 2004.

LABO (2002). Arbeitshilfe Qualitätssicherung.

West, O. R., Siegrist, R. L., Mitchell, T. J. & Jenkins, R. A. (1995). Measurement error and spatial variability effects on characterization of volatile organics in the subsurface. Environmental Science & Technology, 29 (3): 647-656.

E4.II.5 Regelwerke zu Probenahmeverfahren

Tab. E4.II.5-1: Auswahl von Regelwerken zur Grundwasser-, Boden und Gasprobenahme. (QS: Qualitätssicherung, W: Grundwasser, B: Boden, x: generelle Angaben). Für weitere Angaben zu gebräuchlichen Regelwerken und Vorschriften siehe z.B. LABO (2005), BBodSchV (1999) sowie länderspezifischen Empfehlungen

	GW-Messstellen	PN-Systeme / -Techniken	Vorgehen bei PN	QS
DIN 38402-Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern (1985)		W	W	
DVWK-Merkblatt 245: Tiefenorientierte Probenahme aus GWS (1997)		W	W	x
DVWK-Schrift 84: Grundwasser-Redoxpotentialmessung Probenahmegeräte (1989)		W		
DVWK-Mitteilung 20: Einflüsse von Messstellenausbau und Pumpmaterial auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe (1990)	x			
DVWK-Regeln 128: Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben (1992)		W	W	x
DVGW-Merkblatt W112: Entnahme von Wasserproben bei der Erschließung, Gewinnung und Überwachung von Grundwasser (2001)		W	W	
DVGW-Merkblatt W121: Bau und Ausbau von Grundwassermessstellen (2002)	x			
LAWA: Richtlinien für Beobachtung und Auswertung, Teil 3 – Grundwasserbeschaffenheit (1993)		W	W	x
LAWA: Empfehlungen zur Konfiguration von Messnetzen sowie zu Bau und Betrieb von Grundwassermessstellen (qualitativ) (1999)	x			
LAWA: AQS-Merkblatt P-8/2 für die Qualitätssicherung bei Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchungen (1995)				x
LABO: Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen (2003)				x
LABO: Arbeitshilfe für Qualitätsfragen bei der Altlastenbearbeitung (2002)				x
VDI-Richtlinie 3865, Teil 1+2, Probenahme und Probenahme-strategie Bodenluft für LCKW-Messung		L	L	x
DIN 4021 10/90: Baugrund – Aufschluß durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben		B	B	
E DIN ISO 10381-2 2/96: Bodenbeschaffenheit – Probenahme, Teil 1 bis 3		B	B	x
DIN EN 932 - 1 (11/96): Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1. Probenahmeverfahren		B	B	
DIN 52101 (3/88): Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen – Probenahme		B	B	
DIN 18123 (11/96): Baugrund – Untersuchung von Bodenproben		B	B	
LFU 2002: Empfehlungen zur Entnahme von Feststoffproben für die Analyse auf leichtflüchtige Verbindungen im Altlastenbereich			B	

Zitierte Literatur

BBodSchV (1999). Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Fassung vom 12.7.1999.

LABO (2005). Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung.

E4.II.6 Analytik und Bewertung von Redoxparametern

Tab. E4.II.6-1: Methoden für die Analyse von gängigen Redox- und anderen geochemischen Parametern, die für die Bewertung der NA-Prozesse bei den LCKW relevant sind. Quellen: LABO (2002), siehe auch HE/MS Kap. 4.1, 5.1

Messmethode	Richtlinie	Medium	Substanzen	Anmerkungen
Sauerstoffsonde	DIN EN 25814	Grundwasser	Sauerstoff	Vermeidung von O ₂ -Einträgen v.a. bei anaeroben Proben
Ionenchromatograph	DIN EN ISO 10304-2, LAWA Merkblatt P11	Grundwasser	Nitrat	
Ionenchromatograph	DIN EN ISO 10304-2 (D20), LAWA Merkblatt P11	Grundwasser	Sulfat	
Photometer	DIN 38405-26	Grundwasser	Sulfid	
ICP/OES	DIN EN ISO 11885, LAWA Merkblatt P3/1	Grundwasser	gelöstes Fe(II), Mn(II)	
Extraktion mit 1M bzw. 5 M HCl	bioverfügbares Fe(II) nach Wallmann et al. (1993), Fe _{ges} nach Heron et al. (1994)	Bodenproben	Fe (II/III/ges.) und Mn in Festphase	Konz. von Fe(III) ergibt sich aus Differenz von Fe _{ges} – Fe(II)
Extraktion	DIN 38 405 – D27	Bodenproben	reduzierte Schwefelphasen in Festphase	
Thermometer	DIN 38404 Teil 4	Grundwasser	Temperatur	
pH-Sonde	DIN 38404 Teil 5	Grundwasser	pH-Wert	
Titration		Grundwasser	Alkalität	i.A. TIC Messung
Pt/Ag/AgCl/KCl-Einstabmesskette	DIN 38404 Teil 6	Grundwasser	Redoxpotenzial	
Ionenchromatograph	DIN EN ISO 10304-2, LAWA Merkblatt P11	Grundwasser	Chlorid	

Wasserstoff

Die Probenahme von H₂ kann über eine Gasblasen-Strip-Methode („bubble stripping“) in Form einer im GW equilibrierten Gasmenge (Bjerg et al. 1997) oder über gaspermeable Probenahmegefäße erfolgen (Chapelle et al. 1997). Wasserstoffkonzentrationen sollten direkt im Feld gemessen werden, da H₂ in einer gemischten Gasphase nicht stabil und zudem sehr flüchtig ist (Christensen et al. 2000). Heimann et al. (2003) entwickelten dazu eine Transfermethode in einer sog. Gasmaus, so dass gasförmige Proben ins Labor zur Analytik transportiert werden können. Weitere Optimierungen im Hinblick auf die Probenahme mit der Gasblasen-Strip-Methode sowie für eine Probenlagerung bis zu 2 Tagen erfolgten durch Alter & Steiof (2005).

Die H₂-Analyse erfolgt in der Regel über GC-Analytik mit einem RGD (Reduction Gas Detektor von Trace Analytical) (Christensen et al. 2000). Dabei wird das im Detektor in einem beheizten „bed“ vorliegende HgO zu gasförmigem Hg reduziert und mit einem direkt angeschlossenen UV-Photometer gemessen.

Reaktive Metalloberflächen (Bjerg et al. 1997) und elektrische Gleichstrom-Pumpen (Chapelle et

al. 1997) oder auch elektrisch betriebene Tauchmotorpumpen (Heimann et al. 2003) sollten bei der Probenahme vermieden werden, da durch elektrochemische Wechselwirkungen erhebliche Mengen an Wasserstoff produziert werden können. Geeignete Pumpen sind Membranpumpen oder peristaltische Pumpen. Eine Probenahme sollten erst erfolgen, nachdem durch die Bohrung verursachte erhöhte H_2 -Konzentrationen abgeklungen sind (Bjerg et al. 1997), die Autoren empfehlen ca. 3 Monate. H_2 Verluste in Abhängigkeit des Schlauchmaterials zeigten für PVC gute Ergebnisse (25 m Schlauch), während sich PA als ungeeignet erwies (Heimann et al. 2003).

Die Ermittlung von H_2 Konzentrationen im Porenwasser anhand eines Passivsammlers wurde von Vroblesky et al. (2007) beschrieben.

Abschätzung der vorherrschenden Redoxbedingungen anhand gelöster Redoxparameter

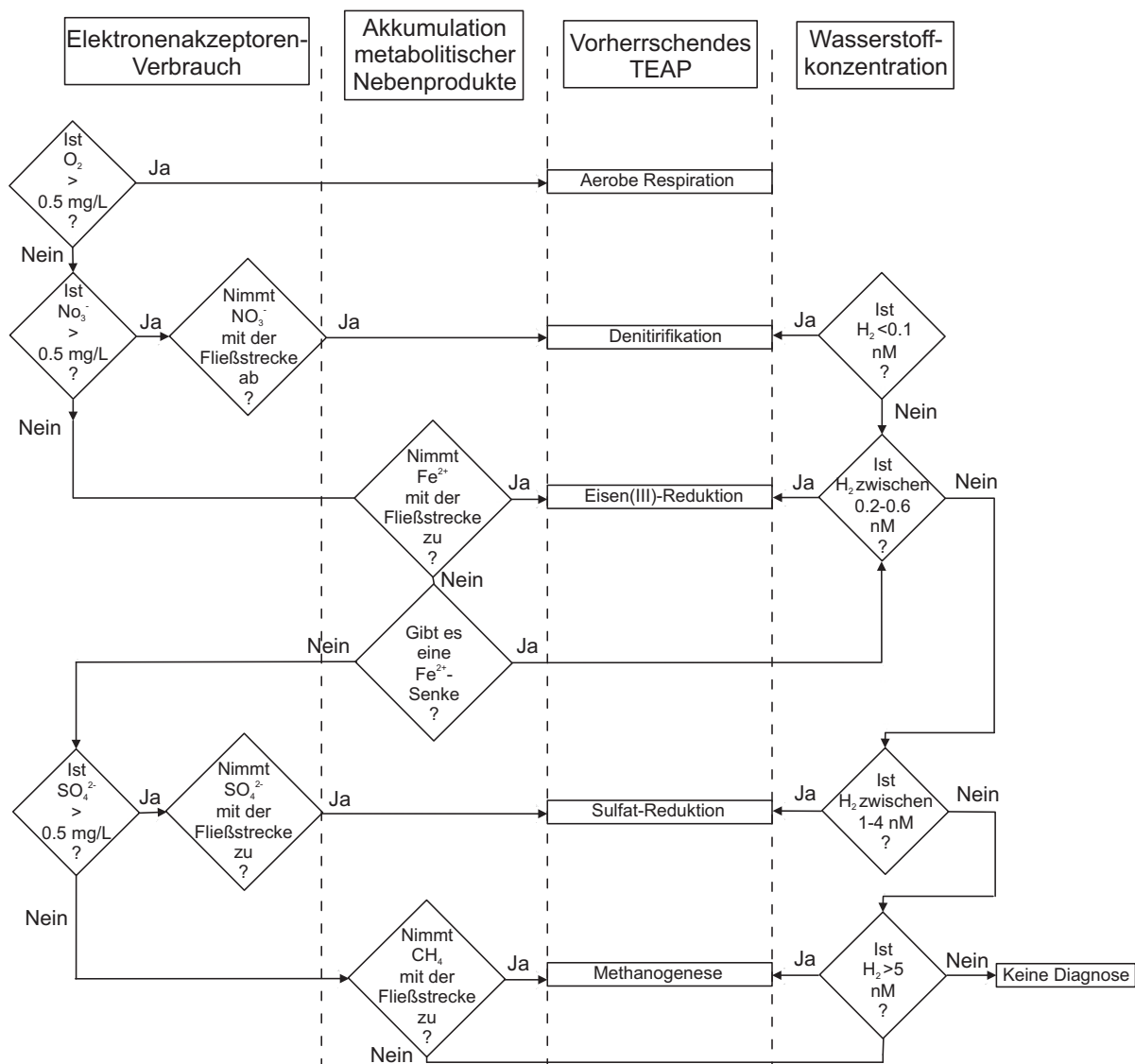


Abb. E4.II.6-1: Fließschema zur Abschätzung der vorherrschenden Redoxbedingungen (TEAP) anhand von (Grenz-)konzentrationen terminaler Elektronenakzeptoren. Grafik aus Wiedemeier et al. (1999) nach Chapelle et al. (1995).

Zitierte Literatur

- Alter, M. D. & Steiof, M. (2005). Optimized Method for dissolved hydrogen sampling in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78 (1-2): 71-86.
- Bjerg, P. L., Jakobsen, R., Bay, H., Rasmussen, M., Albrechtsen, H.-J. & Christensen, T. H. (1997). Effects of sampling well construction on H_2 measurements made for characterization of redox conditions in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 31 (10): 3029-3031.
- Chapelle, F. H., Vroblesky, D. A., Woodward, J. C. & Lovley, D. R. (1997). Practical considerations for measuring hydrogen concentrations in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 31 (10): 2873-2877.
- Chapelle, F. H., McMahon, P. B., Dubrovsky, N. M., Fujii, R. F., Oaksford, E. T. & Vroblesky, D. A. (1995). Deducing the distribution of terminal-accepting processes in hydrologically diverse groundwater systems. *Water Resources Research*, 31 (2): 359-371.
- Christensen, T. H., Bjerg, P. L., Banwart, S. A., Jakobsen, R., Heron, G. & Albrechtsen, H.-J. (2000). Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45: 165-241.
- Heimann, A., Marciznek, S., Kloos, K. & Peiffer, S. (2003). Optimization of the sampling technique for the determination of dissolved hydrogen in groundwater. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 31 (6): 491-500.
- Heron, G., Crouzet, C., Bourg, A. C. M. & Christensen, T. H. (1994). Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer using chemical extraction techniques. *Environmental Science & Technology*, 28: 1698-1705.
- LABO (2002). *Arbeitshilfe Qualitätssicherung*.
- Vroblesky, D. A., Chapelle, F. H. & Bradley, M. P. (2007). A simple pore water hydrogen diffusion syringe sampler. *Ground Water*, 45 (6): 498-802.
- Wallmann, K., Kristof, H., König, I., Petersen, W. & Knauth, H.D. (1993). New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments. *Limnology and Oceanography*, 38(8): 103-1812.
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Wilson, J. T. (1999). *Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN 0-471-19749-1.

E4.II.7 Isotopenanalysen

E4.II.7.1 Kohlenstoffisotope → HE/MS Kap. 2.2.4

M. Heidinger, S. Ertl, L. Eichinger (Hydroisotop GmbH)

1. Grundlagen

Mikroorganismen verursachen infolge des Schadstoffabbaus eine Veränderung des natürlichen Verhältnisses von stabilen Isotopen (z.B. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) eines Substrates. Hierbei bevorzugen Mikroorganismen die Schadstoffverbindungen, die durch die „leichten“ Isotopomere (Verbindungen mit relativ hohem ^{12}C -Anteil) aufgebaut sind. Eine Anreicherung der „schwereren“ Isotopomere (Verbindungen mit relativ hohem ^{13}C -Anteil) in der residualen Schadstofffraktion ist die Folge.

Grundlage für alle Isotopenmethodenanwendungen im Schadstoffbereich ist eine verlässliche Konzentrationsuntersuchung und die Umrechnung der üblichen Konzentrationsangaben $\mu\text{g/L}$ in $\mu\text{mol/L}$. Mit Hilfe der Isotopenmethode kann so der Abbau einer Substanz bzw. einer Substanzgruppe über die Verschiebung der Isotopenverhältnisse in der noch nicht abgebauten Restsubstanz und im entstandenen Abbauprodukt bestimmt werden. Einerseits kann der Abbau nachgewiesen und andererseits können Aussagen über die tatsächliche Abbaueffizienz erhalten werden. Da die Isotopenverhältnisse nicht signifikant von anderen Prozessen beeinflusst werden, kann spezifisch der mikrobielle Schadstoffabbau (Nettoverlust) unabhängig von stattfindender Verdünnung oder Adsorption quantifiziert werden.

Isotopensignaturen

Kohlenstoff-Isotopenverhältniswerte werden in der so genannten δ -Notation angegeben. Hierbei handelt es sich um ein Isotopenverhältnis, welches relativ zum Isotopenverhältnis des internationalen Vienna Pee Dee Belemnite-Standards (V-PDB) angegeben wird [Gl. E4 2] (Clark & Fritz, 1997):

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right) * 1000 \text{ [‰ - VPDB]} \quad [\text{Gl. E4 2}]$$

Definitionen für die Betrachtung des CKW-Abbaus:

- Einzelsignatur: Als Einzelsignatur wird der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der vorgefundenen Verbindung bezeichnet.
- Primärsignatur: Die Primärsignatur ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der die Kontamination verursachenden CKW-Verbindung PCE oder TCE.
- Summensignatur $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$: Der Wert $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ ist die Summation der Molenbrüche (aus der Konzentrationsbestimmung) bezogen auf die Einzelsignatur aller vorgefundenen Metabolite (TCE, cDCE, tDCE VC, Ethen ggf. Ethan). Im Falle des PCE sind alle wichtigen Metaboliten in der Berechnung zu berücksichtigen.

$$\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE} - \text{Ethen}) = \sum_{\text{PCE}}^{\text{Ethen}} X_i \delta^{13}\text{C}_i \quad [\text{Gl. E4 3}]$$

$\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$	Summensignatur (PCE-Ethen)
X_i	Molenbruch der Komponente i
$\delta^{13}\text{C}_i$	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Komponente i

- Summenwert $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$:

Der Wert $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$ [Gl. E4 4] ist die Summation der Molenbrüche bezogen auf die Einzelsignatur aller vorgefundenen Metabolite. Im Falle des PCE sind die Metaboliten TCE, cDCE, tDCE und VC in der Berechnung zu berücksichtigen.

$$\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE} - \text{VC}) = \sum_{\text{PCE}}^{VC} X_i \delta^{13}\text{C}_i \quad [\text{Gl. E4 4}]$$

$\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$	Summensignatur (PCE-VC)
X_i	Molenbruch der Komponente i
$\delta^{13}\text{C}_i$	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Komponente i

Isotopenfraktionierung

Der durch die Isotopenfraktionierung geprägte biologische Abbau kann auf der Grundlage der Rayleigh-Gleichung beschrieben werden (Gl. E4 5). Sie bildet die Grundlage für die Quantifizierung des in-situ-Abbaus. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Rayleigh-Gleichung nur für Elemente (z.B. H, C, N oder O) gültig ist, bei der die Häufigkeit des Hauptisotops (z.B. ^{12}C) deutlich größer als die Häufigkeit des selteneren Isotops (hier ^{13}C) ist (Mook, 2000).

$$\frac{R_t}{R_0} = f^{(\alpha-1)} \quad [\text{Gl. E4 5}]$$

R_t	Ratio zur Zeit t
R_0	Ratio zur Zeit t=0
f	verbleibende Fraktion
α	Fraktionierungsfaktor

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 [\text{‰}] \quad [\text{Gl. E4 6}]$$

ε	Anreicherungsfaktor
ε_{ges}	Gesamtanreicherungsfaktor (Summe der ε der Dechlorierungseinzelschritte)

Kohlenstoffisotopen-Messmethode

Um $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich bestimmen zu können, sollte die Probenpräparation mit Hilfe von Purge&Trap erfolgen (Song et al. 2002). Mit diesem Verfahren ist es möglich alle wichtigen Metaboliten des CKW-Abbaus cDCE, tDCE, VC, Ethen, Ethan und Methan zu analysieren. Die entsprechenden Purge&Trap-Parameter sind den verwendeten Geräten anzupassen.

Die Trennung und Analyse sollte mit Hilfe eines GC-IRMS (Gaschromatography-isotope ratio mass spectrometry) mit geeigneter Trennsäule erfolgen, um Peaküberlagerungen zu vermeiden. Die Identifikation der Peaks muss mit dem verwendeten System eindeutig möglich sein. Besondere Bedeutung erlangt dies bei Kombinationen von Kontaminationen wie CKW und AKW bzw. KW, da hier eine eindeutige Zuordnung mit Hilfe der Retentionszeiten nicht alleine aussagekräftig ist. Um dies gewährleisten zu können, bietet sich eine GC-IRMS-MS-Kopplung (Gaschromatography-isotope ratio mass spectrometry-mass spectrometry) an.

Sollten andere Verfahren verwendet werden, ist darauf zu achten, dass die zuvor genannten Verbindungen mit untersucht werden können.

Qualitätssicherung (QS) und Probennahme

Neben den üblichen laborinternen Qualitätssicherungsmaßnahmen wird empfohlen für das Messverfahren die Akkreditierung nach der gültigen DIN (DIN EN ISO/IEC 17025:2000) durchzuführen.

Die Probenahme erfolgt nach den üblichen Regeln der guten Grundwasser- bzw. Gasprobenahme. Zur Stabilisierung können verschiedene Techniken wie Absenken und Anheben des pH-Wertes, wie auch eine Vergiftung der Proben zur Unterbindung der biologischen Aktivität eingesetzt werden. Es sollte in jedem Fall sichergestellt werden, dass die Konservierungstechnik nicht zu Reaktionen mit den Zielsubstanzen führt. Erfahrungen zur Nutzung von Stabilisierungstechniken können der Fachliteratur entnommen werden (Held et al. 2007).

2. Anwendungen

Schadensdifferenzierung bei multiplen CKW-Kontaminationen

Die Beurteilung der mikrobiologisch bedingten natürlichen Selbstreinigung (NA) eines CKW-Schadensfalles mit Hilfe der Isotopenmethode bedingt die weitgehende Diskretisierung des Einflussbereiches gegenüber sekundären CKW-Schadensfällen. Neben der detaillierten Standorterkundung (Schadenshistorie, Hydrogeologie, Hydrochemie und Redoxbedingungen) sollte auch der Isotopen-Fingerprint der CKW-Schäden erfasst werden. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Isotopensignaturen verschiedener chlorierter Kohlenwasserstoffe je nach Herstellungsverfahren und Ausgangssubstanzen unterscheiden. Dieser charakteristische Isotopen-Fingerprint wird weder durch Transport oder Verdünnung im Grundwasser noch durch Retardationsprozesse beeinflusst. In der Praxis ist es dadurch möglich, eine Verursacherzuordnung auch in schwierigen Fällen vorzunehmen (LABO 2005). Darüber hinaus kann der Isotopen-Fingerprint auch Auskunft über die Produktionsperiode der schadensverursachenden CKW-Primärschadensstoffe (z.B. PCE, TCE) geben (vgl. auch Eberts et al. 2008).

¹³C-Primärsignatur der CKW-Kontamination

Aufbauend auf der Differenzierung der Schadensfälle, ist für die jeweiligen LCKW-Einzelkontaminationen eine ursprüngliche ¹³C-Isotopensignatur des verursachenden LCKW's (z.B. PCE, TCE) abzuleiten. Im einfachsten Fall kann diese ¹³C-Primärsignatur direkt an den im Schadensherd hochkonzentrierten - das CKW-Spektrum - dominierenden – Primärkontaminanten (PCE bzw. TCE) bestimmt werden. Bei Metabolisierungen mit Verschiebungen im Schadstoffspektrum (Bewertung der LCKW-Zusammensetzung in µmol/l) sollte die ¹³C-Primärsignatur aus den $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ -Werten abgeleitet werden. Hierbei ist durch Wichtung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der LCKW-Einzelsubstanzen (z.B. PCE, TCE, cDCE, tDCE, VC) incl. der zugehörigen nichtchlorierten Abbauprodukte (z.B. Ethen) anhand der molaren Verhältnisse die Summensignatur $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ zu berechnen. Bei Zugrundelegung eines weitgehend „geschlossenen Systems“ entspricht der Wert $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ der ¹³C-Primärsignatur des verursachenden CKW-Kontaminanten. Die Verwendung der $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ -Werte verschiedener Proben bietet damit auch ein zielführendes Kriterium zur Schadensdifferenzierung.

Entstehen durch mikrobielle Prozesse relevante Anteile an nicht chlorierten Abbauprodukten (z.B. CO₂), so hat dies eine Abweichung des $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ -Wertes gegenüber der ¹³C-Primärsignatur zu positiveren $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-Ethen})$ -Werten zur Folge („offenes System“). In diesen Fällen kann u.U. die Diskretisierung der CKW-Schadenszusammenhänge erschwert sein, auch wenn die verursachenden CKW-Primärkontaminanten einen signifikanten

^{13}C -Primärsignaturunterschied aufweisen. Eine genaue Betrachtung der lokalen Gegebenheiten im Eintragsbereich der CKW-Kontamination (Hydrogeologie, Grundwassergleichenplan, Historie und Redoxchemie) ist deshalb in diesen Fällen notwendig.

Natürlicher Schadstoffabbau

Als Bewertungsgrundlage für die natürliche Selbstreinigung durch mikrobiologische Abbauprozesse sind Betrachtungen der Kohlenstoff-Isotopenbilanz im LCKW-Spektrum besonders geeignet. Der Schadstoffnettoverlust stellt sich in Unterschieden zwischen den bestimmten Summenwerten $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$ der Feldproben zur ermittelten ^{13}C -Primärsignatur der LCKW-Kontamination dar.

Eine Abweichung des $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$ -Wertes zur ^{13}C -Primärsignatur in der Größenordnung von mehr als 2 ‰ ist ein hinreichender Nachweis für den stattfindenden natürlichen Abbau (NA) zu nicht-chlorierten Produkten.

Eine erste und sehr konservative Bewertung der NA-Abbauprozesse kann mit Hilfe der Rayleigh-Gleichung (Gl. E4 5) und unter Verwendung der $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$ -Werte der Feldproben vorgenommen werden. Hierbei ist das aus den Felddaten abzuleitende standortspezifische Abbauschema (reduktiv / oxidativ) zu beachten. Als Gesamtanreicherungsfaktor (ϵ_{ges}) wird grundsätzlich die Addition der Einzelschrittanreicherungsfaktoren (ϵ) empfohlen. Um eine konservative Bewertung der Abbauzustände von Feldproben zu erzielen, sind - bei fehlenden standortspezifischen Bestimmungen – aus Literaturdaten (Vieth et al., 2003) im Betrag hoch gewählte Gesamtanreicherungsfaktoren ($\epsilon_{\text{ges}} > -40$ bis -70‰) zu verwenden.

Präzisere Quantifizierungen der NA-Leistung in einem abgegrenzten Schadensfallbereich lassen sich durch Auswertung von Felddaten und direkte Ableitung des standortspezifischen Gesamtanreicherungsfaktors (ϵ_{ges}) erzielen (vgl. Tab. E4.II.7-1). Für den voll entwickelten reduktiven Dechlorierungszyklus ist dies direkt durch den Vergleich des Isotopenkontrastes der $\Sigma\delta^{13}\text{C}(\text{PCE-VC})$ -Werte verschiedener Grundwasserproben zur ^{13}C -Primärsignatur unter Berücksichtigung des analytisch nachweisbaren Ethen-/Ethangehaltes möglich (siehe Abb. E4.II.7-1).

Bei komplex zusammengesetzten LCKW-Abbauvorgängen (gekoppelte reduktiv / oxidative Dechlorierung) wird empfohlen, die relevanten Einzelschrittabbauvorgänge gesondert durch feldnahe Mikrokosmenuntersuchungen zu belegen und die beim Abbau auftretende ^{13}C -Isotopenfraktionierung (ϵ der Dechlorierungseinzelschritte) an ausgewählten Proben zu bestimmen. Bei gesichertem standortspezifischem LCKW-Abbauschema (Martin et al., 2006) und zugehörigem Gesamtanreicherungsfaktor (ϵ_{ges} = Summe der Einzelschritt ϵ) ist eine solide Grundlage für die konservative Quantifizierung der prozentualen NA-Leistung im Feld gegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse sollte eine Umrechnung der prozentualen NA-Leistung - anhand der Ergebnisse der Konzentrationsuntersuchungen - in $\mu\text{mol/L}$ abgebaute Primärsubstanz erfolgen.

Um eine entsprechende Prognosesicherheit für die Effektivität und Stabilität der NA-Prozesse zu liefern, sind über einen längeren Beobachtungszeitraum Vergleichsuntersuchungen mit zugehörigen NA-Quantifizierungen sinnvoll. Signifikante Schwankungen/Trendentwicklungen der ermittelten NA-Quantifizierungsergebnisse sind insbesondere auf einen Zusammenhang mit der LCKW-Freisetzung aus der Quelle, Veränderungen der Grundwasserfließprozesse oder Variationen der Redoxmilieus im Untergrund hin zu prüfen.

Modellbetrachtungen des Gefährdungspotentials einer LCKW-Kontamination sind – bei entsprechender Datengrundlage - durch Einbindung der Isotopenquantifizierungsergebnisse in Grundwasserströmungs- und Transportmodelle zu erreichen. Insbesondere sind die

Isotopenmethoden und die ausgewerteten NA-Quantifizierungsergebnisse gut zur Kalibrierung und Verifizierung von reaktiven Transportmodellierungen geeignet (vgl. Kap. C2-6, Standort Frankenthal).

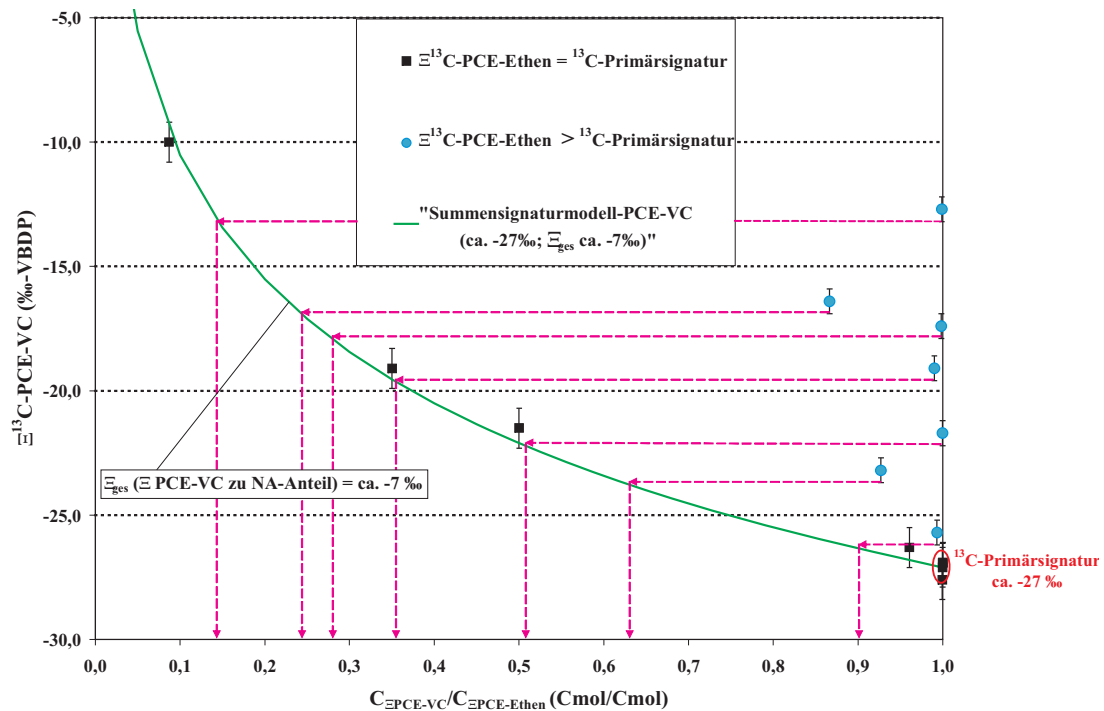


Abb E4.II.7-1: Gemeinsame Darstellung der $\Sigma \delta^{13}\text{C-PCE-VC}$ -Werte sowie der infolge des vollständig entwickelten anaeroben CKW-Abbaus veränderten und mit Hilfe des Rayleigh-Modelles auswertbaren Anreicherungseffekte

Tab. E4.II.7-1: Kohlenstoff- und Chlorisotopenfraktionierungs- (α) bzw. Anreicherungsfaktoren ϵ der mikrobiellen Dechlorierung von LCKW, siehe auch Meckenstock et al. (2004)

Kultur	Milieu	α	ϵ (‰)	Anmerkungen	Referenz
<i>PCE: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Mischkultur (KB-1)	anaerob		-5,5		Slater et al. 2001
Sulfurospirillum multivorans	anaerob	1,00042		für Wachstum	Nijenhuis et al. 2005
Desulfotobacterium sp. strain PCE-S	anaerob	1,00521		für Wachstum	Nijenhuis et al. 2005
abiot. Abbau (Vit. B12)	anaerob	1,0132		abiotischer Abbau	Nijenhuis et al. 2005
abiot. Abbau (Vit. B12)	anaerob		-16,5 / -15,8	abiotischer Abbau (Daten aus 2 Ansätzen)	Slater et al. 2003
Permanganat	aerob	0,9830			Poulson & Naraoka 2002
<i>PCE: $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$</i>					
Mischkultur	anaerob	1,011			Numata et al. 2002
<i>TCE: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Burkholderia cepacia G4	aerob		-18,2 bis -20,7		Barth et al. 2002
Mischkultur	anaerob	0,9929			Sherwood-Lollar et al. 1999

Tab. E4.II.7-1 (Forts.): Kohlenstoff- und Chlorisotopenfraktionierungs- (α) bzw. Anreicherungsfaktoren ϵ der mikrobiellen Dechlorierung von LCKW

Kultur	Milieu	α	ϵ (‰)	Anmerkungen	Referenz
<i>TCE: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Mischkultur	anaerob	0,9934 / 0,9975	-6,6 / -2,5		Bloom et al. 2000
Mischkultur (KB-1)	anaerob	0,9862	-13,8		Slater et al. 2001
Mycobacterium vaccae JOB5	aerob		-1,1	cometabolischer Abbau	Chu et al. 2004
abiot. Abbau (Vit. B12)	anaerob		-17,2 / -16,6	abiotischer Abbau (Daten aus 2 Ansätzen)	Slater et al. 2003
Permanganat	aerob		-25,1 / -26,8	chemische Oxidation	Hunkeler et al. 2003
Permanganat	aerob	0,9786			Poulson & Naraoka 2002
<i>TCE: $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$</i>					
Mischkultur	anaerob	1,0056			Numata et al. 2002
<i>cis-DCE: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Mischkultur	anaerob		-16,1 / -14,1		Bloom et al. 2000
Mischkultur (KB-1)	anaerob		-20,4		Slater et al. 2001
Mischkultur	anaerob		-19,9		Hunkeler et al. 2002
Mycobacterium vaccae JOB5	aerob		-0,4	cometabolischer Abbau	Chu et al. 2004
Permanganat	aerob	0,9789			Poulson & Naraoka 2002
<i>1,2-DCA: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Anreicherungskulturen	anaerob	0,9927		ENA-Laborversuch, Kulturen A und B	Hirschhorn et al. 2007
Anreicherungskulturen	anaerob	0,9833		ENA-Laborversuch, Kulturen C und D	Hirschhorn et al. 2007
Xanthobacter autotrophicus	aerob	0,968 – 0,973			Hunkeler & Aravena 2000
<i>VC: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$</i>					
Mischkultur	anaerob		-21,5 / -26,6		Bloom et al. 2000
Mischkultur (KB-1)	anaerob		-22,4		Slater et al. 2001
Mycobacterium aurum L1	aerob		-5,7	metabolischer Abbau	Chu et al. 2004
Methylosinus trichosporium OB3b	aerob		-3,2	cometabolischer Abbau	Chu et al. 2004
Mycobacterium vaccae JOB5	aerob		-4,8	cometabolischer Abbau	Chu et al. 2004
Mycobacterium sp. strains JS60, JS61, JS617	aerob		-8,2 / -7,1	Wert für die einzelnen Stämme	Chartrand et al. 2005
Anreicherungskultur v. Standort Alameda Point	aerob		-4,5		Chu et al. 2004
Anreicherungskultur v. Standort Travis Air Force Base	aerob		-5,5		Chu et al. 2004

Literatur

- Barth, J. A. C., Slater, G., Schüth, C., Bill, M., Downey, A., Larkin, M. & Kalin, R. M. (2002). Carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of Trichloroethene by *Burkholderia cepacia* G4: a tool to map degradation mechanisms. *Applied Environmental Microbiology*, 68: 1728-1734.
- Bloom, Y., Aravena, R., Hunkeler, D., Edwards, E. A. & Frape, S. K. (2000). Carbon isotope fractionation during microbial dechlorination of trichloroethene, cis-1,2-dichloroethene, and vinyl chloride: Implications for assessment of natural attenuation. *Environmental Science & Technology*, 34: 2768-2772.
- Chartrand, M. M. G., Waller, A., Mattes, T. E., Elsner, M., Lacrampe-Couloume, G., Gossett, J. M., Edwards, D. & Lollar, B. S. (2005). Carbon Isotope Fractionation during Aerobic Vinyl Chloride Degradation. *Environmental Science & Technology*, 39 (4): 1064-1070.
- Chu, K.-H., Mahendra, S., Song, D. L., Conrad, M. E. & Alvarez-Cohen, L. (2004). Stable isotope fractionation during aerobic biodegradation of chlorinated ethenes. *Environmental Science & Technology*, 38: 3126-3130.
- Clark, I.; Fritz, P. (1997): *Environmental isotopes in hydrology*, CRC Press LLC: 5-7.
- Eberts, S.M., Braun, C. & Jones S. (2008). Compound-specific isotope analysis: Questioning the origins of a Trichloroethene plume. *Environmental Forensics*, 9: 85-95.
- Held, T., Mahro, B., Meckenstock, R. U., Michels, J., Richnow, H. H., Schenk, T., Tebbe, C. C., Tiehm, A. & Wiesner, J. (2007). Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden: Fachliche Grundlage für die Anwendung von Methoden zur Erfassung des natürlichen mikrobiellen Schadstoffabbaus im Aquifer. DECHEMA.
- Hirschorn, S. K., Grostern, A., Lacrampe-Couloume, G., Edwards, E. A., MacKinnon, L., Repta, C., Major, D. W. & Lollar, B. S. (2007). Quantification of biotransformation of chlorinated hydrocarbons in a biostimulation study: Added value via stable carbon isotope analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 94: 249-260.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Parker, B. L., Cherry, J. A. & Diao, X. (2003). Monitoring oxidation of chlorinated ethenes by permanganate in groundwater using stable isotopes: laboratory and field studies. *Environmental Science & Technology*, 37: 798-804.
- Hunkeler, D., Aravena, R. & Cox, E. (2002). Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride: laboratory experiments and modeling of isotopes evolution. *Environmental Science & Technology*, 36: 3378-3384.
- Hunkeler, D. & Aravena, R. (2000). Evidence of substantial carbon isotope fractionation among substrate, inorganic carbon, and biomass during aerobic mineralization of 1,2-Dichloroethane by *Xanthobacter autotrophicus*. *Applied Environmental Microbiology*, 66: 4870-4876.
- Hunkeler, D., Aravena, R. & Butler, B. J. (1999). Monitoring microbial dechlorination of Tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: microcosm and field studies. *Environmental Science & Technology*, 33: 2733-2738.
- Sherwood-Lollar, B.S., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M & MacKenzie, P. (1999). Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implications for intrinsic bioremediation. *Organic Geochemistry*, 30(8A): 813-820.
- Martin H., Tiehm A., Karch U., Schmidt K., Leve J., Heidinger M., Ertl S., Eichinger L. (2006) ¹³C-Isotopenuntersuchungen zur Bestimmung von Natural Attenuation. *TerraTech*, 3-4: 14-17.
- Mook, W.G. (2000): *Environmental isotopes in the hydrogeological cycle – principles and applications*; IAEA Vienna Vol. 1: 57-60, <http://www.iaea.org/programmes/ripc/ih/volumes/volumes.htm>
- Nijenhuis, I., Andert, J., Beck, K., Kästner, M., Diekert, G. & Richnow, H. H. (2005). Stable isotope fractionation of tetrachloroethene during reductive dechlorination by *Sulfurospirillum multivorans* and *Desulfotobacterium* sp. Strain PCE-S and abiotic reactions with Cyanocobalamin. *Applied Environmental Microbiology*, 71 (7): 3413-3419.
- Numata, M., Nakamura, N., Koshikawa, H. & Terashima, Y. (2002). Chlorine isotope fractionation during reductive dechlorination of chlorinated ethenes by anaerobic bacteria. *Environmental Science & Technology*, 36: 4389-4394.
- Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Lesage, S. & Brown, S. (2003). Carbon isotope fractionation of PCE and TCE during dechlorination by Vitamin B12. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23 (4): 59-67.
- Slater, G. F., Sherwood Lollar, B., Sleep, B. & Edwards, E. A. (2001). Variability in carbon isotopic fractionation during biodegradation of chlorinated ethenes: implications for field applications. *Environmental Science & Technology*, 35: 901-907.
- Song, D.L. Conrad, M.E., Sorensen K.S., Alvarez-Cohen, L.A. (2002): Stable Carbon Isotope Fractionation during Enhanced In Situ Bioremediation of Trichloroethene. *Environmental, Science and Technology*, 36: 2262-2268.
- Vieth, A., Müller, J., Strauch, G., Kästner, M., Gehre, M., Meckenstock, R.U., Richnow, H.H. (2003): In-situ biodegradation of tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE) in contaminated aquifers monitored by stable isotope fractionation. *Isotopes and Environmental Health Studies*, 39: 113-124.

E4.II.7.2 Chlorisotope → HE/MS Kap. 2.2.6

K. Sakaguchi-Söder (TU Darmstadt, Institut WAR)

Bei den LCKW können zur Charakterisierung der standortspezifischen NA-Prozesse nicht nur die Kohlenstoff- sondern auch die Chlorisotope herangezogen werden. Anhand der Kombination der Ergebnisse beider Isotopenanalysen können „zweidimensionale“ Kurven erzeugt werden, wodurch eine weitaus bessere Unterscheidung zwischen abiotischen und biotischen Abbauprozessen möglich ist (Elsner et al. 2005; Hofstetter et al. 2007).

Bestehende Methoden zur Analyse der Chlorisotope weisen den gravierenden Nachteil auf, dass sie nur anwendbar sind, wenn einzelne chlorierte Substanzen in der zu messenden Probe vorliegen. Darüber hinaus sind die existierenden Methoden normalerweise durch „gewöhnliche“ Laboratorien nicht durchführbar, da sie spezielle komplizierte analytische Instrumente sowie eine zeitaufwändige Probenaufbereitung erfordern (vgl. Abschlussbericht Düsseldorf, TP 3.4c). Vor allem die komplizierte Probenaufbereitung ist bei den konventionellen Methoden bisher ein signifikanter Nachteil, der die praktische Anwendung der Chlorisotopenanalyse stark einschränkte.

Im TP 3.4c (vgl. Abschlussbericht) wurde eine einfache, schnelle und empfindliche Methode zur Untersuchung der Chlorisotope entwickelt, womit das komponenten-spezifische Chlorisotopenverhältniss ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) an chlorierten Ethenen und Ethanen individuell und ohne zeitaufwändige Probenvorbereitung bestimmt werden kann.

Die komponenten-spezifische Chlorisotopenanalyse, ebenso wie die quantitative Analyse der LCKW erfolgt an einem Quadrupol GC/MS. Die LCKW in der Probe werden direkt oder nach der Anreicherung in den GC/MS eingegeben und analysiert. Die Chlorisotopenverhältnisse der LCKW werden durch eine Reihe von Formeln berechnet, in die die Werte der ermittelten Peakintensitäten ausgewählter Massen von Molekül- sowie Fragmentationen der LCKW eingehen (vgl. Abschlussbericht Düsseldorf TP 3.4c, Sakaguchi-Söder et al. 2007). Die Vorteile der entwickelten Methode sind:

- Gut angepasst für Routinelaboranalysen, da sie im Gegensatz zu konventionellen Methoden weder eine vorgeschaltete chemische Umwandlung noch spezielle Messsysteme erfordert
- Schnelles Analyseverfahren, d.h. eine Chlorisotopenanalyse kann an einer typischen Grundwasserprobe, die mit PCE, TCE und VC kontaminiert ist, innerhalb von 30 Minuten durchgeführt werden
- Die Möglichkeit zur Online/Onsite-Messung ist gegeben.
- Im Prinzip ist die Methode für alle chlorierten Komponenten geeignet, wenn die Substanzen gaschromatographisch getrennt werden können

Die Validierung der Methode erfolgte anhand von Laboruntersuchungen mittels der Chlorisotopenanalyse von LCKW-Mischstandards. Weiterhin wurden für verschiedene Abbauprozesse, die anhand von Mikrokosmen im Labor untersucht wurden, die standortspezifischen mikrobiellen Abbauraten (α -Werte) an relevanten LCKW bestimmt.

Bei $\delta^{37}\text{Cl}$ -Analysen an PCE/TCE-Standards, deren Headspace-Konzentrationsbereich zwischen 1,2 und 140 $\mu\text{mol/L}$ liegt, ist eine Messgenauigkeit von $\pm 0,4 \text{ ‰} \sim \pm 0,7 \text{ ‰}$ erreichbar.

In Batchversuchen für die abiotische Dechlorierung von TCE mittels nullwertigem Eisen sowie für die mikrobielle reduktive Dechlorierung von PCE wurde eine signifikante Fraktionierung beobachtet. Beispielsweise hat bei der TCE Dechlorierung der $\delta^{37}\text{Cl}$ -Wert von -11 ‰ auf +12

‰ zugenommen bei einer Abnahme der TCE Konzentration von 12.5 µmol auf 0.02 µmol im Reaktor. Die α -Werte wurden bei beiden Batchversuchen mit hohen Korrelationskoeffizienten (R^2) bestimmt. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der entwickelten Methode die komponenten-spezifische Analyse stabiler Chlorisotopen mit ausreichender Genauigkeit mittels eines konventionellen Quadrupol GC/MS durchgeführt werden kann, wenn eine signifikante Fraktionierung bei gezielten Abbauprozessen erfolgt. Durch die Batchversuche wurde weiter nachgewiesen, dass die verbleibenden LCKW sowie die übrigen Metabolite im Reaktor mit fortschreitendem Abbau schwerer wurden. Darüber hinaus wurde bei der strikt anaeroben Dechlorierung von PCE mittels *Sulfurospirillum multivorans* eine deutliche Zunahme des Chlorisotopenverhältnisses der Metabolite im Vergleich zu den Ausgangssubstanzen beobachtet: Das Chlorisotopenverhältnis von TCE wurde größer im Vergleich zu PCE und das von cis-DCE wurde größer im Vergleich zu TCE und PCE.

Die Ergebnisse der Chlorisotopenanalyse an Grundwasserproben des Untersuchungsstandortes Düsseldorf zeigten, dass anhand der Isotopenfraktionierung ein natürlicher Abbau nachgewiesen werden kann. Für cis-DCE konnte in Grundwasserfließrichtung bis etwa zur Mitte der Fahne eine ständige Zunahme des schweren Chlorisotops in der cis-DCE-Restfraktion (-12 ‰ → + 11 ‰) nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass das Chlorisotopenverhältnis von cis-DCE im Vergleich zur Ausgangssubstanz PCE bei allen entsprechenden Messstellen zunahm. Die Ergebnisse entsprechen denen der oben erwähnten Laboruntersuchungen zum mikrobiellen Abbau von PCE mittels *Sulfurospirillum multivorans*.

Zitierte Literatur

- Elsner, M., Zwank, L., Hunkeler, D. & Schwarzenbach, R. P. (2005). A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 39 (18): 6896-6916.
- Hofstetter, T. B., Reddy, C. M., Heraty, L. J., Berg, M. & Sturchio, N. C. (2007). Carbon and Chlorine Isotope Effects During Abiotic Reductive Dechlorination of Polychlorinated Ethanes. *Environmental Science & Technologies*, 41 (13): 4662-4668.
- Sakaguchi-Söder, K., Jäger, J., Grund, H., Matthäus, F. & Schüth, C. (2007). Monitoring and evaluation of dechlorination processes using compound-specific chlorine isotope analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21 (18): 3077-3084.

E4.III Modellansätze

E4.III.1 Mehrphasen-Mehrkomponenten-Gleichgewichts-Verteilungsmodelle zur Berechnung der im Boden vorliegenden NAPL-Phase

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Anhand von Bodenproben, die auf Schadstoffgehalte analysiert wurden, kann mit Hilfe analytischer bzw. numerischer Mehrphasen-Mehrkomponenten-Gleichgewichts-Verteilungsmodelle („multiphase multicomponent partitioning relationships“) der Anteil an CKWs errechnet werden, der in der Bodenprobe ggf. als NAPL-Phase vorhanden ist (ITRC 2000). Hierbei werden zwischen den vier Phasen Boden-Wasser-Luft-NAPL Gleichgewichtsverhältnisse angenommen, die einerseits von den chemischen Eigenschaften Löslichkeit, Henry-Konstante, Molgewicht, Dichte und K_{oc} abhängen sowie andererseits von bodenphysikalischen Eigenschaften wie Porosität, organischem Kohlenstoffgehalt und Wassergehalt der Bodenprobe. Anhand dieser Daten sowie der analysierten LCKW-Gehalte der Einzelsubstanzen in der Bodenprobe wird der stoffspezifische Anteil in jeder der vier genannten Phase unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen (Raoult'sches Gesetz) berechnet, d.h. für jede Bodenprobe kann der Anteil, das Volumen bzw. die Masse eines jeden Schadstoffs berechnet werden, der im NAPL, im Wasser, in der Bodenluft bzw. am Boden sorbiert vorliegt. Wenn in ausreichender bzw. belastbarer Dichte Bodenproben aus dem Schadensherd vorhanden sind (vgl. Kap. B3.2.2) sowie die räumliche Ausdehnung des Schadensherds hinreichend gut bekannt ist, kann über Interpolationsverfahren die gesamte NAPL-Masse im Schadensherd aus den punktuell aus Bodenproben ermittelten NAPL-Massen abgeschätzt werden. Entsprechende Gleichgewichtsverteilungsmodelle, die für Mehrkomponentengemische die Verteilung einzelner Substanzen zwischen den verschiedenen Phasen berechnen, sind in Tab. E4.III.1-1 dargestellt.

Tab. E4.III.1-1: Gleichgewichtsverteilungsmodelle zur Ermittlung des NAPL-Gehaltes einer Bodenprobe (modifiziert nach ITRC 2000)

Programm	Prozeduren	im Software-Paket enthalten	Output	Limitierungen	Referenzen
SOILCALC	Code verteilt Substanzen zwischen Boden, Luft, Wasser und NAPL-Phase	beinhaltet eine große KW-Datenbasis, berechnet Luft-Wasserverteilung als Funkt. der Temp.	NAPL-Zusammensetzung, keine NAPL-Sättigung	nur für Proben mit geringen NAPL Sättigungen oder keinen NAPL (da dafür kein Raum vorgesehen)	Mott (1995) (Anmerkung: Programm kann nur über den Autor bezogen werden)
NAPLANAL	Numerischer Algorithmus zur iterativen Verteilung des analysierten Schadstoffgehalts in der Bodenprobe auf die Phasen Boden, Luft, Wasser und NAPL unter Gleichgewichtsbedingungen	Datenbanken mit chemischen Eigenschaften und Verteilungskoeffizienten für LCKW und andere DNAPL Komponenten sowie MKW (kann vom Nutzer ergänzt werden)	Masse bzw. Anteil eines jeden Schadstoffs in den vier Phasen Boden, Luft, Wasser und NAPL, NAPL-Sättigung		Mariner (1997), entwickelt von Duke Engineering & Services (http://www.vironex.com/pages/support_naplamal.html)

Zitierte Literatur:

- ITRC (2000). Dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs): Review of emerging characterization and remediation technologies.
- Mott, H.V. (1995). A model for determination of the phase distribution of petroleum hydrocarbons at release sites. Ground Water Monitoring Review, Summer 1995: 157-167.
- Mariner, P.E., Jin, M & Jackson, R.E. (1997). An algorithm for the estimation of NAPL saturation and composition from typical soil chemical analyses. Ground Water Monitoring Review, Spring 1997: 122-129.

E4.III.2 Inverse Modellierung zur Bestimmung der DNAPL Masse

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Da die im Untergrund befindliche DNAPL-Masse sehr schwer direkt zu messen oder zu bestimmen ist, wurden verschiedene inverse Modellansätze entwickelt, bei denen anhand von gemessenen indirekten Parametern in Verbindung mit inversen Modellmethoden die Schadstoffmasse abgeschätzt werden kann. Von Inverser Modellierung wird gesprochen, wenn die berechneten Ausgabegrößen bekannt sind, d.h. im Feld mit hinreichender Genauigkeit bzw. Datendichte gemessen wurden, aber der genaue Wertebereich und/oder die räumliche Verteilung der Inputparameter nur unzureichend bekannt sind. Über einen iterativen Prozess, der manuell im Trial-and-Error-Verfahren oder automatisiert mit mathematischen Optimierungsalgorithmen erfolgen kann, werden die unbekannten Inputparameter so ermittelt, dass die Differenz ε zwischen beobachteten und simulierten Outputgrößen minimiert wird. Trotz der langen Tradition der Inversen Modellierung im Bereich der Grundwasserströmungsmodellierung gibt es für die Ermittlung von Schadstoffmassen anhand von inversen Modellansätzen bislang relativ wenige Studien (Butcher & Gauthier 1994; Feenstra 1998; Sciortino et al. 2000, Broholm et al. 2005).

Um mit einer inversen Modellierung die Schadstoffmasse zu ermitteln, können unterschiedlich komplexe Mehrphasenmodelle eingesetzt werden, die die Lösungsprozesse aus dem DNAPL ins Grundwasser simulieren. Die unbekannten, zu ermittelnden Eingabeparameter sind die initiale DNAPL-Masse bzw. NAPL-Sättigung sowie die DNAPL-Verteilung. Als gemessene und zu berechnende Ausgabeparameter werden gemessene Schadstoffkonzentrationen (Sciortino et al. 2000) bzw. Schadstoffkonzentrationsverhältnisse (Feenstra 1998, Broholm et al. 2005) oder Massenflüsse im Grundwasser (Butcher & Gauthier 1994; Martac et al. 2007) verwendet.

Zentrale Herausforderungen bei der Ermittlung der Schadstoffmasse über einen inversen Ansatz sind einerseits die mathematische Beschreibung der DNAPL-Lösungsprozesse sowie andererseits die hohe Sensitivität der Schadensherdarchitektur auf den Schadstoffmassenfluss bzw. -konzentrationen im Grundwasser. Beides, d.h. die Lösungskinetik als auch die Schadensherdgeometrie, muss a priori im Rahmen der Modellierung angenommen werden und beides hat zugleich einen entscheidenden Einfluss auf die berechneten Konzentrationen oder Massenflüsse im Grundwasser, die somit nicht allein von der zu ermittelnden Schadstoffmasse abhängen. Im Folgenden wird in Kürze auf die Problematik eingegangen:

(1) Lösungskinetik vs. Gleichgewicht

Viele Laborstudien weisen darauf hin, dass der Lösungsprozess vom DNAPL ins Wasser kinetisch kontrolliert ist, d.h. dass die Lösungsrate als Funktion der Zeit bzw. der Schadstoffmasse abnimmt (Miller et al., 1990; Powers et al., 1992; Geller & Hunt, 1993; Imhoff et al., 1994; Powers et al., 1994). Andere Studien hingegen zeigen, dass sich bei typischen Grundwasserfließgeschwindigkeiten innerhalb sehr kurzer Transportstrecken im Bereich von wenigen Porenängen Gleichgewichtsbedingungen einstellen (Miller et al., 1998; Frind et al., 1999) und somit zeit- und massenunabhängig im Schadensherdbereich Sättigungskonzentrationen im Grundwasser vorliegen. Andererseits werden im Feld selten Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser beobachtet, die über 10% der effektiven Löslichkeit liegen. Modellstudien von Kueper & Frind (1991) und Sale & McWorther (2000) legen nahe, dass der Massentransfer auf der Porenskala unter Gleichgewichtsbedingungen oder nahe diesen abläuft, während der Massentransfer im Feldmaßstab vorrangig von der Schadensherdgeometrie und dem advektiv-dispersiven Transport kontrolliert wird.

(2) Lösung aus „blobs“ und „ganglia“ vs. „pools“

Die in Kap. A2.3.1 beschriebenen vielfältigen Quellarchitekturelemente („pools“, „blobs“,

„ganglia“) bzw. die Größe der DNAPL-Oberfläche, die für die erwähnten Quellarchitekturelemente bei gleicher Masse sehr unterschiedlich ist, bestimmen maßgeblich die Lösungsprozesse bzw. die Höhe der Emission aus dem Schadensherdbereich. Dies bedeutet im Hinblick auf die inverse Bestimmung der Schadstoffmasse anhand von gemessenen Massenflüssen oder Konzentrationen im Grundwasser, dass die Quellarchitektur in Ansätzen bekannt sein muss, um im Modell die entsprechenden Lösungsansätze aus den Architekturelementen berücksichtigen zu können. Butcher & Gauthier (1994) stellen unterschiedliche analytische Lösungsmodelle für „ganglia“ und „pools“ vor und betonen die Wichtigkeit der Kenntnis über die Quellarchitektur bei der inversen Bestimmung der Schadstoffmasse. Bei Grathwohl (1998) und Jellali et al. (2003) finden sich ebenfalls analytische Modelle zur DNAPL-Lösung aus „blobs“ und „pools“. Fure et al. (2006) untersuchen experimentell und modelltechnisch den Zusammenhang zwischen DNAPL-Architektur und Massenfluss und heben hervor, dass die Funktion zwischen Masse und Massenfluss für verschiedene Architekturelemente sehr unterschiedlich ist.

Tab. E4.III.2-1: Beispiele zu inversen Modellierungen zur Bestimmung der Schadstoffmasse. Ausführlichere Details zu den eingesetzten Modellen finden sich in der nachfolgenden Tab. E4.III.2-2

	Sciortino et al. (2000)	Feenstra (1998), Broholm et al. (2005)	Butcher & Gauthier (1994), Martac et al. (2007)
Modell	Analytisches 3D Modell zur Berechnung der Lösung aus DNAPL-Pools und Stofftransport im Grundwasser ¹⁾	Batchmodell bzw. Batchmodelle in Serie mit NAPL-Lösung nach Raoult'schem Gesetz	Numerisches 3D Modell zur Berechnung von Lösung und Volatilisierung aus DNAPL residualer Phase in ungesättigter Zone sowie Stofftransport im Grundwasser (Martac et al., 2007). Analytisches 2D Modell mit konstant angenommener NAPL-Lösung und Stofftransport im Grundwasser (Butcher & Gauthier, 1994).
Berechnete Ausgabe-parameter	Schadstoffkonzentrationen im abstromigen Grundwasser	Zeitl. Entwicklung der Schadstoffkonzentrationsverhältnisse im abstromigen Grundwasser	Schadstoffmassenflüsse aus dem Schadensherd in der ungesättigten Zone ins Grundwasser (Martac et al., 2007) bzw. dem Schadensherd in der gesättigten Zone (Butcher & Gauthier, 1994)
Gemessene Ausgabe-parameter	Schadstoffkonzentrationen im abstromigen Grundwasser	Zeitl. Entwicklung der Schadstoffkonzentrationsverhältnisse an unterstromigen Messstellen, die den gesamten Abstrom erfassen	Mit analytischem Modell ermittelte Schadstoffmassenflüsse aus der ungesättigten (Martac et al., 2007) bzw. der gesättigten Zone (Butcher & Gauthier, 1994) ins Grundwasser basierend auf gemessenen Bodenluft bzw. Grundwasserkonzentrationen
Optimierung	Automatisierte Levenberg-Marquardt Methode	Manuell	Manuelle Szenarienanalyse
Anwendung	Labormaßstab	Kontrolliertes Feldexperiment	Feldmaßstab

¹⁾ Annahmen: Homogenes, stationäres, unidirektionales Fließfeld, 1-Komponenten DNAPL, 2D Rechteck-Pool.

Tab. E4.III.2-2: Ausführliche Beschreibung der in Tab. E4.III.2-1 dargestellten Arbeiten

Referenz	Beschreibung
Sciortino et al. (2000)	<p>Die Autoren verwendeten ein dreidimensionales analytisches Modell, um die Lösung aus einem DNAPL-Pool sowie die Ausbreitung des Schadstoffs im Wasser in einem dreidimensionalen Kastenexperiment zu simulieren. Anhand eines Levenberg-Marquardt Algorithmus zur Optimierung der simulierten Konzentrationen an die gemessenen Konzentrationen im Grundwasser wurde die Größe und Lokation des Schadensherds invers abgeschätzt.</p> <p>Trotz der kontrollierten Laborbedingungen sowie stark vereinfachender Annahmen (homogener Aquifer, zweidimensionaler DNAPL-pool, 1-Komponenten-DNAPL, stationäre und unidirektionale Fließbedingungen) konnte keine eindeutige Lösung für die Schadensherdgeomtrie und damit die Schadstoffmasse ermittelt werden, was auf die Schwierigkeiten bei der Übertragbarkeit dieser Methode ins Feld hinweist. Als äußerst sensibler Parameter wurde zudem die Dispersivität ermittelt, während sich die Ratenkonstante zur Beschreibung der Lösung aus dem DNAPL-Pool im Fall eines homogenen Aquifers als relativ insensitiv erwies.</p>
Feenstra (1998), Broholm et al. (2005)	<p>Feenstra (1998) und Broholm et al. (2005) verwendeten für ihre inverse Methode zur Bestimmung der Schadstoffmasse nicht Schadstoffkonzentrationen, sondern Konzentrationsverhältnisse verschiedener Schadstoffkomponenten (als Funktion über die Zeit). Unter der Annahme, dass alle betrachteten Stoffe gleichermaßen Verdünnungs- bzw. Sorptionsprozessen unterliegen, folgern Feenstra (1998) und Broholm et al. (2005), dass die Änderung der Konzentrationsverhältnisse über die Zeit Rückschlüsse auf die DNAPL-Zusammensetzung und –Masse erlaubt, da sich die besser löslichen Substanzen im DNAPL zuerst abreichern und sich somit die Konzentrationsverhältnisse unterschiedlich gut löslicher Substanzen über die Zeit ändert. Broholm et al. (2005) verwenden ein Batch- oder Ein-Zellen-Modell, bei dem die theoretischen Sättigungskonzentrationen nach dem Raoult'schen Gesetz und daraus die Konzentrationsverhältnisse errechnet werden, die dann den gemessenen gegenübergestellt werden. Die Autoren weisen darauf hin, dass die gemessenen Konzentrationsverhältnisse möglichst von einem bzw. mehreren Brunnen stammen sollten, die den gesamten Abstrom erfassen, um neben den Konzentrationsverhältnissen auch die ausgetragene Schadstoffmasse erfassen zu können.</p> <p>Mit diesen Informationen (gemessene und simulierte Konzentrationsverhältnisse sowie Schadstoffaustrag über die Zeit) kann dann invers die initiale Schadstoffmasse ermittelt werden. Um Chromatographieeffekte zu berücksichtigen, hat Feenstra (1998) mehrere Batchmodelle bzw. Mehr-Zellen-Modelle hintereinander geschaltet, so dass eine Massenabreicherung ohne gleichzeitige Änderung der Konzentrationsverhältnisse simuliert werden kann. Das Prinzip dieser inversen Methode ist ansonsten identisch wie bei Broholm et al. (2005), lediglich erhöht sich die Anzahl der zu ermittelnden Parameter, da die Anzahl der Zellen ebenfalls invers ermittelt werden muss. Die Anzahl der ermittelten Zellen gibt – neben der ermittelten Schadstoffmasse – wiederum Hinweise auf die Quellarchitektur, da eine große Anzahl an Zellen auf das Vorhandensein von (longitudinal lang erstreckten) Pools schließen lässt.</p> <p>Der Vorteil der Methode von Feenstra (1998) und Broholm et al. (2005) gegenüber Sciortino et al. (2000) ist, dass die Strömungssituation nur insoweit bekannt sein muss, so dass ein oder mehrere Brunnen so platziert werden können, dass sie den Abstrom erfassen. Bei Verwendung von Konzentrationen (Sciortino et al., 2000) anstelle von Konzentrationsverhältnissen ist hingegen die Strömungssituation hoch sensitiv auf die Ergebnisse der Schadstoffmassenermittlung. Nachteil der Methode von Feenstra (1998) und Broholm et al. (2005) ist hingegen die Notwendigkeit, die ausgetragene Schadstoffmasse über die Zeit zu kennen. Dies ist entweder über ein oder mehrere Brunnen möglich, die den gesamten Abstrom fassen, was bei größeren Schadensfällen nicht realistisch ist, oder über Abschätzung des Massenflusses aus einzelnen Beobachtungsmessstellen.</p>
Butcher & Gauthier (1994), Martac et al. (2007)	<p>Butcher & Gauthier (1994) und Martac et al. (2007) verwendeten anstelle von Konzentrationen oder Konzentrationsverhältnissen Schadstoffmassenflüsse zur inversen Ermittlung der Schadstoffmasse. Da Massenflüsse jedoch nur schwer direkt zu bestimmen sind, wurden in beiden Fällen konzeptionelle Modelle angewendet, um Massenflüsse zu bestimmen, die dann mit Massenflüssen aus DNAPL-Lösungsmodellen verglichen wurden, um die Schadstoffmasse zu ermitteln.</p>

Tab. E4.III.2-2 (Forts.): Ausführliche Beschreibung der in Tab. E4.III.2-1 dargestellten Arbeiten.

Referenz	Beschreibung
Butcher & Gauthier (1994), Martac et al. (2007)	<p>Martac et al. (2007) verwendete ein analytisches Modell, um anhand von gemessenen Bodenluftkonzentrationsprofilen den Massenfluss aus dem DNAPL in der ungesättigten Zone zu berechnen. Dieser Massenfluss wurde simulierten Massenflüssen für verschiedene Schadensherdgeometrien und verschiedene DNAPL-Sättigungen gegenübergestellt, die mit dem Mehrphasenmodell MIN3P (Mayer et al. 2002) gerechnet wurden. Butcher & Gauthier (1994) ermittelten invers Massenflüsse aus gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser und stellten diese Massenflüssen aus analytischen DNAPL-Lösungsmodellen für unterschiedliche Quellarchitekturelemente („pools“ und „ganglia“) gegenüber.</p> <p>Butcher & Gauthier (1994) betonen, dass die auf diese Weise ermittelte Schadstoffmasse mit erheblicher Unsicherheit behaftet sein kann, insbesondere wenn die Quellarchitektur nicht bekannt ist. Zudem empfehlen sie langjährige Beobachtungszeitreihen für eine belastbarere Aussage über die verbliebene Schadstoffmasse.</p>

Zitierte Literatur

- Broholm, K., Feenstra, S. & Cherry, J. A. (2005). Solvent release into a sandy aquifer. 2. Estimation of DNAPL mass based on a multiple-component dissolution model. *Environmental Science & Technology*, 39: 317-324.
- Butcher, J. B. & Gauthier, T. D. (1994). Estimation of Residual Dense NAPL Mass by Inverse Modeling. *Ground Water*, 32 (1): 71-78.
- Feenstra, S. (1998). Aqueous concentration ratios to estimate mass of multi-component NAPL residual. *Proceedings: Nonaqueous-Phase Liquids. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, California, 1: 55-60.
- Frind, E. O., Molson, J. W. & Schirmer, M. (1999). Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced sources. *Water Resources Research*, 35 (3): 683-694.
- Geller, J. T. & Hunt, J. R. (1993). Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated porous media. *Water Resources Research*, 29 (4): 833-845.
- Imhoff, P.T., Jaffé, P.R. & Pinder, G.F. (1994). An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Research*, 30(2): 307-320.
- Kueper, B. H. & Frind, E. O. (1991). Two-phase flow in heterogeneous porous media 1. Model development. *Water Resources Research*, 27 (6): 1049-1057.
- Martac, E., Zamfirescu, D. & Teutsch, G. (2007). Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand; Beispiel: CKW-Schaden, Chemische Reinigung in Rosengarten-Ehestorf, Endbericht des BMBF-Vorhabens 02WN0437 im KORA-Förderschwerpunkt. Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, Tübingen. 93 S. (s. auch Abschlussbericht Rosengarten auf beigefügter CD)
- Mayer, K.U., Frind, E.O. & Blowes, D.W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 38(9): Art.No. 13 - 1174.
- Miller, C. T., Christakos, G., Imhoff, P. T., McBride, J. F. & Pedit, J. A. (1998). Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches. *Advances in Water Resources*, 21 (2): 77-120.
- Miller, C. T., Poirier-McNeill, M. M. & Mayer, A. S. (1990). Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. *Water Resources Research*, 26 (11): 2783-2796.
- Powers, S. E., Abriola, L. M. & Weber Jr., W. J. (1992). An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates. *Water Resources Research*, 28 (10): 2691-2705.
- Powers, S.E., Abriola, L.M. & Weber, W.J. (1994). An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates. *Water Resources Research*, 30(2): 321-332.
- Sale, T. & McWhorter, D. B. (2001). Steady state mass transfer from single-component dense non-aqueous phase liquids in uniform flow fields. *Water Resources Research*, 37 (2): 393-404.
- Sciortino, A., Harmon, T. C. & Yeh, W. W.-G. (2000). Inverse modeling for locating dense nonaqueous pools in groundwater under steady flow conditions. *Water Resources Research*, 36 (7): 1723-1735.

E4.III.3 Analytische Lösungsmodelle zur Bestimmung der Schadensherd-emission

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

DNAPL in ungesättigter Zone

Wenn sich der Schadensherd ausschließlich in der ungesättigten Zone befindet, findet Volatilisierung der Schadstoffe aus dem DNAPL in die Bodenluft statt, sowie ggf. Lösung in perkolierendes Sickerwasser. Besteht der DNAPL aus einem Mehrkomponentengemisch mit mehreren Komponenten, können unter der Annahme von Gleichgewichtsbedingungen die Sättigungskonzentrationen $C_{sat,i}^g$ für Komponente i in der unmittelbar umgebenden Bodenluft (Index g) bzw. im Sickerwasser (Index w) nach dem Raoult'schen Gesetz berechnet werden:

Sättigungskonzentration in der Bodenluft:

$$C_{sat,i}^g = \frac{M w_i}{RT} V p_i \quad [\text{Gl. E4 7}]$$

mit $M w_i$ und $V p_i$ Molgewicht bzw. Dampfdruck der Komponente i , T der absoluten Temperatur und R der universellen Gaskonstante (8.314 J/molK).

Sättigungskonzentration im (Sicker-)Wasser:

$$C_{sat,i}^w = \chi_i \gamma_i S_i \quad [\text{Gl. E4 8}]$$

wobei S_i die Löslichkeit der (reinen) Substanz i ist, χ_i die Molfraktion der Komponente i im DNAPL Gemisch und γ_i der Aktivitätskoeffizient.

Der Massenfluss vom Schadensherd über die Bodenluft in die Atmosphäre lässt sich für stationäre Bedingungen mit dem ersten Fick'schen Gesetz beschreiben (s. Gl E3 16, Kap. E3.IV).

Der Massenfluss vom Schadensherd über die Bodenluft in das Grundwasser F_{gw} kann unter stationären Bedingungen aus zwei Teilmassenflüssen bestimmt werden, einem diffusiv-dispersiven Massenfluss über den Kapillarsaum $F_{diff/disp}$ und einem Massenfluss, der sich durch Lösung mit dem Sickerwasser ergibt F_{gwn} (in Jellali et al. 2003, nach Johnson & Pankow 1992 und Grathwohl 1998):

$$F_{gw} = F_{gwn} + F_{diff/disp} = A_k q_{gwn} \frac{C_{CF}^g}{H} + 2 \frac{C_{CF}^g}{H} A_k n \sqrt{\frac{D_w^e + \alpha_t u}{\pi t_c}} \quad [\text{Gl. E4 9}]$$

$\frac{C_{CF}^g}{H}$	Bodenluftkonzentration oberhalb des Kapillarsaums
H	Henry-Konstante
A_k	Fläche des Bodenluft-kontaminierten Bereichs oberhalb des Kapillarsaums
L_k	Länge des Bodenluft-kontaminierten Bereichs in Grundwasserströmungsrichtung
D_w^e	effektiver Diffusionskoeffizient in der wässrigen Phase
α_t	Vertikal-transversale Dispersivität
u	Mittlere Abstandsgeschwindigkeit
$t_c = L_k/u$	Kontaktzeit

Für diesen Ansatz müssen Bodenluftkonzentrationen möglichst nahe dem Kapillarsaum bekannt bzw. gemessen worden sein, sowie die räumliche Ausdehnung des Bodenluft-kontaminierten Bereichs oberhalb des Kapillarsaums.

Im KORA-Projekt Rosengarten (Martac et al., 2007) wurde mit den genannten Ansätzen die Emission in die Atmosphäre und in das Grundwasser berechnet (vgl. Kap. C2.5).

Wiedemeier et al. (1999) stellen zwei weitere einfache sog. „leaching Modelle“ vor ASTM (1995); SAM von Connor et al. (1997), die den Massenfluss aus einem Schadensherd in der ungesättigten Zone durch Sickerwasser beschreiben. Ausgehend von gemessenen Schadstoffgehalten im Boden werden Obergrenzen für Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser errechnet. Beide Modelle gehen dabei davon aus, dass die Schadstoffe ausschließlich sorptiv und nicht als NAPL vorliegen, d.h. die errechneten Konzentrationen im Grundwasser sind linear proportional (lineare Isotherme) zu den gemessenen Schadstoffkonzentrationen im Boden. Das SAM Modell (Connor et al. 1997) berücksichtigt zusätzlich die Abnahme der Sickerwasserkonzentrationen, wenn unkontaminierte Bereiche der ungesättigten Zone passiert werden und Schadstoffe sorptiv gebunden werden.

Drei komplexere, zum Teil numerische „leaching Modelle“ berücksichtigen weitere Prozesse in der ungesättigten Zone, die am Transport von Schadstoffen aus dem Schadensherd durch die ungesättigte Zone in das Grundwasser beteiligt sind. Wiedemeier et al. (1999) erläutern diese Modelle SESOIL, VADSAT und ein Modell von Jury et al. (1990), die teilweise das Vorhandensein von Phase, Volatilisierung, biologischen Abbau, Diffusion und Dispersion in der ungesättigten Zone berücksichtigen. Connor et al. (1997) vergleichen die drei komplexeren Modelle mit dem SAM Modell anhand von synthetischen Szenarien und zeigen, dass errechnete Konzentrationen im Grundwasser signifikant zwischen den verschiedenen Modellen variieren, was sie u.a. auf die Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung der Volatilisierung zurückführen.

DNAPL in gesättigter Zone

Wie schon in Kap. A2.3.1 angesprochen, hat die Quellarchitektur der in der gesättigten Zone vorliegenden DNAPL bzw. die für Lösungsprozesse zur Verfügung stehende Fläche sowie die Orientierung der Fläche zur Grundwasserströmungsrichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Emission aus dem DNAPL in das Grundwasser. Entsprechend der Kontaktfläche und Orientierung zum vorbeiströmenden Grundwasser sind „Finger“ bzw. „Ganglia“ nach kürzeren Zeitspannen vollständig aufgelöst, während „Pools“ über wesentlich längere Zeiträume als emittierende Schadensherde bestehen bleiben. Im folgenden werden analytische Ansätze zur Berechnung des Massenflusses aus Ganglia und Pools vorgestellt.

Butcher & Gauthier (1994) verwenden zur Berechnung der Lösung von **Ganglia** einen Ansatz nach Miller et al. (1990), bei dem ein spezifischer Massenfluss f (nicht Konzentration) ermittelt wird:

$$f_{\text{ganglia}} = K_L (C_{\text{Sat}} - C) \quad [\text{M L}^{-3} \text{T}^{-1}] \quad [\text{Gl. E4 10}]$$

wobei K_L ein Massentransferratenkoeffizient ist, C die Konzentration im Wasser und C_{sat} die Sättigungskonzentration.

Miller et al. (1990) listen verschiedene Beziehungen zwischen Sherwood-Zahl (bzw. K_L) und Reynolds-Zahl (bzw. der Grundwasserströmungsgeschwindigkeit u) verschiedener Autoren auf. Ihre Experimente liefern folgenden empirische Zusammenhang zwischen K_L und u , D_m , d_p und θ_n . Butcher & Gauthier (1994) merken an, dass für diesen Ansatz die Geometrie der Ganglia nicht bekannt sein muss, aber Annahmen über den NAPL-Gehalt für die Bestimmung von K_L getroffen werden müssen.

$$K_L = 12 \frac{D_m^{0.5} u^{0.75} \rho^{0.25} \theta_n^{0.6}}{d_p^{1.25} \mu^{0.25}} \quad [\text{Gl. E4 11}]$$

C	Konzentration im Wasser
C_{sat}	Sättigungskonzentration
K_L	Massentransferratenkoeffizient, der die NAPL-Oberfläche beinhaltet [s^{-1}]
D_m	Molekularer Diffusionskoeffizient [cm^2/s]
u	Mittlere Abstandsgeschwindigkeit [cm/s]
ρ	Dichte des Wassers [g/cm^3]
θ_n	NAPL-Gehalt [-]
d_p	Median des Partikeldurchmessers [cm]
μ	Dynamische Viskosität des Wassers [$\text{g}/(\text{cm s})$]

Miller et al., (1990) weisen darauf hin, dass idealerweise Laborversuche durchgeführt werden sollten, um einen standortspezifischen Zusammenhang zwischen dem Massentransferratenkoeffizienten sowie fallspezifischen Parametern wie Partikeldurchmesser, Abstandsgeschwindigkeiten, NAPL-Gehalten etc. abzuleiten.

Hunt et al. (1988) stellten einen analytischen Ansatz zur Berechnung der Lösung aus **Pools** vor. Sie berechnen in ihrem Modell die Konzentration im Grundwasser am Ende des Pools der Länge L_p in beliebiger Höhe z über dem Pool:

$$C(L_p, z) = C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{z}{2(D_v L_p / u)^{1/2}} \right] \quad [\text{Gl. E4 12}]$$

mit

$$D_v = D_e + u\alpha_v \quad [\text{Gl. E4 13}]$$

D_v	Vertikaler Dispersionskoeffizient [m^2/d]
L_p	Länge des DNAPL Pools in Grundwasserströmungsrichtung [m]
D_e	Molekularer Diffusionskoeffizient [m^2/d]
α_t	Vertikale Dispersivität [m]

Typische Werte für α_t liegen zwischen 0.005-1 mm für Grundwasserströmungsgeschwindigkeiten zwischen 100 und 0.1 m/d (Klenk & Grathwohl 2002).

Johnson & Pankow (1992) erweiterten das Modell von Hunt et al. (1988), in dem sie durch Integration über z und Normierung über L_p einen Ansatz zur Berechnung eines mittleren, über die Poolfläche normierten Massenflusses liefern:

$$f_{\text{pool}} = C_s n \sqrt{4 D_v u / \pi L_p} \quad [\text{M L}^{-2} (\text{Poolfläche}) \text{T}^{-1}] \quad [\text{Gl. E4 14}]$$

Multiplikation von f_{pool} mit der Pool-Fläche $L_p \cdot B_p$ ergibt den Gesamtmassenfluss aus dem DNAPL Pool in das Grundwasser.

$$F_{\text{pool}} = C_s n L_p B_p \sqrt{4 D_v u / \pi L_p} = 2 C_s n B_p \sqrt{D_v L_p u / \pi} \quad [\text{M T}^{-1}] \quad [\text{Gl. E4 15}]$$

Johnson & Pankow (1992) zeigen rechnerisch, dass der normierte Massenfluss f_{pool} mit zunehmender Pool-Länge abnimmt, da zwar mit zunehmender Pool-Länge die Kontaktzeit des Grundwassers über der Pool-Fläche zunimmt, aber der Konzentrationsgradient am Wasser/Pool-Interface mit zunehmender Fläche abnimmt und damit der Pool-Flächen-gemittelte Massenfluss.

Sale & McWorther (2001) verwenden den Ansatz von Miller et al. (1990), um durch Superposition der analytischen Lösungen die Emission aus einer komplex aufgebauten Quellzone, die sie in mehrere DNAPL-Zonen unterschiedlicher Geometrien und Orientierungen unterteilen, zu berechnen. Auf diese Weise realisieren sie die Berücksichtigung unterschiedlicher Architekturelemente wie **DNAPL-Pools und -Ganglia** und kommen zu dem Schluss, dass unter der Annahme gleichförmiger Strömungsbedingungen die Emission nicht durch den Massentransfer zwischen DNAPL und Wasser limitiert ist, sondern durch den advektiv-dispersiven Transport. Sie betonen desweiteren, dass der Massentransfer vor allem an den oberstromigen Schadensherdrändern stattfindet, da im Schadensherdinneren die Konzentrationsgradienten, die die treibende Kraft für den Massentransfer sind, gegenüber den Rändern drastisch verringert sind. Limitierungen dieses Ansatzes entstehen vor allem durch die Annahme gleichförmiger Strömungsbedingungen, so dass präferenzielle DNAPL-Lösung und ein erhöhter Massentransfer in besser durchlässigen Bereichen nicht berücksichtigt werden können (s. auch Rao & Jawitz 2003).

Beispiel für berechnete Konzentrationsprofile im Grundwasser oberhalb eines NAPL-Pools (Anwendung von Gl. E4 12/13)

Es wird ein DNAPL-Pool mit den Längen 5, 10, 20 und 50m betrachtet und am Ende dieses jeweiligen DNAPL-Pools das Konzentrationsprofil $C(z)$ über dem Pool für folgenden homogenen Beispielaquifer berechnet:

Grundwasserströmungsgeschwindigkeit $u = 1,14 \text{ m/d}$

Vertikale Dispersivität $\alpha_v = 0.0001 \text{ m}$ (s. (Klenk & Grathwohl 2002))

Molekularer Diffusionskoeffizient im Wasser (PCE) $D_e = 5.9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Länge des DNAPL-Pools $L_p = 5, 10, 20$ bzw. 50 m

Aus Abb. E4.III.3-1 wird deutlich, wie schnell oberhalb des DNAPL-Pools die Konzentrationen im Grundwasser abnehmen: bei einer Pool-Länge von 5 m ist die Konzentration im Grundwasser 5 cm oberhalb des DNAPL-Pools nur noch 20% der Sättigungskonzentration (bei PCE wären dies $0.2 \cdot 141 \text{ mg/L} = 28 \text{ mg/L}$), während sie bei einem 50 m langen Pool immerhin rund 68% der Sättigungskonzentration entspricht. Für die betrachteten vier Pool-Längen ist 40 cm oberhalb des DNAPL-Pools die Konzentration im Grundwasser unterhalb der Nachweisgrenze. Das Beispiel zeigt, wie geringmächtig Grundwasserfahnen im Abstrom von DNAPL-Pools sein können, wobei unter heterogenen Aquiferbedingungen mit größeren Fahnenmächtigkeit gerechnet werden kann im Vergleich zu homogenen Aquiferen.

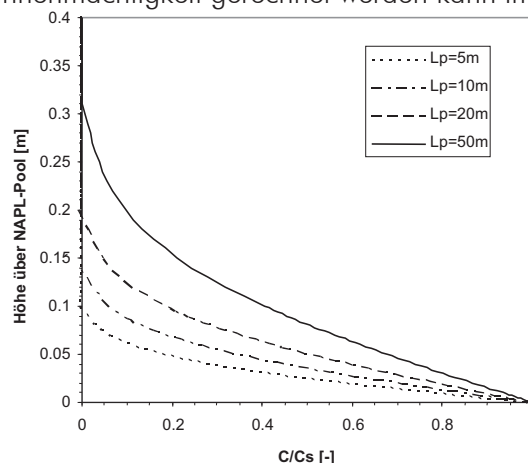


Abb. E4.III.3-1: Berechnete, normierte Konzentrationsprofile im Grundwasser oberhalb des Endes eines DNAPL-Pools mit unterschiedlichen Pool-Längen.

Zitierte Literatur

- ASTM (1995). Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. ASTM E-1739-95.
- Butcher, J. B. & Gauthier, T. D. (1994). Estimation of Residual Dense NAPL Mass by Inverse Modeling. *Ground Water*, 32 (1): 71-78.
- Connor, J.A., Bowers, R.L., Paquette, S.M. & Newell, C. J. (1997). Soil attenuation model (SAM) for derivation of risk-based soil remediation standards. National Ground Well Association Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference. Houston Texas.
- Grathwohl, P. (1998). *Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption, Desorption and Dissolution Kinetics*. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Hunt, J. R., Sitar, N. & Udell, K. S. (1988). Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis and mechanisms. *Water Resources Research*, 24 (8): 1247-1258.
- Jellali, S., Benremita, H., Muntzer, P., Razakarioa, O. & Schafer, G. (2003). A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60 (1-2): 31-53.
- Johnson, R. L. & Pankow, J. F. (1992). Dissolution of Dense Chlorinated Solvents into Groundwater. 2. Source Functions for Pools of Solvents. *Environmental Science & Technology*, 26 (5): 896-901.
- Jury, W.A., Russo, D., Streile, G. & El Abd, H. (1990). Evaluation of volatilization by organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resources Research*, 26(1): 13-20.
- Klenk, I. D. & Grathwohl, P. (2002). Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58: 111-128.
- Martac, E., Zamfirescu, D. & Teutsch, G. (2007). Feldmaßstäbliche Quantifizierung des NA-Potenzials in mächtigen Grundwasserleitern mit hohem Flurabstand; Beispiel: CKW-Schaden, Chemische Reinigung in Rosengarten-Ehestorf, Endbericht des BMBF-Vorhabens 02WN0437 im KORA-Förderschwerpunkt. Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, Tübingen. 93 S. (s. auch Abschlussbericht Rosengarten auf beigefügter CD)
- Miller, C. T., Poirier-McNeill, M. M. & Mayer, A. S. (1990). Dissolution of Trapped Nonaqueous Phase Liquids: Mass Transfer Characteristics. *Water Resources Research*, 26 (11): 2783-2796.
- Rao, J. R. & Jawitz, J. W. (2003). Comment on „steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields“. *Water Resources Research*, 39 (3): 1068 - COM 1.
- Sale, T. & McWhorter, D. B. (2001). Steady state mass transfer from single-component dense non-aqueous phase liquids in uniform flow fields. *Water Resources Research*, 37 (2): 393-404.

E4.III.4 Prozessbasierte numerische Modelle zur Bestimmung der Schadensherdemission

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

In komplexen, heterogenen Fällen kann eine analytische Abschätzung der Emission aus dem Schadensherd nicht mehr zielführend sein, so dass ggf. numerische Mehrphasenmodelle angewendet werden können. Im Folgenden wird zwischen zwei Typen von Mehrphasenmodellen unterschieden:

- Mehrphasenmodelle, bei denen die NAPL-Phase als mobile Phase gerechnet wird und somit die Ausbreitung des NAPLs in der ungesättigten bzw. gesättigten Zone simuliert werden kann und
- Modelle, bei denen die NAPL-Phase als immobil angenommen wird, so dass keine NAPL-Migration, aber NAPL-Lösungsprozesse simuliert werden können.

Für eine deterministische Anwendung der erst genannten Mehrphasenmodelle müssten die Untergrundheterogenitäten auf kleinster Skala bekannt sein, um die auf Heterogenitäten extrem sensitive NAPL-Ausbreitung prediktiv berechnen zu können. Dies ist auch mit dem Einsatz innovativer Technologien, die den Untergrund hochauflösend charakterisieren können (Direct-Push-Techniken, Geophysikalische Methoden) nicht machbar, weshalb diese Modelle für eine feldmaßstäbliche Abschätzung der Emission am ehesten im Rahmen stochastischer Studien eingesetzt werden (Dillard et al. 1997; Essaid & Hess 1993); (Miles et al. 2008). Beim zweiten Modelltyp wird hingegen die (immobilen) Herdgeometrie als bekannt angenommen, von der ausgehend für einen ggf. heterogenen Untergrund die Lösungsprozesse aus dem NAPL simuliert werden.

Es wird im folgenden eine Auswahl an Modellen von beiden Typen vorgestellt, die für die Berechnung der Emission eingesetzt werden können, wobei ausdrücklich darauf hingewiesen wird, dass diese Auswahl keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Tab. E4.III.4-1: Auswahl an Mehrphasenmodellen, die zur Berechnung der Schadensherdemission eingesetzt werden können. K_f : hydraulische Leitfähigkeit, n_{tot} : Gesamtporosität, S_o : Sättigung

Modell	NAPL als mobile/immobilen Phase	Massen-transfer zwischen NAPL und Wasser	Anzahl der NAPL-Komponenten	Limitierungen	Referenz/Link
MIN3P	immobil	Kinetik	n	n_{tot} und K_f sind keine Fkt. von S_o	Mayer et al. (2002) http://www.science.uwaterloo.ca/research/ggr/ReactiveTransportModelling/MIN3P/MIN3P.html
BIONAPL/3D	immobil	Kinetik und Gleichgewicht	n	Nur gesättigte Zone	Frind et al. (1999) http://www.science.uwaterloo.ca/~molson/bionapref10.pdf
RT3D with reaction package napl.f	immobil	Kinetik	1	Nur gesättigte Zone; n_{tot} und K_f sind keine Fkt. von S_o	Clement et al. (2004), Clement (1998) http://bioprocess.pnl.gov/rt3d.htm

Tab. E4.III.4-1 (Forts.): Auswahl an Mehrphasenmodellen, die zur Berechnung der Schadensherdemission eingesetzt werden können

Modell	NAPL als mobile/im-mobile Phase	Massen-transfer zwischen NAPL und Wasser	Anzahl der NAPL-Komponenten	Limitierungen	Referenz / Link
GeoSys/Rockflow	immobil	Kinetik ¹⁾	n	Nur gesättigte Zone	http://www.virtual-aquifer.de
TBC	immobil	Kinetik	n	Nur gesättigte Zone; n_{tot} und K_r sind keine Fkt. von S_o	Schäfer et al. (1998)
COMPFLOW	mobil	Kinetik	1		Unger et al. (1995)
UTCHEM	mobil	Kinetik	n		Pope & Nelson (1978), Bhuyan et al. (1990) http://www.cpge.utexas.edu/utchem

¹⁾ Massentransferrate K_L wird beschrieben als $K_L(u,t) = a_o(t) \cdot K(u)$, wobei a_o die NAPL-Oberfläche ist, die mit dem Grundwasser in Kontakt steht und zeitlich variabel ist und $K(u)$ ein zeitlich konstanter Massentransferkoeffizient ist, der von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt.

Zitierte Literatur

- Bhuyan, D., Pope, G. A. & Lake, L. W. (1990). Mathematical Modeling of High-pH Chemical Flooding. Soc. Pet. Eng. Reservoir Eng.
- Clement, T. P., Kim, Y. C., Gautam, T. R. & Lee, K. K. (2004). Experimental and Numerical Investigation of DNAPL Dissolution Processes in a Laboratory Aquifer Model. Ground Water Monitoring & Remediation, 24 (4): 88-96.
- Clement, T. P. (1998). RT3D Reaction Module for Modeling Biodegradation Coupled with NAPL Dissolution Processes. White Paper.
- Dillard, L. A., Essaid, H. I. & Herkelrath, W. N. (1997). Multiphase flow modelling of a crude-oil spill site with a bimodel permeability distribution. Journal of Contaminant Hydrology, 48: 89-119.
- Essaid, H. I. & Hess, K. M. (1993). Monte Carlo simulations of multiphase flow incorporating spatial variability of hydraulic properties. Ground Water, 31 (1): 123-134.
- Frind, E. O., Molson, J. W. & Schirmer, M. (1999). Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source. Water Resources Research, 35 (3): 683-694.
- Mayer, K. U., Frind, E. O. & Blowes, D. W. (2002). Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. Water Resources Research, 38 (9): Art.No. 13 - 1174.
- Miles, B., Maji, R., Sudicky, E. A., Teutsch, G. & Peter, A. (2008). A Pragmatic Approach for Estimation of Source Zone Emissions at LNAPL Contaminated Sites. Journal of Contaminant Hydrology, 96: 83-96.
- Pope, G. A. & Nelson, R. C. (1978). A Chemical Flooding Compositional Simulator. Soc. Pet. Eng. J., 18 (339-354.).
- Schäfer, D., Schäfer, W. & Kinzelbach, W. (1998). Simulation of reactive processes related to biodegradation in aquifers. 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model. Journal of Contaminant Hydrology, 31: 167-186.
- Unger, A. J. A., Sudicky, E. A. & Forsyth, P. A. (1995). Mechanisms controlling vacuum extraction coupled with air sparging for remediation of heterogeneous formations contaminated by dense nonaqueous phase liquids. Water Resources Research, 31 (8): 1913-1925.

E4.III.5 Beispiele zu Modellierverfahren zur Berechnung von Schadstofffrachten

A. Peter (IfG, CAU Kiel)

Tab. E4.III.5-1: Einflussgrößen für die Bestimmung von Schadstofffrachten anhand von Immissionspumpversuchen

Beschreibung, Ergebnisse	Verfahren	Referenz
<p>Die VA-Studie erfolgte mit einem 2 dimensional stationären Strömungsmodell mit heterogener K_f-Verteilung (vier verschiedene Heterogenitätsgrade), auf das ein Transportmodell mit Abbau 1.Ordnung aufbaut und bis zum Erreichen einer stationären Schadstofffahne rechnet.</p> <p>Ein Satz von statistisch heterogenen, zweidimensionalen, stationären Fahnen wurde mit geostatistischen Eigenschaften generiert und mit Hilfe des VA durch verschiedene Experten erkundet, die virtuell Kontrollebenen und Pumpbrunnen positionieren konnten. Anschließend wurde ein virtueller Pumpversuch durchgeführt, dessen Dauer entsprechend der Kontrollebenenbreite angepasst wurde. Insgesamt wurden 85 Fälle untersucht. Für die Pumpbrunnen wurde der K_f-Wert anhand simulierter Absenktichter und Auswertung nach Cooper-Jacob bestimmt und für die analytische Invertierung der Konzentrations-Zeit-Reihen verwendet. Aus der Invertierung können mittlere Schadstoffkonzentrationen und Massenflüsse über die Kontrollebene ermittelt werden.</p> <p>⇒ Die erkundeten Massenflüsse weichen von den wahren Massenflüssen erheblich ab, z.T. werden sie um mehr als eine Größenordnung unterschätzt, z.T. um bis zu einem Faktor von 4 überschätzt. Ähnliches ergibt sich für die Bestimmung des Wasserflusses. Die mittleren und maximalen Konzentrationen hingegen werden recht genau ermittelt.</p> <p>⇒ Die ermittelten Werte sind stark vom Wasserabfluss über die Kontrollebene abhängig. Hier liegt die Hauptquelle für die Fehler in der Methodik. Wenn die Korrelationslänge der hydraul. Heterogenität kleiner als der Einzugsradius der Pumpbrunnen ist, ist die durch den Pumpbrunnen ermittelte hydraulische Durchlässigkeit nicht notwendigerweise repräsentativ für das Einzugsgebiet und es wird ein falscher Abfluss errechnet.</p>	Modell (VA), 2D Strömung, Transport und Reaktion	Bauer & Kolditz (2005), Bauer et al. 2006

Zitierte Literatur

- Bauer, S., Beyer, C., Chen, C., Gronewold, J. & Kolditz, O. (2006). Virtueller Aquifer (VA) - Computergestützte Bewertung von Erkundungs-, Sanierungs- und Monitoringstrategien im Hinblick auf das „Natural Attenuation“ und „Enhanced Natural Attenuation“ - Potenzial kontaminierter Böden und Grundwässer. Proceedings: Modellierung und Prognose von Natural Attenuation Prozessen im Untergrund, Statusseminar das KORA TV 7, 8.6.2006, Dresden: 93-113.
- Bauer, S. & Kolditz, O. (2005). Assessing contaminant mass flow rates obtained by the integral groundwater investigation method by using the Virtual Aquifer Approach. Proceedings: ModelCARE 2005, The Hague, Netherlands.

E4.III.6 Beispiele zu Modellierverfahren zur Berechnung von Abbauraten 1. Ordnung

Einfachste Verfahren zur Trendanalyse von Schadstoffkonzentrationen sind die Ratenkonstanten 1. Ordnung $k_{1\text{punkt}}$ und k_1 (s. Tab. E4.III.6-1, vgl. auch Tab. B3-9, Kap. E3.V). Die nächste „Stufe“ beinhaltet biologischen Abbauraten 1. Ordnung, 1D-Centerline Ansätze (s. Tab. E4.III.6-2). Kommerziell verfügbare Modelle, mit denen diese Berechnungen durchgeführt werden können sind z.B. BIOSCREEN, BIOCHLOR, BIOPLUME III, MT3D (s. Kap. B3.5).

Ansätze, in denen ein multidimensionaler Transport, d.h. insbesondere die transversale Dispersion berücksichtigt wird, finden sich in Anlehnung an Domenico & Schwartz (1990) bei Stenback et al. (2004); Beyer et al. (2007); Newell et al. (2002).

Tab. E4.III.6-1: Überblick zur Ermittlung und Anwendung von Ratenkonstanten 1. Ordnung in Anlehnung an Newell et al. (2002)

Ratenkonstante	Ermittlung	Anwendung	Aussagen zu		
			NA-Prozesse in der Fahne	Fahnenstabilität	Erreichung von Sanierungsziel
$k_{1\text{punkt}}$	Konz. (log) vs. Zeit (xy-Plot), Berechnung: $k_{\text{punkt}} = \text{Steigung der Geraden}$	Veränderung der Schadstoffkonzentration über die Zeit an einem Messpunkt	nein*	nein*	ja
k_1	Konz. (log) vs. Distanz zur Quelle (xy-Plot), Berechnung: $k = \text{Steigung} \times \text{Transportgeschw.}$ (= Abstandsgeschw. / R)	Veränderung der Schadstoffkonzentration mit Distanz zur Schadstoffquelle	ja	nein*	nein
biol. Abbauraten $_1$	s. Tab. E4.III.6-2	Abbauraten von gelösten Schadstoffen im Abstrom der Quelle	ja	nein	nein

* nur anhand mehrerer Untersuchungen

Tab. E4.III.6-2: Gängige Ansätze zur Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung über 1D-Centerline-Ansatz (Konzentration vs. Distanz, Bedingung: stabile, steady-state Fahne). Siehe Bauer et al. (2006a, 2007); Beyer et al. (2007)

Formel für Abbauratenkonstante	Referenz	Ansatz
1 $\lambda_1 = -\frac{v_a}{\Delta x} \ln \left(\frac{C(x)}{C_0} \right)$	Wiedemeier et al. 1996	Analytische Lösung der 1D-Transportgleichung mit Advektion und Abbau 1. Ordnung
2 $\lambda_1 = -\frac{v_a}{\Delta x} \ln \left(\frac{C(x)}{C_0} \frac{C_0^*}{C(x)^*} \right)$	Wiedemeier et al. 1996, 1999	wie Methode 1, aber unter Verwendung von Schadstoffkonzentrationen, die anhand der Konzentrationen einer konservativen, nicht abbaubaren Substanz normiert wurden * (sog. „Tracer-Korrektur-Methode“), berücksichtigt Verdünnung und Dispersion

Tab. E4.III.6-2 (Forts.): Gängige Ansätze zur Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung über 1D-Centerline-Ansatz

	Formel für Abbauratenkonstante	Referenz	Ansatz
3	$\lambda_1 = \frac{v_a}{4\alpha_L} \left\{ \left[1 - 2\alpha_L \frac{\ln(C(x)/C_0)}{\Delta x} \right]^2 - 1 \right\}$	Buschek & Alcantar 1995	Analytische Lösung der 1D Transportgleichung mit Advektion, longitudinaler Dispersion und Abbau 1. Ordnung
4	$\lambda_1 = \frac{v_a}{4\alpha_L} \left\{ \left[1 - 2\alpha_L \frac{\ln(C(x)/C_0 \beta)}{\Delta x} \right]^2 - 1 \right\}$	Zhang & Heathcote 2003	Analytische Lösung der 2D Transportgleichung mit Advektion, Längs- und Querdispersion, Abbau 1. Ordnung und Quellbreite
	mit $\beta = \operatorname{erf} \left(\frac{W_s}{4\sqrt{\alpha_L \Delta x}} \right)$		

mit

 λ_1 Abbaurate 1. Ordnung v Transportgeschwindigkeit [LT-1] Δx Distanz zwischen Grundwassermessstellen [L] $C_0, C(x)$ Schadstoffkonzentrationen in GWMS quellennah und abstromig [ML-3] α_L, α_t longitudinale und transversale Dispersion [L] W_s Breite der Quelle [L]

Tab. E4.III.6-3: Modellstudien zur Bewertung der Unsicherheiten/Einflussfaktoren bei der Bestimmung von Abbauraten und daraus resultierende Fehleinschätzungen bei der Bestimmung der Schadstofffahnenlänge (vgl. auch Synopse TV 7)

Beschreibung, Ergebnisse	Studienart	Referenz
Vergleich von 4 Methoden (siehe Tab. E4.III.6-2) zur Berechnung der Abbauraten 1. Ordnung in Abh. der Aquiferheterogenitäten	Modell (VA)	Bauer et al. (2006 a,b, 2007)
Im Rahmen einer VA-Studie wurde ein virtueller Aquifer mit einer stationären Schadstofffahne erzeugt, an dem die vier Methoden zur Bestimmung von Abbauraten anhand der Centerline-Methode virtuell getestet wurden. Da die „reale“ Abbaurate, die zur Erstellung der Schadstofffahne verwendet wurde, bekannt ist, konnten die Ergebnisse aus den vier Methoden quantitativ bewertet werden.		
Methoden 1: Wiedemeier et al. (1996); 2: Wiedemeier et al. (1996, 1999) „Tracer-Korrektur-Methode“; 3: Buschek & Alcantar (1995); 4: Zhang & Heathcote (2003).		
Annahmen zur Genierung des VA und der Schadstofffahne: Stationäres 2D-Strömungsmodell mit heterogener Kf-Verteilung für vier verschiedene Heterogenitätsgrade ($\sigma_{in}^2 = 0.38 - 4.5$). Der Schadstofftransport wurde anhand eines Abbaus 1. Ordnung bis Erreichen des stationären Zustands (stationäre Fahne) gerechnet. Für jeden Heterogenitätsgrad wurden 100 geostatistisch äquivalente Realisationen erzeugt, die im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation ausgewertet wurden. Jedes auf diese Weise gerechnete Strömungs- und Transportmodell mit seiner simulierten, die „virtuelle Realität darstellende“ Schadstofffahne wurde auf folgende Weise untersucht und erkundet:		
1. Anhand von drei a priori gesetzten Messstellen (davon eine im Schadensherd) wurde ein hydrologisches Dreieck erzeugt, anhand dessen die Strömungsrichtung ermittelt wurde.		

Tab. E4.III.6-3 (Forts.): Modellstudien zur Bewertung der Unsicherheiten/Einflussfaktoren bei der Bestimmung von Abbauraten

Beschreibung, Ergebnisse	Studien- art	Referenz
<p>2. Entlang dieser Strömungsrichtung wurden drei weitere Messstellen von der Schadensherdmessstelle aus gesetzt („Centerline“ bzw. Fahnenmitte).</p> <p>3. Anhand der an den Centerline-Messstellen „gemessenen“, d.h. virtuell simulierten Schadstoffkonzentrationen wurden nach Methode 1 bis 4 Abbauraten ermittelt, die mit der „wahren“ Abbauraten, die zur Simulation der Fahne verwendet wurde, verglichen wurden.</p> <p>Ergebnisse:</p> <p>⇒ Die Bestimmung der Abbaukonstante wird mit zunehmender Heterogenität schwieriger, d.h. die Abbauraten weicht stärker vom wahren Wert ab und die Varianz des Ensembles nimmt zu.</p> <p>⇒ In der Mehrzahl der Realisationen werden die Abbauraten überschätzt. Die Überschätzung nimmt mit zunehmender Heterogenität zu (Fehler der Methoden 1, 3, 4) vor allem aufgrund eines „Herausmessens“ aus der Fahne, d.h. falsch ermittelter Centerline.</p> <p>⇒ Methode 2 liefert die besten Schätzwerte für die Abbaukonstante, die Fehler dieser Methode liegen v.a. in der falschen Abschätzung der Fließgeschwindigkeit.</p> <p>Insgesamt betragen die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Abbauraten rund 0.5-2 Größenordnungen, woraus sich eine Unterschätzung der Fahnenlängen im Mittel um ca. 20-60% ergibt (vgl. Studie von Beyer et al. 2006, diese Tabelle)</p> <p>Weitere Analysen im Rahmen dieser VA-Studie umfassten die Betrachtung von fehlerbehafteten Grundwasserständen und Schadstoffkonzentrationen zur Ermittlung der Fließrichtung bzw. der Abbauraten.</p>	Modell (VA)	Bauer et al. (2006 a,b, 2007), Forts.
<p><i>Unsicherheiten bei der Abschätzung von Fahnenlängen in heterogenen Aquiferen in Abh. der verwendeten Ansätze zur Bestimmung der Abbauraten</i></p> <p>1. Fall: Berechnung der Abbauraten 1.Ordnung mit Hilfe des Centerline-Ansatzes in einem heterogenen Aquifer, Abbau erfolgt nach 1. Ordnung</p> <p>⇒ Sowohl berechnete Abbauraten als auch daraus resultierende Fahnenlängen sind sehr unsicher. Im Schnitt sind die Abbauraten zu hoch, so dass die berechneten Fahnenlängen zu kurz sind. Fehler in den Abbauraten steigen mit zunehmender Heterogenität und erreichen bis zu eine Größenordnung. Die Fahnenlänge wird im Schnitt um 50% unterschätzt, im schlimmsten Fall um den Faktor 10. Anwendung dieser Methoden nur, wenn die Fahne stabil ist. Werden Methoden bei schrumpfender oder wachsender Fahne eingesetzt, werden Raten überschätzt und Fahnenlängen unterschätzt.</p> <p>2. Fall. wie Fall 1 nur dass die Abbaukinetik nicht 1. Ordnung, sondern Michaelis-Menten (MM) ist</p> <p>⇒ Berechnungsmethoden ohne Korrektur durch konserv. Tracer liefern eine zusätzliche Unterschätzung der Fahnenlänge (weniger als 40% der wahren Länge) im Vergleich zu Fall 1 v.a. in den weniger heterogenen Aquiferen. Generell werden im Fall 2 Unsicherheiten erhöht</p> <p>3. Fall: Berechnung der MM-Parameter anhand Regressionsansatz (werden im Schnitt überschätzt)</p> <p>⇒ Überschätzung der MM-Parameter schwanken von 2 (geringe Heterogenität) bis nahezu 4 (hohe Heterogenität); die Fahnenlängen werden bei geringen Heterogenitäten gut nachgebildet, bei hohen Heterogenitäten wird die Fahnenlänge im besten Fall zu 80% vorhergesagt, im schlechtesten Fall nur bis zu 40%. Im Vergleich zum Fall 2, wird der Fehler in der Fahnenlängenabschätzung jedoch um einen Faktor 3 verbessert.</p>	Modell (VA), 3D Strömung, Transport und Reaktion	Beyer et al. (2006)

Tab. E4.III.6-3 (Forts.): Modellstudien zur Bewertung der Unsicherheiten/Einflussfaktoren bei der Bestimmung von Abbauraten

Beschreibung, Ergebnisse	Studienart	Referenz
<p>Vergleich von Abbauraten 1. Ordnung in Abh. des zugrundeliegenden Messnetzes, Vergleich von verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung (Centerline-Methode, 2D-Ansatz nach Stenback et al. 2004)</p> <p>Grundlage dieser VA-Studie war die Simulation eines Satzes stationärer Schadstoff-fahren in einem 2 dimensional Aquifer mit heterogener K_f-Verteilung. Der Schadstoffabbau erfolgte gemäß einer Kinetik 1.Ordnung. Die so erzeugten Fahnenrealisationen wurden mit Hilfe der VA-Methodik durch verschiedene Experten erkundet, die virtuell eine beliebige Anzahl von Messstellen im Aquifer positionieren konnten. Durch Konzentrationsmessungen der so erzeugten Erkundungs- und Monitoring-Netzwerke wurden Abschätzungen der Abbauraten 1. Ordnung mit den Centerline-Methoden 1: Wiedemeier et al. (1996), 2: Buschek & Alcantar (1995) und 3: Zhang & Heathcote (2003) vorgenommen (Fall A). Als Vergleich wurde zudem ein zweidimensionaler Ansatz von Stenback et al. (2003) (Fall B: Fitten einer 2-dimensionalen Advektions-Dispersions-Gleichung) angewendet. Die Fehlerhaftigkeit der mit den diversen Methoden abgeschätzten Abbauraten wurde in Hinblick auf die Geometrie und Dimensionierung der Messstellennetze untersucht (Anzahl der Brunnen, ggf. nicht-lineare Centerline).</p> <p>⇒ Abbauraten wurden generell bei allen Ansätzen überschätzt.</p> <p>⇒ Fall A (Centerline-Ansatz): Die Überschätzungen wurden v.a. verursacht durch falsche Einschätzung der mittl. Fließgeschwindigkeit, inadequate Parametrisierung der long. und transvers. Dispersion sowie Berücksichtigung von Messungen außerhalb der Centerline. Bei breiteren Fahnen (16 m im Vergleich zu 4 m) waren die Abweichungen kleiner, da weniger Messpunkte außerhalb der Centerline lagen. Verbesserungen in der Ratenbestimmungen wurden auch dadurch erzielt, dass Mittelwerte für den K_f-Wert herangezogen wurde, anstatt 1 Messwert.</p> <p>Fall B: Fehlerquellen waren hier inadequate Parametrisierung der long. und transvers. Dispersion und fehlerhafte Abschätzungen der mittl Fließgeschwindigkeit. 2D-Ansatz besonders geeignet für breitere Fahnen im Vergleich zum 1D-Ansatz.</p>	VA	Beyer et al. (2007)
<p>Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser unter Berücksichtigung verschiedener Abbaukinetiken (BTEX)</p> <p>Voraussetzung, dass der biologische Abbau eines Schadstoffs unter Verbrauch eines Reaktionspartners einer Doppel-Monod-Kinetik folgt und Vergleich dieser „virtuellen Realität“ mit weiteren Simulationen, bei denen folgende, einfachere Kinetik-Ansätze verwendet wurden:</p> <p>(1) Doppel-Michealis-Menten-Kinetik für den Schadstoff und Reaktionspartner (Vernachlässigung von Bakterienwachstum); (2) Gekoppelter Abbau 1. Ordnung für den Schadstoff mit Monod-Kinetik für den Reaktionspartner; (3) Einfache Michealis-Menten-Kinetik für den Schadstoff (Vernachlässigung des Reaktionspartners); (4) Abbau 1. Ordnung für den Schadstoff; (5) Abbau 0. Ordnung für den Schadstoff; (6) Instantane Reaktion zum chemischen Gleichgewicht</p> <p>Mit einem 2-dimensionalen homogenen Strömungs- und Transportmodell wurde anhand der verschiedenen Abbaukinetiken die Schadstoffausbreitung für acht Jahre simuliert und die entstandenen Fahnen mit der „virtuellen Realität“, d.h. der Fahne, die sich gemäß einer Doppel-Monod-Kinetik entwickelt, verglichen.</p> <p>⇒ Die Abbaukinetiken, die den Verbrauch des Reaktionspartners berücksichtigen (Doppel-Michealis-Menten; Gekoppelter Abbau 1.Ordnung mit Monod und Instantane Reaktion), lieferten die besten Näherungen an die „reale“ Fahne</p> <p>⇒ Abbaukinetiken, die den Verbrauch bzw. das (Nicht-)Vorhandensein des Reaktionspartners nicht berücksichtigen (Einfache Michealis-Menten-Kinetik und Abbau n-ter Ordnung), überschätzen z.T. signifikant den biologischen Abbau und führen damit zu einer Unterschätzung der Fahnenlänge</p>	Modell (VA), 3D Strömung, Transport und Reaktion	Schäfer et al. (2007)

Tab. E4.III.6-3 (Forts.): Modellstudien zur Bewertung der Unsicherheiten/Einflussfaktoren bei der Bestimmung von Abbauraten

Beschreibung, Ergebnisse	Studien- art	Referenz
<p><i>Untersuchung des Einflusses transienter Strömungsverhältnisse auf die Bestimmung von Feldskala-Abbauraten 1. Ordnung (Kontrollebenen-Ansatz nach Bockelmann et al. 2004)</i></p> <p>In dieser VA-Studie wurde der Einfluss transienter Strömung (periodisch schwankende Strömungsrichtung und –geschwindigkeit) auf die Bestimmung von Abbauraten 1. Ordnung durch Quantifizierung der Schadstoff-Massenflussabnahme zwischen mehreren Kontrollebenen im Abstrom der Quelle untersucht. Hierzu wurde in einem homogenen Aquifer die Ausbreitung einer mikrobiellem Abbau unterliegenden Schadstofffahne in einem transienten Strömungsfeld simuliert. Entlang mehrerer Kontrollebenen in unterschiedlichen Abständen von der Schadstoffquelle wurden kontinuierlich Massenflüsse aus Punktmessungen der Schadstoff-Konzentration abgeleitet. Die Fehlerhaftigkeit der aus den Massenflussabnahmen abgeschätzten Abbauraten wurde im Hinblick auf den Abstand der Brunnen entlang der Kontrollebenen und die Stärke der Transienz des Strömungsfeldes untersucht.</p> <p>⇒ Für zeitlich variierende Strömungsgeschwindigkeiten ließ sich kein Einfluss auf die Massenflussbestimmung feststellen, sofern davon ausgegangen wird, dass die großräumige Strömungsgeschwindigkeit gut bestimmbar ist. Die Fehler in den Massenflüssen hängen in erster Linie vom lateralen Brunnenabstand ab.</p> <p>⇒ Für zeitlich variierende Strömungsrichtungen (mäandrierende Fahnen) wurde insbesondere für Brunnenabstände > 0.5 Quellbreiten ein erhebliches Fehlerpotenzial bei der Bestimmung der Abbaurate beobachtet. Die auf Grundlage von Stichtagsmessungen der Schadstoff-Massenflussabnahme zwischen den Kontrollebenen berechneten Abbauraten können den tatsächlichen Abbau sowohl erheblich über- als auch unterschätzen, da die gemessenen Massenflüsse an einer einzelnen Kontrollebene einer starken zeitlichen Variabilität unterliegen, was dazu führt, dass zeitnah an verschiedenen Ebenen gemessene Massenflüsse nicht korrelierbar sind.</p>	Modell (VA)	Beyer et al. (2008)

Zitierte Literatur

- Bauer, S., Beyer, C. & Kolditz, O. (2007). Einfluss von Heterogenität und Messungenauigkeit auf die Bestimmung von Abbauraten erster Ordnung mithilfe der Methode der Virtuellen Aquifere. *Grundwasser*, 12: 3-14.
- Bauer, S., Beyer, C. & Kolditz, O. (2006a). Assessing measurement uncertainty of first order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 42: W01420, doi: 1029/2004WR003878.
- Bauer, S., Beyer, C., Chen, C., Gronewold, J. & Kolditz, O. (2006b). Virtueller Aquifer (VA) - Computergestützte Bewertung von Erkundungs-, Sanierungs- und Monitoringstrategien im Hinblick auf das "Natural Attenuation" und "Enhanced Natural Attenuation" - Potenzial kontaminierter Böden und Grundwässer. *Proceedings: Modellierung und Prognose von Natural Attenuation Prozessen im Untergrund, Statusseminar das KORA TV 7, 8.6.2006, Dresden*: 93-113.
- Bauer, S. & Kolditz, O. (2005). Assessing contaminant mass flow rates obtained by the integral groundwater investigation method by using the Virtual Aquifer Approach. *Proceedings: ModelCARE 2005, The Hague, Netherlands*.
- Beyer, C., Khan, F., Rein, A., Dietrich, P., Kolditz, O., Bauer, S. (2008): Assessing contaminant attenuation under temporally variable groundwater flow conditions. (accepted for publication in *IAHS Redbook Groundwater Quality 2007*).
- Beyer, C., Chen, C., Gronewold, J., Kolditz, O. & Bauer, S. (2007). Determination of first-order degradation rate constants from monitoring networks. *Ground Water*, 45 (6): 774-785.
- Beyer, C., Bauer, S. & Kolditz, O. (2006). Uncertainty assessment of contaminant plume length estimates in heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 87: 73-95.
- Buscheck, T. E. & Alcantar, C. M. (1995). Regression techniques and analytical solutions to demonstrate intrinsic bioremediation. *Proceedings: Proceedings of the 1995 Battelle International Conference on In-Situ and On Site Bioreclamation, CA*: 109-116.
- Domenico, P. A. & Schwartz, F. W. (1990). *Physical and chemical hydrogeology*. Wiley, New York.
- Jones, N. L., Davis, R. J. & Sabbah, W. (2003). A comparison of three-dimensional interpolation techniques for plume

E4.III: Modellansätze - Beispiele zu Modellierverfahren zur Berechnung von Abbauraten 1. Ordnung

- characterization. Ground Water, 41 (4): 411-419.
- Newell, C. J., Rifai, H. S., Wilson, A. J., Connor, J. A., Aziz, C. E. & Suarez, M. P. (2002). Calculation and use of first-order rate constants for monitored natural attenuation studies. EPA/540/S-02/500.
- Reed, P. M., Ellsworth, T. R. & Minsker, B. S. (2004). Spatial interpolation methods for nonstationary plume data. Ground Water, 42 (2): 190-202.
- Schäfer, D., Hornbruch, G., Schlenz, B. & Dahmke, A. (2007). Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung mikrobiellen Abbaus. Grundwasser, 12: 15-25.
- Schäfer, D., Schlenz, B. & Dahmke, A. (2004). Evaluation of exploration and monitoring methods for verification of natural attenuation using the virtual aquifer approach. Biodegradation, 15 (6): 453-465.
- Shlomi, S. & Michalak, A. M. (2007). A geostatistical framework for incorporating transport information in estimating the distribution of a groundwater contaminant plume Water Resources Research, 43: W03412.
- Stenback, G. A., Kee Ong, S., Rogers, S. W. & Kjartanson, B. H. (2004). Impact of transverse and longitudinal dispersion on first-order degradation rate constant estimation. Journal of Contaminant Hydrology, 73: 3-14.
- Wiedemeier, T. H., Rifai, H. S., Newell, C. J. & Wilson, J. T. (1999). Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. John Wiley & Sons, Inc., New York, 0-471-19749-1.
- Wiedemeier, T. H., Swanson, M. A., Wilson, J. T., Kampbell, D. H., Miller, R. N. & Hansen, J. E. (1996). Approximation of biodegradation rate constants for monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in ground water. Ground Water Monitoring & Remediation, 16 (3): 186-194.
- Zhang, Y. & Heathcote, C. (2003). An Improved Method for Estimation of Biodegradation Rate with Field Data. Ground Water Monitoring & Remediation, 23 (3): 112-116.

E4.III.7 Sorptionsmodelle

Die anhand der Batchversuchsdaten erstellten sog. Sorptionsisothermen können unterschiedliche Formen aufweisen, die üblicherweise anhand drei verschiedener Modelle beschrieben werden (Abb. E4.III.7-1).

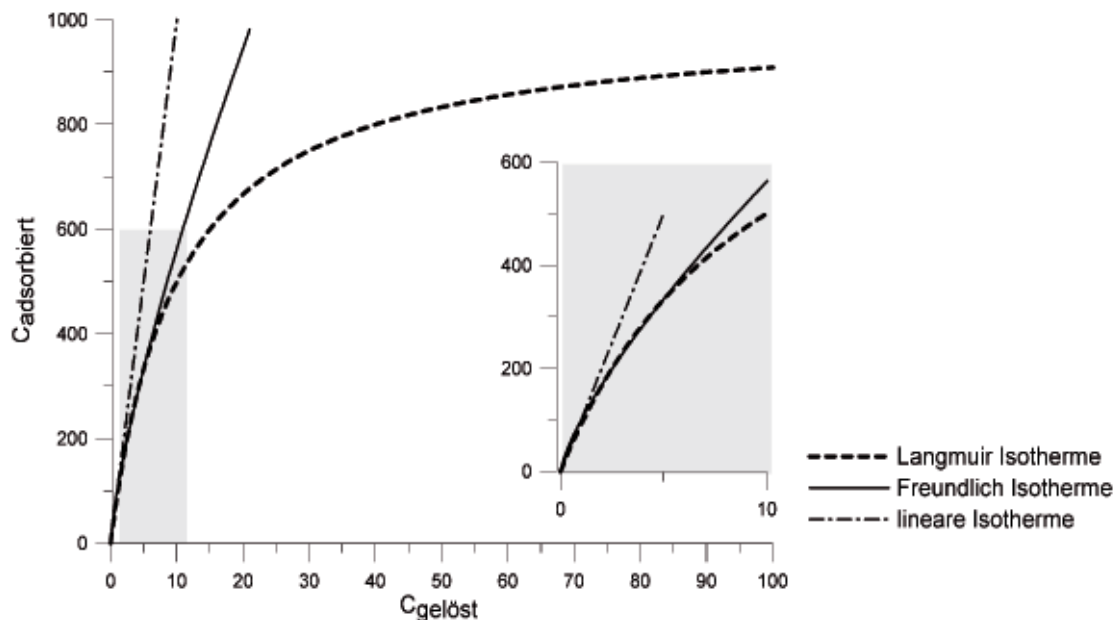


Abb. E4.III.7-1: Typische Sorptionsisothermen und Modelle zur Beschreibung derselben (in Anlehnung an Schwarzenbach et al. 2003)

Die einfachste Beschreibung der Sorption erfolgt durch eine lineare Isotherme (Spezialfall der Freundlich Isotherme). Dabei bleibt die Affinität der gelösten Substanz zu einer homogenen Matrix im betrachteten Konzentrationsbereich gleich, bedingt durch niedrige gelöste Schadstoffkonzentrationen ($<$ als die Hälfte der Löslichkeit) und einer damit verbundenen Nichtsättigung der Adsorptionsplätze. Der Verteilungskoeffizient K_d ist definiert durch das Verhältnis der Schadstoffkonzentration sorbiert an der Matrix C_s zu der in Lösung C_w und entspricht der Steigung der Sorptionsisotherme.

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad [\text{Gl. E4 16}]$$

Im Fall einer nicht-linearen Sorption, kann die Sorption mathematisch unter anderem über das Freundlich Modell beschrieben werden (Gl. E4 17). Hierbei geht man davon aus, dass viele Sorptionsplätze im Vergleich zur Abzahl der Kontaminanten parallel zur Verfügung stehen, diese aber unterschiedliche Sorptionskapazitäten aufweisen.

$$C_s = K_f C_w^{1/n} \quad [\text{Gl. E4 17}]$$

mit K_f Freundlich-Koeffizient
 n Freundlich-Exponent

Ein weiteres Modell für nicht-lineare Sorption ist das Langmuir Sorptions-Modell, welches ursprünglich für die Sorption von Gasen an Festphase entwickelt wurde. Hierbei geht man in niedrigen Konzentrationsbereichen von einer linearen Sorption aus, mit steigender Schadstoffkonzentration wird ein Sorptionsplateau erreicht, das durch eine limitierte Anzahl an

Sorptionsplätzen hervorgerufen wird. Die mathematische Beschreibung lautet:

$$C_s = \frac{K C_w b}{1 + K C_w} \quad [\text{Gl. E4 18}]$$

mit C_s sorbierte Schadstoffkonzentration [Masse Schadstoff / Masse Boden]
 K Gleichgewichtskonstante für Sorptionsreaktion [$\mu\text{g/g}$]
 C_w gelöste Schadstoffkonzentration [$\mu\text{g/mL}$]
 b Anzahl der Sorptionsplätze

In natürlichen Sedimenten können aufgrund des Vorhandenseins verschiedener Sorbenten, Mischformen von linearer und nicht-linearer Sorption auftreten. Diese wird entweder über die Freundlich-Isotherme oder sog. Two-Site Ansätze beschrieben.

Die Retardation R eines Schadstoffes läßt sich durch das Verhältnis der Grundwassergeschwindigkeit (v_x) zur Transportgeschwindigkeit des Schadstoffes beschreiben (v_c):

$$R = \frac{v_x}{v_c} \quad [\text{Gl. E4 19}]$$

Der Retardationsfaktor gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich ein mit dem Grundwasser transportierter Stoff im Vergleich zum Grundwasser bewegt. Bewegt sich eine Verbindung mit derselben Geschwindigkeit wie das Grundwasser, so ist der Retardationsfaktor 1. Bewegt sich eine Verbindung halb so schnell wie das Grundwasser, liegt R bei 2.

Organische Substanzen werden zum größten Teil an der organischen Fraktion der Aquifermatrix adsorbiert. McCarty et al. (1981) definierten einen kritischen C_{org} -Level (f_{oc}^*). Bei C_{org} -Gehalten kleiner f_{oc}^* wird die Sorption durch Interaktionen zwischen dem Mineral und der gelösten Substanz, bei C_{org} -Gehalten größer f_{oc}^* wird die Sorption von Interaktionen zwischen dem organischen Kohlenstoff und der gelösten Substanz bestimmt.

$$f_{oc}^* = \frac{A_s}{200} \frac{1}{K_{ow}^{0,84}} \quad [\text{Gl. E4 20}]$$

mit A_s : Oberfläche der mineralischen Komponenten der Aquifermatrix

Generell beschreibt der f_{oc} das Massenverhältnis von org. Material zur Gesamtmasse des Sorbenten. Aus Gl. E4 20 wird ersichtlich, dass der C_{org} -Gehalt des Sediments bei Substanzen mit niedrigem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) weniger relevant ist.

Sofern eine lineare Sorption stattfindet und $f_{oc} > 0,001$, und der Annahme, dass der Hauptanteil der Sorption am org. Material erfolgt, kann die Retardation über den Verteilungskoeffizienten K_d sowie die Dichte ρ und Porosität n gemäß Gl. E4 21 bestimmt werden:

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{n} \quad [\text{Gl. E4 21}]$$

Der Verteilungskoeffizient K_d bzw. die Sorptionsisotherme kann standortspezifisch anhand von den bereits oben erwähnten Batchversuchen ermittelt werden. Bei Verzicht auf Laborversuche

wird als erste einfache Annäherung häufig der K_{oc} -Ansatz genutzt, der auf den Corg-Anteil des Untergrundes normalisiert ist.

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad [\text{Gl. E4 22}]$$

Der K_{oc} -Wert entspricht dem Verteilungskoeffizient zwischen der organischen Phase und Wasser. In Grathwohl (1998) sind mehrere empirische Ansätze zur Ableitung des K_{oc} -Wertes aus dem K_{ow} -Wert genannt, ein häufig verwendeter Ansatz ist der nach Karickhoff et al. (1979) für Substanzen mit $\log K_{ow} > 2$:

$$\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0.21 \quad [\text{Gl. E4 23}]$$

Beim K_{oc} -Konzept ist zu beachten, dass die Sorptionseigenschaften unterschätzt werden, wenn hoch sorptives organisches Material, z.B. Kerogene, vorliegen (siehe dazu Kap. A3.4).

Die Sorptions-Desorptions Hysterese beschreibt die Beobachtung, dass bei konstanten C_w -Bedingungen der Verteilungskoeffizient der Desorption größer ist als bei der Sorption (Huang et al. 1998) bzw. die Desorption langsamer verläuft als die Sorption. Es wird vermutet, dass die Hysterese durch eine Art irreversible Festlegung oder resistente Anteile von sorbierten Molekülen im organischen Material – in Form einer physikalisch-chemikalische Umstrukturierung der Festphase nach der Sorption – verursacht wird. Eine permanente Festlegung durch chemischen Bindungen erfolgt bei den LCKW jedoch nicht. Für weitere Details siehe z.B. Farrell et al. (1999); Farrell & Reinhard (1994a, b); Huang et al. (2003); Werth & Reinhard (1997a, b).

Lehrbücher

Grathwohl, P. (1998). Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption, Desorption and Dissolution Kinetics. Boston, Kluwer Academic Publishers.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. & Imboden, D. M. (2003). Environmental organic chemistry. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 0-471-35053-2.

Zitierte Literatur

Farrell, C., Grassian, D. & Jones, M. B. (1999). Investigation of mechanisms contributing to slow desorption of hydrophobic organic compounds from mineral solids. Environmental Science & Technology, 33 (8): 1237-1243.

Farrell, J. & Reinhard, M. (1994a). Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions 2. Kinetics. Environmental Science & Technology, 28 (1): 63-72.

Farrell, J. & Reinhard, M. (1994b). Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. Environmental Science & Technology, 28 (1): 53-62.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z. & Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Applied Geochemistry, 18: 955-972.

Huang, W., Yu, H. & Weber, W. J. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments 1. A comparative analysis of experimental protocols. Journal of Contaminant Hydrology, 31: 129-148.

Karickhoff, S. W., Brown, D. S. & Scott, T. A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13: 241-248.

McCarty, P.L., Reinhard, M. & Rittmann, B.E. (1981). Trace organics in groundwater. Environ. Sci. Technol., 15 (1): 40-51.

Werth, C. J. & Reinhard, M. (1997a). Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 1. Isotherms. Environmental Science & Technology, 31 (3): 689-696.

Werth, C. J. & Reinhard, M. (1997b). Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments. 2. Kinetics. Environmental Science & Technology, 31 (3): 697-703.

E4.III.8 Modellstudien zur Bewertung der Effizienz von Quellensanierungen

Tab. E4.III.8-1: Auswahl von Modellstudien zur Bewertung des Verhältnisses von Massenreduktion in der Quelle zu Frachtreduktion / Reduktion des Schadstoffeintrages in die Fahne (vgl. Kap. E4.III.3)

Modell	Modell-Erläuterungen	wesentliche Ergebnisse	Referenz
Analytischer Ansatz	<p>Quellstärke wird über eine Potenzfunktion der in der Quelle verbleibenden DNAPL-Masse abgeschätzt. Die Schadstofffracht ist der über eine Kontrollebene integrierte Schadstofffluss (vgl. Parker & Park 2004)</p> <p>Die Quellfunktion wird als zeitabhängige Randbedingung in einem idealisierten reaktiven Transportmodell eingesetzt, um Größenordnungen über die zeitliche Reaktion der Fahne auf die Quellensanierungsmaßnahmen abzuschätzen.</p>	Partielle DNAPL-Reduktion und damit Schadstoffmasse hat keinen wesentlichen Einfluss auf max. Fahnenausdehnung. Allerdings wird die Konzentration und die in die Fahne eingetragene Schadstoffmasse und damit Lebenszeit der Fahne deutlich beeinflusst.	Falta et al. 2005a
Semi-analytisches Schadstoff-Transport Modell	<p>analytischer Ansatz siehe Falta et al. 2005a, ergänzt wird dazu ein empirischer Exponent Γ als Funktion von Strömungsfeldheterogenitäten, DNAPL Architektur und deren Zusammenhang. Der DNAPL-Quellstärketerm kann eine Sanierung direkt nach Schadenseintritt oder später berücksichtigen.</p> <p>Das Transportmodell berücksichtigt Advektion, Retardation, 3D Dispersion und sequenziellen Abbau/Produktion 1. Ordnung für einige Spezies.</p>	<p>Verschiedene Szenarien zeigen, dass sich in Abhängigkeit von Γ die Auswirkungen der Massenreduktion auf die Frachtreduktion unterscheiden.</p> <p>Bei $\Gamma > 1$ werden relativ kurzfristig Schadstoffmasse und Konzentration in der Fahne reduziert, aber die Lebenszeit der Quelle wird kaum beeinflusst. Bei $\Gamma < 1$ sind die kurzfristigen Auswirkungen auf die Fahne vergleichsweise geringer, aber die Lebenszeit der Quelle wird reduziert. In beiden Fällen ist die Effizienz der Quellensanierung deutlich höher, je früher sie nach Schadenseintritt erfolgt.</p>	Falta et al. 2005b
Laborversuche, Bildanalyse + zwei verschiedene Modellauswertungen	<p>Model 1: Stochastisches Advektionsmodell für ratenlimitierte DNAPL-Lösung („Streamtube-Modell“)</p> <p>Model 2: Potenzfunktionsmodell nach Parker & Park 2004</p>	Verhältnis von DNAPL-Massenreduktion zu Schadstofffracht wird primär durch Quellarchitektur kontrolliert	Fure et al. 2006
MASST: multiple analytical spurge superposition technique	Modellentwicklung, die darauf basiert, dass eine große DNAPL-Quelle anhand von kleinen diskreten DNAPL-Subzonen beschrieben wird. Durch räumliche Überlagerungsfunktionen werden die Massenflüssen aus einzelnen Subzonen zusammengefügt. Subzonen mit verschiedenen Volumina, Geometrien und Positionen können berücksichtigt werden, der Massentransfer aus einer Subzone wird durch benachbarte Zonen beeinflusst.	Sensitivitätsanalysen deuten darauf hin, dass Quellenarchitektur der primäre Steuerfaktor für den Gesamtmassentransfer und die Lebenszeit der Quelle ist.	Sale & McWorther 2001

Zitierte Literatur

- Falta, R. W., Rao, P. S. & Basu, N. (2005a). Assessing the impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: I. Analytical modeling of source strength functions and plume response. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78: 259-280.
- Falta, R. W., Basu, N. & Rao, P. S. (2005b). Assessing impacts of partial mass depletion in DNAPL source zones: II. Coupling source strength functions to plume evolution. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79: 45-66.
- Fure, A. D., Jawitz, J. W. & Annable, M. (2006). DNAPL source depletion: Linking architecture and flux response. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85: 118-140.
- Parker, J. C. & Park, E. (2004). Modeling field-scale dense nonaqueous phase liquid dissolution kinetics in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research*, 40: W05109.
- Sale, T. & McWhorter, D. B. (2001). Steady state mass transfer from single-component dense non-aqueous phase liquids in uniform flow fields. *Water Resources Research*, 37 (2): 393-404.

E5 Fallbeispiele

Tab. E5-1: Auswahl von Fallbeispielen zu internationalen und nationalen MNA-Untersuchungen und Umsetzungen

Standort	Historie	Schadstoffe	Aquifertyp	Stichpunkte	Referenz
Angus (Ontario, Kanada)	k.A.	PCE	poröser Aquifer (Bachbettsedimente)	Erkundung der Schadstoff-fahnenausdehnung (DP, Geophysik)	Conant Jr., B., Cherry, J. A. & Gillham, R. W. (2004). A PCE groundwater plume discharging to a river: influence of the streambed and near-river zone on contaminant distributions. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 73: 249-279.
Brooklawn site (Baton Rouge, Louisiana, USA)	Raffinerie (Petro-processors Inc.), Abfallentsorgung	BTEX, Tetra- und Trichloroethan, PCE, TCE	poröser Aquifer (Pleistozäne Sedimente und rezente alluviale Sedimente)	MNA-Untersuchung (Modellierungen mit BIOCHLOR)	Clement, T. P., Truex, M. J. & Lee, P. (2002). A case study for demonstrating the application of U.S. EPA's monitored natural attenuation screening protocol at a hazardous waste site. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 59: 133-162.
Cape Canaveral Air Station (Florida, USA)	Facility 1381, Militärische Nutzung	TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (mikrobiol. Parameter)	Fennell, D. A., Carroll, A. B., Gossett, J. M. & Zinder, S. (2001). Assessment of indigenous reductive dechlorinating potential at a TCE-contaminated site using microcosms, polymerase chain reaction analysis, and site data. <i>Environmental Science & Technology</i> , 35: 1830-1838.
Castle Air Force Base (San Joaquin Valley, Kalifornien, USA)	Industrieanlagen, Treibstofflager	TCE	poröser Aquifer (Sedimente aus Kreide, Tertiär und Quartär)	Analyse der Schadstoffausdehnung anhand 2D num. Modell	Avon, L. & Bredehoeft, J. D. (1989). An analysis of trichloroethylene movements in groundwater at Castle Air Force Base, California. <i>Journal of Hydrology</i> , 110: 23-50.
CFB Borden (Ontario, Kanada)	ehem. Militärstandort	TCE, PCE	poröser Aquifer	kontrollierte Feldstudie (Schadstofftransport aus DNAPL-Quelle)	Rivett, M. O., Feenstra, S. & Cherry, J. A. (2001). A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 49: 111-149.
		TCE, PCE, Chloroform	poröser Aquifer	kontrollierte Feldstudie (Schadstofftransport aus DNAPL-Quelle)	Broholm, K., Feenstra, S. & Cherry, J. A. (1999). Solvent release into a sandy aquifer. 1. Overview of source distribution and dissolution behaviour. <i>Environmental Science & Technology</i> , 33 (5): 681-690.

Tab. E5-1 (Forts.): Auswahl von Fallbeispielen zu internationalen und nationalen MNA-Untersuchungen und Umsetzungen

Standort	Historie	Schadstoffe	Aquifertyp	Stichpunkte	Referenz
CFB Borden		PCE	poröser Aquifer	kontrollierte Feldstudie (DNAPL-Verteilung)	Poulsen, M. M. & Kueper, B. H. (1992). A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. <i>Environmental Science & Technology</i> , 26 (5): 889-895.
		TCE, PCE, Tri-chlormethan	poröser Aquifer	kontrollierte Feldstudie (Schadstofftransport aus DNAPL-Quelle)	Rivett, M. O. & Allen-King, R. M. (2001). A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 49: 111-149.
Connecticut, USA	ehemaliger metallverarbeitende Industrie	Toluol, PCE, Tetra-chlorkohlenstoff	poröser Aquifer	kontrollierte Feldstudie zu biolog. Abbau	Devlin, J. F., McMaster, M. L. & Barker, J. F. (2002). Hydrological assessment of in situ natural attenuation in a controlled field experiment. <i>Water Resources Research</i> , 38 (1): 3-1 - 3-11. Devlin, J. F., Katic, D. & Barker, J. F. (2004). In situ sequenced bioremediation of mixed contaminants in groundwater. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 69: 233-261.
		TCE	poröser Aquifer	Schadstoffhauenerkundung im Feld	Chapman, S. W., Parker, B. L., Cherry, J. A., Aravena, R. & Hunkeler, D. (2006). Groundwater-surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> .
Dover Air Force Base, Area 6 (Delaware USA)	Flugzeug- u. Fahrzeugwartung	PCE, TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Biogeochemische Daten)	Witt, M. E., Klecka, G. M., Lutz, E. J., Ei, T. A., Grosso, N. R. & Chapelle, F. H. (2002). Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force Base: groundwater biogeochemistry. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 57: 61-80.
		PCE, TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Mikrobiolog. Parameter)	Davis, J. W., Odom, J. M., DeWeerd, K. A., Stahl, D. A., Fishbain, S. S., West, R. J., Klecka, G. M. & DeCarolis, J. G. (2002). Natural attenuation of chlorinated solvents at Area 6, Dover Air Force base: characterization of microbial community structure. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 57: 41-59.

Tab. E5-1 (Forts.): Auswahl von Fallbeispielen zu internationalen und nationalen MNA-Untersuchungen und Umsetzungen

Standort	Historie	Schadstoffe	Aquifertyp	Stichpunkte	Referenz
Dover Air Force Base		PCE, TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Modellierung)	Clement, T. P., Johnson, C. D., Sun, Y., Klecka, G. M. & Bartlett, C. (2000). Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field-scale application at the Dover site. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 42: 113-140.
NN, Midwestern USA	ehemalige Elektronikteile-Herstellung	TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Frachtkontaminationen)	Basu, N., Rao, P. S., Poyer, I. C., Annable, M. & Hatfield, K. (2006). Flux-based assessment at a manufacturing site contaminated with trichloroethylene. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 86: 105-127.
Oak Ridge Reservation (Oak Ridge, Tennessee, USA)	ehemalige Deponie	TCE	Kluftaquifer	MNA-Untersuchungen	Lenczewski, M., Jardine, P., McKay, L. & Layton, A. (2003). Natural attenuation of trichloroethylene in fractured shale bedrock. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 64: 151-168
St. Joseph (Michigan, USA)	Autoeteilerstellung	TCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen	Weaver, J. W., Wilson, J. T. & Kampell, D. H. (1995). Natural Bioattenuation of Trichloroethene at the St. Joseph, Michigan Superfund Site. EPA/600/SV-95/001.
			poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen	Lendvay, J. M., Dean, S. M. & Adriaens, P. (1998). Temporal and spatial trends in biogeochemical conditions at a groundwater-surface water interface: Implications for natural bioattenuation. <i>Environmental Science & Technology</i> , 32 (22): 3472-3478.
Six Mile Village (Fairbanks, Alaska, USA)	k.A.	BTEX, TCE, Trichlorethan	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Geochem. Parameter, Mikrobiologie)	Richmond, S. A., Lindstrom, J. E. & Braddock, J. F. (2001). Assessment of natural attenuation of chlorinated aliphatics and BTEX in subarctic groundwater. <i>Environmental Science & Technology</i> , 35: 4038-4045.
Wurtsmith Air Force Base (Oscoda, Michigan, USA)	ehem. Brandschutzübungsplatz	PCE, TCE, BTEX	poröser Aquifer (glaziale, fluviale Sande und Kiese)	MNA-Untersuchung (Geochem. Parameter, Mikrokosmen)	Skubal, K. L., Barcelona, M. J. & Adriaens, M. (2001). An assessment of natural biotransformation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents at an aquifer plume transect. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> , 49: 151-169.

Tab. E5-1 (Forts.): Auswahl von Fallbeispielen zu internationalen und nationalen MNA-Untersuchungen und Umsetzungen

Standort	Historie	Schadstoffe	Aquifertyp	Stichpunkte	Referenz
NN, Raum Nürnberg	ehemalige städtische Deponie (Industrieabfälle, Bauschutt, Hausmüll)	TCE, PCE	poröser Aquifer	MNA-Untersuchungen (Fahnenkartierung, Mikrokosmen, Sorptionsbestimmung)	Rüttinger, S., Breiter, R., Hirsch, K., Alejandro, M., Avila, S., Tobschall, H. J., Neeße, T. & Bayer, M. (2006). Natural Attenuation - Untersuchungen an einem mit LCKW kontaminierten Altdeponiestandort. Grundwasser, 11 (3): 184-193.
NN, Bayern	Säureharzdeponie	TCE, PCE	Kluftaquifer mit hoher Matrixdurchlässigkeit	MNA-Untersuchungen (Redoxmilieu als Steuerparameter der Abbauprozesse)	Marczinek, S., Schäfer, W. & Peiffer, S. (2006). Identifizierung und Quantifizierung natürlicher Abbauprozesse in einem mit Chlorethenen kontaminierten Grundwasserleiter. Grundwasser, 11 (3): 207-216.
Stuttgart Innenstadt (Stuttgarter Talkessel, Baden-Württemberg)	chemische Reinigung	PCE, BTEX	Kluft- und Karstaquifer	MNA-Untersuchungen	Kirchholtes, H. J., Bauer, M., Schollenberger, U., Spitzberg, S. & Ufrect, W. (2004). Untersuchungen eines LHKW-Schadens im Festgestein unter Berücksichtigung von Natural Attenuation - Ergebnisse und Folgerungen aus einer Feldstudie. Grundwasser, 2: 119-126.

ISBN 978-3-00-026094-0