



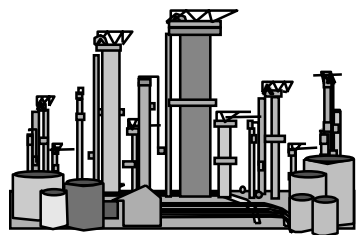
Leitfaden

Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei
mineralölkontaminierten Standorten

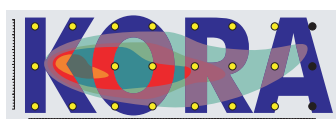
Methoden, Empfehlungen und Hinweise
zur Untersuchung und Beurteilung

KORA-Themenverbund 1

Raffinerien, Tanklager,
Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE



August 2008



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Errata KORA-Leitfaden TV 1 (MKW, BTEX, MTBE)

S. 17:

$$C_{res,soil} = \left(\frac{\theta_o \times \rho_o}{\rho_b} \right) \times 1E \text{ } \textcircled{6} \quad (3)$$

mit:

ρ_b = Trockenbodendichte [**g**/cm³]

Multiplikation mit 1E6 anstelle
von 1E - 6

[g/cm³], nicht [**cm**³/cm³]

LEITFADEN

Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten

Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung

**Dorothea Wabbels, Georg Teutsch
&
der Themenverbund 1 (TV 1)
„Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE“**

im

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

[<http://www.natural-attenuation.de>](http://www.natural-attenuation.de)

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:
Universität Tübingen
Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)
Sigwartstr. 10
72076 Tübingen
Fax: 0 70 71 / 50 59

Mitherausgeber:
DECHEMA e.V.
Forschungs- und Projektkoordination
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

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

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

Der Leitfaden ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.

ISBN 978-3-89746-093-9

Impressum

Wissenschaftliche Leitung und Koordination:

Prof. Dr. Georg Teutsch, Helmholtz- Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle

Dorothea Wabbels, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG) der Universität Tübingen, [<dorothea.wabbels@uni-tuebingen.de>](mailto:dorothea.wabbels@uni-tuebingen.de) (Forschungsmanagement und Redaktion)

Beteiligte AutorInnen (in alphabetischer Reihenfolge):

A. Bielke, Quadriga GmbH, Berlin
M. Bittens, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
P. Börke, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
M. Blessing, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen
A. Carle, Landeshauptstadt Stuttgart, Amt für Umweltschutz
D. Chen-Brauchler, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen
A. Dahmke, Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel, Abt. Angewandte Geologie
P. Dietrich, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
R. Dinkel, UW Umweltwirtschaft GmbH Stuttgart
T. Ertel, UW Umweltwirtschaft GmbH Stuttgart
M. Finkel, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen
A. Fischer, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
M. Freygang, Brandenburgische Boden GmbH, Wünsdorf-Waldstadt
J. Großmann, GICON GmbH Dresden
G. Hornbruch, Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel, Abt. Angewandte Geologie
N. Hüßers, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
M. Jahn, Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, c/o Universität Tübingen
C. Kiffer, UW Umweltwirtschaft GmbH Stuttgart
J. Knies, GICON GmbH Dresden
R. Köber, Christian-Albrechts-Universität (CAU) zu Kiel, Abt. Angewandte Geologie
H. Lorbeer, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
E. Martac, Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, c/o Universität Tübingen
M. Martienssen, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
B. Miles, Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, c/o Universität Tübingen
C. Oehm, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
A. Pekdeger, Freie Universität Berlin, AB Hydrogeologie
A. Peter, TGF Universität Tübingen, jetzt CAU Kiel, Abt. Angewandte Geologie
D. Poetke, GICON GmbH Dresden
M. Recker, Freie Universität Berlin, AB Hydrogeologie
H. Rügner, Helmholtz- Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
M. Schirmer, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
T. Schmidt, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen
M. Selle, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
G. Teutsch, Helmholtz Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
L. Tischer, GICON GmbH Dresden
L. Vigelahn, Technischer Umweltschutz TUSCH Berlin
D. Wabbels, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften der Universität Tübingen
H. Weiß, Helmholtz- Zentrum für Umweltforschung (UFZ) Leipzig-Halle
P. Werner, Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
G. Wolff, Landeshauptstadt Stuttgart, Amt für Umweltschutz
D. Zamfirescu, Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, c/o Universität Tübingen

Herzlichen Dank an viele weitere Kolleginnen und Kollegen für Unterstützung und Review.

Dieses Projekt wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA“ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert, Förderkennzeichen: 02WN0300.



Zu diesem Leitfaden (Vorwort als Leseanleitung zu verstehen)

Die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse an mineralölkontaminierten Standorten kann bei der Konzipierung geeigneter Sanierungsmaßnahmen eine sinnvolle Option darstellen. Der vorliegende Leitfaden bietet hierfür eine strukturierte und praxiserprobte Hilfestellung.

Wie ist der Leitfaden aufgebaut?

English Summary → Chapter D9

In **Teil A** sind die Grundlagen zu natürlichen Schadstoffminderungsprozessen (NA-Prozessen) an mineralölkontaminierten Standorten zu finden, unter Einbeziehung des internationalen Wissensstandes auf diesem Gebiet. Hierbei werden die Branche und die relevanten Schadstoffe charakterisiert (Kap. A2), sowie die **branchenrelevanten Schadstoffminderungsprozesse** vorgestellt (Kap. A3). Es wird insbesondere auf den biologischen Abbau als maßgeblichen Prozess und die Abbaubarkeit der MKW, BTEX und MTBE sowie mögliche Beeinflussungen des Abbaus eingegangen. In **Kap. A3.6** sind diese Informationen als **Zusammenfassung** zu finden. Welche Standorte mit welchen Fragestellungen wurden im Rahmen von KORA bearbeitet? Was ist KORA? Diese Fragen werden in Kap. A1.2 und A1.3 des Leitfadens beantwortet.

In **Teil B** werden die standortbezogenen Anforderungen zur Berücksichtigung von NA-Prozessen und zur Durchführung von MNA-Konzepten im Rahmen der Altlastenbearbeitung vorgestellt (Kap. B1). **Konzeptionelle Empfehlungen und Hilfestellungen zur systematischen Einzelfallbearbeitung** von Mineralölschadensfällen unter Berücksichtigung von MNA/ENA werden in **Kap. B2** gegeben. Branchentypische Schadensszenarien finden sich in Kap. B2.5.

In **Kap. B3** werden, eingebettet in den entsprechenden internationalen Erkenntnis- und Erfahrungsstand, **branchenspezifische Methoden** zur Untersuchung von Schadstoffquelle und -fahne, zur Untersuchung des NA-Prozessverständnisses, für Prognosen zur Schadstoffquellenlebensdauer und Fahnenentwicklung sowie ggf. zur Identifikation potenzieller Schutzgüter mit konkreten Hinweisen beschrieben, die in den Projekten des Themenverbunds 1 (TV 1) angewendet wurden. Eine **Zusammenfassung und Beurteilung** der branchenspezifisch eingesetzten Methoden, sowie eine Zuordnung der Methoden zu den Stufen der systematischen Vorgehensweise zur Implementierung von MNA (siehe Kap. B2) sind in tabellarischer Form in den **Kap. B3.1.4, B3.2.2 und B3.3.5** zu finden.

In **Teil C** sind die Fragestellungen, durchgeführten Untersuchungen, Ergebnisse und Beurteilungen von (M)NA und ENA an den einzelnen Standorten des TV 1 als **Fallbeispiele** dargestellt. Ausführliche Beschreibungen finden sich auf der beigefügten **CD**. Tab. 17 bietet einen vergleichenden Überblick zu den Standort- und Schadenscharakteristiken, Tab. 18 zu den an den Standorten eingesetzten Methoden (siehe auch Kap. B3). Hinweise zur branchenspezifischen Stimulierung der NA-Prozesse (**ENA**) finden sich in Kap. C7.



Teil D stellt die Ergebnisse aus KORA in den vorhandenen internationalen Kontext und enthält die **Zusammenfassung**.

Teil E bietet u.a. ein **Abkürzungsverzeichnis** (Kap. E1), eine Übersicht über internationale branchenspezifische Leitfäden zu NA (Kap. E4) sowie eine ausführliche tabellarische Übersicht internationaler Fallbeispiele mit einer Linkliste (Kap. E5).

Auf der **CD** finden sich die Projektabschlussberichte des TV 1 und die Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung (ergänzt um mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden).

Inhaltsverzeichnis

Teil A: Grundlagen	2
A1 Einführung	2
A1.1 Veranlassung und Zielsetzung	2
A1.2 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA	3
A1.3 KORA Themenverbund 1: Mineralölkontaminierte Standorte	5
A1.4 Anwendungsbereich des Leitfadens	6
A1.5 Internationaler Kenntnisstand	7
A2 Branchen- und Schadstoffcharakteristik	8
A2.1 Mineralölbranche: Produkte und Kontaminationsquellen	8
A2.2 Branchentypische Schadstoffe	8
A2.3 Ausbildung von Phasenkörpern	11
A2.4 Schadstofffreisetzung aus Phasenkörpern	12
A2.5 Charakteristische Fahnenlängen der MKW / BTEX / MTBE	13
A3 Natürliche Schadstoffminderungsprozesse	15
A3.1 Branchenrelevante Schadstoffminderungsprozesse	15
A3.2 Mobilität und Verteilung der Schadstoffe	16
A3.3 Biologische Abbauprozesse	19
A3.4 Sorption	35
A3.5 Volatilisierung (Verflüchtigung)	41
A3.6 Zusammenfassung Abbau MKW, BTEX, MTBE	46
A4 Abschätzung der Effektivität von NA-Prozessen	47
A4.1 Statistische Auswertung I: Mann-Kendall Test	47
A4.2 Statistische Auswertung II: Mann-Whitney Test	47
A4.3 Abschätzung der Natural Attenuation Capacity (NAC)	47
A4.4 Natural Attenuation Software (NAS)	48
Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung	50
B1 Allgemeine Voraussetzungen	50
B1.1 Berücksichtigung von NA-Prozessen im Rahmen der Altlastenbearbeitung	50
B1.2 Standortbezogene Anforderungen zur Berücksichtigung von NA-Prozessen und zur Durchführung von MNA-Konzepten	50
B2 Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise	51
B2.1 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA	52
B2.2 Stufe II: Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA	54
B2.3 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA	55
B2.4 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle	57
B2.5 Branchentypische Schadensszenarien / Vorgehensweisen	57
B3 Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden	60
B3.1 Untersuchung der Schadstoffquelle	60
B3.2 Untersuchung der Schadstofffahne	75
B3.3 Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse	81
B3.4 Prognose	100
B3.5 Identifizierung potenzieller Rezeptoren bzw. Schutzziele	101
B3.6 Erkundung der (Hydro-)geologie	102

Teil C: Fallbeispiele	106
C1 Übersicht zu den Projekten des KORA Themenverbundes 1	106
C2 METLEN	115
C2.1 Standortbeschreibung	115
C2.2 Fragestellung und Vorgehensweise	117
C2.3 Ergebnisse	118
C2.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	121
C2.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA und ENA am Standort	121
C2.6 Erfahrungen & Ausblick	122
C2.7 Kosten	122
C2.8 Veröffentlichungen im Projekt	122
C3 Brand/Niedergörsdorf	125
C3.1 Standortbeschreibung	125
C3.2 Fragestellung und Vorgehensweise	127
C3.3 Ergebnisse	128
C3.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	136
C3.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort	136
C3.6 Erfahrungen & Ausblick	136
C3.7 Kosten	138
C3.8 Veröffentlichungen im Projekt	139
C4 OLES-Epple	140
C4.1 Standortbeschreibung	140
C4.2 Fragestellung und Vorgehensweise	142
C4.3 Ergebnisse	142
C4.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	146
C4.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort	146
C4.6 Erfahrungen & Ausblick	147
C4.7 Kosten	147
C4.8 Veröffentlichungen im Projekt	148
C5 VMZ Spandau	149
C5.1 Standortbeschreibung	149
C5.2 Fragestellung und Vorgehensweise	151
C5.3 Ergebnisse	152
C5.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	155
C5.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort	156
C5.6 Erfahrungen & Ausblick	156
C5.7 Kosten	158
C5.8 Veröffentlichungen im Projekt	158
C6 PCK Schwedt	160
C6.1 Standortbeschreibung	160
C6.2 Fragestellung und Vorgehensweise	162
C6.3 Ergebnisse	163
C6.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	166
C6.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort	167
C6.6 Erfahrungen & Ausblick	168
C6.7 Kosten	169
C6.8 Veröffentlichungen im Projekt	169

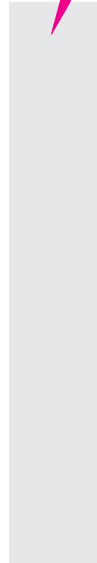
C7 ENA-unterstützte Sanierungsmaßnahmen	171
C8 Internationale branchentypische Fallbeispiele	172
Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung	174
D1 NA-Prozesse an mineralölkontaminierten Standorten	174
D2 Branchentypische Fallbeispiele	175
D3 Systematische Vorgehensweise und internationaler Kontext	176
D4 Branchenspezifische Methoden	177
D5 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers	179
D6 NA-Erkundung und -Bewertung in Kluftgrundwasserleitern	180
D7 Behördliche Akzeptanz	180
D8 Ausblick	181
D9 Summary and Conclusions	182
D9.1 NA-Processes at Mineral Oil-Contaminated Sites	183
D9.2 Typical Industrial Case Studies	183
D9.3 Systematic Approaches and International Context	184
D9.4 Specific Methods	185
D9.5 Outlook	185
Teil E: Anhang	188
E1 Abkürzungen, Symbole	188
E2 Literatur	192
E3 Schadstoffinformationen	205
E4 Internationale Protokolle / Guidelines	206
E5 Internationale Fallbeispiele	209

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Häufigkeit von Schadstoffen bei Grundwasserschadensfällen	2
Abb. 2:	Strukturformeln der BTEX	9
Abb. 3:	MTBE	10
Abb. 4:	Prinzipskizze der Entwicklung einer BTEX-Schadstofffahne	14
Abb. 5:	Typisches Schadensszenario an einem mineralölkontaminierten Standort	15
Abb. 6:	Transport und Verteilung von Schadstoffen in Boden und Grundwasser	16
Abb. 7:	Aufnahme von Mineralöl durch Mikroorganismen	20
Abb. 8:	Brenzkatechin	23
Abb. 9:	Am Benzolabbau beteiligte Redoxprozesse	27
Abb. 10:	Aerober MTBE-Abbau	28
Abb. 11:	Beispiel 1:Tankstelle (BTEX, MKW, u.U. MTBE) Typisches Szenario an kleineren Schadensfällen	57
Abb. 12:	Beispiel 2:Tanklager, Raffinerie (BTEX, MKW, kein MTBE) Typisches Szenario an größeren Schadensfällen	58
Abb. 13:	Aufwand der NA-Erkundung in Abhängigkeit der Komplexität des Schadensfalls	59
Abb. 14:	Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstoffquelle	61
Abb. 15:	Radonmessungen in der Bodenluft	64
Abb. 16:	Phasendetektion in Grundwassermessstellen	65
Abb. 17:	Prinzipskizze der Tankexperimente zur Ermittlung der Emission.	68
Abb. 18:	Verteilung von LNAPL im Sediment und in einer Grundwassermessstelle und unterschiedliche Massenflüsse vom LNAPL in die wässrige bzw. die Gas-Phase.	70
Abb. 19:	Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstofffahne.	75
Abb. 20:	Modulares Multilevel-Packersystem (Prinzipskizze)	76
Abb. 21:	Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstoffquelle.	82
Abb. 22:	Diffusivitätsmessungen (Quelle:Projekt Eppe)	103
Abb. 23:	Lage der Standorte des TV 1	107

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA	4
Tab. 2:	Projekte und projektspezifische Fragestellungen des TV 1	5
Tab. 3:	Produktgruppen der Erdöldestillation	8
Tab. 4:	Physiko-chemische Eigenschaften der BTEX-Aromaten	10
Tab. 5:	Physiko-chemische Eigenschaften des MTBE	11
Tab. 6:	Relevante Zeitskalen beim Umgang mit mineralölkontaminierten Standorten	12
Tab. 7:	Sättigungskonzentrationen und residuale Konzentrationen für verschiedene Bodentypen	18
Tab. 8:	Abbauraten erster Ordnung für BTEX unter verschiedenen Redoxbedingungen	26
Tab. 9:	Analytisch nachweisbare potenzielle Metabolite und Nebenprodukte des MTBE-Abbaus	29
Tab. 10:	Konstanten a und b zur Berechnung von K_{oc} aus K_{ow} oder S	37
Tab. 11:	Wasserlöslichkeiten (S) und K_{ow} -Werte ausgewählter Schadstoffe	38
Tab. 12:	Zeitabhängige Retardationsfaktoren verschiedener Schadstoffe in heterogenen Kies-Sand-Aquiferen an den Standorten Kehl und Wernau	40
Tab. 13:	Henry-Konstanten von BTEX, MTBE und Kohlenwasserstoffen sowie Volatilisierungsfaktoren	45
Tab. 14:	Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Quellencharakterisierung	73
Tab. 15:	Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Fahnenkartierung	80
Tab. 16:	Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse	97
Tab. 17:	Standort- und Schadenscharakteristiken der fünf KORA TV 1-Projekte	108
Tab. 18:	Übersicht zu den Methoden und untersuchten Parametern an den TV 1- Standorten	112
Tab. 19:	Ergebnisse des Standorts METLEN in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	120
Tab. 20:	Ergebnisse des Standorts Niedergörsdorf, Tanklager 1 in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO- Positionspapiers	129
Tab. 21:	Ergebnisse des Standorts Niedergörsdorf, Tanklager 2 in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	131
Tab. 22:	Ergebnisse des Standorts Brand in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	134
Tab. 23:	Maximale Schadstoffgehalte im Grundwasser am Standort Eppele	141
Tab. 24:	Ergebnisse des Standorts OLES-Eppele in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	144
Tab. 25:	Ergebnisse des Standorts VMZ (Berlin-Spandau) in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	154
Tab. 26:	Ergebnisse des Standorts PCK Schwedt in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers	165
Tab. 27:	Zusammenstellung branchentypischer internationaler Fallbeispiele	210



Teil A: Grundlagen

Teil A: Grundlagen

A1 Einführung

A1.1 Veranlassung und Zielsetzung

Durch den jahrzehntelangen, z.T. sorglosen Umgang mit Mineralöl und Mineralölprodukten werden BTEX, MKW und MTBE an sehr vielen Stellen im Grundwasser im Abstrom von Alt-ablagerungen, Altstandorten und anderen Schadensfällen in z.T. signifikanten Mengen gefunden. Dies wird durch eine Auswertung der LUBW in Baden-Württemberg (2007, Abb. 1) als auch eine Studie von ARNETH et al. (1989, zitiert in SCHIEDEK et al. 1997) bestätigt, gemäß der MKW und BTEX neben den organischen Chlorverbindungen zu den am häufigsten vorkommenden organischen Schadstoffen im Grundwasserabstrom von Schadensfällen in Deutschland zählen.

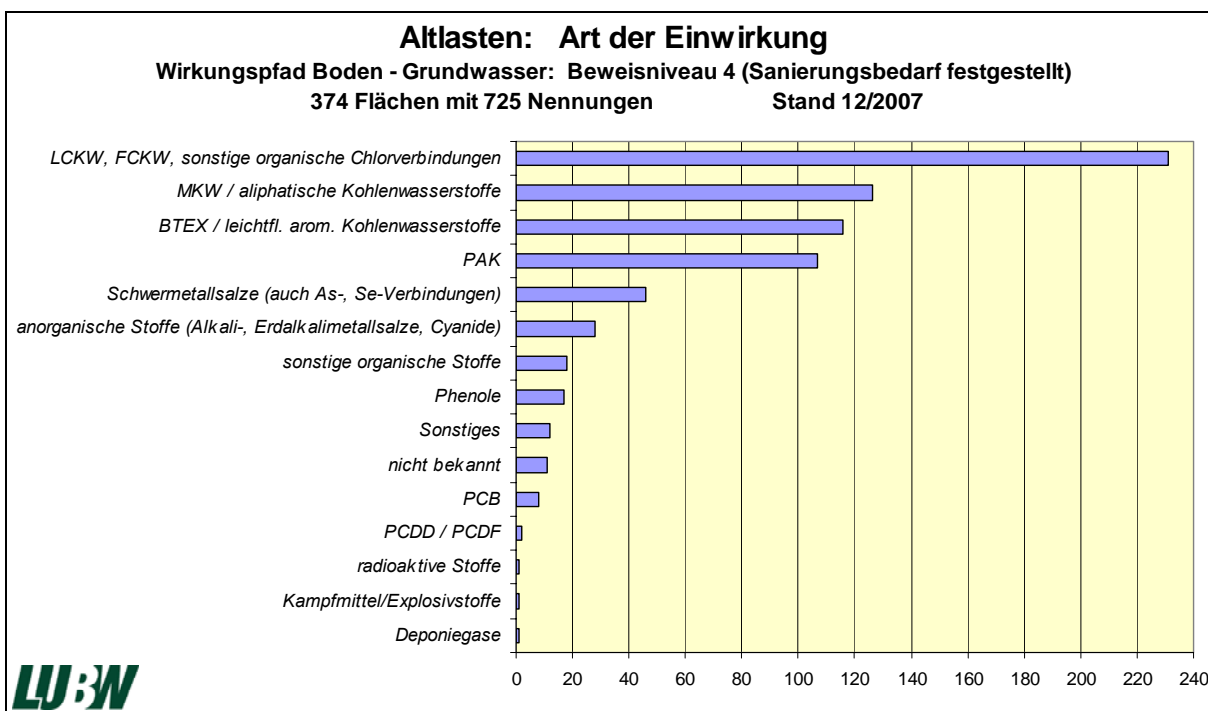


Abb. 1: Häufigkeit von Schadstoffen bei Grundwasserschadensfällen
(nach Daten der LUBW, 12/07)

In Deutschland sind infolge einer hohen Industrialisierung und des Umganges mit gefährlichen Stoffen über 250.000 altlastverdächtige Flächen (LABO 2007) erfasst:

http://www.labo-deutschland.de/pdf/ALA_Kennzahlen_Altlastenstatistik_06092007.pdf

Angesichts der großen Anzahl an Altlastenverdachtsflächen ist der umsichtige und nachhaltige Umgang mit den verfügbaren ökologischen und ökonomischen Ressourcen von großer Bedeutung.

Die branchentypischen Schadstoffe liegen in den Schadstoffquellbereichen oft als Phasenkörper vor, die eine Langzeitquelle für die Freisetzung löslicher Schadstoffe (Kap. A2.3) und

damit für die Bildung von Schadstofffahnen darstellen können. Die Praxis hat gezeigt, dass viele Techniken und Methoden für die Dekontamination und Sicherung von grundwasserunreinigten Standorten an zahlreichen Standorten an finanzielle oder technische Grenzen stoßen.

Dementsprechend ist mit einer nicht unerheblichen Beeinträchtigung der Grundwasserqualität im Abstrom (gelöste BTEX, MKW und MTBE) einer solchen Schadstoffquelle zu rechnen. In der Regel unterliegen mineralölbürtige Boden- und Grundwasserbelastungen einem ausgeprägten Abbau. Dies hat unter anderem dazu geführt, dass mineralölbürtige Schadensfälle in den USA als weniger bedeutend eingestuft werden (z.B. RICE et al. 1995). Monitored Natural Attenuation (MNA; Überwachung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse) wird in den USA an Standorten, an denen die Schadstoffquelle größtenteils entfernt werden konnte, als Maßnahme für ein Schadstofffahnenmanagement mittlerweile weitgehend akzeptiert und angewendet (NRC 2004, US-EPA 2004, 2003).

Für den sachgerechten, angemessenen und vor allem wirksamen Umgang mit Boden- und Grundwasserunreinigungen ist es erforderlich, die Wirkungen der im Untergrund ablaufenden natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse (Schadstoffminderungsprozesse, Natural Attenuation, NA) besser als bisher zu verstehen, nachzuweisen und zu beurteilen, um sie z.B. im Zuge der Gefahrenbeurteilung und Sanierung gezielt berücksichtigen zu können. Aus diesen Gründen wurde von 2001 bis 2008 der durch das BMBF unterstützte Förderschwerpunkt KORA (Kap. A1.2) durchgeführt. Die Ergebnisse des Förderschwerpunktes sind in 6 branchentypischen Leitfäden sowie übergreifende Handlungsempfehlungen zusammengefasst.

Gerade bei den mineralölbürtigen Kontaminationen bietet die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse eine wichtige zusätzliche Option bei der Konzipierung geeigneter Sanierungsmaßnahmen. Inhalt des vorliegenden Leitfadens sind Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung von Mineralölschadensfällen unter Berücksichtigung überwachter oder stimulierter natürlicher Schadstoffminderungsprozesse (MNA/ENA). Dies beinhaltet Hilfestellungen zur Beurteilung eines standortspezifischen NA-Potenzials, Hinweise und Empfehlungen zur Planung und Durchführung von MNA-Maßnahmen sowie die Beschreibung von Referenzstandorten. Als Zielgruppe sind Sanierungspflichtige, Ingenieurbüros sowie die zuständigen Fachbehörden zu nennen.

A1.2 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA

Ziel des 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 einen Beitrag bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr leisten können. Ein weiteres Ziel war es, Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse zu entwickeln sowie dem Vollzug Werkzeuge zur NA-Bewertung bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden zur Verfügung zu stellen.

In den Förderschwerpunkt waren 74 Einzelvorhaben eingebunden; die Untersuchungen wurden auf 24 Referenzstandorten durchgeführt.

Die Vorhaben waren in 8 Themenverbünden (TV) zusammengefasst worden. In den Themenverbünden TV 1 - 6 wurden branchen- bzw. standortspezifische Aspekte bearbeitet. Die Themenverbünde TV 7 und TV 8 befassten sich mit interdisziplinären Fragestellungen wie Modellierung, Recht, Ökonomie und Fragen der Akzeptanz.

Teil A: Grundlagen

Tab. 1: Übersicht über die Themenverbünde des Förderschwerpunktes KORA

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

Der Förderschwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002 - 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.

Die Ergebnisse des Förderschwerpunktes werden in Form von Leitfäden und Handlungsempfehlungen zur Verfügung gestellt. Dabei bieten die Leitfäden jeweils branchen- bzw. standortspezifische Hilfestellungen für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Sanierungspraxis.

Als Ergänzung der Leitfäden enthalten die KORA-Handlungsempfehlungen die rechtlichen Rahmenbedingungen, sowie 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 (2005, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastensbearbeitung“ angelehnt und wird in den Leitfäden konkretisiert (siehe Kap. B2).

Die Methodensammlung als 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 Handlungsempfehlungen und die Methodensammlung befinden sich auf der diesem Leitfaden beigelegten CD.

A1.3 KORA Themenverbund 1: Mineralölkontaminierte Standorte

Im Rahmen des Themenverbundes 1 im BMBF-Förderschwerpunkt KORA sind Standorte bearbeitet worden, die eine Belastung mit Kraftstoffen und Mineralölen aufweisen (s. Tab. 2).

Tab. 2: Projekte und projektspezifische Fragestellungen des TV 1

Projektstandort	Beschreibung und Forschungsziel
METLEN <i>Leuna Sachsen-Anhalt</i>	Ehemaliger Raffineriestandort Referenzstandort zur Quantifizierung und Bewertung des natürlichen Schadstoffminderungspotenzials von MTBE sowie zur Identifizierung der den Abbau limitierenden Faktoren. → Durch Prozessstudien im Labor und am Referenztestfeld Leuna, wo neuartige ENA-Technologien (Konditionierungsrinnen) installiert und erprobt worden sind, wurden die Möglichkeiten des ENA für MTBE untersucht und anwendungsnah erprobt. Eine abschließende Empfehlung zur Bewertung von ENA für schwer abbaubare Stoffe ist im Projektabschlussbericht METLEN enthalten.
Brand-Niedergörsdorf <i>Brandenburg</i>	Militärische Liegenschaft mit Tanklager Die ehemaligen Militärflughäfen Brand und Niedergörsdorf stehen mit ihren drei Schadensfalltypen stellvertretend für insgesamt rund 400 militärische Liegenschaften in Brandenburg, auf denen sich ca. 60 ehemalige Tanklager befinden. → Erarbeitung einer effizienten NA-Untersuchungsmethodik, Entwicklung eines quantitativen Prozessverständnisses sowie Erprobung verschiedener Bewertungsinstrumente an den drei repräsentativen Schadensszenarien.
OLES Epple <i>Stuttgart Baden-Württemberg</i>	Ehemaliges Mineralölwerk im urbanen Raum Referenzstandort für Altlasten mit ähnlicher Schadstoffcharakteristik in Kluftgesteinen, die beispielsweise in Südwestdeutschland mehr als 70% des anstehenden geologischen Untergrunds ausmachen. → Entwicklung einer speziell auf (geklüftete) Geringleiter zielenden NA-Erkundungs- und Bewertungsmethodik zur Gefährdungsabschätzung.
VMZ Spandau <i>Berlin</i>	Ehemaliges Tanklager In Deutschland existiert eine Vielzahl von Standorten ehemaliger oder noch betriebener Tanklager mit einem ähnlichen Kontaminationsspektrum wie bei diesem Modellstandort. → Entwicklung und Erprobung eines kostengünstigen, technologisch einfachen, praktisch umsetzbaren und kontrollierbaren Verfahrens zur unterstützten <i>In-situ</i> Schadstoffminderung MKW- und BTEX-belasteter Standorte.
PCK Schwedt <i>Brandenburg</i>	Aktiver großflächig kontaminierter Raffineriestandort Vergleichbare MKW-Schadensfälle machen den Hauptteil der Grundwasserschadensfälle im Land Brandenburg aus und haben insgesamt in Deutschland sowie insbesondere auch in Osteuropa eine herausragende Bedeutung. → Entwicklung von methodischen Ansätzen zur Stimulation des natürlichen Schadstoffminderungspotenzials durch <i>on-site</i> Versuche unter <i>In-situ</i> Bedingungen und Identifikation von relevanten Randbedingungen für eine erfolgreiche MNA-/ENA-Nutzung sowie Entwicklung des dafür erforderlichen Monitorings im Bereich eines großflächig kontaminierten aktiven Raffineriegeländes.

Als wesentliche Schadstoffgruppen bei diesen Standorten sind die Monoaromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) zu nennen. Weitere branchentypische Schadstoffe sind

Teil A: Grundlagen

Mineralölkohlenwasserstoffe sowie der Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butyl-ether (MTBE). Die Ergebnisse der Forschungsarbeiten zu den an den Standorten ablaufenden natürlichen Schadstoffminderungsprozessen wurden unter Berücksichtigung des Standes nationaler und internationaler Forschung und Praxis im vorliegenden branchentypischen Leitfaden zusammengefasst.

Tab. 2 gibt einen Überblick über die Projekte des TV 1 sowie über deren projektspezifische wissenschaftliche Fragestellungen. Im Rahmen des KORA TV 1 wurden an den sieben Standorten im Rahmen der fünf Projekte METLEN, Brand/Niedergörsdorf (3 Standorte: TL1, TL2, Brand), OLES Eppe, VMZ Spandau und PCK Schwedt anhand verschiedener Methodenkombinationen (siehe Kap. B3) die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse untersucht und beurteilt. Die durchgeführten Untersuchungen, Ergebnisse und diesbezüglichen Beurteilungen von (M)NA und ENA an den einzelnen TV 1-Standorten sind in Kap. C im Detail dargestellt.

A1.4 Anwendungsbereich des Leitfadens

Der vorliegende Leitfaden des TV 1 „Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE“ beinhaltet Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung von Mineralölschadensfällen (Schadstoffgruppe MKW, BTEX, MTBE) unter Berücksichtigung überwachter oder stimulierter natürlicher Schadstoffminderungsprozesse (MNA/ENA) als Entscheidungsoption innerhalb der Altlastenbearbeitung in Deutschland. Der Leitfaden widmet sich den Schadstoffminderungsprozessen in der gesättigten Zone, d.h. im Grundwasser bei einem bereits festgestellten Grundwasserschaden. Der vorliegende Leitfaden orientiert sich an den durch die LABO (2005) aufgestellten standortbezogenen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept, welche unter Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen und der Verhältnismäßigkeit eine behördliche Entscheidung zum Absehen von Sanierungsmaßnahmen ermöglichen können, siehe hierzu auch Kap. B1. Bereits vorliegende und relevante internationale Handlungsempfehlungen, Konzepte und Leitfäden wurden bei der Erstellung dieses Leitfadens mitberücksichtigt, siehe Kap. A1.5 und Kap. E4.

Neben den MKW, BTEX, und MTBE wurden im Förderschwerpunkt KORA weitere Schadstoffgruppen untersucht. Diese umfassen die PAK, Teeröle und Heterozyklen (siehe Leitfaden des TV 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung), LCKW (TV 3: Chemische Industrie), deponiebürtige Schadstoffe (TV 4: Deponien, Altablagerungen), Nitroaromaten und polare Verbindungen (TV 5: Rüstungsaltlasten) sowie Sauerwasser und Schwermetalle (TV 6: Sedimente und Bergbau). Im Falle des Vorliegens einer Mischkontamination wird empfohlen, den Leitfaden des Hauptkontaminanten schwerpunktmäßig zu verwenden unter paralleler Zuhilfenahme der anderen Leitfäden.

Themenverbunds- und branchenübergreifende Inhalte sind in den Handlungsempfehlungen (siehe Kap. A1.2) zu finden.

Anhand von branchentypischen Szenarien (Kap. B2) sowie den im TV 1 bearbeiteten Projekten METLEN, Brand/Niedergörsdorf, OLES Eppe, VMZ Spandau sowie PCK Schwedt unter Beachtung des internationalen Kenntnisstandes auf diesem Gebiet werden im Leitfaden des TV 1 Empfehlungen und Hilfestellungen gegeben.

A1.5 Internationaler Kenntnisstand

Die Strategie zur Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen inkl. deren Überwachung (MNA) als Sanierungsoption, insbesondere bei mineralölbürtigen Schadstoffen (MKW, BTEX und auch MTBE), sind in den letzten Jahren v.a. in den USA weit gediehen (z.B. US-EPA 2005b, 2001, NRC 2000, WIEDEMEIER et al. 1995, RICE et al. 1995). Aber auch auf europäischer Ebene wird in letzter Zeit vermehrt über die Berücksichtigung von NA-Prozessen bei der Sanierung von Grundwasser und Boden diskutiert.

Die Richtlinien für den Gebrauch von MNA innerhalb der US-staatlichen Sanierungsprogramme hat die nationale Umweltbehörde (US-EPA) in der OSWER-Directive (1999) festgelegt. Die Handlungsempfehlungen zur technischen Umsetzung (im Rahmen von Standortuntersuchungen) und zur Beurteilung von MNA basieren auf den Protokollen der US-AIR FORCE (WIEDEMEIER et al. 1998, 1995).

Der qualitative Nachweis von NA-Prozessen erfolgt üblicherweise anhand des **3-lines of evidence-Ansatzes**, der auch im vorliegenden Leitfaden berücksichtigt wird (Kap. B3.3):

- (1) Zusätzlich zu einer beobachteten Abnahme der Schadstoffkonzentration in zunehmender Distanz zur Schadstoffquelle muss nachgewiesen werden, dass ein effektiver Schadstoffabbau erfolgt. Dies geschieht entweder über
- (2) die Interpretation geochemischer Daten wie z.B. Veränderungen der Redoxbedingungen, Vergleich der Schadstoffkonzentrationen mit nicht reaktiven Wasserinhaltsstoffen, Isotopenfraktionierung, Metabolitenanalyse, usw. (=footprints) oder
- (3) über eine Demonstration mikrobiologischer Abbauprozesse z.B. durch In-situ- oder Laborexperimente.

Kap. E4 im Anhang listet branchenrelevante international vorhandene Richtlinien und Leitfäden auf. Hier sind auch empfehlenswerte Publikationen für eine ergänzende branchenspezifische Lektüre zu finden.

A2 Branchen- und Schadstoffcharakteristik

A2.1 Mineralölbranche: Produkte und Kontaminationsquellen

Als Mineralöl bezeichnet man die Produkte, die bei der Verarbeitung von Erdöl (Rohöl) durch Destillation entstehen. Bei der Destillation des Erdöls erfolgt die Auftrennung in einzelne Produktgruppen, die durch ihre Siedebereiche unterschieden werden (Tab. 3).

Tab. 3: Produktgruppen der Erdöldestillation (nach HLUg 2004)

Mineralölprodukt	Siedebereich [°C]	C-Atome	Wasserlöslichkeit [mg/l]	Dichte bei 20°C [g/cm ³]
Benzin (engl. petrol, gasoline)	36 - 175	ca. 5 - 10	ca. 100	ca. 0,7
Kerosin (engl. kerosene)	150 - 280	ca. 8 - 17	ca. 10 - 100	ca. 0,8
leichtes Heizöl, Diesel (engl. heating oil, diesel)	160 - 390	ca. 9 - 24	ca. 5 - 20	ca. 0,8
Schmieröl (engl. lube oil)	300 - 525	> 17	sehr gering	ca. 0,9
Rückstände (schweres Heizöl, Bitumen)		> 40	unlöslich	

Branchentypische Standorte umfassen Tankstellen, Tanklager, Umschlagplätze und Lager von Mineralölprodukten und Altöl, insbesondere Flugplätze sowie Raffinerien.

Kontaminationsmöglichkeiten bestehen beim Transport, Umschlag, bei der Lagerung, Verarbeitung und dem Einsatz von Mineralöl. Ein Eintrag von Mineralöl(-produkten) in das Grundwasser kann beispielsweise durch Undichtigkeiten an Leitungen und Tanks (Korrosion, Materialermüdungen, fehlerhafte Installation, Unfälle), Überfüllungen an Tankanlagen, Ab- und Umfüllverlusten bei der Lieferung von Kraftstoffen, dem unsachgemäßen Umgang mit Stoffen, bei der Ablagerung von Betriebsstoffen und Abfällen sowie durch Havarien verursacht werden.

Bei der Förderung, dem Transport und der Verarbeitung von Rohöl bestehen ebenfalls Kontaminationsmöglichkeiten. Der vorliegende Leitfaden beschränkt sich auf durch Mineralöl verursachte Kontaminationen. Die bei dem Umgang mit Rohöl verursachten Kontaminationen und die hier mögliche Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse werden im Leitfaden nicht explizit behandelt, für vertiefende Informationen sei z.B. auf RÖLING (2003) verwiesen.

A2.2 Branchentypische Schadstoffe

Mineralöle und deren Produkte enthalten als Hauptbestandteile kettenförmige (aliphatische) und ringförmige (zyklische) Kohlenwasserstoffe (KW).

Die Hauptkomponenten aller Mineralölprodukte (im Unterschied zu tierischen und pflanzlichen Ölen) sind **Alkane**, kettenförmige Moleküle aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Hinsichtlich der Abbaubarkeit ist zu unterscheiden zwischen geradkettigen Alkanen, den n-Alkanen und solchen mit Kettenverzweigung (Isoalkane). Untergeordnet treten ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen (Alkene = Olefine) bzw. Dreifachbindungen (Alkine) sowie ringförmige Cycloalkane aus einem bis mehreren Ringen auf.

Der Begriff Mineralölkohlenwasserstoff (**MKW**) stammt aus der Analytik und wird so auch in gesetzlichen Regelwerken wie der BBodSchV verwendet. Bei der Messung nach DIN EN ISO 9377-2 werden die Substanzen erfasst, die zwischen n-Dekan (C₁₀) und n-Tetracontan (C₄₀) auftreten und die über 175°C siedend sind. Diese sind die **aliphatischen Verbindungen**, die Alkylbenzole (ohne BTEX), die Alkyl-naphthaline sowie die PAK.

Die im Mineralöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit aromatischem Ringsystem (Aromaten) umfassen insbesondere die Verbindungsklassen der Alkylbenzole (BTEX, sowie z.B. Trimethylbenzole, siehe A3.3.5) als auch der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Für den Umgang mit PAK-kontaminierten Standorten siehe Branchenleitfaden des TV 2.

In der Stoffgruppe **BTEX** (Abb. 2) werden die **aromatischen Kohlenwasserstoffe** Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylol-Isomere (*o*-, *m*-, *p*-Xylol) zusammengefasst. Verunreinigungen durch die Stoffgruppe der BTEX entstehen meist durch den unsachgemäßen Umgang mit Kraftstoffen (Tankstellen, Tanklager, unterirdische Tankanlagen, ehemals militärisch genutzte Flächen, etc.) oder BTEX-haltigen Lösemitteln (Lackierereien, etc.). Aber auch an anderen Standorten wie z.B. ehemaligen Gaswerken sind BTEX-Kontaminationen häufig anzutreffen.

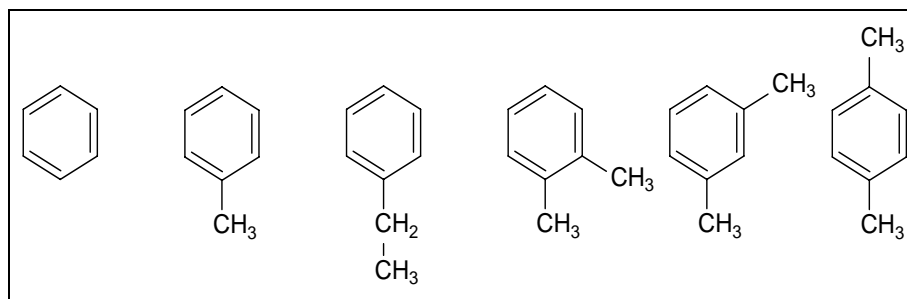


Abb. 2: Strukturformeln der BTEX Von links nach rechts: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol

Die BTEX enthalten ein aromatisches Ringsystem, das mit Ausnahme von Benzol durch Alkylgruppen substituiert ist. Zu dieser Gruppe der Alkylbenzole zählen im erweiterten Sinne auch Styrol (Vinylbenzol), Cumol (Isopropylbenzol) und die Trimethylbenzol-Isomere (Hemimellit, Pseudocumol, Mesitylen).

Tab. 4 gibt die wichtigsten physiko-chemischen Eigenschaften der **BTEX**-Aromaten (Benzol und die alkylierten Benzolderivate Toluol, Ethylbenzol, Styrol und Xylole (*o,m,p*)) wieder.

Teil A: Grundlagen

Tab. 4: Physiko-chemische Eigenschaften der BTEX-Aromaten (nach HLUG 2004)

	Wasserlöslichkeit bei 20°C [mg/l]	Siedepunkt [°C]	Log K _{ow} bei 20°C	Dichte bei 20°C [g/cm ³]
Benzol	1780	80	2,13	0,88
Toluol	515	111	2,69	0,87
Ethylbenzol	152	136	3,15	0,87
Styrol	280	145	2,99	0,91
Xylol	162 - 185	138 - 144	3,06 - 3,18	0,86 - 0,88

Die Löslichkeit der BTEX nimmt von Benzol zu Xylol deutlich ab. Bezüglich der Sorptionseigenschaften (s. Kap. A3.4) wird Toluol etwa 1,5-fach und die Xylol 2,8-fach stärker an die Bodenmatrix gebunden als Benzol.

Additive sind Zusatzstoffe, die Mineralölprodukten, insbesondere Kraftstoffen zugefügt werden, um zusätzlich gewünschte Eigenschaften zu erreichen oder um unerwünschte zu unterdrücken. Hierzu gehören auch die Antiklopfmittel, bei denen es sich um Verbindungen zur Erhöhung der Klopfestigkeit der Kraftstoffe handelt. Dafür kommen u.a. Bleialkyle, Metallcarbonyle und die sogenannten Oxygenate (Alkohole, Alkylether) in Betracht. Die im vergangenen Jahrhundert gebräuchlichen Bleialkyle finden in modernen Kraftstoffen der Industrieländer kaum noch Anwendung. Von 1939 bis 1996 wurde Tetraethylblei (TEL von englisch Tetra-ethyl lead) Ottokraftstoffen zugesetzt. Bleihaltiger Kraftstoff aus den 70/80er Jahren enthielt ca. 600 mg/kg Tetraethylblei. In Kerosin ist TEL weiterhin in Konzentrationen <100 mg/kg enthalten. TEL spielt heute im Rahmen der Altlastenproblematik praktisch keine Rolle mehr, die diffusen Kontaminationen aus historischer Zeit sind weitgehend abgebaut. Gegenwärtig werden vor allem Ether wie MTBE (Methyl-tertiär-butyl-ether), ETBE (Ethyl-tertiär-butyl-ether) oder TAME (Tertiär-amyl-methyl-ether) als Antiklopfmittel verwendet. Mit einer Jahresproduktion von mehr als 20 Mio. t besitzt MTBE gegenwärtig die größte Bedeutung. Zukünftig ist jedoch davon auszugehen, dass andere Oxygenate wie ETBE, vor allem aber auch Alkohole wie Ethanol an Bedeutung gewinnen. Im Folgenden soll auf das MTBE näher eingegangen werden.

MTBE (Methyl-tertiär-butyl-ether,) wird seit 1970 in den USA und seit Anfang der 80er Jahre auch in Deutschland Kraftstoffen zugesetzt. In Leuna (TV 1 Projekt METLEN) wurde zu Zeiten der DDR auch bleifreier Kraftstoff (mit MTBE) für Westdeutschland produziert. Der MTBE-Zusatz in Kraftstoffen erfolgte in Ostdeutschland jedoch erst nach der Wende in bedeutendem Umfang.

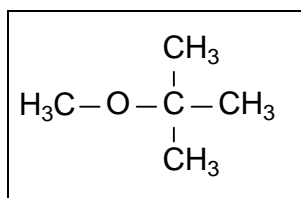


Abb. 3: MTBE

MTBE hat als Antiklopfmittel die früher verwendeten Bleialkylverbindungen ersetzt. MTBE wird in den USA und in einigen Ländern der EU (wie Deutschland) eingesetzt, um den Sauerstoffgehalt im Benzin zu erhöhen und damit die Verbrennung zu verbessern und somit die Emissionen von Kohlenmonoxid und unverbranntem Treibstoff zu reduzieren. Konzentrationen von 11 bis 15 Gewichtsprozent in hochwertigen Kraftstoffen dienen jedoch überwiegend der Oktanzahlerhöhung. Im Jahr 1999 wurden in Deutschland rund $4,3 \cdot 10^8$ Liter MTBE verbraucht. Deutschland ist damit der zweitgrößte Absatzmarkt von MTBE in Europa (U.S. International Trade Commission, 1999). Es ist damit zu rechnen, dass die zukünftigen Anforderungen in der EU, insbesondere die Biokraftstoffverordnung, zu einer Diversifizierung der verwendeten Oxygenate führen werden. Dabei sind vor allem ETBE aber auch Alkohole als potenzielle Substituenten für MTBE zu erwarten. Tab. 5 gibt die wichtigsten physikochemischen Eigenschaften des MTBE wieder.

Tab. 5: Physiko-chemische Eigenschaften des MTBE (aus DAVIS 2004)

	Wasserlöslichkeit bei 20°C [mg/l]	Siedepunkt [°C]	Log K _{OW} bei 20°C	Dichte bei 20°C [g/cm ³]
MTBE	42.000*	55	1,06	0,744

*Im Projekt METLEN des TV 1 wurde die Löslichkeit des MTBE in Wasser bei 5 °C ermittelt (62 g/l) als auch bei 20 °C (35 g/l). Die Löslichkeit des MTBE ist somit bei 5 °C nahezu doppelt so hoch wie bei 20 °C.

Problematisch aus Sicht der Wasserversorgung ist die niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle von MTBE (20-40 µg/l), die Trinkwasser selbst nur bei einer geringen Kontamination unbrauchbar werden lässt. Der MTBE-Gehalt hängt von der Benzinqualität ab: Normalbenzin enthält in Deutschland durchschnittlich 0,3 Volumenprozent MTBE, Super 1,6 %, SuperPlus 6-12 %. Im Durchschnitt enthält Benzin in Deutschland 1 Volumenprozent MTBE (SCHMIDT et al. 2002). In den USA werden vergleichsweise höhere Konzentrationen verwendet. Um die Verbrennung des Benzins zu verbessern, wurde z.B. in Kalifornien ab 1992 in Ballungszentren ein MTBE-Gehalt von mindestens 11% vorgeschrieben.

Tanklager stellen die wesentlichen potenziellen punktförmigen MTBE-Quellen dar. Lokal begrenzt können im Grundwasser an Tanklagern MTBE-Konzentrationen von mehreren tausend µg/l auftreten (EFFENBERGER et al. 2001).

TBA (Tertiärbutanol) ist der wichtigste Metabolit des MTBE-Abbaus (Kap. A3.3.4). TBA kann auch in geringen Volumenprozenten in Kraftstoff enthalten sein als Nebenprodukt der MTBE-Herstellung oder als zugesetztes Oxygenat. Die aktuellen TBA-Gehalte in Kraftstoffen sind jedoch eher gering (0,2%).

Für weitergehende Informationen z.B. in Bezug auf die Toxizität und auf Richt-, Prüf- und Grenzwerte der branchentypischen Schadstoffe (MKW, BTEX, MTBE) wird auf den Anhang (Kap. E3) und die dort aufgeführten Links sowie auf LUA Brandenburg (2005) verwiesen.

A2.3 Ausbildung von Phasenkörpern

MKW und BTEX liegen sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone überwiegend als Phase vor, wobei diese Phasen nicht mit Wasser mischbar sind. Die Schadstoffphasen stellen eine Langzeitquelle für die Freisetzung löslicher Schadstoffe und damit für die Bildung von Schadstofffahnen dar. Bei geringen Gehalten an MKW und/oder

Teil A: Grundlagen

BTEX sind die Phasen tropfenförmig zwischen den Bodenpartikeln verteilt („**Blobs**“). Bei hohen Gehalten an MKW/BTEX stehen diese Phasen über die Porenkanäle des Bodens miteinander in Kontakt („**Pools**“: zusammenhängende Phasenkörper, in denen die organische Phase den Porenraum komplett einnimmt). Wegen der geringen Dichte und der Phasenabgrenzung verweilen MKW und BTEX als sogenannte **LNAPLs** (Light nonaqueous phase liquids) i.d.R. im Kapillarsaum („aufschwimmende Phase“ auf dem Grundwasser).

Gealterte Mineralölphasen weisen andere physikalisch-biochemische Eigenschaften auf als frisches Mineralöl (DROR et al. 2001, MEREDITH et al. 2000, US-Air Force 1999). Aufgrund des komplexen Schadstoffspektrums und der damit einhergehenden unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten im organischen Gemisch ist langfristig eine Veränderung der Sättigungskonzentrationen mit fortschreitender Lösung bzw. zunehmendem Alterungsgrad der organischen Phase möglich (ZAMFIRESCU & GRATHWOHL 2001). Durch die Alterung von Mineralölkontaminationen kommt es zur Verdunstung und Auswaschung der leichtflüchtigen und wasserlöslichen MKW, was zu einer Erhöhung der Viskosität der Phase und damit zu einer geringeren Mobilität bzw. Beweglichkeit führt (LUA Brandenburg 2005). Eine umfangreiche Studie zur Alterung von Mineralölphasen, insbesondere an ehemaligen Tanklagerstandorten findet sich in US-AIR FORCE (1999).

A2.4 Schadstofffreisetzung aus Phasenkörpern

Liegen die Schadstoffe in der Schadstoffquelle als separate organische Phase vor, muss mit einer dauerhaften Schadstofffreisetzung über mehrere Jahre oder Jahrzehnte gerechnet werden. Für Lösungen aus Pools kann die Mindestzeit bis zur vollständigen Lösung je nach Schadstoff auch Jahrhunderte bis Jahrtausende betragen (GRATHWOHL 2006, EBERHARDT & GRATHWOHL 2002). In Tab. 6 sind die Desorptions-/Diffusions- bzw. Lösungszeiten für BTEX und LCKW im Vergleich zu PAK dargestellt.

Tab. 6: Relevante Zeitskalen beim Umgang mit mineralölkontaminierten Standorten: Szenariospezifische Desorptions-/Diffusions- bzw. Lösungszeiten für relativ gut lösliche (BTEX, LCKW) und schwer lösliche (PAK) organische Schadstoffe (nach GRATHWOHL 2006)

Szenario	BTEX, LCKW	PAK
Gelöste bzw. sorbierte organische Schadstoffe		
Zeitskala im Kornmaßstab* [a]	< 1	1 - 100
Zeitskala bei geringdurchlässigen Schichten [a]	> 10	> 100
Residuale organische Flüssigphasen		
Zeitskala bei der Lösung aus Blobs [a]	1 - > 10	10 - > 100
Zeitskala bei der Lösung aus Pools [a]	> 10 - 1000	> 1000

* gilt nur für einzelne Körner – wenn längere Strecken im Grundwasser (viele Körner hintereinander) kontaminiert sind, wird die Advektion geschwindigkeitsbestimmend

A2.5 Charakteristische Fahnenlängen der MKW / BTEX / MTBE

An den Grenzflächen zwischen der Schadstoffphase und dem Grundwasser kommt es durch Diffusionsvorgänge zu Lösungsprozessen, so dass die Schadstoffe durch das anströmende Grundwasser ausgewaschen werden können. LNAPLs erzeugen zunächst eine Schadstofffahne (gelöste Bestandteile) im oberen Bereich eines Grundwasserleiters. Abhängig von den (hydro-)geologischen Gegebenheiten kann die Schadstofffahne mit zunehmender Entfernung vom Entstehungsort z.B. durch Grundwasserneubildung auch in tiefere Bereiche des Grundwasserleiters absinken.

Die Mehrzahl der **BTEX- und MKW-Fahnen** sind weniger als 300 m lang (SCHIEDEK et al. 1997, MACE et al. 1997, RICE et al. 1995). Für kalifornische Grundwasserleiter sagt die Studie von RICE et al. (1995) aus, dass statistisch gesehen mehr als 99% der Benzolschadstofffahnen kleinere Ausdehnungen als 190 m besitzen (siehe auch Abb. 4).

In Deutschland wurde durch das Umweltbundesamt eine Studie über mineralölbürtige (MKW/BTEX)-Verunreinigungen durch ehemalige militärische Tanklager durchgeführt (AGEL & LÖBEL 1999). Die beobachteten Fahnenlängen für BTEX waren hier < 200 m, die für MKW-Fahnen < 270 m.

Die physikochemischen und biologischen Eigenschaften des **MTBE** (Kap. A2.2, A3.3.4) führen dazu, dass die Verbindung sich nach einer Kontamination sehr schnell und über große Entfernungen im Grundwasser ausbreiten kann. Dennoch ist die Mehrzahl der bekannten MTBE-Fahnen kaum länger als die korrespondierende BTEX-Fahne (STUPP 2007, REISINGER et al. 2000). Die Fahnen sind häufig stationär oder rückläufig. In Einzelfällen sind in Abhängigkeit von Eintragsszenario und Zeitraum jedoch auch erheblich größere Fahnenlängen für MTBE möglich. Aus 16 US-Bundesstaaten wurden bisher Fahnenlängen zwischen 330 m und 1600 m bekannt (STUPP et al. 2006). Die größte bisher beschriebene Fahnenlänge in den USA wurde mit 1800 m angegeben (STUPP 2007), in Europa erreichte die bisher größte MTBE-Fahne eine maximale Ausdehnung von 2000 m.

Beim Vergleich der Fahnenlängen verschiedener Studien ist immer zu berücksichtigen, wodurch das Fahnenende in jeder Studie jeweils definiert wurde (Nachweisgrenze). Daneben sind auch die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der chemischen Analysemethoden sowie die Anzahl und Positionierung der Grundwassermessstellen für die Definition einer Schadstofffahne von wesentlicher Bedeutung. Außerdem ist bei der Fahnenkartierung von Relevanz, ob tatsächlich nur die Schadstofffahne der einen Quelle beschrieben und kein zusätzlicher Eintrag im Fahnenbereich übersehen wurde.

Die Fahndynamik eines Schadensfalls sollte grundsätzlich sorgfältig untersucht werden. Dies soll anhand des folgenden Beispiels verdeutlicht werden, in welchem zwei fast identische Tankstellenschäden vorliegen, die hier beide in derselben Abbildung (Abb. 4) dargestellt sind.

Der Unterschied zwischen den beiden Fällen besteht darin, dass der Schaden im ersten Fall sehr zeitig nach Schadenseintritt bemerkt wurde (Abb. 4, Schadstofffahne rot gekennzeichnet, t_1). In diesem Fall ist eine progressive Fahnenentwicklung zu erwarten, bis die stationäre Fahne erreicht ist. Beim zweiten Fall ist die Schadstofffahne erst nach mehreren Jahren detektiert worden (Abb. 4, grüner gestrichelter Bereich, t_2). Hier hat sich bereits eine stationäre Schadstofffahne ausgebildet im Gleichgewicht zwischen Schadstoffnachlieferung aus der Quelle und Schadstoffabbau.

Teil A: Grundlagen

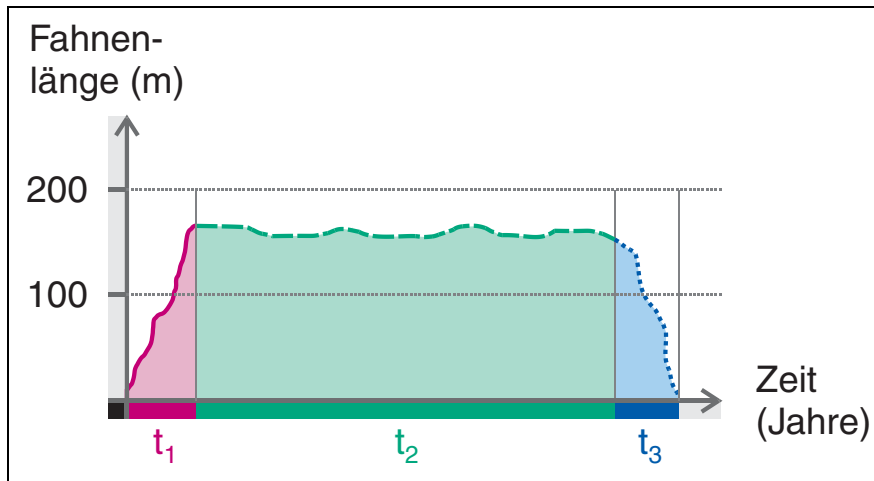


Abb. 4: Prinzipskizze der Entwicklung einer BTEX-Schadstofffahne (kein MTBE) im Grundwasser vom Beginn der Kontamination bis zum Verschwinden der Schadstofffahne nach vollständiger Auflösung der Quelle

Abb. 4 als Ganzes (roter, grüner und blauer gepunkteter Bereich, t_1 - t_3) zeigt den Gesamtverlauf der Schadstofffahnenentwicklung vom Beginn des Schadensereignisses bis zum Verschwinden der Fahne. Durch die zunehmende Alterung der Quelle nehmen die Schadstoffemission aus der Quelle und die Masse in der Quelle ab, die Schadstofffahne zieht sich wieder bis zur Schadstoffquelle zurück und die Fahne „verschwindet“. Es wird erwartet, dass die stationäre Phase im Schadstofffahnenverhalten mehr als 90% der „Gesamtlebensdauer“ einer Fahne ausmachen wird. An den meisten mineralölkontaminierten Standorten wird man sich daher in Phase t_2 bewegen (insofern kein MTBE vorhanden ist, bei dem mit langsamem Abbau zu rechnen ist, vgl. Kap. A3.3.4).

A3 Natürliche Schadstoffminderungsprozesse

A3.1 Branchenrelevante Schadstoffminderungsprozesse

Abb. 5 zeigt ein typisches Schadensszenario mit den relevanten NA-Prozessen an einem mineralölkontaminierten Standort (Quelle-Pfad-Rezeptor).

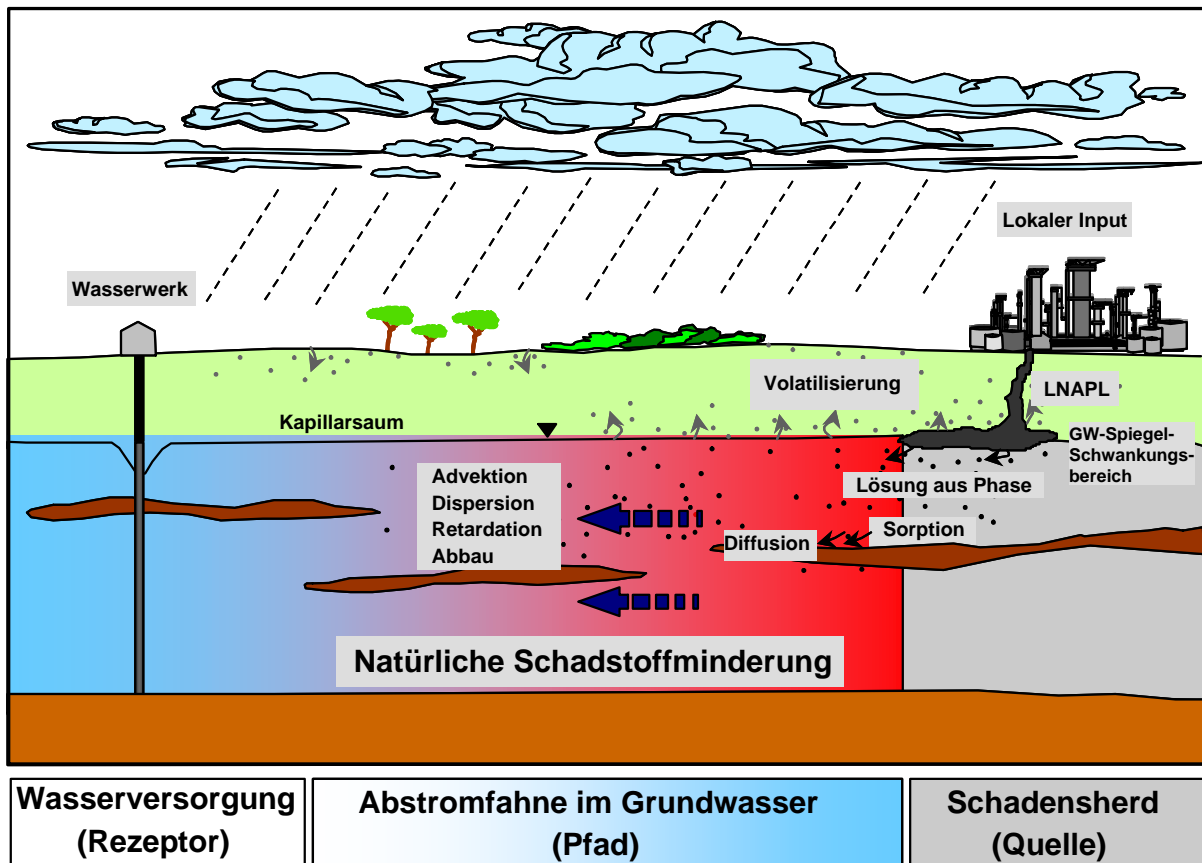


Abb. 5: Typisches Schadensszenario an einem mineralölkontaminierten Standort
(nach SCHÜTH 1994)

Der Transport und die Verteilung von chemischen (Schad-)Stoffen im Grundwasser, und somit die räumliche Entwicklung von Schadstofffahnen, werden im Wesentlichen durch die Prozesse **Advektion, Dispersion, Diffusion, Sorption, Volatilisierung (Verflüchtigung)** und **Abbau** gesteuert (Abb. 6).

Der Transport gelöster Schadstoffe im Grundwasser erfolgt generell durch Advektion und hydrodynamische Dispersion (mechanische Dispersion und Diffusion). Diese Prozesse bewirken eine Migration („Fortschreiten“) der gelösten Schadstoffe im Aquifer in Grundwasserfließrichtung und können damit zur Ausbildung von Schadstofffahnen im Abstrom von Schadensfällen führen. Die Schadstoffmasse im Wasser wird im Allgemeinen durch die Freisetzungsrates aus der Schadstoffquelle bestimmt (z.B. durch die Lösung aus der Schadstoffquelle in Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit, bei Mehrphasengemischen in Abhängigkeit des Molanteils und der Lösungskinetik). Durch Dispersion und Diffusion (sowie unter bestimmten Randbedingungen auch durch Grundwasserneubildung) erfolgt vor allem in den peripheren Bereichen einer Fahne eine Verdünnung der Schadstoffkonzentration.

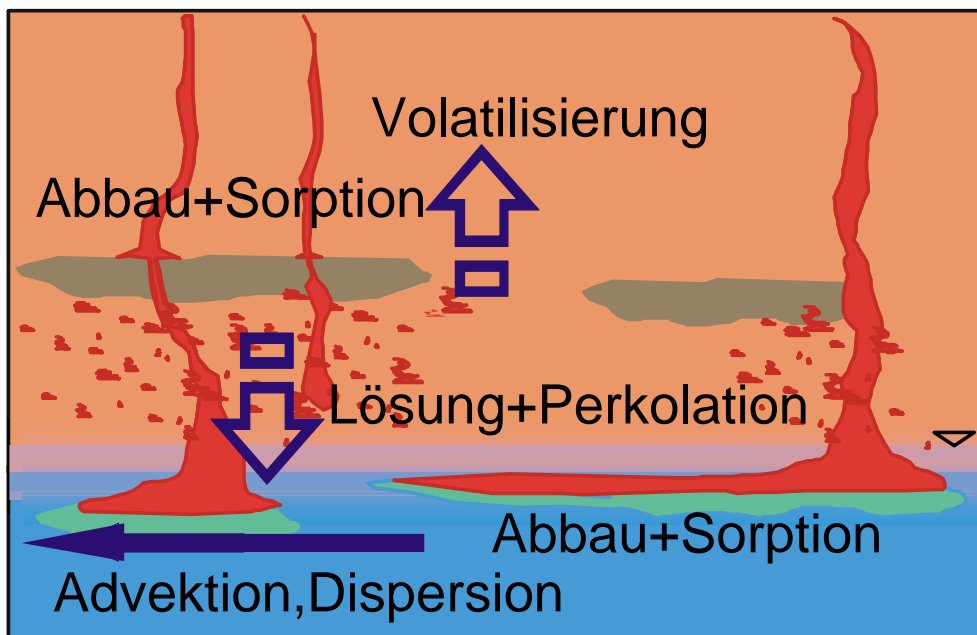


Abb. 6: Transport und Verteilung von Schadstoffen in Boden und Grundwasser

Die Migration der gelösten Schadstoffe (Schadstofffahne) im Aquifer kann durch Sorptionsprozesse (Sorption und Desorption) mehr oder weniger stark verzögert werden. Sorption, d.h. Wechselwirkungen zwischen den im Wasser gelösten Stoffen mit den Aquifermaterialien, tritt jedoch nicht bei allen Stoffen gleichermaßen auf. Die Retardation durch Sorption spielt z.B. bei den BTEX und MTBE eine untergeordnete Rolle.

Darüber hinaus kann eine Schadstofffahne durch biotischen und/oder abiotischen Abbau sowie durch Verflüchtigung (Volatilisierung) der Schadstoffe in die in vielen Fällen angrenzende wasserungesättigte Zone einen räumlich/zeitlich mehr oder weniger stationären Zustand erreichen. Retardation, biologischer Abbau und Verflüchtigung führen dazu, dass Abstromfahnen im Grundwasser trotz permanenter Einträge an einem Schadenszentrum meist nur ein begrenztes Ausmaß annehmen. Für mineralölkontaminierte Standorte stellt der biologische Abbau den wesentlichen Prozess der natürlichen Schadstoffminderung dar (s. Kap. A3.3).

A3.2 Mobilität und Verteilung der Schadstoffe

Die Mobilität einzelner Schadstoffe (nicht der gesamten Schadstoffphase) hängt von deren Wasserlöslichkeit und dem zugehörigen Dampfdruck ab, die das Verhalten der Schadstoffe für den Phasenübergang von der LNAPL-Phase in die Luft bzw. in das Grundwasser angeben. Die hierbei theoretisch zu erwartenden Sättigungskonzentrationen im Wasser können stoffspezifisch mit


$$C_{w,i}^{sat} = \chi_i \gamma_i S_i \quad (1)$$

bzw. in der Bodenluft mit

$$C_{a,i}^{sat} = \chi_i \frac{p_i^0 MW_i}{R T_{abs}} \gamma_i \quad (2)$$

anhand des Raoult'schen Gesetzes berechnet werden. Hierbei sind $C_{w,i}^{sat}$ und $C_{a,i}^{sat}$ die Sättigungskonzentrationen im Wasser bzw. der Bodenluft für den Stoff i , χ_i die Molfraktion im Phasengemisch, γ_i die Aktivität, S_i die Löslichkeit in Wasser, p_i^0 der Dampfdruck über reiner Phase, MW_i das Molgewicht, R die universelle Gaskonstante ($8,3144 \times 1 \times \text{kPa} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$) und T_{abs} die absolute Temperatur.

Besonders aussagekräftig zur Beurteilung der Mobilität von LNAPL ist die residuale Konzentration im Boden, unterhalb der eine Mobilisierung von Schadstoffen oder Schadstoffmischungen durch Konvektion oder Gravitation nicht möglich ist. Diese lässt sich mit Gleichung (3) berechnen:



$$C_{res,soil} = \left(\frac{\theta_o \times \rho_o}{\rho_b} \right) \times 1E-6 \quad (3)$$

mit:

$C_{res,soil}$	residuale LNAPL-Konzentration im Boden [mg/kg]
θ_o	Volumenanteil der residualen Phase im Boden [cm^3/cm^3] = $S_r \times \theta_T$
ρ_o	Dichte der residualen LNAPL-Phase [g/cm^3]
ρ_b	Trockenbodendichte [cm^3/cm^3]
θ_T	Bodenporosität [cm^3/cm^3]
S_r	Anteil der mit residualer Phase gefüllten Poren [cm^3/cm^3]

Die Sättigungskonzentration ist grundsätzlich deutlich geringer als die residuale Konzentration, da sie lediglich das Auftreten von freier Schadstoffphase indiziert, eine Mobilisierung aber erst bei höheren Konzentrationen möglich ist. In der folgenden Tabelle sind beispielhaft einige Werte für $C_{res,soil}$ und C^{sat} zusammengefasst. Weitere Details hierzu sind in API (2000) zu finden.

Teil A: Grundlagen

Tab. 7: Sättigungskonzentrationen und residuale Konzentrationen für verschiedene Bodentypen

LNAPL	Bodentyp	$C_{\text{res,soil}}$ [mg/kg]	C^{sat} [mg/kg]
Benzin	Fein- bis Mittelsande	5.833 ^{a)}	215 ^{c)}
Benzin	Grober Sand	24.954 - 31.609 ^{b)}	106 ^{c)}
Mitteldestillat (leichtes Heizöl, Diesel)	Grober Sand, Kiese	3.879 ^{a)}	4 ^{c)}
Heizöl	Fein- bis Mittelsande	30.000 ^{a)}	9 ^{c)}
Zum Vergleich: Trichlorethen	Fein- bis Mittelsande	70.000 ^{b)}	1.045 ^{c)}

^{a)} Gemessen, ^{b)} Berechnet nach Gleichung (3), ^{c)} Berechnet nach Gleichung (1)

Die Mobilität der MKW hängt stark von deren Kettenlänge bzw. deren Molekulargewicht ab. Mit zunehmender Kettenlänge bzw. zunehmendem Molekulargewicht wird die Mobilität der MKW geringer, da die Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit abnehmen.

Die Mobilität der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX) ist hoch. Zum einen ist deren Wasserlöslichkeit im Vergleich zu den Alkanen relativ hoch (z.B. Benzol 1780 mg/l, Hexan 12 mg/l), zum anderen ist die Sorptionsneigung an organische Bodenbestandteile und an Tonminerale nur mäßig, so dass die Retardation der BTEX im Grundwasser in der Regel relativ gering ist. Des Weiteren können im Grundwasser gelöste BTEX aufgrund ihres hohen Dampfdruckes vom Grundwasser bzw. aus der Phase über den Kapillarsaum in die Bodenluft bzw. in die Atmosphäre übergehen. Dieser Effekt ist in erster Linie bei sandig-/kiesigen Grundwasserleitern relevant.

Unter den BTEX weist Benzol aufgrund der guten Löslichkeit und des hohen Dampfdruckes die weitaus höchste Mobilität auf, gefolgt von Toluol. Die Mobilität der Benzole mit zwei C-Atomen in der Seitenkette bzw. den Seitenketten (Xylole, Ethylbenzol, Styrol) und die der Benzole mit drei C-Atomen in der Seitenkette bzw. den Seitenketten ist wesentlich geringer. Diese Benzole wie Cumol und die Trimethylbenzole zählen allerdings im engeren Sinne nicht zu den BTEX, siehe Kap. A2.2. Trimethylbenzole und die Ethyltoluole spielen jedoch eine große Rolle bei der Lösung von LNAPL ins Grundwasser.

Die nahezu unlöslichen Alkane sind hingegen für eine Grundwassergefährdung von untergeordneter Bedeutung. Anders sieht es in der Bodenluft aus, hier muss aufgrund der Sättigungsdampfdrücke mit Alkanen gerechnet werden (siehe Kap. A3.5).

Die Rate der Volatilisierung nimmt in den ersten Jahren nach einem Schadenseintritt rapide ab, d.h. die Reduzierung der Schadstoffmenge ist anfangs am größten. Die abnehmende Rate der Volatilisierung ist vor allem auf die rasche Verflüchtigung der leichtflüchtigen Bestandteile und die nachfolgend verbleibenden schwerer flüchtigen Komponenten zurückzuführen. Gemäß des Raoult'schen Gesetzes (s.o.), erhöht sich die Gleichgewichtskonzentration der verbleibenden Stoffe in der Gasphase und damit der diffusive Massenfluss aus der Bodensäule. Mit zunehmender Zeit, also zunehmender Abnahme weiterer aromatischer Kohlenwasserstoffe wird diese Erhöhung des Massenflusses bei den schwerer flüchtigen Komponenten signifikanter.

Die Wasserlöslichkeit des MTBE ist sehr viel höher als die der BTEX (etwa 28× besser wasserlöslich als Benzol). MTBE sorbiert fast nicht an die Bodenmatrix (Kap. A3.4) und bewegt sich im Grundwasser daher praktisch mit derselben Geschwindigkeit wie das Grundwasser selbst fort.

Benzine, die als Ottokraftstoffe eingesetzt werden, sind Gemische insbesondere aus kurz-kettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen und BTEX. Im Vergleich zu Diesel und leichtem Heizöl weisen sie eine erhöhte Mobilität im Grundwasser auf.

Kerosin setzt sich in erster Linie aus Alkanen, Alkylbenzolen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen und PAK zusammen. Einige Sorten können auch BTEX und leichtflüchtige Alkane enthalten (z.B. das früher für Militärflugzeuge eingesetzte Jet Petroleum JP-4). In diesem Fall ist die Mobilität im Wasser hoch. Ansonsten ist die Mobilität etwas höher als die von Diesel und leichtem Heizöl.

Diesel und leichtes Heizöl weisen als Hauptbestandteile Alkane auf, daneben Alkene, Alkylbenzole mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, sowie PAK. Die Wasserlöslichkeit dieser Substanzen ist relativ gering, so dass deren Mobilität im Grundwasser nur mäßig ist.

MKW mit Kettenlängen über 17 Kohlenstoffatomen, z.B. Schmieröle und schweres Heizöl, sind bei Raumtemperatur zähflüssig bis fest. Die Mobilität im Grundwasser ist aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit gering. Diese MKW sind im Grundwasser selten nachweisbar (angelehnt an HLUG 2004).

A3.3 Biologische Abbauprozesse

MKW, BTEX und MTBE können durch Mikroorganismen oxidiert und als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden. Unter aeroben Bedingungen wird dabei Sauerstoff als Elektronenakzeptor zu H_2O umgesetzt. Ist der zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht (anoxische Bedingungen), werden, soweit vorhanden, zunächst Nitrat, dann Eisen- und Manganoxide sowie Sulfat reduziert. Wenn alle verfügbaren Elektronenakzeptoren verbraucht sind, findet die methanogene Umsetzung von organischen Verbindungen statt, bei der die Kohlenwasserstoffe sowohl als Elektronenakzeptor als auch als –donator dienen. Dabei werden die organischen Verbindungen zu CO_2 und Methan umgesetzt (z.B. WIEDEMEIER et al. 1999).

Das Verständnis der an einem Standort vorliegenden natürlichen Schadstoffminderungsprozesse erleichtert die branchenspezifische Auswahl der zur Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse geeigneten Methoden. Ein qualitativer Hinweis auf einen biologischen Abbau von Schadstoffen im Grundwasser kann u.a. der Nachweis einer Abnahme von am Abbau beteiligten Elektronenakzeptoren sowie der Nachweis von Metaboliten (Kap. B3.3.1) sein. Daneben können mikrobiologische Methoden zum qualitativen Nachweis der Schadstoffminderungsprozesse dienen. Die Bestimmung der relevanten Einzelprozesse unter Zuhilfenahme verschiedener Methoden wie z.B. der Isotopenmessung ist zudem Voraussetzung für die Prognose des Fahrensverhaltens (Kap. B3.4).

Die Aufnahme der Schadstoffe in die Mikroorganismenzelle, in der sich die Enzyme für den Abbau befinden, erfolgt auf verschiedene Weise. Die meisten Bakterien besitzen auf ihrer Zelloberfläche hydrophobe Strukturen, mit denen sie sich gezielt an Öltröpfchen oder hydrophoben Oberflächen anheften und so den Kontakt zu ihren hydrophoben Substraten herstellen können (FRITSCH 1998). Andere Bakterien bilden, um z.B. Kohlenwasserstoffe effektiver verwerten zu können, selbst oberflächenaktive Verbindungen. Diese sogenannten Biotenside können die Kohlenwasserstoffe ähnlich wie technische Tenside dispergieren. Die Biotensid-Mizellen lagern sich an der Bakterienoberfläche an und die im Mizellinnern vor-

Teil A: Grundlagen

handenen Kohlenwasserstoffe werden entweder durch Enzyme der Zelloberfläche direkt oxidiert oder der gesamte Inhalt der Mizelle wird von der Bakterienzelle aufgenommen und nachfolgend verwertet (REINEKE & SCHLÖMANN 2007). Die Wirkungsweise der Biotenside bei der Verwertung von Kohlenwasserstoffen ist in Abb. 7 dargestellt.

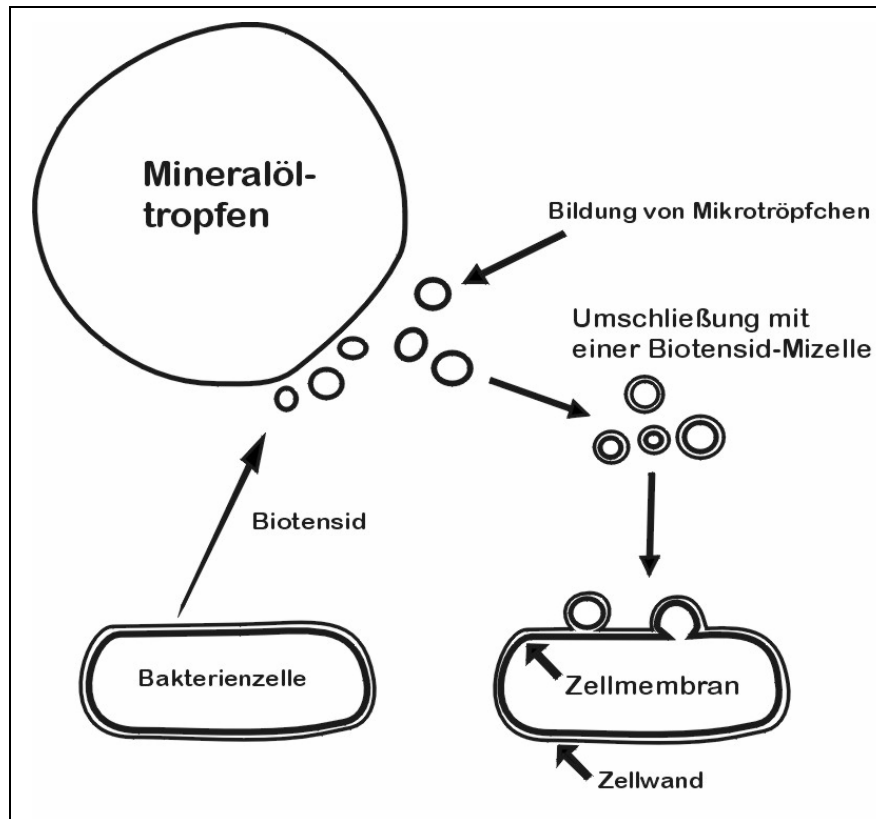


Abb. 7: Aufnahme von Mineralöl durch Mikroorganismen
(nach FRITSCH 1998)

Im Folgenden wird auf den biologischen Abbau und die Abbaubarkeit der MKW, BTEX und MTBE unter aeroben und anaeroben Bedingungen sowie mögliche Beeinflussungen des Abbaus eingegangen.

A3.3.1 Aliphate (im Wesentlichen MKW)

A3.3.1.1 Aerober Aliphaten - Abbau

Aliphate (kettenförmige Kohlenwasserstoffe, siehe Kap. A2.2) dienen den Mikroorganismen beim Abbau als Kohlenstoff- und Energiequelle.

Anzahl Kohlenstoffatome:

Flüchtigkeit, Toxizität und Bioverfügbarkeit hängen von der Kettenlänge der Kohlenstoffatome ab. Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab. Die kurzkettigen Verbindungen sind aufgrund der guten Löslichkeit und hohen Affinität zu den mikrobiellen Zellmembranen in hohen Konzentrationen toxisch. Nur wenige, spezialisierte

Mikroorganismen können kurzkettige Kohlenwasserstoffe abbauen. Das Optimum der Abbaubarkeit liegt bei 10-16 Kohlenstoffatomen, wobei Ketten mit **ungerader** Kohlenstoffatomanzahl generell schwerer abbaubar sind.

Sättigung:

Gesättigte Aliphate (Alkane) sind leichter abbaubar als ungesättigte Aliphate (Olefine, Alkine, Cycloalkane).

Verzweigung:

Verzweigte Aliphate sind erheblich schlechter abbaubar als unverzweigte Aliphate.

Beispiel Schadensfall (nur MKW, aerobe Bedingungen):

Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe verdampfen rasch. Die Mikroorganismen bauen zuerst die geradzahligen und dann die ungeradzahligen unverzweigten (n-)Alkane ab, wobei sehr lange Ketten nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden. Danach werden Olefine, Alkine, Cycloalkane und einige wenige verzweigte Alkane (Isoalkane) abgebaut.

Nachweisbare Produkte der biologischen Umsetzung der Aliphate sind neben CO₂ organische Säuren, Ester und in geringerem Maße Asphaltene. Asphaltene sind hochmolekulare, hoch- bis nicht siedende Kohlenwasserstoffe. Man gewinnt sie aus Mineralölrückständen als unlösliche Komponente durch Extraktion mit n-Heptan. Toxische Metabolite treten i.d.R. nicht auf.

A3.3.1.1.1 Aerober Alkan - Abbau

Kettenlänge (C_x: Anzahl Kohlenstoffatome) und aerober Abbau der Alkane:

- C₁-C₄ bei 20°C gasförmig, Abbau nur durch wenige Spezialisten
- C₅-C₉ bei 20°C flüssig, jedoch hochflüchtig. In Abhängigkeit der vorliegenden Konzentration für die meisten Organismen toxisch
- C₁₀-C₁₆ bei 20°C flüssig, am besten abbaubar
- Höhere Paraffine ab C₁₇ bei 20°C fest

Alkane bis zu einer Kettenlänge von C₃₀ sind mikrobiell abbaubar. Die kurzkettigen Verbindungen, z.B. Hexan (C₆), sind aufgrund der Affinität zu den Zellmembranen in höherer Konzentration toxisch. Alkane mittlerer Kettenlänge sind sehr gut abbaubar, mit weiter zunehmender Kettenlänge nimmt die Abbaubarkeit aufgrund der abnehmenden Bioverfügbarkeit ab. Wachse (höhere Paraffine) wie auch verklumpte und verharzte Schmierölrückstände sind sehr resistent (REINEKE & SCHLÖMANN 2007).

Organismen

Der Hauptweg des Alkanabbaus ist die terminale Oxidation (s.u.). Die Fähigkeit zur terminalen Oxidation ist unter den Bakterien und Pilzen weit verbreitet. Besonders aktive Vertreter der Bakterien sind Arten von *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rhodococcus* und *Pseudomonas*. Unter den Hefen und Schimmelpilzen sind es Vertreter der Gattungen *Candida*, *Rhodotorula*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cladosporium* und *Trichoderma* (REINEKE & SCHLÖMANN 2007).

Teil A: Grundlagen

Einige Arten von *Pseudomonas* und *Nocardia*, aber auch Hefen und Pilze verfügen über weitere Abbauewege, die diterminale und die subterminale Oxidation (s.u.).

Abbauewege

Terminale Oxidation: Eine der endständigen Methylgruppen ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$) wird durch das Enzym Alkan-Monooxygenase zum längerkettigen Alkohol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{OH}$) oxidiert, der dann durch Dehydrogenasen über den entsprechenden Aldehyd ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CHO}$) zur Fettsäure ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$) oxidiert wird. Die Fettsäuren werden durch die sogenannte β -Oxidation schrittweise zu C_2 -Einheiten abgebaut, die als Acetyl-CoA als Kohlenstoff- und Energiequelle in den mikrobiellen Stoffwechsel eingehen.

Diterminale Oxidation: Abbaueweg wie bei der terminalen Oxidation, jedoch Umwandlung der Fettsäuren in Dicarbonsäure ($\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-COOH}$) durch einen Abbau an beiden Kettenenden gleichzeitig mit anschließender β -Oxidation.

Subterminale Oxidation: Oxidation des Alkans zwischen den Kettenenden am C-Atom 2, 3, 4 oder 5 zu einem sekundären Alkohol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-COH-CH}_3$), anschließend zum Methylketon ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CO-CH}_3$) und zum Acetylesther ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-CO-CH}_3$), der in Acetat und Alkanol ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-CH}_2\text{-OH}$) umgewandelt wird. Das Alkanol wird in Fettsäure umgewandelt. Die Fettsäure wird wiederum durch die β -Oxidation schrittweise zu C_2 -Einheiten abgebaut, die als Acetyl-CoA in den mikrobiellen Stoffwechsel eingehen.

Da der Energiegewinn beim aeroben Abbau von Fettsäuren hoch ist, können sich die Mikroorganismen schnell vermehren. Bei ungünstigen Milieubedingungen wie Sauerstoffmangel kann der Abbau auf der Stufe der teiloxidierten Produkte stagnieren.

A3.3.1.1.2 Aerober Abbau der Isoalkane/Olefine (Alkene)/Alkine

Der aerobe Abbau der Isoalkane, Olefine und Alkine erfolgt wie bei den Alkanen durch terminale Oxidation als auch über andere Oxidationsreaktionen. Der Abbau ist bedeutend schlechter als bei den n-Alkanen, da ihre Verzweigungen bzw. Doppelbindungen den Abbau behindern. In MKW-Gemischen werden die Isoalkane unter aeroben Bedingungen erst abgebaut, wenn die $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ n-Alkane weitgehend eliminiert sind. Je höher die Zahl der Verzweigungen der Isoalkane ist, desto persistenter sind die Verbindungen. Auf diese Erkenntnis geht die Entwicklung von Waschmitteln mit unverzweigten Alkanketten zurück (FRITSCH 1998). Verzweigte Alkane mit Isoprenstruktur, die an jedem vierten C-Atom eine Methylgruppe tragen, sind noch am besten abbaubar, weil ihre Struktur einer weit verbreiteten biologischen Wirkstoffgruppe, den Isoprenoiden gleicht. Andere einfach verzweigte Alkane mit längeren Seitenketten werden dagegen eher langsam mineralisiert, weil ihre verzweigte Struktur den weit verbreiteten Stoffwechselweg der terminalen Oxidation sterisch behindert.

A3.3.1.1.3 Aerober Cycloalkan - Abbau

Cycloalkane werden auch als Naphthene, Cycloparaffine oder Alicyclen bezeichnet. Im Gegensatz zum Alkanabbau ist der Metabolismus der Cycloalkane weniger untersucht, da es schwierig ist, auf diesen Substraten Reinkulturen zu erhalten. Wahrscheinlich spielt dabei der cometabolische Abbau, d.h. der Metabolismus in Gegenwart gut verwertbarer Mineralölkomponenten, sowie die Zusammenarbeit verschiedener Bakterienarten, die sich ergänzende Enzyme besitzen (Synergismus) eine Rolle (FRITSCH 1998). Die Cycloalkane werden von den Aliphaten am schwersten und häufig nur unvollständig abgebaut.

A3.3.1.2 Anaerober Aliphaten - Abbau

Der anaerobe Abbau der kettenförmigen Kohlenwasserstoffe (Aliphate) ist von geringerer Bedeutung als der aerobe Abbau. Ein Abbau von n-Alkanen und Alkenen mit Nitrat, Sulfat sowie unter methanogenen Bedingungen wurde nachgewiesen (SPORMANN & WIDDEL 2000). Zu den bisherigen Kenntnissen bezüglich der anaeroben Abbauege von Aliphaten siehe z.B. DAVIDOVA et al. (2006), WIDDEL & RABUS (2001) und SPORMANN & WIDDEL (2000).

Von praktischem Interesse ist der anaerobe Abbau der bei der aeroben Oxidation der Alkane entstehenden Fettsäuren, die schneller umgesetzt werden als die Aliphate. Bei Sauerstoffmangel kann dies bei Sanierungsmaßnahmen mit einer sequenziellen Sauerstoff- und Nitratzudosierung, (d.h. Abbau sequenziell aerob/anaerob) genutzt werden (MICHELS et al. 2002).

A3.3.2 Aromaten (im Wesentlichen BTEX)

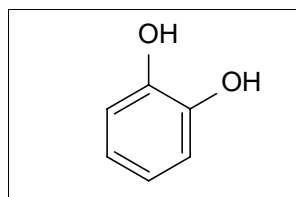
A3.3.2.1 Aerober Aromaten - Abbau

Die Fähigkeit zum Aromatenabbau ist weit verbreitet, da substituierte aromatische Verbindungen häufig als Naturstoffe anfallen (Pflanzeninhaltsstoffe, Ligninabbau).

Erster Abbauschritt BTEX - Abbau aerob

Der erste Schritt der aeroben Benzolabbaukette erfolgt durch einen Oxygenaseangriff am aromatischen Ring. Die Oxygenasen sind meist integrale Membranproteine, die auch das Einschleusen des Substrates in die Zelle übernehmen. Bei dieser sogenannten Initialen Kernoxygenasereaktion entsteht Brenzkatechin (Catechol, Abb. 8).

Der initiale Abbau von Toluol, Ethylbenzol und der Xylole erfolgt durch eine Seitenkettenoxygenasereaktion. Die Seitenkettenoxygenase überführt den Aromaten unter Anwesenheit von molekularem Sauerstoff in einen Alkohol, dieser wird von einer Alkoholdehydrogenase zum Aldehyd oxidiert, welches von einer Aldehyddehydrogenase in eine Carbonsäure umgewandelt wird. Anschließend erfolgt eine Kernoxygenasereaktion wie beim Benzol. Es entsteht ein substituiertes Brenzkatechin (Abb. 8).



Die Strategie, die Aromaten in wenige, zentrale Schlüsselverbindungen zu überführen, wird Channeling oder Funneling genannt. Es müssen so nicht für jeden Aromaten eigene Abbauege bereitgehalten werden, vielmehr genügen wenige Abbauege für die zentralen Schlüsselverbindungen.

Teil A: Grundlagen

Zweiter Abbauschritt BTEX-Abbau aerob

Das Channelingprodukt Brenzkatechin ist ein Aromat. Es enthält Hydroxylgruppen als Substituenten, die das Substrat hydrophil machen. Dadurch sind weitere Enzymreaktionen in der Zelle erleichtert.

Brenzkatechin kann durch Oxidation in ortho- (zwischen den zwei Hydroxylgruppen) und meta-Stellung (neben den zwei benachbarten Hydroxylgruppen) gespalten werden, woraus zwei Abbauewege resultieren. Die Aromatizität des Substrats wird durch diese Reaktionen aufgehoben. Es entstehen offenkettige Carbonsäuren, die in einem dritten Abbauschritt zu CO₂ und Biomasse verstoffwechselt werden.

Methylsubstituierte Aromaten werden im allgemeinen über den meta-spaltenden Abbaueweg umgesetzt. In der Natur kann insgesamt eine größere Bandbreite von Aromaten über den Metaweg als über den Orthoweg abgebaut werden.

Beim aeroben Aromatenabbau wird Toluol gefolgt von Ethylbenzol am besten abgebaut, während die Xylole bedeutend schlechter bzw. selten mineralisiert werden. Benzol nimmt eine Mittelstellung ein. In Gemischen können sich Aromaten wechselseitig sowohl positiv als auch negativ beeinflussen, indem der Abbau einzelner Aromaten fallweise gefördert oder gehemmt werden kann (MICHELS et al. 2002). Toxische Metabolite treten i.d.R. nicht auf.

Organismen

Die Fähigkeit zum Aromatenabbau ist unter den Mikroorganismen nicht so weit verbreitet wie die zum Aliphatenabbau. Es sind jedoch auch hier Vertreter derselben Gattungen, die sich durch ein hohes Abbaupotenzial auszeichnen:

Bakterien: *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Rhodococcus*. Hefen und Schimmelpilze: *Candida*, *Penicillium*, *Aspergillus* (FRITSCH 1998).

A3.3.2.2 Anaerober Aromaten - Abbau

Lange Zeit hielt man einen Abbau von Aromaten unter anaeroben Bedingungen für nicht möglich, da z.B. die BTEX-Komponenten keinen molekularen Sauerstoff in ihren Strukturen besitzen, man jedoch annahm, dass für die Oxidationsprozesse molekularer Sauerstoff nötig ist. Ein Abbau wurde mittlerweile mit Nitrat, Eisen(III), Manganoxiden und Sulfat als Elektronenakzeptoren und unter methanogenen Bedingungen nachgewiesen.

Denitrifizierende Bakterien sind in der Lage, Nitrat über Nitrit zu gasförmigem Stickstoff zu reduzieren (FUCHS 2007). Der Prozess der Denitrifikation (**Nitratreduktion**) liefert nach der aeroben Respiration den größten Energiegewinn beim Umsatz kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen.

Mikroorganismen müssen sich Eisen(III) als Elektronenakzeptor für die **Eisenreduktion** zunächst aus Mineralen verfügbar machen, weil es bei aquifertypischen pH-Werten von 5-8 und Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen praktisch nicht löslich ist (WACHTER et al. 2005).

Die für die **Sulfatreduktion** relevanten Mikroorganismen sind Anaerobier, die jedoch längere Zeit Sauerstoff tolerieren können.

Bei der obligat anaeroben **Methanogenese** wird durch methanogene Mikroorganismen Methan (CH₄) gebildet (z.B. WIEDEMEIER et al. 1999).

Toluol und **Ethylbenzol** scheinen für einen anaeroben Abbau besonders geeignet. Es wurden, trotz der größeren Schwierigkeit der Isolation von anaeroben Mikroorganismen in Reinkulturen, eine Reihe von anaeroben Mikroorganismen isoliert, die Toluol oder Ethylbenzol mit Nitrat, Sulfat und Eisen als Elektronenakzeptoren oder sogar fermentativ (methanogener Abbau) abbauen können (CHAPELLE et al. 2000, MECKENSTOCK et al. 1999, RABUS et al. 1993, EVANS et al. 1991, LOVLEY & LONERGAN 1990). **Xylole** können mit Nitrat, Eisen(III) und Sulfat als Elektronenakzeptor abgebaut werden, sowie *o*-Xylol auch unter methanogenen Bedingungen. Es liegen aber nur wenige detaillierte Informationen zu anaeroben Abbaupwegen von Xylolen vor (MORASCH et al. 2004a). Insbesondere die *o*- und *p*-Xylole scheinen im Vergleich zu den *m*-Xylolen selten und nur in geringen Mengen durch Bakterien verwertet zu werden (WIDDEL & RABUS 2001).

Für **Benzol** wurde mittlerweile ein anaerober Abbau unter methanogenen (WEINER & LOVLEY 1998), sulfatreduzierenden (PHELPS & YOUNG 1999, WEINER et al. 1998, LOVLEY et al. 1995); Fe(III)-reduzierenden (ANDERSON & LOVLEY 1999, LOVLEY et al. 1994) und nitratreduzierenden (CHAKRABORTY & COATES 2005, BURLAND & EDWARDS 1999) Bedingungen (NALES et al. 1998 und KAZUMI et al. 1997; diverse Redoxbedingungen) nachgewiesen. Allerdings wurden diese Untersuchungen i.d.R. mit Aquifermaterial oder Anreicherungskulturen durchgeführt, eine Benzol-abbauende Reinkultur konnte nur in einem Fall isoliert werden (Review: SPORMANN & WIDDEL 2000).

Diese Experimente zeigen, dass Benzol unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar ist, über mögliche Abbaupwege wird nach wie vor spekuliert (Review von CHAKRABORTY & COATES 2004). In ULRICH et al. (2005) wird die Methylierung zu Toluol als ersten Schritt beschrieben.

Bisherige Kenntnisse zu den Abbaupwegen der Aromaten unter anaeroben Bedingungen und diesbezügliche Literatur werden auch im Abschlussbericht des Projekts VMZ Spandau (siehe CD) diskutiert.

Wechselwirkungen können den Abbau von Aromaten in Gemischen beeinflussen. Eine Hemmung des anaeroben Abbaus von *o*-Xylol unter sulfatreduzierenden Bedingungen durch Toluol wird z.B. bei MECKENSTOCK et al. (2004) beschrieben.

Erfolg versprechend ist der Nachweis von BTEX-Abbauprodukten (**Metaboliten**) des anaeroben Abbaus momentan insb. für die Bestimmung von Abbauprodukten für Toluol, Ethylbenzol und die Xylole (siehe Kap. B3.3.1.2.3).

SUAREZ & RIFAI (1999) werteten Labor- und Feldstudien hinsichtlich der vorliegenden BTEX- und LCKW-Abbauprodukten aus. In Tab. 8 ist die Bandbreite der für die BTEX für einen Abbau 1. Ordnung ermittelten kinetischen Konstanten dargestellt. Die hier unter anaeroben Bedingungen gefundenen BTEX-Abbauprodukten sind deutlich geringer als diejenigen unter aeroben Bedingungen. Die in den Projekten VMZ Spandau und BraNi ermittelten Abbauprodukten (zusammengestellt im Abschlussbericht des Projekts VMZ Spandau, s. CD) liegen in diesem Bereich, wobei hier tendenziell wie auch im Projekt PCK Schwedt (s. Abschlussbericht) eher niedrige Abbauprodukten ermittelt wurden.

Teil A: Grundlagen

Tab. 8: Abbauraten erster Ordnung für BTEX unter verschiedenen Redoxbedingungen. In Klammern die Anzahl der ausgewerteten Studien (aus SUAREZ & RIFAI 1999)

BTEX [10 ⁻³ /d]	alle Studien	aerob	Nitratred.	Eisenred.	Sulfatred.	CH ₄ -Red.
Benzol	0 - 2.500 (149)	0 - 2.500 (26)	0 - 89 (41)	0 - 34 (20)	0 - 49 (16)	0 - 77 (15)
Toluol	0 - 4.320 (135)	16 – 1.630 (16)	0 - 4.320 (49)	0 - 45 (13)	0 - 210 (14)	0 - 186 (24)
Ethyl- benzol	0 - 6.048 (82)	–	0 - 6.048 (37)	0 - 17 (7)	0 - 7 (8)	0 - 54 (12)
m-Xylol	0 - 490 (90)	8 - 430 (4)	0 - 490 (41)	1 - 37 (8)	4 - 320 (7)	0 - 104 (12)
o-Xylol	0 - 380 (92)	8 - 380 (38)	0 - 68 (38)	0 - 16 (8)	0 - 84 (6)	0 - 214 (12)
p-Xylol	0 - 440 (65)	8 - 430 (21)	0 - 440 (21)	1 - 37 (8)	2 - 22 (4)	0 - 81 (10)

Organismen

Die Fähigkeit zum anaeroben Aromatenabbau kommt bei fakultativ und obligat anaeroben Mikroorganismen vor. Typische Vertreter sind die Nitrat reduzierenden *Azoarcus*- und *Thau-erastämme*, die Sulfat reduzierenden *Desulfobacterium*- und *Desulfotomaculum*-Stämme, *Rhodospirillum*- und *Rhodopseudomonas*-Arten, Eisen reduzierende *Geobacter*-Stämme sowie diverse methanogene Konsortien. Letztgenannte wachsen cometabolisch und bilden neben Acetat auch Methan (FRITSCH 1998).

A3.3.3 Vergleich der aeroben und anaeroben Abbaubarkeit der BTEX

Im Allgemeinen sind die Abbauraten für BTEX unter anaeroben Bedingungen sehr viel geringer als unter aeroben Bedingungen (BORDEN et al. 1995, CHIANG et al. 1989, siehe auch Tab. 8). Die Denitrifikationsprozesse scheinen aber fast ebenso schnell abzulaufen wie der aerobe Abbau (WIEDEMEIER et al. 1999). Der gesamte anaerobe Schadstoffumsatz könnte zudem aufgrund des größeren Reaktionsvolumens mit dem Umsatz durch aeroben Abbau, der nur an den Fahnenrändern stattfindet, vergleichbar sein.

WIEDEMEIER et al. (1999) werteten 36 Standorte hinsichtlich des stattfindenden Benzolabbaus und der daran beteiligten Redoxprozesse aus, dargestellt in Abb. 9. Bedingt durch die Reaktionsstöchiometrie der Redoxreaktionen dominierte hier die Sulfatreduktion (70 %).

A3.3.4 MTBE-Abbau

MTBE (siehe Kap. A2.2) besitzt eine relativ stabile Etherbindung und eine tertiäre Butylgruppe, die mikrobiologisch schwer anzugreifen ist. Diese Eigenschaften haben zur Folge, dass MTBE von Mikroorganismen nur schwer abgebaut werden kann. Dennoch konnte der biologische Abbau von MTBE in Laborversuchen sowie an einer Vielzahl von Standorten gezeigt werden. Unter Laborbedingungen wurde MTBE sowohl aerob wie auch unter anaeroben Bedingungen abgebaut. Ein anaerober MTBE-Abbau wurde unter nitratreduzierenden Bedingungen (BRADLEY et al. 2001a), sulfatreduzierenden Bedingungen (BRADLEY et al. 2001b, SOMSAMAK et al. 2001), eisenreduzierenden Bedingungen (FINNERAN & LOVLEY 2003, BRADLEY et al. 2001b, LANDMEYER et al. 1998), und methanogenen Bedingungen (SOMSAMAK

et al. 2005, WILSON et al. 2005, KOLHATKAR et al. 2002, BRADLEY et al. 2001b, WILSON et al. 2000, MORMILE et al. 1994) nachgewiesen.

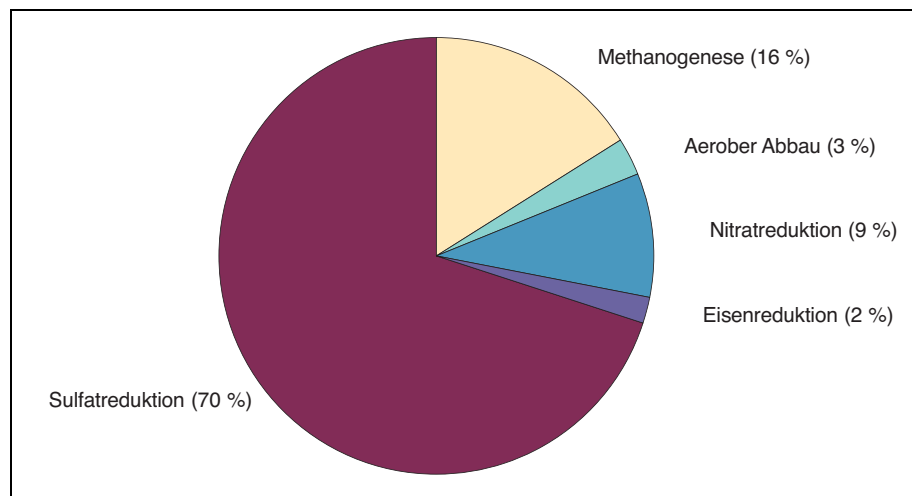


Abb. 9: Am Benzolabbau beteiligte Redoxprozesse (Auswertung anhand von 36 Standorten). Nach WIEDEMEIER (1999)

Der Abbau des MTBE unter aeroben Bedingungen (z. B. SCHIRMER et al. 2003, LANDMEYER et al. 2001, CHURCH et al. 2000) ist jedoch erheblich schneller als die anaeroben Abbauprozesse (CHEN 2006). Unter natürlichen Bedingungen findet ein signifikanter MTBE-Abbau wahrscheinlich nur unter aeroben bzw. mikroaeroben Bedingungen statt (MARTIENSSEN et al. 2006). Es gibt nur wenige Hinweise auf einen MTBE-Abbau unter anoxischen Bedingungen. Insbesondere für methanogene Bedingungen sind jedoch in jüngster Zeit mehrere Felduntersuchungen bekannt geworden, die hinsichtlich der Bewertung des anoxischen MTBE-Abbaus zu beachten sind (SCHIRMER & MARTIENSSEN 2007). Durch ENA-Maßnahmen kann deshalb ein MTBE-Abbau vor allem durch Aerobisierung, u.U. aber auch durch Schaffung von denitrifizierenden oder auch methanogenen Bedingungen induziert werden. Der MTBE-Abbau ist in allen Fällen langsamer als der Abbau der BTEX-Komponenten (CHAPELLE 2000). Die bisher vorliegenden Resultate zu den Leistungen mikrobieller Konsortien beim Abbau von MTBE unter verschiedenen Umweltbedingungen wurden u.a. von FAYOLLE et al. (2003, 2001) zusammengefasst und ausführlich diskutiert.

Zu einer direkten und vollständigen Mineralisierung von MTBE sind nur wenige Spezialisten befähigt. Ähnliches ist auch für andere Verbindungen mit tertiären Kettenstrukturen bekannt. Alternativ sind jedoch viele Bakterienarten in der Lage, MTBE cometabolisch umzusetzen. Als cometabolisch wirksame Substanzen sind vor allem Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan (GARNIER et al. 2000, HARDISON et al. 1997) geeignet, aber auch Cycloalkane (z.B. Cyclohexan) und Alkohole wie Isopropanol (HAASE et al. 2006). Dabei wird durch den Cometaboliten ein initiales Enzymsystem, eine Monooxygenase, induziert, welche den ersten Schritt der MTBE-Metabolisierung katalysiert. Diese Induktion kann durch unterschiedliche Verbindungen erfolgen. Beschrieben sind vor allem n- und Isoalkane (Propan – SMITH et al. 2003, STEFFAN et al. 1997; Butan – LIU et al. 2001; Pentan – GARNIER et al. 1999), aber auch Cyclohexan (SCHIRMER et al. 2003). Die induzierenden Substrate selbst beeinflussen dabei jedoch den MTBE Abbau, so dass dieser bei gleichzeitiger Anwesenheit der konkurrierenden Substrate gehemmt werden kann.

In Abb. 10 ist der aerobe Abbau von MTBE wiedergegeben. Alle Abbauege führen über TBA (Tertiärbutanol, siehe hierzu auch SCHMIDT et al. 2004a), den wichtigsten Metaboliten

Teil A: Grundlagen

des MTBE-Abbaus, dessen Nachweis bei mineralölbürtigen Schadensfällen einen Hinweis auf einen mikrobiellen Abbau von MTBE geben kann.

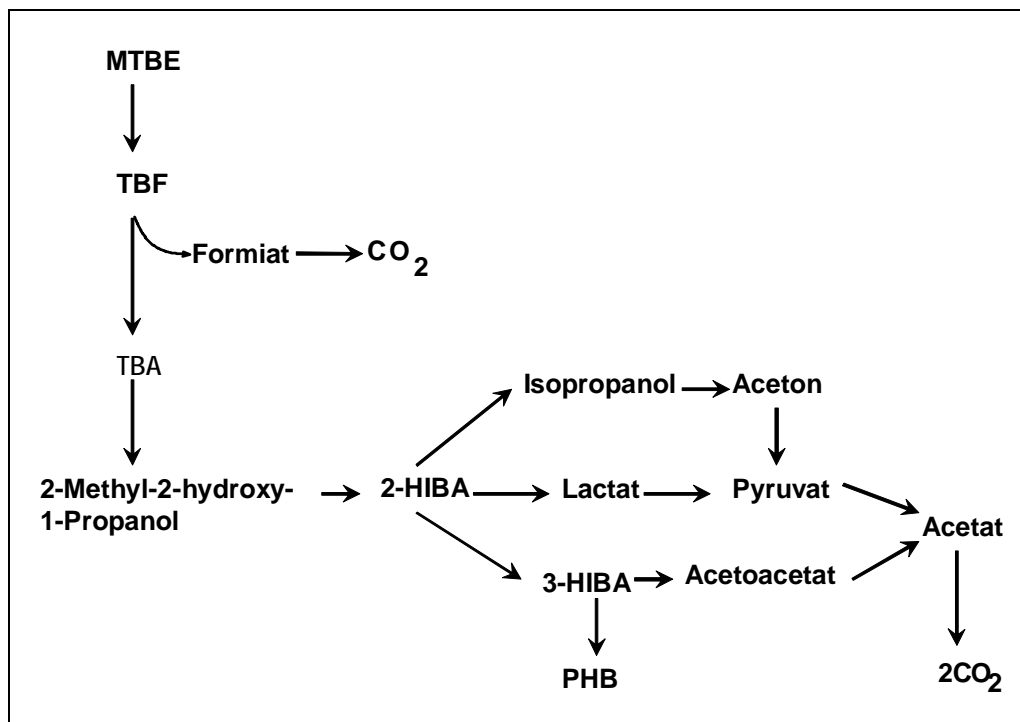


Abb. 10: Aerober MTBE-Abbau

Legende: TBF: Tertiär-Butylformiat, TBA: Tertiär-Butanol, 2-HIBA: 2-Hydroxyisobuttersäure, 3-HIBA: 3-Hydroxyisobuttersäure, PHB: Polyhydroxybuttersäure (Speicherstoff) (nach Rohwerder et al. 2006, Francois et al. 2002, Fayolle et al. 2001, Steffan et al. 1997)

Der mikrobielle Abbau von MTBE kann zur Bildung weiterer Zwischen-, Neben- und Endprodukte führen (s. Tab. 9). Nach dem bisherigen Kenntnisstand kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Zwischen- und Abbauprodukte, mit Ausnahme von TBA und TBF (siehe Kap. B3.3.1.2.3), unter Umweltbedingungen wenig persistent sind und dementsprechend in nur geringen Konzentrationen auftreten.

Obwohl von verschiedenen Autoren belegt wurde, dass der Abbau von MTBE unter Laborbedingungen prinzipiell möglich ist, erfolgt der Abbau unter natürlichen Bedingungen z. B. im Grundwasser häufig kaum oder nur sehr langsam. FAYOLLE et al. (2001) geben eine natürliche Halbwertszeit von ca. zwei Jahren an.

Aufgrund der langsamen Wachstumsraten und langsamen Adaptation der MTBE-verwertenden Konsortien ist davon auszugehen, dass sich MTBE-Fahnen im Grundwasser über längere Zeiträume schneller ausbreiten, als durch MTBE-abbauende Mikroorganismen ein Abbau erfolgen kann (US-EPA 2001). Die geringen natürlichen Abbauraten bedingen allgemein, dass für das Erreichen eines Gleichgewichtes zwischen Abbau und Ausbreitung vergleichsweise große Reaktionsräume erforderlich sind (z. B. SCHIRMER 2002, SCHIRMER & BARKER 1998). Entsprechend können die Fahnenlängen in Abhängigkeit der hydrogeologischen Situation des Standortes und der Quellenstärke bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes erhebliche Ausmaße annehmen.

Tab. 9: Analytisch nachweisbare potenzielle **Metabolite und Nebenprodukte** des MTBE-Abbaus

Metabolit	Abbauweg (vgl. Abb. 10)	Mess- verfahren	Nachweisgrenze [µg/l]
Tertiär-Butylformiat (TBF)	Alle	GC	1
Tertiär-Butanol (TBA)	Alle	GC	1
2-Methyl-2-hydroxy-1-Propanol	Alle	GC	50
2-Hydroxyisobuttersäure (2-HIBA)	Alle	HPLC	50
3-Hydroxyisobuttersäure (3-HIBA)	PHB	GC	
Isopropanol	Aceton	GC	10
Methacrylsäure	Methacrylsäure*	HPLC	2
2,3-Dihydroxy-2-Methyl-Propionsäure**	Lactat	HPLC	5
Aceton	Aceton	GC	10
Hydroxyaceton	Aceton	GC	10
Pyruvat	Aceton, Lactat	HPLC	20
Lactat	Lactat	HPLC	100
Acetat	Alle	HPLC	20
Acetoacetat	Acetat	HPLC	20
Formiat	Alle	HPLC	50
Succinat	—***	HPLC	50
Propionat	Aceton	HPLC	50

* Vermuteter Abbauweg

** Nebenprodukt

*** Viele Verbindungen werden unter anaeroben Bedingungen über die sog. Succinylierung aktiviert und damit erst für den Abbau verfügbar. Succinat stellt zudem eine mögliche Störkomponente bei der Metabolitenmessung dar.

Allerdings machen die zahlreichen Laboruntersuchungen auch deutlich, dass unter geeigneten Bedingungen weitaus höhere mikrobielle Abbauleistungen möglich sind. Im Rahmen des Großversuches am Standort Leuna wurde deshalb geprüft, inwieweit sich der natürliche Abbau an kontaminierten Standorten soweit optimieren lässt, dass zur Beseitigung der Kontamination auf das natürliche Schadstoffminderungspotenzial des Grundwassers zurückgegriffen werden kann (Enhanced Natural Attenuation oder ENA-Ansatz, siehe Abschlussbericht METLEN auf der CD und Kap. C7).

A3.3.5 Trimethylbenzole (TMB)

Zur quantitativen Berechnung von stoffspezifischen Abbauraten kann die Tracer-Korrekturmethode nach WIEDEMEIER et al. (1995) wie in Kap. B3.3.2.2.1 erläutert angewendet werden. Die relative Anreicherung von schlecht abbaubaren Substanzen wie den Trimethylbenzol-Isomeren (die z.B. in Kerosin auftreten) gegenüber BTEX-Substanzen gibt einen Hinweis auf den Abbau von BTEX.

Zur hierbei nicht irrelevanten Abbaubarkeit von Trimethylbenzolen selbst gibt es in der Literatur einige Laborstudien, vor allem jedoch zur Abbaubarkeit von 1,2,4-Trimethylbenzol, das

Teil A: Grundlagen

sowohl unter aeroben (HÖHENER et al. 2003) als auch unter anaeroben Bedingungen (ZHENG et al. 2002, HÄNER et al. 1997, HUTCHINS et al. 1991) abbaubar ist. RICHNOW et al. (2003) zeigten anhand der Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), dass 1,2,4-TMB unter Feldbedingungen mit abnehmenden Konzentrationen zunehmend fraktioniert, was ein Hinweis auf biologischen Abbau ist.

Schwieriger wird es bei der Beurteilung der Abbaubarkeit von 1,2,3- und 1,3,5-TMB, über das in der Literatur insgesamt sehr viel weniger berichtet wird. HÄNER et al. (1997) berichten, dass 1,3,5-TMB unter N_2O -reduzierenden Bedingungen in Mikrokosmenstudien von Anreicherungskulturen abgebaut wird, während 1,2,3-TMB als nicht abbaubar eingeschätzt wird. In ähnlicher Weise berichten NANNY et al. (2004) von anaerobem Abbau des 1,3,5-TMBs. ROBERTSON et al. (2000) hingegen stellen fest, dass 1,3,5-TMB den Abbau von anderen Monoaromatischen Kohlenwasserstoffen bei Konzentrationen $> 100 \mu\text{Mol/l}$ ($=12 \text{ mg/l}$) verhindert bzw. das Zellwachstum der abbauenden Mikroorganismen hemmt. RICHNOW et al. (2003) analysierten auch $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse von 1,3,5-TMB im Feld und stellten keine signifikante Fraktionierung fest, konnten jedoch im unteren Konzentrationsbereich, in dem die größte Fraktionierung zu erwarten wäre, aufgrund technischer Limitationen keine Isotopenmessungen durchführen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bislang über keinen Abbau von 1,2,3-TMB in der Literatur berichtet werden konnte. Im Projekt VMZ Spandau wurde jedoch ein Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen nachgewiesen. 1,3,5-TMB wird uneinheitlich als abbaubar bzw. nicht abbaubar eingestuft. WIEDEMEIER et al. (1995) und ARONSON & HOWARD (1997) erwähnen, dass die Abbaubarkeit des 1,3,5-TMBs unter anaeroben Bedingungen standortspezifisch ist und deshalb vor Ort bestimmt werden muss.

Die Sättigungsdampfdrücke der TMBs sind rund eine Größenordnung niedriger als der Sättigungsdampfdruck von Toluol. Die Löslichkeiten sind ebenfalls rund eine Größenordnung geringer, so dass die Henry-Konstanten (Verteilung zwischen Wasser und Gasphase) für Toluol und die TMBs wieder ähnlich sind und somit auch der Grad der Volatilisierung (siehe auch Kap. A3.5).

An mit Mineralöl kontaminierten Standorten kann es durchaus vorkommen, dass die Trimethylbenzolfrachten gegenüber den BTEX an den Kontrollebenen dominieren, wie es z.B. in Niedergörsdorf am TL2 der Fall ist. Dies zeigt die Notwendigkeit, an Mineralölschadensfällen nicht nur auf BTEX zu analysieren, sondern ein umfassenderes Analytik-Programm, möglichst basierend auf Ergebnissen aus Schadstoffquellanalysen, durchzuführen.

A3.3.6 Beeinflussung des biologischen Abbaus

Viele Faktoren können den Abbau an mineralölkontaminierten Standorten beeinflussen. Eine Beeinflussung kann durch die gegebene Bioverfügbarkeit der mineralölbürtigen Schadstoffe, die Toxizität der Schadstoffe sowie die Schwellenwerte der mikrobiellen Enzyminduktion gegeben sein. Weitere beeinflussende Faktoren sind z.B. das vorliegende Nährstoffangebot, bodenphysikalisch-chemische Faktoren, die Hydrogeologie und -chemie, Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination sowie die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren. Auf diese Faktoren wird innerhalb der folgenden Kapitel eingegangen.

A3.3.6.1 Hydrogeologie

Bei geringer Permeabilität des Untergrunds (Bodens) können sich Grundwasser und Schadstoffe nur langsam ausbreiten. Die Nachlieferung von Sauerstoff wird behindert und im Inneren der Schadstofffahne entsteht eine anoxische Zone.

Da Porengrundwasserleiter (Lockergesteine) ein größeres Hohlraumvolumen als Kluftgrundwasserleiter (Festgesteine) und dadurch größere Oberflächen für die Besiedlung von Mikroorganismen sowie Sorption und Ionenaustausch haben, ist ihr Abbaupotenzial höher als das der Festgesteine.

Die Grundwasserfließgeschwindigkeit eines Aquifers beeinflusst den Transport der mineral-ölbürtigen Schadstoffe und somit deren Bioverfügbarkeit. Je höher die Fließgeschwindigkeit, desto höher ist die Transportrate der Schadstoffe und die Nachlieferung von Elektronenakzeptoren.

Durch physikalische An- und Ablagerungsprozesse von Bodenpartikeln an der Aquifermatrix, geochemische Reaktionen, Gasblasen- sowie Biofilmentwicklung kann eine Verminderung des Kf-Wertes eines Grundwasserleiters durch clogging (Verstopfen) auftreten. Hierbei kann sowohl der durchflossene Hohlraum als auch die Durchlässigkeit des Aquifers reduziert werden (HOLLÄNDER et al. 2005). Im Projekt VMZ Spandau führte z.B. die z.T. sehr hohe Methangasbildung zu einer messbaren Verringerung der Durchlässigkeit. Für die Abhängigkeit bzw. Korrelation von Abbauraten mit Kf-Werten (heterogener Grundwasserleiter) siehe CUNNINGHAM & FADEL (2007), zu Kf-Werten und BTEX-Fahnenlängen STUPP et al. (2008).

Saisonale Schwankungen von Grundwasserständen und -Fließrichtungen erschweren die Erkundung und Beurteilung von Schadstoffminderungsprozessen. Im Projekt Brand betrugen die maximalen Grundwasserstandsschwankungen 30 - 40 cm für den Zeitraum 2002 - 2006 mit Zyklen der Schwankungen von 2 - 3 Jahren. Siehe auch DOBSON et al. (2007), ARAL & LIAO (2002), MARTUS et al. (2002), LEE et al. (2001), DAVIS et al. (1999), GIEG et al. (1999) und REDDI et al. (1998). Die zeitliche Variabilität der Fließbedingungen kann signifikant die Ausbildung einer Schadstofffahne bezüglich ihrer Form und Länge beeinflussen. Abhängig von der Position eines Beobachtungspunktes kann die gemessene Bandbreite an Konzentrationen sehr unterschiedlich ausfallen, was deutlich von einer heterogenen Leitfähigkeits-Verteilung beeinflusst wird. Der Einfluss zeitlich variabler Grundwasserfließrichtungen kann die Quantifizierung der natürlichen Abbauprozesse signifikant erschweren. Für verlässliche Aussagen sind Beobachtungen über mehrere Schwankungsperioden erforderlich. Voraussetzung hierfür sind Messungen, die ausreichende Informationen über die zeitliche Variabilität der Fließbedingungen liefern.

A3.3.6.2 Kontaminanten / Metabolite / Co-Kontaminanten

Die Konzentrationen an MKW, BTEX und MTBE sowie Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination können sich auf den Abbau auswirken. Dabei muss u.a. noch die Frage von Konzentrationen, ab denen die Kontaminanten toxisch wirken können, geklärt werden. Bei MALINA & GROTENHUIS (2000, zitiert in UBA 2004) wirkten sich Kerosin-Konzentrationen von 35.000 mg/kg Sand in Laborversuchen nicht nachteilig auf die ursprüngliche mikrobielle Population eines kontaminierten Standortes aus. Auf Mikroorganismen haben BTEX eine vergleichbare inhibitorische Wirkung wie Alkane mit 5 - 9 C-Atomen. Toxische Schwellenkonzentrationen liegen laut LfU (1991) für Benzol in wässriger Phase bei 100 - 200 mg/l (s.u.), für Toluol bei 30 - 200 mg/l und für Xylol bei ca. 200 mg/l.

Benzol ist neben MTBE der kritischste Stoff für den Monitored Natural Attenuation Ansatz (MNA) von mineralölkontaminierten Grundwässern. Dies beruht zum einen auf der guten

Teil A: Grundlagen

Löslichkeit des Benzols, aber auch auf seiner eingeschränkten Abbaubarkeit. Unter oxidischen Bedingungen ist Benzol relativ gut abbaubar, unter den in kontaminierten Grundwässern i.d.R. vorherrschenden anoxischen Verhältnissen aber relativ schlecht. Im aeroben Milieu tolerieren die Mikroorganismen zumal höhere Benzolkonzentrationen ($> 100 \text{ mg/l}$) als im anaeroben ($< 100 \text{ mg/l}$). Beim Vorliegen hoher Benzolkonzentrationen können selektiv die Biodiversität der vorhandenen Mikroorganismen reduziert und Benzol-abbauende Organismen begünstigt werden, da Benzol mit den mikrobiellen Zellmembranen interagiert und das mikrobielle Wachstum der nicht zum Benzolabbau fähigen Mikroorganismen hemmen kann (FAHY et al. 2005).

In SIKKEMA et al. (1995) werden die Mechanismen der Toxizität der Kohlenwasserstoffe auf die mikrobiellen Membranen aufgezeigt. Hierbei scheint insbesondere bei den zyklischen Kohlenwasserstoffen (u.a. Cycloalkane und BTEX) die Toxizität durch Interaktionen der lipophilen Anteile der organischen Substanzen mit den lipophilen Oberflächenstrukturen (Lipopolysacchariden) der Zellmembran hervorgerufen zu werden. Neben einer zu hohen Schadstoffkonzentration kann auch eine zu geringe Konzentration eines Kontaminanten entscheidend sein für den Abbau. Unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes kann z.B. die Konzentration für eine Induktion der Synthese von zum Abbau benötigten Enzymen nicht mehr ausreichen und es findet daher kein Abbau statt, obwohl der Stoff prinzipiell abbaubar wäre.

Die **Zusammensetzung** einer Mineralölkontamination beeinflusst die Abbaugeschwindigkeit. Dies erklärt sich durch die unterschiedlichen Kettenlängen verschiedener Treibstoffe und Öle. Leichtflüchtige MKW mit einer Kettenlänge von 5 bis 10 C-Atomen stammen überwiegend aus Benzin, während die mittelflüchtigen Alkane mit 9 bis 24 C-Atomen Dieseldieselkraftstoffe und Heizöle repräsentieren (Kap. A2.1).

Extrem kurzkettige Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. C_2 - C_4 -Verbindungen, d.h. mit einer Kettenlänge von 2-4 C-Atomen) sind biologisch schwieriger abzubauen als länger-kettige Kohlenwasserstoffe, wobei sich ab einer Kettenlänge von 16 C-Atomen die Abbaurate wiederum verringert (HOFFMANN & VIEDT 1998, LFU 1991). Folgende Ursachen liegen diesem Effekt zu Grunde:

- bedingt durch die hohe Affinität zu den mikrobiellen Zellmembranen ist der Abbau kurzkettiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen beschränkt auf einige Spezialisten unter den Mikroorganismen.
- Die schlechte Wasserlöslichkeit der langkettigen Verbindungen hemmt wiederum das mikrobielle Aufnahmevermögen und damit den biologischen Abbau.

Dem idealen vollständigen mikrobiellen Abbau der Schadstoffe (**Mineralisation**) steht die biologische Transformation, d.h. der Teilabbau zu **Metaboliten** (Kap. B3.3.1.2.3), gegenüber. Über den Verbleib und die Bedingungen der Remobilisierung der Metabolite im Untergrund ist wenig bekannt (HOFFMANN & VIEDT 1998).

Begleitkontaminationen (Co-Kontaminanten) können den Abbau bzw. die Transformation von MKW und BTEX beeinflussen. Auf Altlasten, wie z.B. im Falle kontaminierter militärischer Liegenschaften, kann das begleitende Schadstoffspektrum Schwermetalle, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle (PCB), leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) oder Phenole umfassen (u.a. UBA 2004). Die Begleitverunreinigungen können entweder die am Abbau beteiligten Mikroorganismen hemmen oder ein Konkurrenzsubstrat für die Hauptkontaminanten darstellen. Daneben können Kontaminanten aber auch den Abbau anderer Schadstoffe begünstigen, wie es z.B. beim cometabolischen Abbau des MTBE (Kap. A3.3.4) der Fall ist. Bei gleichzeitigem Vorliegen eines BTEX- und LCKW-Schadens können die LCKW als Elektronenakzeptor für die BTEX-abbauenden Mikroorganismen dienen und hierdurch den Abbau der BTEX begünstigen.

Grundsätzlich verhalten sich **Gemische verschiedener Kontaminanten** deutlich anders als die einzelnen Schadstoffe aufgrund der Vielfalt möglicher Interaktionen.

A3.3.6.3 Verfügbarkeit und Toxizität von Elektronenakzeptoren

Die Einstellung und Aufrechterhaltung der speziellen Milieubedingungen (aerob oder anaerob) in einem kontaminierten Aquifer werden in natürlichen Systemen durch die Nachlieferung der Elektronenakzeptoren durch Advektion und Dispersion/Diffusion im Grundwasser, bzw. dem vorhandenen Reservoir an Elektronenakzeptoren limitiert (BORDEN et al. 1995). Insbesondere die transversale Dispersion als zentraler Parameter für die Nachlieferung von Elektronenakzeptoren durch Quervermischung (Sauerstoff, Nitrat, Sulfat über die Fahnenränder, Sauerstoff auch von oben) stellt einen limitierenden Faktor dar. Dies wurde in Modellrechnungen zum Ammoniumabbau an der „ehemaligen Abfalldeponie Osterhofen“ in Baden-Württemberg demonstriert (RÜGNER et al. 2004b). Durch den Transport von Reaktionsprodukten mit dem Grundwasser können sich zudem auch einzelne Redoxzonen verschieben. So konnten z.B. VROBLESKY & CHAPELLE (1994) in einem kontaminierten Aquifer feststellen, dass sich die Redoxbedingungen in einer Messstelle nach starken Niederschlägen durch erhöhte Grundwasserneubildung, d.h. erhöhter Sauerstoffzufuhr, von einem sulfatreduzierenden Milieu zu einem aeroben Milieu hin veränderten. Die anschließende Oxidation von Fe (II) führte zu einer Ausfällung von Fe(III)-Hydroxiden. Nachdem der gesamte Sauerstoff verbraucht war, stellten sich erneut eisenreduzierende Bedingungen ein. In einem Beobachtungsraum von ca. 6 Monaten konnten die Autoren auch in anderen Messstellen eine dynamische Entwicklung der räumlichen Ausdehnung der Redoxzonen innerhalb der Schadstofffahne beobachten. Das heißt, dass sich Schadstofffahnen beim Verbrauch intrinsischer Elektronenakzeptoren wie z.B. Eisen(III)-Phasen mit der sich ausdehnenden Redoxzone immer weiter ausbreiten. Nur bei Zulieferung externer Elektronenakzeptoren (Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) kann ein stationärer Zustand, d.h. keine weitere räumliche Ausdehnung der Schadstofffahne, erreicht werden.

Laut CHAPELLE (2000) ist Fe(III) als Elektronenakzeptor zumindest in flachen Aquiferen ausreichend vorhanden. Nitratkonzentrationen sind dagegen normalerweise (außer in landwirtschaftlich genutzten Gebieten) zu gering für Denitrifikationsprozesse. Für ENA ist aufgrund der limitierten Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser eine Zudosierung des gut löslichen Nitrat eine interessante Alternative. Das entstehende N_2 ist im Gegensatz zum explosiven Methan oder H_2S , das in hoher Konzentration toxisch sein kann und einen unangenehmen Geruch besitzt, harmlos (CHAPELLE 2000).

Es ist davon auszugehen, dass die löslichen Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat relativ schnell im Inneren einer Fahne verbraucht sind und nur von den Fahnenrändern her nachgeliefert werden können. Demzufolge ist der Beitrag dieser Substanzen zum gesamten Schadstoffabbau zumindest räumlich stark auf die Fahnenränder begrenzt. Eisen ist in fester Form im gesamten Grundwasserleiter vorhanden, je nach geologischen Verhältnissen schwankt dabei der Eisengehalt jedoch stark.

Die biologische Eisenreduktion wird im Wesentlichen durch die geochemischen Bedingungen im Grundwasserleiter limitiert, die bestimmen, mit welchen Raten das Eisen reduziert werden kann. Diese Raten können zwar pro Gramm Boden sehr klein sein, sie könnten aber andererseits durch das große Volumen des Fahnenkörpers einen Massenumsatz an Schadstoffen bewirken. Es ist bis jetzt nicht klar, mit welchen Raten natürlicherweise vorhandenes Eisen freigesetzt oder bioverfügbar wird, um als Elektronenakzeptor für den anaeroben Abbau zu dienen.

Teil A: Grundlagen

Eine **toxische Höchstkonzentration** von Eisen, Sulfat und Nitrat auf anaerobe Mikroorganismen ist nicht bekannt. Die Toxizität von Sulfid ist auch pH-abhängig: im Säuren, bei einem pH unter 6,5, ist H_2S toxisch (mündl. Mitteilung MECKENSTOCK 2006).

DOJKA et al. (1998, zitiert in HAACK & BEKINS 2000) zeigten, dass Bereiche einer Fahne, die geochemisch als eisenreduzierende oder sulfatreduzierende Zonen charakterisiert worden waren, nicht zwangsläufig auch ein erhöhtes Vorkommen (bisher bekannter) eisen- oder sulfatreduzierender Mikroorganismen aufwiesen. Ähnliche Ergebnisse zeigten WINDERL et al. (2008) an einem teerölkontaminierten Standort.

A3.3.6.4 Physiko-chemische Parameter

Die Geschwindigkeiten, mit denen physikochemische und biologische Transformationsprozesse sowie Stoffwechselprozesse ablaufen, sind u.a. temperaturabhängig (LFU 1991). In der gemäßigten Klimazone kommen im Grundwasser und in den tieferen Bodenschichten mesophile und psychrophile Bakterien nebeneinander vor. Für mesophile Bakterien liegt die optimale Wachstumstemperatur bei 20 - 40°C, für psychrophile bei 10 - 20°C. Mit dem Ansteigen der **Temperatur** um 10°C verdoppelt sich im Allgemeinen die Geschwindigkeit des Stoffwechselumsatzes (HOFFMANN & VIEDT 1998). Bei Feld- und Laborversuchen zum Abbau von BTEX konnte im allgemeinen eine Steigerung der Abbaurate von BTEX mit zunehmender Temperatur beobachtet werden (UBA 2004).

Durch die Temperatur werden neben dem Metabolismus auch die Solubilisierung von Gasen im Wasser und insbesondere die Lösung von Sauerstoff im Wasser beeinflusst.

Obwohl ein **pH-Wert** von 6 - 8 als Optimum für die mikrobielle Abbauaktivität angesehen wird, wurden bislang nur sehr wenige Studien durchgeführt, die den Einfluss des pH-Wertes auf den natürlichen Abbau im Feld untersucht hätten.

Nährstoffe (C, O, H, N, S, P, K, Na, Ca, Mg, Fe) sowie von den Organismen individuell benötigte Spurenelemente (z.B. Cu, Zn, Co, Ni) müssen für Wachstum und Ernährung der Mikroorganismen in ausreichender Konzentration vorliegen.

A3.3.6.5 Biologische Wechselwirkungen

Die Prozesse, die zu einer Adaptation der Mikroorganismen an Schadstofffahnen führen, sind bisher noch ungenügend aufgeklärt worden. Interaktionen zwischen den Mikroorganismen können beim biologischen Abbau beispielsweise den Austausch von Genmaterial zwischen taxonomischen Gruppen beinhalten. Ein anderes Beispiel stellt der kombinierte metabolische Angriff dar, bei dem durch verschiedene Bakterien gleichzeitig Enzyme für den Abbau zur Verfügung gestellt werden. Beim „interspecies product transfer“ verwendet ein Bakterium Abbauprodukte eines anderen Bakteriums und ist so in der Lage, durch Änderung der Thermodynamik eine persistente organische Substanz abzubauen (HAACK & BEKINS 2000). In aeroben Aquiferen kann ein signifikantes Abweiden („Grazing“) der Mikroorganismen durch Protozoen (einzellige eukaryotische Mikroorganismen ohne Zellwand) erfolgen (RÖLING 2002 u.a.). Neben diesen und vielen weiteren noch wenig bekannten Prozessen ist z.B. auch das Wechselspiel zwischen suspendierten und festsitzenden Zellen noch nicht ausreichend erforscht.

A3.4 Sorption

Die Sorption von Schadstoffen im Untergrund verursacht eine Verzögerung (Retardation) des Stofftransports relativ zur Grundwasserfließgeschwindigkeit. Der Retardationsfaktor (R_d) ergibt sich dabei aus dem Verhältnis der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers (v_{GW}) [$\text{mm} \times \text{a}^{-1}$] und der Geschwindigkeit des Schadstoffes (v_s) [$\text{mm} \times \text{a}^{-1}$].

$$R_d = \frac{v_{GW}}{v_s} = 1 + K_d \frac{\rho}{n} \quad (4)$$

Im Falle, dass der Verteilungskoeffizient (K_d) [$\text{l} \times \text{kg}^{-1}$] von der Schadstoffkonzentration unabhängig ist, kann die Retardation direkt aus dem Verteilungskoeffizienten, der Trockenraumdichte (ρ) [$\text{kg} \times \text{l}^{-1}$] und der Porosität (n) berechnet werden. Im Falle nicht linearer Sorption müssen hierzu die Verteilungsfunktionen (Isothermen) sowie die Konzentration der Schadstoffe bekannt sein. Verteilungskoeffizienten (K_d) bzw. Verteilungsfunktionen (Isothermen) können entweder experimentell bestimmt oder mittels (halb-) empirischer Korrelationen abgeschätzt werden.

A3.4.1 Einfluss des natürlichen organischen Materials auf die Sorption

Die Sorption hydrophober organischer Verbindungen in Aquifersedimenten (Lockergesteinsaquifere) ist im Wesentlichen auf das darin enthaltene organische Material (OM) zurückzuführen (KLEINEIDAM et al. 1999a, GRATHWOHL 1990, KARICKHOFF et al. 1979). Natürlich vorkommendes OM kann unterschiedlich ausgebildet bzw. heterogen zusammengesetzt sein, woraus sowohl Unterschiede bzgl. der relevanten Sorptionsprozesse als auch der -kapazitäten resultieren. Bei der Abschätzung der Sorption hydrophober Schadstoffe ist daher die Kenntnis des Anteils und der Art des organischen Materials von entscheidender Bedeutung.

In „typischem“, nicht diagenetisch oder thermisch verändertem OM kommt die Sorption organischer Schadstoffe eher einem Lösungsprozess gleich (Absorption: Aufnahme im Sorbenten). Dieser oft als „Partitioning“ (CHIOU et al. 1983, 1979) im organischen Material bezeichnete Sorptionsprozess führt i.d.R. über weite Konzentrationsbereiche zu einem linearen Sorptionsverhalten. In diagenetisch oder thermisch verändertem OM (z.B. Kohlen, Holzkohlen oder Ruß aus Inkohlungs- bzw. Verbrennungsprozessen) geht die Sorption eher auf die Anlagerung (Adsorption) von Molekülen auf der Oberfläche der Sorbenten bzw. auf die Sorption in sehr kleinen Poren ($< 2 \text{ nm}$; nach IUPAC 1985) zurück („Pore Filling“). Diese mittels verschiedener Theorien (Adsorption aus der Gasphase bzw. aus der wässrigen Phase) zu beschreibenden Prozesse (KLEINEIDAM et al. 2002, MANES 1998) führen i.d.R. zu einer deutlich nicht-linearen Sorption. Üblicherweise ist damit ebenfalls ein Anstieg der Sorptionskapazität für organische Verbindungen verbunden (TAYLOR et al. 1998).

Aufgrund der Heterogenität von Aquifersedimenten (d.h. ihrer lithologischen Zusammensetzung) können beide Phänomene parallel auftreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Aquifersedimente neben dem autochthonen (i.d.R. „typischen“) OM auch Anteile an allochthonem OM aufweisen. Wenn es sich dabei um thermisch verändertes OM (Kohlen, kohlige Partikel, etc.) handelt, kann dies zu einer sehr ausgeprägten Sorption bzw. Retardation führen (KLEINEIDAM et al. 2000, 1999a/b).

A3.4.2 Abschätzung der Verteilungskoeffizienten aus dem Gehalt an organischem Material der Aquifersedimente (für lineare Sorption)

Beim organischen Material der Aquifersedimente handelt es sich i.d.R. um „typisches“, d.h. nicht bzw. nur wenig diagenetisch oder thermisch verändertes OM. Mögliche Ausnahmen sind: Beimengungen autochthoner oder allochthoner kohlehaltiger Sedimente, Fusinite o.ä. (rezente oder vorzeitliche Waldbrandkohlen), anthropogene hoch inkohlte Partikel (Ruß, „Charcoals“, etc.). Kommen diese in Unterböden vor, ist deren im Vergleich zum „typischen“ organischen Material abweichendes Sorptionsverhalten zu berücksichtigen (ALLEN-KING et al. 2002, KLEINEIDAM et al. 2002).

Für das „typische“, d.h. nicht diagenetisch oder thermisch veränderte OM der Unterböden (lineare Sorption), kann die Sorption durch einen von der Konzentration unabhängigen Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben werden:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad [l \, kg^{-1}] \quad (5)$$

C_s [$mg \, kg^{-1}$] und C_w [$mg \, l^{-1}$] bezeichnen die Konzentrationen in der festen bzw. wässrigen Phase.

Der Verteilungskoeffizient im Gleichgewicht (K_d) kann auf Basis des zur Verfügung stehenden Gehalts an organischem Material (f_{oc}) [-] und dem auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff normierten Verteilungskoeffizienten (K_{oc}) [$l \, kg^{-1}$] abgeschätzt werden.

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (6)$$

Zur Abschätzung des K_{oc} stehen eine Reihe empirisch abgeleiteter Korrelationen zur Verfügung, die entweder auf dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) oder der Wasserlöslichkeit (S) der organischen Verbindung (Sorptiv) beruhen. Diese empirischen Beziehungen haben die allgemeine Form:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} - b$$

$$\log K_{oc} = -a \log S + b$$

Tab. 10 listet die wichtigsten bzw. meist verwendeten Korrelationen auf. Insbesondere die neueren Korrelationen (u.a. SETH et al. 1999), die auf einer kritischen Auswertung von Literaturdaten bzw. neuen Messungen beruhen, stimmen relativ gut miteinander überein.

Tab. 10: Konstanten a und b zur Berechnung von K_{oc} aus K_{ow} oder S

a	b	r^2	n	Verbindungen	Quelle
$\log K_{oc} = a \log K_{ow} - b$					
0,99 - 1,08	0,81 - 0,41	0,98	117	PAK, PCB, Pestizide	SETH et al. 1999
1,03	0,61				
1,00	0,21			PAK	KARICKHOFF et al. 1979
0,699	-0,755	0,692	148	Div. org. Verbindungen	CHU & CHAN 2000
1,06	0,72	0,962	37	PAK, Böden mit hohem f_{oc}	XIA et al. 1999
$\log K_{oc} = -a \log S + b$					
0,557	0,698	0,988	15	PCBs, halogenierte Alkane, DDT, Lindan	CHIOU et al. 1979
0,729	0,001	0,996	12	Benzol, Chlorbenzol, PCB	CHIOU et al. 1983
0,85 - 0,93 (0,88)	-0,107 - 0,36 (0,07)			Vergleich von Literaturdaten (Mittelwerte)	SETH et al. 1999
1,06 1,06*	-0,119 5,4*			TCE, Carbofuran, Phenanthren, Chlorbenzol	GRATHWOHL & RAHMAN 2002
1*	5,2*			Div. org. Verbindungen	ALLEN-KING et al. 2002

S in mol l⁻¹; *: S in mg l⁻¹ (r^2 : Korrelationskoeffizient; n : Zahl der betrachteten Stoffe)

Wasserlöslichkeiten (S) und K_{ow} -Werte ausgewählter branchentypischer sowie einer Reihe weiterer Schadstoffe sind in Tab. 11 aufgelistet. Einen umfassenden Überblick über die verschiedenen in Kraft- und Betriebsstoffen vorkommenden organischen Verbindungen und deren K_{ow} -Werte und Wasserlöslichkeiten gibt GUSTAFSON et al. (1997).

Teil A: Grundlagen

Tab. 11: Wasserlöslichkeiten (S) und K_{OW} -Werte ausgewählter Schadstoffe

Stoff	Mol. Formel	Mol.-Gew [g/mol]	S [mg/L]	$\log K_{OW}$ [-]	D_{aq} [cm ² /s]	Stoffgruppe
Propan	C ₃ H ₈	44,1	62,3	2,36	1,61E-05	n-Alkane
n-Butan	C ₄ H ₁₀	58,1	60,8	2,89	1,39E-05	
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	72,2	40,6	3,62	1,24E-05	
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	86,2	12,7	4,11	1,13E-05	
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	100,2	3,10	4,66	1,04E-05	
n-Octan	C ₈ H ₁₈	114,2	0,72	5,18	9,73E-06	
n-Nonan	C ₉ H ₂₀	128,3	0,15	-	9,15E-06	
n-Decan	C ₁₀ H ₂₂	142,3	0,038	-	8,66E-06	
n-Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	170,3	0,0051	-	7,87E-06	
n-Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	226,4	0,0036	-	6,77E-06	Cycloalkan
n-Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	254,4	0,0021	-	6,36E-06	
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	84,2	59,6	3,44	1,14E-05	Alken
1-Octen	C ₈ H ₁₆	112,2	3,38	4,57	9,82E-06	
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74,1	63100	0,79	1,22E-05	Alkohole
1-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	102,2	13500	2,03	1,03E-05	
1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	130,2	582	2,84	9,07E-06	
1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	144,2	107	3,77	8,60E-06	
2-Ethyl-1,3-hexanediol	C ₈ H ₁₈ O ₂	146,2	226	3,22	8,53E-06	
Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	100,2	38100	1,23	1,04E-05	Ketone
Aceton	C ₃ H ₆ O	58,1	784000	-0,24	1,39E-05	
2-Octanon	C ₈ H ₁₆ O	128,2	1142	2,76	9,15E-06	
2-Decanon	C ₁₀ H ₂₀ O	156,2	78,3	3,81	8,24E-06	BTEX-Aroma- ten
Benzol	C ₆ H ₆	78,1	1789	2,13	1,19E-05	
Toluol	C ₇ H ₈	92,1	518	2,69	1,09E-05	
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	106,2	168	3,15	1,01E-05	Substituierte Benzole
1,2-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	106,2	185	3,12	1,01E-05	
1,4-Dimethylbenzol	C ₈ H ₁₀	106,2	180	3,18	1,01E-05	
n-Propylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,2	54,9	3,63	9,47E-06	
1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,2	56,2	3,65	9,47E-06	
1,3,5-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	120,2	47,9	3,42	9,47E-06	
n-Butylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	134,2	14,4	4,28	8,93E-06	Phenole
n-Pentylbenzol	C ₁₁ H ₁₆	148,3	4,80	4,90	8,47E-06	
Phenol	C ₆ H ₆ O	94,1	89865*	1,45	1,08E-05	
3-Methyl phenol	C ₇ H ₈ O	108,6	2791	1,96	9,99E-06	Ether
2,4-Dimethyl phenol	C ₈ H ₁₀ O	122,2	8262*	2,35	9,38E-06	
MTBE	C ₅ H ₁₂ O	88,2	35000	1,24	7,80E-06	Polyzyklische Aromatische Kohlenwas- serstoffe (PAK)
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	128,2	112*	3,36	9,15E-06	
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,2	13,8*	4,18	7,97E-06	
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	178,2	6,18*	4,57	7,68E-06	
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178,2	5,90*	4,54	7,68E-06	
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	202,3	1,68*	5,22	7,18E-06	
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,3	0,90*	5,13	7,18E-06	
Benz(a)anthracen	C ₁₈ H ₁₂	228,3	0,25*	5,91	6,74E-06	
Benzo(a)-pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,3	0,049*	6,50	6,39E-06	

(*: subcooled liquid solubility). D_{aq} : Diffusionskoeffizient in Wasser

Dunkelgrau: $C_{W,SAT} > 100$ mg/l

Hellgrau: 100 mg/l $> C_{W,SAT} > 1$ mg/l

Hell: $C_{W,SAT} < 1$ mg/l

A3.4.3 Sorptionskinetik

Aufgrund der durch Diffusion limitierten Sorptionsprozesse (Intrapartikel-Porendiffusion) in den Fragmenten von Sedimentgesteinen, Tonaggregaten, etc., bzw. innerhalb des organischen Materials selbst (RÜGNER et al. 1999, GRATHWOHL 1998) erfolgt die Sorption in Aquifersedimenten i.d.R. unter Nichtgleichgewichtsbedingungen. Dies bedeutet, dass das Sorptionsgleichgewicht zwischen wässriger Phase (Grundwasser) und Feststoffmatrix (Aquifersedimente) nicht sofort, sondern erst innerhalb längerer Zeiträume (ggf. Jahre) erreicht wird (Sorptionskinetik).

Die Annahme von Gleichgewichtsbedingungen für eine relativ stark sorbierende Verbindung (z.B. Naphthalin) würde in karbonatischen Kiesaquiferen zu einer deutlichen Überschätzung der Retardationsfaktoren führen. Für feinkörnige Aquifersedimente und Stoffe, die nur wenig sorbiert werden (z.B. Benzol) ist hingegen eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu erwarten. Allerdings ist für diese Stoffe auch unter Gleichgewichtsbedingungen nur mit einer geringen Transportverzögerung im Vergleich zu einem konservativen Tracer zu rechnen.

Die Sorptionskinetik kann unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mittels des 2. Fick'schen Gesetzes in Radialkoordinaten beschrieben werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (7)$$

C [mg l^{-1}], t [s] und r [mm] bezeichnen hier Konzentration, Zeit und radialen Abstand vom Kornmittelpunkt, D_a [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] den scheinbaren Diffusionskoeffizienten. D_a ist gegenüber der Diffusion in Wasser (D_{aq}) um die reduzierte diffusionswirksame Fläche (Intrapartikelporosität ε), die durch die Porengeometrie verlängerte Diffusionsstrecke (Tortuositätsfaktor τ_f) sowie die Sorptionskapazität ($\varepsilon + K_d \rho$) vermindert. ρ ist die Trockenraumdichte.

$$D_a = \frac{D_{aq} \varepsilon}{(\varepsilon + K_d \rho) \tau_f} \quad (8)$$

Der Tortuositätsfaktor (τ_f) kann in natürlichen porösen Medien i. d. R. nicht direkt bestimmt, aber auf Basis der Intrapartikelporosität abgeschätzt werden (Archie's Law: $\varepsilon/\tau_f = \varepsilon^m$). Der empirische Koeffizient m [-] ist in natürlichen porösen Medien (Sedimentgesteine, poröse Gesteinsfragmente, Ton/Schluff) nahe dem Wert 2 (RÜGNER et al. 1999, GRATHWOHL 1992).

Ein Maß für die Gleichgewichtserreichung in Abhängigkeit der Zeit ist die Diffusionsratenkonstante (D_a/a^2), die aus dem Diffusionskoeffizienten in Wasser (D_{aq} , vgl. Tab. 11), der Intrapartikelporosität (ε ; diese beträgt für Kieskomponenten aus Karbonaten ca. 0,005 - 0,02, für Kieskomponenten aus Sandsteinen ca. 0,02 - 0,1), dem Tortuositätsfaktor (τ_f - dieser kann

Teil A: Grundlagen

aus der Intrapartikelporosität abgeschätzt werden: $\tau_f = 1/\varepsilon$), dem Verteilungskoeffizienten im Gleichgewicht (K_d), der Dichte (ρ) sowie dem Radius (a) abgeschätzt werden kann.

$$D_a / a^2 = \frac{D_{aq} \varepsilon}{(\varepsilon + K_d \rho) \tau_f a^2} \quad [s^{-1}] \quad (9)$$

Für Ratenkonstanten $< 5 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ beträgt die Zeit bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts > 1 Jahr (basierend auf vergleichbaren Untersuchungen von RÜGNER et al. 1999).

A3.4.4 Bewertung von Sorption und Sorptionskinetik unter Feldbedingungen

Die Beschreibung der Sorption und der Sorptionskinetik in heterogenen Materialien kann nach KLEINEIDAM et al. (1999b) mit Hilfe eines Lithokomponenten-Ansatzes erfolgen. Dabei sind die heterogenen Materialien analog ihrer Anteile in Lithokomponenten- und Korngrößenklassen zu unterteilen und für diese Komponenten separat die zeitabhängige Sorption abzuschätzen.

Beispielhafte Berechnungen der zeitabhängigen Sorption in heterogenen Materialien wurden an den Baden-Württembergischen MNA-Referenzstandorten „Ehemaliges Gaswerk Kehl“ (RÜGNER et al. 2004c) und „Altablagerung Untere Neue Wiesen Wernau“ (RÜGNER et al. 2002) durchgeführt. Den Berechnungen liegen die aus der Analyse des Aquifermaterials ermittelten Sorptionsparameter und verschiedene angenommene Ausbreitungsszenarien zu Grunde. Verwendet wurde zur numerischen Transportsimulation das Modell SMART-IPD (JÄGER & LIEDL 2000, FINKEL et al. 1999). Das Modell ist in der Lage, den Schadstofftransport unter Berücksichtigung der kinetischen Sorption (retardierte Intrapartikel-Porendiffusion) sowie der nicht linearen Sorption am Aquifermaterial zu berechnen. Die Szenarien wurden homogen, 1-dimensional (numerisches Säulenexperiment) und ohne Berücksichtigung einer Ankunftszeitenverteilung berechnet. Die Berechnungen ergaben folgende Werte (Tab. 12):

Tab. 12: Zeitabhängige Retardationsfaktoren verschiedener Schadstoffe in heterogenen Kies-Sand-Aquiferen an den Standorten Kehl (RÜGNER et al. 2004c) und Wernau (RÜGNER et al. 2002).

Stoff	Strecke [m]	C_w/S [%]	$K_d(eq)$ [L/Kg]	$R(eq)$ [-]	$R(app)$ [-]
Kehl (sandige Kiese, Quarzit- und karbonatdominiert)					
Phenanthren	200	3,9	20	220-360	15-28
Benzol/CKW	200	0,02	0,2	3,1-4,6	1,2-1,3
Wernau (sandige Kiese, Karbonat- und sandsteindominiert)					
Phenanthren	100	3,9	22	240-390	37-67
CKW/Benzol	100	0,02	0,22	3,4	1,4-1,5

$R(eq)$ und $R(app)$ bezeichnen den Retardationsfaktor im Gleichgewicht bzw. im Ungleichgewicht (= apparent). Die Werte variieren je nach angenommener Porosität des Aquifers (Masse Feststoff / Volumen Aquifer) und/oder der angenommenen Grundwasserfließgeschwindigkeiten (Kontaktzeit). K_d = Verteilungskoeffizient Boden – Wasser [cm^3/g]. C_w = Konzentration in der wässrigen Phase [mg l^{-1}]. (S) = Wasserlöslichkeit.

A3.5 Volatilisierung (Verflüchtigung)

A3.5.1 Begriffsbestimmungen

A3.5.1.1 Volatilität, Flüchtigkeit

Mit dem Begriff Volatilität oder Flüchtigkeit wird die Tendenz eines Lösungsmittels beschrieben, aus der flüssigen in die gasförmige Phase überzugehen. Zur quantitativen Beschreibung dieses Prozesses wird die dimensionslose relative Verdunstungszahl α angegeben. Diese stoffspezifische Kennzahl (auch als Flüchtigkeitsfaktor bezeichnet) verwendet als Bezugsgröße die Volatilität von Diethylether, die bei 20° C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit definitionsgemäß auf den Wert 1 gesetzt wird. Als semi-volatile Lösungsmittel gelten demnach Substanzen mit Verdunstungszahlen zwischen 10 und 35. Lösungsmittel mit Verdunstungszahlen oberhalb von 35 gelten als schwerflüchtig, unterhalb von 10 als leicht flüchtig.

A3.5.1.2 Volatilisierung (Verflüchtigung)

Unter Umweltbedingungen liegen Schadstoffe im Boden und im Grundwasser in der Regel gelöst in der Wasserphase (Porenwasser) vor. Hieraus kann eine Freisetzung in die Bodenluft oder auch in die Umgebungsluft erfolgen. Dieser Prozess wird als Volatilisierung (in Anlehnung an das englische Wort *Volatilization*) bezeichnet und ist mit der in Kap. A3.5.1.1 erläuterten Definition nicht zu verwechseln.

A3.5.2 Methoden zur Abschätzung der Volatilisierung

Die Volatilisierung ist ein maßgeblicher Teilprozess beim Transport von Schadstoffen aus dem Grundwasser oder aus der ungesättigten Bodenzone in weitere Umweltkompartimente. Mit den nachfolgend beschriebenen Methoden lassen sich die aus der Volatilisierung resultierenden Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser und in der ungesättigten Bodenzone sowie branchentypische Volatilisierungsfaktoren grob abschätzen.

A3.5.2.1 Volatilisierung im Grundwasser

Bei einer vorliegenden Verunreinigung des Grundwassers lässt sich unter der Annahme eines lokalen Gleichgewichts zwischen Luft- und Wasserphase nach dem Henry-Gesetz die Schadstoffkonzentration in der Luftphase wie folgt berechnen:

$$C_{source} = H \times C_{water} \quad (10)$$

mit:

C_{source}	Schadstoffkonzentration in der Luftphase [mg/cm ³]
H	dimensionsloser Henry-Koeffizient bei Grundwassertemperatur
C_{water}	Schadstoffkonzentration im Grundwasser [mg/cm ³]

Teil A: Grundlagen

Dieser Berechnungsansatz ist allerdings nur dann gültig, wenn die Schadstoffkonzentration die maximale Löslichkeit des Schadstoffs in Wasser nicht überschreitet. Gegebenfalls ist es erforderlich, tabellierte Henrykoeffizienten an die Grundwassertemperatur anzupassen. Hierzu stehen verschiedene Datenbanken und Rechenwerkzeuge zur Verfügung (s. Kap. E3: Schadstoffinformationen).

A3.5.2.2 Volatilisierung in der ungesättigten Bodenzone

Befindet sich die Schadstoffkonzentration in der ungesättigten Bodenzone, kann der daraus resultierende Schadstoffgehalt in der Bodenluft nach folgender Gleichung berechnet werden, wenn keine residuale Phase vorliegt:

$$C_{source} = \frac{H \times C_{soil} \times \rho_b}{\theta_w + K_d \times \rho_b + H \times \theta_a} \quad (11)$$

mit:

C_{source}	Schadstoffkonzentration in der Bodenluft [g/cm ³]
H	dimensionsloser Henry-Koeffizient bei Bodentemperatur
C_{soil}	Schadstoffkonzentration im Boden [g/g]
ρ_b	Trockenbodendichte [g/cm ³]
θ_w	wassergefüllter Porenanteil [cm ³ /cm ³]
θ_a	luftgefüllter Porenanteil [cm ³ /cm ³]
K_d	Verteilungskoeffizient Boden – Wasser [cm ³ /g] = $K_{oc} \times f_{oc}$
K_{oc}	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff – Wasser [cm ³ /g]
f_{oc}	Anteil organischer Kohlenstoff im Boden [-]

A3.5.2.3 Volatilisierung aus der ungesättigten Bodenzone in die Umgebungsluft

Befindet sich eine Kontamination im Bereich der Bodenoberfläche bzw. werden Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone an die Bodenoberfläche transportiert, kann von dort eine Freisetzung der Schadstoffe in die Umgebungsluft erfolgen. Hierfür kann ein Volatilisierungsfaktor (VF) angegeben werden, der das Verhältnis zwischen der Schadstoffkonzentration in der Umgebungsluft und im Boden angibt:

$$VF_{soil-air} = \frac{H \times \rho_b}{\theta_w + K_d \times \rho_b + H \times \theta_a \times 1 + \frac{U_{air} \times \delta_{air} \times L_s}{D_s^{eff} \times W}} \times 1E-03 \quad (12)$$

$$D_s^{eff} = D^{air} \times \frac{\theta_a^{3.33}}{n^2} + D^{water} \times \left(\frac{1}{H} \right) \times \frac{\theta_w^{3.33}}{n^2} \quad (13)$$

mit:

$VF_{soil-air}$	Volatilisierungsfaktor Boden - Umgebungsluft [(mg/m³)/(mg/kg)]
H	dimensionsloser Henry-Koeffizient bei Umgebungstemperatur
ρ_b	Trockenbodendichte [g/cm³]
θ_w	wassergefüllter Porenanteil [cm³/cm³]
θ_a	luftgefüllter Porenanteil [cm³/cm³]
K_d	Verteilungskoeffizient Boden – Wasser [cm³/g] = $K_{oc} \times f_{oc}$
K_{oc}	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff – Wasser [cm³/g]
f_{oc}	Anteil organischer Kohlenstoff im Boden [-]
U_{air}	Windgeschwindigkeit in der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm/s]
δ_{air}	Höhe der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm]
L_s	Abstand Bodenoberfläche – Schadstoffquelle [cm]
W	Länge der Schadstoffquelle parallel zur Windrichtung [cm]
D_s^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient im Boden [cm²/s]
D^{air}	Diffusionskoeffizient in der Luft [cm²/s]
n	Bodenporosität [cm³/cm³]
D^{water}	Diffusionskoeffizient im Wasser [cm²/cm³]

Teil A: Grundlagen

A3.5.2.4 Volatilisierung aus dem Grundwasser in die Umgebungsluft

Zur Abschätzung des Schadstofftransfers aus dem Grundwasser in die Umgebungsluft lässt sich der folgende Volatilisierungsfaktor berechnen:

$$VF_{gw-air} = \frac{H}{1 + \frac{U_{air} \times \delta_{air} \times L_{gw}}{D_{ws}^{eff} \times W}} \times 1E-03 \quad (14)$$

$$D_{ws}^{eff} = \frac{(h_{cap} + h_{vz})}{\left[\frac{h_{cap}}{D_{cap}^{eff}} + \frac{h_{vz}}{D_s^{eff}} \right]} \quad (15)$$

$$D_{cap}^{eff} = D^{air} \times \frac{\theta_{acap}^{3.33}}{n^2} + D^{water} \times \left(\frac{1}{H} \right) \times \frac{\theta_{wcap}^{3.33}}{n^2} \quad (16)$$

mit:

VF_{gw-air}	Volatilisierungsfaktor Grundwasser-Umgebungsluft [(mg/m³)/(mg/kg)]
H	dimensionsloser Henry-Koeffizient bei Umgebungstemperatur
U_{air}	Windgeschwindigkeit in der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm/s]
δ_{air}	Höhe der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm]
L_{gw}	Abstand Bodenoberfläche – Grundwasser = $h_{cap} + h_{vz}$
D_{ws}^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient zwischen Grundwasser und Bodenoberfläche, tiefengewichtet [cm²/s]
h_{cap}	Mächtigkeit der Kapillarzone [cm]
h_{vz}	Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone [cm]
W	Länge der Schadstoffquelle parallel zur Grundwasserfließrichtung [cm]
D_s^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient im Boden [cm²/s]
D_{cap}^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient in der Kapillarzone [cm²/s]
D^{air}	Diffusionskoeffizient in der Luft [cm²/s]
θ_{acap}	luftgefüllter Porenanteil in der Kapillarzone [cm³/cm³]
n	Bodenporosität [cm³/cm³]
D^{water}	Diffusionskoeffizient im Wasser [cm²/s]
θ_{wcap}	wassergefüllter Porenanteil in der Kapillarzone [cm³/cm³]

A3.5.2.5 Volatilisierungsfaktoren für branchentypische Schadstoffe

In Tab. 13 sind beispielhaft für einige branchentypische Schadstoffe und Schadstoffgruppen Henry-Konstanten und die nach den Gleichungen (12) und (14) berechneten Volatilisierungsfaktoren angegeben.

Die Henry-Konstanten der BTEX sind ca. eine Zehnerpotenz höher als die des MTBE, das somit deutlich weniger flüchtig ist als die BTEX, die jedoch wiederum im Vergleich zu den MKW eine deutlich geringere Volatilisierungstendenz aufweisen.

Tab. 13: Henry-Konstanten von BTEX, MTBE (bei 25 °C; aus SEAGREN & BECKER 2002) und Kohlenwasserstoffen (aus GUSTAFSON et al. 1997) sowie Volatilisierungsfaktoren¹⁾

	Henry-Konstante [-]	$VF_{soil-air}$ [(mg/m ³)/(mg/kg)]	VF_{gw-air} [(mg/m ³)/(mg/L)]
Benzol	0,216 - 0,222	4,65E-04	2,77E-05
Toluol	0,243 - 0,263	2,04E-04	2,99E-05
Ethylbenzol	0,318 - 0,345	1,09E-04	2,97E-05
<i>o</i> -Xylol	0,204 - 0,208		
<i>m</i> -Xylole	0,313		
<i>p</i> -Xylol	0,313		
Xylol, gesamt	0,290 ²⁾	1,39E-04	2,73E-05
MTBE	0,022 - 0,024 ³⁾	1,05E-04	5,47E-06
TPH Aliphatic C5-6 ⁴⁾	34	4,44E-03	3,02E-03
TPH Aliphatic C6-8 ⁵⁾	51	1,83E-03	4,53E-03
TPH AromaticC5-7 ⁶⁾	0,230	4,17E-04	3,06E-05

¹⁾ Datensatz zur Berechnung der Volatilisierungsfaktoren VF (alle stoffspezifischen Parameter s. GUSTAFSON et al. 1997):

Parameter	Dimension	Wert
Windgeschwindigkeit in der Durchmischungszone	cm/s	225
Breite der Schadstoffquelle parallel zur Wind- oder Grundwasserfließrichtung	cm	1500
Höhe der Durchmischungszone	cm	200
Organischer Kohlenstoffgehalt	g/g	0.01
Mächtigkeit der Kapillärzone	cm	5
Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone	cm	295
Abstand Bodenoberfläche - Grundwasser	cm	300
Abstand Bodenoberfläche - Schadstoffquelle	cm	100
Luftgefüllter Porenanteil in der Kapillärzone	cm ³ /cm ³	0.044
Luftgefüllter Porenanteil in der ungesättigten Bodenzone	cm ³ /cm ³	0.25
Bodenporosität	cm ³ /cm ³	0.44
Wassergefüllter Porenanteil in der Kapillärzone	cm ³ /cm ³	0.396
Wassergefüllter Porenanteil in der ungesättigten Bodenzone	cm ³ /cm ³	0.19
Trockenbodendichte	g/cm ³	1.70

²⁾ aus GUSTAFSON et al. (1997)

³⁾ Die im Projekt METLEN für MTBE ermittelte Henrykonstante bei 25°C beträgt 0,029

⁴⁾ Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 5 - 6 C-Atomen

⁵⁾ Aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 6 - 8 C-Atomen

⁶⁾ Aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 - 7 C-Atomen



A3.6 Zusammenfassung Abbau MKW, BTEX, MTBE

Die Abbaubarkeit der verschiedenen Mineralölkomponenten und des MTBE nimmt in folgender Reihenfolge ab: geradkettige Aliphate > verzweigte Aliphate > Aromaten > zyklische Aliphate > MTBE. Der Abbau der Aliphate hängt u.a. von deren Kettenlänge und Sättigungsgrad ab.

Die Abbaubarkeit der verschiedenen Mineralölprodukte lässt sich mit deren jeweiliger Wasserlöslichkeit - Wasserverfügbarkeit korrelieren (Ausnahme: MTBE). Die Abbaubarkeit nimmt tendenziell in Abhängigkeit der vorliegenden einzelnen aliphatischen Mineralölkomponenten in folgender Reihenfolge ab: Benzin > Kerosin > leichtes Heizöl > Diesel > schweres Heizöl.

Der aerobe Abbau (Kap. A3.3.1.1) der Aliphate ist von größerer Bedeutung als der anaerobe Abbau (Kap. A3.3.1.2). Beim aeroben Aromatenabbau (Kap. A3.3.2.1) wird Toluol gefolgt von Ethylbenzol am besten abgebaut, während die Xylole bedeutend schlechter bzw. selten mineralisiert werden. Benzol nimmt eine Mittelstellung ein. Im Allgemeinen sind die Abbau-raten für BTEX unter anaeroben Bedingungen sehr viel geringer als unter aeroben Bedingungen (Tab. 8). Der gesamte anaerobe Schadstoffumsatz (Kap. A3.3.2.2) ist jedoch aufgrund des größeren Reaktionsvolumens mit dem Umsatz durch aeroben Abbau, der nur an den Fahnenrändern stattfindet, vergleichbar.

Unter natürlichen Bedingungen wurde ein signifikanter MTBE-Abbau (Kap. A3.3.4) vor allem unter aeroben bzw. mikraeroben Bedingungen nachgewiesen. Jedoch existieren auch Hinweise auf einen MTBE-Abbau unter anoxischen, d.h. denitrifizierenden, Fe(III)-reduzierenden, sulfatreduzierenden oder auch methanogenen Bedingungen. Ein beschleunigter MTBE-Abbau kann demzufolge vor allem durch Aerobisierung, u.U. aber auch durch Nitratzugabe oder Induktion methanogener Bedingungen erreicht werden. Der MTBE-Abbau ist in allen Fällen langsamer als der Abbau der BTEX-Komponenten.

Erfolg versprechend ist der Nachweis von BTEX-Abbauprodukten (Metaboliten, Kap. B3.3.1.2.3) insb. für die Bestimmung von Abbauaktivitäten für Toluol, Ethylbenzol und die Xylole. Besonders gut geeignet für die Verfolgung des MTBE-Abbaus entlang der Fahne sind TBA (tert.-Butanol) und TBF (tert.-Butylformiat), die in charakteristischer Weise akkumuliert und nachfolgend wieder abgebaut werden.

Eine Beeinflussung des Abbaus an mineralölkontaminierten Standorten (Kap. A3.3.6) kann durch die gegebene Bioverfügbarkeit der mineralölbürtigen Schadstoffe, die Toxizität der Schadstoffe sowie die Schwellenwerte der mikrobiellen Enzyminduktion gegeben sein. Weitere beeinflussende Faktoren sind z.B. das vorliegende Nährstoffangebot, bodenphysikalisch-chemische Faktoren, die Hydrogeologie, Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination sowie die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren.

Die Sorption (Kap. A3.4) der BTEX sowie des MTBE an die Bodenmatrix ist gering. Die Sorption von Alkanen und Alkenen ist abhängig von der Kettenlänge. Insbesondere längerkettige Verbindungen können an Partikeln adsorbiert in der Umwelt vorliegen.

MTBE ist um eine Zehnerpotenz weniger flüchtig als die BTEX, die wiederum im Vergleich zu den MKW eine deutlich geringere Tendenz zur Volatilisierung aufweisen. (Kap. A3.5).

A4 Abschätzung der Effektivität von NA-Prozessen

Für eine erste Abschätzung, ob an einem Standort natürliche Schadstoffminderungsprozesse wirksam und effektiv sind, können die folgenden Werkzeuge verwendet werden, um die Charakteristik einer Schadstofffahne im Grundwasser zu ermitteln:

A4.1 Statistische Auswertung I: Mann-Kendall Test

Mit diesem nicht-parametrischen statistischen Test lässt sich untersuchen, ob die gemessenen Schadstoffkonzentrationen in einer Beobachtungsmessstelle einen zunehmenden, stabilen oder abnehmenden Trend aufweisen. Daten, die saisonalen Einflüssen unterliegen, lassen sich allerdings nicht interpretieren (s. Kap. A4.2). Für den Mann-Kendall-Test werden für jeden Schadstoff die Ergebnisse von mindestens vier aufeinanderfolgenden Grundwasserprobenahmen benötigt.

Die Datenauswertung kann mit einer Excel-Datei vorgenommen werden, die dem „Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases“ des Wisconsin Department for Natural Resources (s. Kap. E4) beigelegt ist.

A4.2 Statistische Auswertung II: Mann-Whitney Test

Der nicht-parametrische Mann-Whitney-Test kann verwendet werden, um die Charakteristik einer Schadstofffahne auf Basis von Konzentrationsdaten zu bestimmen, die saisonalen Einflüssen unterliegen. Allerdings ist nur eine Überprüfung möglich, ob beobachtete Schadstoffkonzentrationen einen abnehmenden Trend aufweisen. Als Minimum benötigt dieser Test für jeden Schadstoff die Konzentrationsdaten aus acht aufeinander folgenden viertel- oder halbjährlichen Grundwasserprobenahmen.

Die Datenauswertung kann mit einer Excel-Datei vorgenommen werden, die dem „Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases“ des Wisconsin Department for Natural Resources (s. Kap. E4) beigelegt ist.

A4.3 Abschätzung der Natural Attenuation Capacity (NAC)

Die Natural Attenuation Capacity (NAC) in einem Grundwassersystem ist definiert als die Kapazität eines Grundwasserleiters, die Schadstoffkonzentration entlang des Grundwasserabstroms zu reduzieren (s. Kap E4, U.S. Geological Survey, CHAPPELLE et al. 2001). Zur Abschätzung der NAC (in der Dimension Prozent Schadstoffabnahme pro Meter) werden die Grundwasserfließgeschwindigkeit, der Dispersionskoeffizient und die Schadstoffabbauraten benötigt:

Teil A: Grundlagen

$$NAC = \left[\frac{-v + \sqrt{v^2 + 4 \times D \times k}}{2 \times D} \right] \times 100 \quad (17)$$

mit:

NAC	Natural Attenuation Capacity [%/m]
v	Grundwasserfließgeschwindigkeit [m/Tag]
D	Dispersionskoeffizient [m ² /Tag]
k	Abbaurrate [1/Tag]

Weitere Details zum NAC-Konzept und ein Programm-Werkzeug zur Berechnung der NAC findet sich in CHAPPELLE et al. (2001, s. Kap. E4, U.S. Geological Survey).

A4.4 Natural Attenuation Software (NAS)

Die Natural Attenuation Software (NAS) ist ein Programm, das auf Basis von Standortdaten (Schadstoffkonzentrationen, geochemische Daten, Abbaukinetik) die Natural Attenuation Capacity (NAC) für branchentypische Schadstoffe sowie für chlorierte Kohlenwasserstoffe berechnen kann (BRAUNER et al. 2001). Die NAC wird verwendet, um die räumlichen und zeitlichen Auswirkungen von NA-Prozessen einschließlich der (partiellen) Entfernung von Schadstoffquellen auf die Fahnenlängen bzw. Schadstoffkonzentrationen in der Fahne sowie die Zeit bis zur Stabilisierung von Schadstofffahnen abzuschätzen.

Die NAS steht unter <http://www.nas.cee.vt.edu/index.php> als Download zur Verfügung.



Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

B1 Allgemeine Voraussetzungen

B1.1 Berücksichtigung von NA-Prozessen im Rahmen der Altlastenbearbeitung

Wenn an einem Standort (1) der Nachweis erbracht worden ist, dass die hier wirkenden natürlichen Schadstoffminderungsprozesse zu einer relevanten Minderung oder – in Ausnahmefällen – Beseitigung des Umweltschadens führen, und (2) technische Sanierungsmaßnahmen nicht verhältnismäßig sind, kann MNA (alleine oder in Kombination mit technischen Sanierungsmaßnahmen) als Handlungsoption in Frage kommen.

Die **Prüfung der Verhältnismäßigkeit** von Sanierungsmaßnahmen erfolgt i.d.R. im Rahmen der Sanierungsuntersuchung unter Durchführung eines Variantenvergleichs (vergleichende Kosten-Nutzen Untersuchung), d.h. eines Vergleichs der in Betracht kommenden Sanierungsmaßnahmen (für dasselbe Sanierungsziel). Die Berücksichtigung von MNA kommt in Frage, wenn (a) Maßnahmen zur Erreichung der ursprünglichen Sanierungsziele nicht verhältnismäßig sind oder technische Verfahren nicht umsetzbar sind und (b) die daraufhin neu definierten Sanierungsziele mittels eines MNA Konzeptes (s. Kap. B1.2) erreicht werden können und technische Sanierungsmaßnahmen nach wie vor unverhältnismäßig sind (LABO 2005).

B1.2 Standortbezogene Anforderungen zur Berücksichtigung von NA-Prozessen und zur Durchführung von MNA-Konzepten

Für eine behördliche Entscheidung, die unter Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen und der Verhältnismäßigkeit ein Absehen von Sanierungsmaßnahmen in Verbindung mit MNA beinhaltet, wird in LABO (2005) der Begriff „**MNA-Konzept**“ verwendet. Dieses beinhaltet folgendes:

- Festlegung von nachprüfbaren Zielvorgaben in Raum und Zeit, die auf der Basis der Prognose als notwendiges Ergebnis der Untersuchung der standorttypischen natürlichen Schadstoffminderungsprozesse angesehen werden, sowie von Zwischenergebnissen für die Zeit bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands,
- Festlegung von Überwachungsmaßnahmen (MNA) und Berichtspflichten,
- Vorbehalt weiterer Maßnahmen, sofern sich die Prognose nachträglich als unzutreffend erweist, bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands.

Das MNA-Konzept setzt Untersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der Schadstoffminderungsprozesse, deren Prognose sowie eine Überprüfung der standortbezogenen Voraussetzungen voraus und kann nur in Zusammenhang mit der Überprüfung der Verhältnismäßigkeit technisch in Betracht kommender Sanierungsmaßnahmen getroffen werden.

Standortbezogene Voraussetzungen (Quellensanierung, NA-Prozesse, Fahnenentwicklung und Schutzgüter) gemäß LABO (2005) sind in Kap. B2.2 beschrieben. Beispiele für **bundesländerspezifische Akzeptanzkriterien** sowie Hinweise auf weitere Arbeitshilfen, z.B. des ITVA, finden sich in den Handlungsempfehlungen (s. dort Kap. 4).

B2 Empfehlungen zur systematischen Vorgehensweise

Zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen gemäß LABO (2005) wird eine vierstufige systematische Vorgehensweise zur Implementierung von MNA empfohlen (Handlungsempfehlungen HE, Kap. 4). Diese gliedert sich in die nachfolgenden Stufen:

Stufe	Bezeichnung	Allgemeine Aufgaben	Informationen aus der Altlastenbearbeitung
I	Prüfung der Voraussetzungen für MNA	<ul style="list-style-type: none"> - Kriterien zur Umsetzung von MNA (s. Kap. 4 der HE) - Potenzialabschätzung (Kap. A4) - Quellenuntersuchung (Kap. B3.1) - Fahnenuntersuchung (Kap. B3.2) - Qualitativer Nachweis der NA-Prozesse (Kap. B3.3.1 und Kap. B3.3.5) - Erstellung eines Strukturmodells (Kap. 7 der HE) 	<p>Historische Erkundung, Orientierende Untersuchung</p> <p>Detailuntersuchung</p>
II	Spez. Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA	<ul style="list-style-type: none"> - Quantitativer Nachweis und Identifizierung der NA-Prozesse (Kap. B3.3.2 bis Kap. B3.3.5) - Nachweis der Frachtreduktion (Kap. B3.3.2.1) - Schaffung der Datenbasis für die Prognose (Kap. B3.4) 	Detailuntersuchung/ Sanierungsuntersuchung
III	Prognose und Entscheidung über MNA	<ul style="list-style-type: none"> - Erstellung und Auswertung des Prognosemodells und ggf. weitere Anpassung - Verhältnismäßigkeitsprüfung - Erstellung eines MNA-Konzeptes und des MNA-Überwachungsplanes / Inkraftsetzen des MNA-Konzeptes 	Sanierungsuntersuchung/ Maßnahmenplan
IV	Überwachung und Abschlusskontrolle (MNA)	<ul style="list-style-type: none"> - Beweissicherung, SOLL-IST-Vergleich (Überprüfung der Prognose und der Abbruchkriterien) 	Maßnahmenplan/ Nachsorge

Im Folgenden werden branchenspezifische Hinweise zur systematischen Vorgehensweise gegeben.





B2.1 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA

Ziel dieser Untersuchungen ist eine **qualitative Aussage** über die prinzipielle Geeignetheit eines Standortes für die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse im Rahmen der Altlastenbearbeitung. Hierzu gehört neben den technischen Untersuchungen die grundsätzliche Überprüfung, ob **MNA** unter den Randbedingungen der Standortnutzung und ggf. am Standort oder im Umfeld vorhandener GW-Nutzungen **realisierbar** ist (vgl. Kap. 4.1 der Handlungsempfehlungen). Eine weitere Betrachtung der Berücksichtigung von NA-Prozessen als Standortoption ist nur sinnvoll, wenn für die standortrelevanten Kontaminanten ein signifikantes stoffspezifisches NA-Potenzial festgestellt worden ist und auch sonst keine Ausschlusskriterien vorliegen.

Zu einer ersten Überprüfung des branchen- bzw. stoffspezifischen **NA-Potenzials** ist **Teil A dieses Leitfadens** heranzuziehen. Informationen zu typischen Fahnenlängen finden sich z.B. in Kap. A2.5, Informationen zum branchenspezifischen Schadstoffminderungspotenzial und möglichen Beeinflussungen des Bioabbaus in Kap. A3.3 - A3.5. Die Abschätzung der Effektivität von NA-Prozessen kann mit den in Kap. A4 beschriebenen Werkzeugen erfolgen.

Für die Beurteilung der Stoffnachlieferung aus vorhandenen oder teilsanierten Quellbereichen in das System „Fahne“ ist zunächst eine möglichst genaue orts- und dann mengenmäßige **Untersuchung der Quelle** notwendig. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (vgl. **Kap. B3.1**). Die Erfassung, Charakterisierung und Abgrenzung der Quelle kann mit den hier beschriebenen Methoden erfolgen.

Die wichtigsten Aspekte im Zusammenhang mit der **Charakterisierung und Bewertung einer Schadstofffahne** sind nach LABO (2005) die Bestimmung der räumlichen Begrenzung einer Fahne, die Bestimmung des Schadstoffinventars und des räumlichen und zeitlichen Ausbreitungsverhaltens der Schadstofffahne, sowie die Bestimmung des Austragsverhaltens aus der Quelle (Schadstofffracht). Methoden zur Erfassung, Charakterisierung und Abgrenzung der Fahne sind in **Kap. B3.2** beschrieben.

Ein **qualitativer Nachweis für NA-Prozesse** (branchenspezifische Methoden siehe **Kap. B3.3.1** und **Kap. B3.3.5**) ist gegeben, wenn eine ausreichende Anzahl von NA-Indikatoren dies nahe legt, vgl. die „Lines of evidence“ (Kap. A1.5) der US EPA (1999). **NA-Indikatoren** sind:

- Die Schadstoffkonzentrationen nehmen im Abstrom eines Schadensfalles ab (die Konzentrationsabnahme darf dabei nicht nur durch Verdünnung zu erklären sein. Siehe Kap. B3.3.1.1 und Kap. B3.3.1.2.1).
- Abbauprodukte (Metabolite, Kap. B3.3.1.2.3) treten auf.
- Elektronenakzeptoren und die korrespondierenden Reaktionsprodukte sind beeinflusst (Redoxchemie; die Beeinflussung muss dabei auf den Abbau der Zielsubstanz zurückzuführen sein. Siehe Kap. B3.3.1.2.2).
- Schadstoffspezifische stabile Isotopensignaturen (Kap. B3.3.2.2.3) sind beeinflusst.
- In-situ- oder Laborversuche belegen einen mikrobiologischen Abbau (Kap. B3.3.1.3 und Kap. B3.3.1.2.4).

Als weitere prinzipielle Voraussetzung in Stufe I sind grundlegende Kenntnisse zu den **geologisch-hydrogeologischen und hydrogeochemischen Standortverhältnissen** anzusehen. Diese müssen im Zuge weiterer Untersuchungsmaßnahmen laufend überprüft und ergänzt werden.

Dies betrifft v.a.:

- Die zu erwartenden hydrogeochemischen Bedingungen im Grundwasserleiter (aerob/anaerob, hohe/geringe Sorption bzgl. hydrophober Stoffe, möglicher Stoffaustausch mit Bodenluft bzw. Atmosphäre) zur Abschätzung möglicher Abbau-, Rückhalte-, und Volatilisierungsprozesse.
- Die Hydrogeologie des Grundwasserleiters (Durchlässigkeit hoch/niedrig, Porengrundwasserleiter homogen/ heterogen, Kluftgrundwasserleiter, Karst) zur ersten Abschätzung einer möglichen Schadstoffausbreitung.

Spezifische (hydro-)geologische Erkundungsmethoden, die im TV 1 angewendet wurden, sind in **Kap. B3.6** erläutert (zur Abhängigkeit der NA-Beurteilung von der Komplexität eines Schadensfalls / Standortes siehe auch Abb. 13).

Die Informationen zu den Standortverhältnissen fließen in ein einfaches konzeptionelles Modell (siehe Kap. 7 der Handlungsempfehlungen und FH DGG 2002) ein. Das konzeptionelle Modell berücksichtigt alle relevanten Ausbreitungspfade und -Prozesse sowie die potenziell gefährdeten Rezeptoren. Das konzeptionelle Modell sollte fortlaufend bei Vorliegen neuer Daten aktualisiert und angepasst werden. Es kann mit existierenden Modellberechnungen (⇒ z.B. aus dem KORA-Projekt „Virtueller Aquifer“, siehe Kap. 7 der Handlungsempfehlungen) verglichen werden.

In Stufe I ist außerdem zu prüfen, ob ein MNA-Konzept aus Gründen, die nicht oder nicht primär mit der Wirksamkeit der NA-Prozesse im Zusammenhang stehen, von vornherein ausscheidet. Solche **Ausschlusskriterien** für MNA an einem mineralölkontaminierten Standort können sein:

- Nachweis der Verhältnismäßigkeit herkömmlicher Sanierungsmaßnahmen (siehe Kap. 3.2.3 der Handlungsempfehlungen).
- Bestehende Nutzungskonflikte, insbesondere der Grundwassernutzung, am oder in der Nähe des Standortes aufgrund der bestehenden Grundwasserverunreinigung.
- Bestehende und unmittelbar zu erwartende Beeinträchtigungen von Trink- oder Brauchwasserfassungen und Oberflächenwasser.
- Investitionsabsichten, die mit Eingriffen in den Boden oder das Grundwasser verbunden sind.
- Wunsch nach Minimierung des „Inanspruchnahmerisikos“ seitens des Eigentümers.
- Es kann ausgeschlossen werden, dass NA-Prozesse zu einer Gefahrenverminderung führen, z.B. aufgrund dessen, dass die beteiligten Schadstoffe nicht abbaubar sind oder keinem nennenswerten Rückhalt unterliegen.
- Es ist absehbar, dass Maßnahmen (Gefahrenabwehr) unmittelbar notwendig sind.
- Es ist absehbar, dass sich aufgrund extrem komplexer Bedingungen am Standort die NA-Prozesse nicht ausreichend genau untersuchen bzw. überwachen lassen.



B2.2 Stufe II: Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA

In Stufe II werden die maßgeblichen natürlichen Schadstoffminderungsprozesse **identifiziert**, in ihrer Wirksamkeit **quantifiziert** und in ein Modell umgesetzt, das das (bisherige) Prozessgeschehen beschreiben kann. Im Ergebnis sind die **standortbezogenen Voraussetzungen gemäß LABO-Positionspapier** (LABO 2005) zu prüfen:

- Unterscheidung der frachtreduzierenden von den verdünnenden Prozessen und anschließende Quantifizierung der Prozesse. Die Untersuchung sollte nachweisen, dass die Frachtreduktion den maßgeblichen Anteil an der Schadstoffminderung ausmacht.
- Aus den Untersuchungsergebnissen zur Schadstofffahne muss eine Prognose aufgestellt werden können, ob aktuell und zukünftig eine Verunreinigung des noch nicht betroffenen Grundwassers oder weiterer Schutzgüter ausgeschlossen werden kann oder zu besorgen ist. Für ein MNA-Konzept sollten zukünftig keine weiteren Schutzgüter beeinträchtigt werden.
- Ist eine Sanierung als alleinige Maßnahme verhältnismäßig, kommt ein MNA-Konzept nicht in Betracht.

Branchenspezifische Methoden zur **Quantifizierung der maßgeblichen Schadstoffminderungsprozesse** sind in **Kap. B3.3.2** bis **Kap. B3.3.5** beschrieben.

Methoden zur **Frachtbestimmung** sind in **Kap. B3.3.2.1** zu finden.

In Stufe II wird die **Datengrundlage für die Prognose** (Stufe III) geschaffen, siehe **Kap. B3.4** sowie Kap. 4 und 7 der Handlungsempfehlungen.

Zur Berücksichtigung bewertungsrelevanter **Schutzgüter**, aus denen standortbezogen Schutzziele definiert werden können, siehe **Kap. B3.5**.

Werden die standortbezogenen Voraussetzungen erfüllt, schließt sich Stufe III: „Prognose und Entscheidung über MNA“ an. Dabei ist festzulegen, ob

- MNA als alleinige Maßnahme weiter verfolgt wird oder
- zusammen mit technischen Sanierungsmaßnahmen in die Sanierungsstrategie eingebunden wird.

B2.3 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA

In Stufe III wird eine Prognose über die zukünftige Entwicklung von Schadstoffquelle und -fahne erstellt sowie Dauer, Untersuchungsumfang und -intervalle zur Überprüfung der Prognose nach der Entscheidung für MNA (MNA-Konzept, Überwachungsplan) festgelegt.



Die Prognose sollte nach LABO (2005) ergeben, dass die Schadstofffahne „quasi stationär“ oder schrumpfend ist und damit eine Verunreinigung des noch nicht betroffenen Grundwassers oder eine Gefährdung weiterer Schutzgüter ausgeschlossen werden kann, siehe Kap. B3.4.

Bei der Modellierung von „Natural Attenuation“ im Feldmaßstab müssen alle wesentlichen Prozesse berücksichtigt werden, welche die Lösungsvorgänge aus der Schadstoffquelle in das Grundwasser und den Transport der gelösten Schadstoffe im Grundwasser bestimmen. Dabei stehen, neben dem Rückhalt der Schadstoffe durch Sorption, die biologischen Abbauprozesse im Mittelpunkt, weil diese erwartungsgemäß den größten Einfluss auf das natürliche Schadstoffminderungsvermögen eines Aquifers haben und komplexer Natur sind. Insbesondere müssen berücksichtigt werden: (a) das mikrobielle Wachstum, (b) die toxischen Wechselwirkungen, (c) die Verfügbarkeit und die Konzentrationen von Elektronenakzeptoren, und (d) das Auftreten von mehreren Schadstoffen.

Die mittels der Modelle prognostizierte Schadstoffausbreitung kann mit der im Feld gemessenen Schadstoffausbreitung verglichen werden. Daraus lassen sich a) die relative Bedeutung einzelner reaktiver Prozesse für den Schadstofftransport abschätzen, b) effektive Abbauparameter bestimmen (= Quantifizierung der NA-Raten) und c) untersuchen, ob Fahnen sich ausbreiten, stationär sind oder schrumpfen (RÜGNER et al. 2001).

Neben der Interpretation von Erkundungsergebnissen, der Identifikation relevanter Prozesse sowie Parameterstudien müssen die Modellrechnungen auch Prognoserechnungen zur zukünftigen Entwicklung der Schadstoffverteilung im Grundwasser umfassen. Die Ergebnisse solcher Prognoserechnungen sind zentrales Element bei der Beurteilung, ob zukünftig eine Verunreinigung des noch nicht betroffenen Grundwassers oder weiterer Schutzgüter ausgeschlossen werden kann oder nicht. Zu beachten ist hierbei, dass die bestehenden Parameterunsicherheiten in geeigneter Weise berücksichtigt und in den Ergebnissen im Sinne von Prognoseunsicherheiten transparent gemacht werden.

Sollte sich im Zuge eines Variantenvergleichs herausstellen, dass alle aus technischer Sicht in Betracht kommenden Sanierungsmaßnahmen nicht verhältnismäßig sind, folgt in Stufe IV die eigentliche Umsetzung von MNA. Es ist jedoch auch möglich, MNA in Kombination mit bzw. im Anschluss an (Teil-)Sanierungsmaßnahmen umzusetzen.

Sollten alle erforderlichen Voraussetzungen für die Implementierung eines MNA-Konzepts gegeben bzw. erfüllt sein, muss zur Umsetzung von MNA ein geeignetes Monitoringkonzept entwickelt werden, d.h. es muss festgelegt werden, welche Überwachungsmaßnahmen (Art, Ort und Häufigkeit) durchgeführt werden müssen, um eine ausreichende langfristige Kontrolle der NA-Prozesse sicherzustellen. Die Mehrzahl dieser Maßnahmen betrifft die Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit und der NA-Prozesse.

Kernstück des MNA-Konzeptes ist ein **MNA-Überwachungsplan**, der auf die wesentlichen Prozesse bei mineralölkontaminierten Standorten aufbaut (vgl. Kap. A3). Neben der Untersuchung, Dokumentation und Auswertung der Grundwasserbeschaffenheit sind insbesondere die folgenden weiteren prozessrelevanten Überwachungselemente zu berücksichtigen:

- Beobachtung von Veränderungen des Versiegelungsgrades (die Zufuhr von Elektronenakzeptoren für den biologischen Abbau kann gestört / unterbrochen werden)

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

- Beobachtung von Veränderungen in der den Standort umgebenden Landnutzung (z.B. Änderungen der Zufuhr von Düngemitteln als direkter oder indirekter Lieferant für Elektronenakzeptoren)
- Beobachtung von Veränderungen von Oberflächenwasserableitungen in das Grundwasser
- Im Einzelfall Beobachtungen der Sickerwasserbeschaffenheit
- Beobachtung von Veränderungen der Hydrodynamik (veränderte Randbedingungen, Grundwasserentnahmen)
- Beobachtung des geochemischen Milieus im Grundwasser selbst
- Beobachtung von Veränderungen / Trends der Schadstoffkonzentrationen an einzelnen Messstellen

Weiterhin sind in der Stufe III **Beurteilungskriterien** festzulegen, anhand derer überprüft werden kann, ob die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse dauerhaft und nachhaltig in der prognostizierten Weise wirken, oder ob diese temporär oder langfristig so gestört werden, dass vom MNA-Konzept ganz oder teilweise abgewichen werden muss. Folgende Beurteilungskriterien können (neben weiteren möglichen einzelfallspezifisch festzulegenden Kriterien) für die Bewertung der Wirksamkeit der NA-Prozesse bei mineralölkontaminierten Standorten herangezogen werden:

- Konzentration an einer Prüfstelle im Grundwasserströmungsfeld. Die Festlegung einer SOLL-Konzentration, die dann mit der vorliegenden IST-Konzentration verglichen wird, kann auch als prozentuale Größe oder Vielfaches von einem Erwartungswert oder vom gegenwärtig gemessenen Wert festgelegt werden.
- Räumliche Ausdehnung eines oder mehrerer Schadstoffe. Die Ergebnisse des Grundwassermonitorings werden dabei Grundwasserleiter bzw. horizontbezogen und sequenziell, d.h. stichtagsbezogen mithilfe geostatistischer Verfahren interpoliert.
- Konstante Fracht an einer Kontrollebene oder Aufrechterhaltung der Frachtreduktion zwischen zwei Kontrollebenen.
- Abstand der Front (Lage der Front i.d.R. aus Modellierung) des Grundwasserschadens von einem Schutzgut / Schutzobjekt / Rezeptor (z.B. Oberflächengewässer).

Im Abschlussbericht des TV 1-Projekts Eppele (s. CD) ist die Herleitung der entscheidungsrelevanten Parameter („was messen?“), der entscheidungsrelevanten Orte der Messung („wo messen?“) sowie der Warn- und Handlungswerte („wie bewerten?“) ausführlich beschrieben.

B2.4 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle

Grundlage eines MNA-Überwachungsplans sind die in der Stufe III festgelegten Kriterien. Die Dauer der Überwachung ergibt sich aus der Prognose, ein allgemein gültiger maximaler Zeitraum kann hier nicht benannt werden.



Die Überwachung dient der kontinuierlichen Kontrolle der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der Schadstoffminderungsprozesse sowie der Überprüfung der Prognose (Soll-ist-Vergleich). Mögliche Ersatzmaßnahmen sind bereits vorzusehen. Die Überwachungsintervalle können dabei von der erreichten Aussagesicherheit (Beobachtungen am Standort, Standortübergreifende Beobachtungen, Modellierung) der Entscheidung abhängig gemacht werden.

Da das MNA-Konzept u. a. auf einer Prognose beruht, sollten Regelungen in Form von Handlungsoptionen bei Abweichungen von der Prognose getroffen werden. Ergänzende Untersuchungsmaßnahmen bis hin zur Aufnahme von Sanierungsmaßnahmen sollten einzelfallbezogen vereinbart werden. Siehe hierzu auch die Handlungsempfehlungen (Kap. 4ff.).

B2.5 Branchentypische Schadensszenarien / Vorgehensweisen

B2.5.1 Prinzipielle Vorgehensweise zur Implementierung von MNA bei kleineren Schadensfällen:

Hierunter fallen nach RÜGNER et al. (2001) z.B. BTEX-Verunreinigungen an Tankstellen oder andere kleinräumige Grundwasserverunreinigungen (Abb. 11). Die Kontamination geht in diesem Fall i.d.R. von lokal sehr begrenzten Schadstoffquellen aus. Eine Entfernung der Quelle ist technisch zumindest in großen Teilen machbar oder bereits erfolgt. Die Sanierungsstrategie sollte in erster Linie die Entfernung des Tanks und des kontaminierten Bereichs vorsehen. Für die nicht vollständig entfernbare Restkontamination ist die Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen eine Alternative zu beispielsweise Pump & Treat. Um einer möglichen Ausbreitung von MTBE entgegenzuwirken, können ggf. aktive Fahnensanierungsmaßnahmen oder ein „Enhanced Natural Attenuation“ (ENA) -Konzept zum Einsatz kommen, siehe Kap. C7.

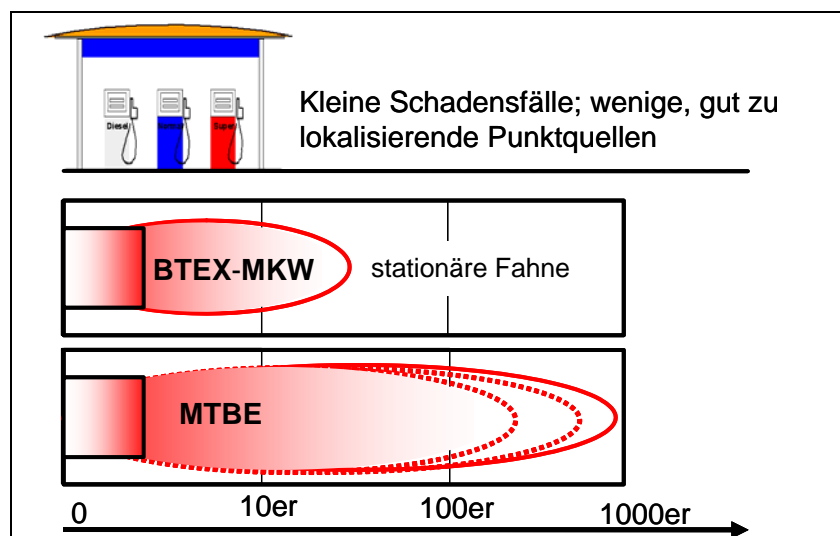


Abb. 11: Beispiel 1: Tankstelle (BTEX, MKW, u.U. MTBE) Typisches Szenario an kleineren Schadensfällen [m] (nach RÜGNER et al. 2001)

B2.5.2 Prinzipielle Vorgehensweise zur Implementierung von MNA bei größeren Schadensfällen:

Bei größeren Schadensfällen, z.B. Grundwasserverunreinigungen an Raffinerie- und Tanklagerstandorten, sind die Kontaminationen i.d.R. deutlich umfangreicher (Abb. 12, für die TV 1-Projekte siehe Beschreibungen in Kap. C). Im Bereich der Schadstoffquelle sind die einzelnen „hot spots“ meist nur schlecht lokalisierbar. Eine Schadstoffquellsanierung ist daher u.U. nicht oder nur teilweise durchführbar. Allerdings hat sich für die Hauptschadstoffe (BTEX, MKW) oftmals eine stationäre Fahne im Abstrom der meist vorhandenen freien Phase ausgebildet. Eine geeignete Monitoringstrategie muss die Überwachung sowohl der freien Phase als auch der Abstromfahne berücksichtigen. Nach RÜGNER et al. (2001) stellt die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse auch für diese Standorte eine Option dar (insbesondere für nicht vollständig entfernbare Restkontaminationen).

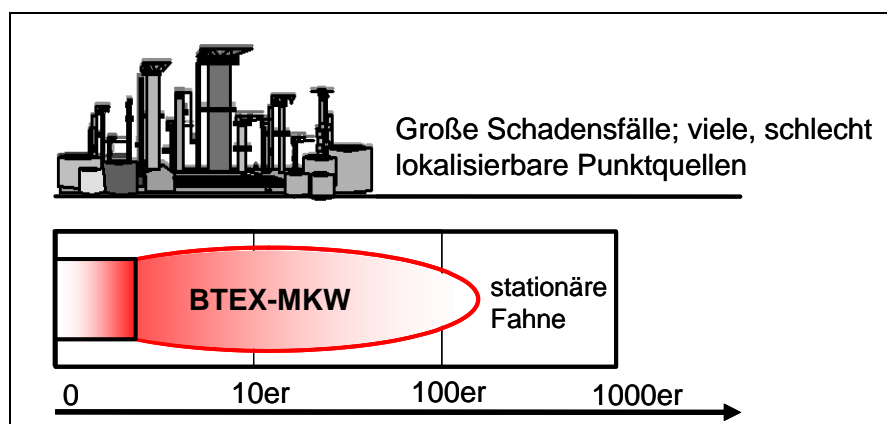


Abb. 12: Beispiel 2: Tanklager, Raffinerie (BTEX, MKW, kein MTBE)
Typisches Szenario an größeren Schadensfällen [m] (nach RÜGNER et al. 2001)

In der Regel kann an solchen Standorten analog der in Kap. B2 beschriebenen Vorgehensweise vorgegangen werden. An sehr großskaligen Standorten (Megasites), Standorten mit sehr komplexen Eintragsszenarien oder bei schwer erkundbaren Standorten kann allerdings der Aufwand bei der Erkundung und Beurteilung von MNA überproportional ansteigen. In Abb. 13 ist dies exemplarisch dargestellt.

Von der Mitte nach Außen nimmt die Komplexität eines Schadensfalles in Abb. 13 zu. Maßgeblich hierfür sind das Ausmaß der Kontamination (Quelle), die Lokalität der Schadstoffquelle und Schadstofffahne, die standortspezifische (Hydro-)geologie sowie das schadstoff- und standortspezifische NA-Potenzial. In der Abbildung gestrichelt angedeutet sind zwei beispielhafte Schadensfälle.

Im ersten Fall (innen) liegt eine punktförmige Kontamination durch BTEX (z.B. Tankstelle) im Grundwasserschwankungsbereich eines Porengrundwasserleiters vor.

Im zweiten Fall (außen) liegen mehrere Punktquellen in der gesättigten Zone vor, deren Lage nicht bekannt ist. Es handelt sich in diesem Fall um einen heterogenen Porengrundwasserleiter.

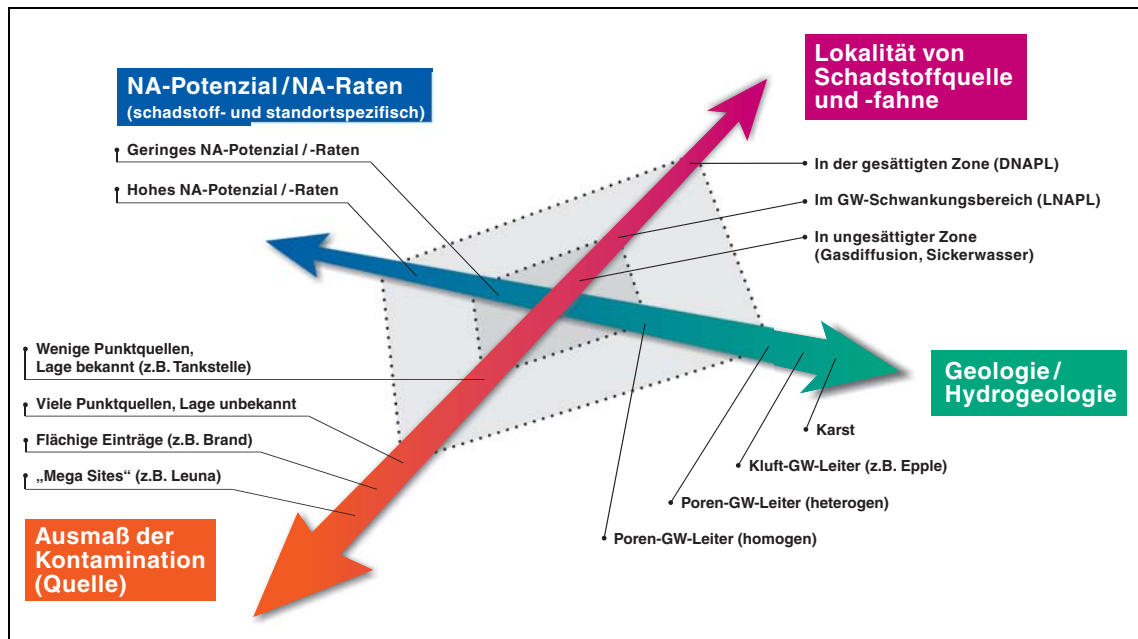


Abb. 13: Aufwand der NA-Erkundung in Abhängigkeit der Komplexität des Schadensfalls
(nach RÜGNER & TEUTSCH 2002)

Wie zu erkennen ist, spielen somit die folgenden Standorteigenschaften eine wesentliche Rolle bei der Entscheidung für oder gegen MNA als Alternative/Ergänzung zu aktiven Sanierungsmaßnahmen:

- Das Ausmaß einer Kontamination (z.B. gut entfernbare Punktquellen versus flächige Einträge wie z.B. am TV 1-Standort Brand, s. Kap. C3),
- Die standortspezifische (Hydro-)geologie (z.B. gut erkundbarer Porengrundwasserleiter versus Kluft-GWL wie z.B. im TV 1-Projekt OLES Eppe, s. Kap. C4),
- Das schadstoffspezifische NA-Potenzial (geringes versus hohes Potenzial; für das schadstoffspezifische NA-Potenzial der MKW, BTEX und MTBE siehe Teil A des vorliegenden Leitfadens),
- Die Tiefenlage einer Kontamination (z.B. zusätzliche Kosten bei nötigem Baugrubenbau),
- Das Vorliegen betroffener Schutzgüter (Gefahrenabwehr),
- Sowie ggf. bereits erfolgte Sanierungsmaßnahmen (Tankentfernung, Phasenabschöpfung).

Wenn daher im Einzelfall bereits nach Abschluss der Detailuntersuchung festgestellt wird, dass eine Sanierung des gesamten Standortes (insbesondere bei Megasites) oder einzelner Teilbereiche mit verhältnismäßigem Aufwand voraussichtlich nicht möglich ist, kann - im Ausnahmefall und im Einvernehmen zwischen allen Beteiligten - auch ohne Durchführung einer klassischen SU geprüft werden, ob für den Standort oder Teilbereiche davon MNA als mögliche Handlungsoption in Frage kommt (vgl. Kap. 4.3 in den Handlungsempfehlungen und RÜGNER et al. 2004a). Diese Vorgehensweise orientiert sich ebenfalls an den Stufen I bis IV des Kap. B2, unterscheidet sich aber insofern von den im Rahmen einer klassischen SU durchgeführten Untersuchungen, als dass bevorzugt in Richtung MNA als Handlungsoption untersucht wird.

B3 Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden

Die standortbezogenen Voraussetzungen, unter denen ein MNA-Konzept berücksichtigt werden kann, wurden durch die LABO (2005) vorgegeben (s. Kap. B2). Im Folgenden werden die zur Umsetzung eines MNA Konzeptes geeigneten Methoden genannt.

Hierbei werden vor allem die Methoden zur Untersuchung von Schadstoffquelle und -fahne, des NA-Prozessverständnisses, Prognosen zur Schadstoffquellenlebensdauer und Fahnenentwicklung sowie ggf. zur Betrachtung weiterer Schutzgüter beschrieben, die branchenspezifisch in den Projekten des TV 1 angewendet wurden. Die **Projekte des TV 1**, in denen die jeweiligen Methoden angewendet wurden, finden sich in Klammern unter den Kapitelüberschriften (z.B. (Metlen, PCK)). Methoden, die nicht in den Projekten des TV 1 angewendet wurden, aber ebenfalls für die entsprechende Fragestellung geeignet erscheinen, sind mit **zwei Sternen (**)** gekennzeichnet.

Im Anschluss an jedes (Teil-)Kapitel sind zusammenfassend **allgemeine Hinweise und ggf. Empfehlungen zu den verwendeten Methoden** zusammengestellt. Diese Empfehlungen beziehen sich auf die im Rahmen der TV 1-Projekte gemachten Erfahrungen, eingebettet in den entsprechenden internationalen Erkenntnis- und Erfahrungsstand. Eine Zusammenfassung und Beurteilung der branchenspezifisch eingesetzten Methoden, sowie die Zuordnung der Methoden zu den Stufen der systematischen Vorgehensweise zur Implementierung von MNA (siehe Kap. B2) erfolgt in separaten Tabellen im Anschluss an jedes Kapitel.

Eine ausführliche Beschreibung der praktischen Anwendung der hier aufgeführten Methoden ist Bestandteil der **Projektabschlussberichte** der einzelnen TV 1-Projekte (siehe die diesem Leitfaden beigelegte CD).

Eine Übersicht über die in KORA verwendeten Methoden gibt die **Methodensammlung** als Teil der Handlungsempfehlungen. Im vorliegenden Leitfaden wird auf die konkreten Kapitel der Methodensammlung verwiesen (z.B.: METHODENSAMMLUNG 1.1.4). Neben einer Kurzbeschreibung der in KORA eingesetzten Methoden werden in dieser Methodensammlung u.a. Einsatzbereiche und Untersuchungsaufwand der Methoden, deren Kosten, Anwendungsbereiche und Grenzen sowie Anwendungsbeispiele beschrieben. Die Methodensammlung ist ebenfalls auf der beigelegten CD zu finden wie auch eine separate ausführliche Zusammenstellung der mikrobiologischen NA-Untersuchungsmethoden.

Die nachfolgende zusammenfassende Auflistung der für das jeweilige Themengebiet geeigneten branchenspezifischen Methoden erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.

B3.1 Untersuchung der Schadstoffquelle

Als Schadstoffquelle werden Bodenbereiche mit erhöhten Schadstoffgehalten, Bereiche mobiler und residual gesättigter Phase sowie die in der Bodenmatrix der ungesättigten und gesättigten Zone festgelegten Schadstoffe bezeichnet (LABO 2005).

Emissionsmindernde Maßnahmen in der Schadstoffquelle - z. B. in Form einer vollständigen bzw. teilweisen Dekontamination oder Sicherung (hydraulisch oder bautechnisch) - wirken sich auf die Verhältnisse in der Schadstofffahne in besonderem Maße aus. Sie sind deshalb gemäß LABO (2005) bei einem MNA-Konzept immer zu berücksichtigen. Damit setzt die Durchführung eines MNA-Konzeptes grundsätzlich eine Charakterisierung der Schadstoffquelle voraus. Die Charakterisierung sollte insbesondere Aussagen zum Schadstoffinventar (Art, Verteilung und Menge der Schadstoffe im Untergrund), zum Austragsverhalten (Masse, Zeit) sowie zur Mobilität der Schadstoffe enthalten.

Die Kenntnis der Lage einer Quelle ist beispielsweise bei einer Auskofferung elementar. Bei der Planung hydraulischer Sicherungsmaßnahmen ist die vorhandene Schadstoffmasse von Relevanz, da diese den Umfang der notwendigen Sicherungsmaßnahmen mitbestimmt. Die Masse und das Austragsverhalten der Schadstoffe beeinflussen zudem die zeitliche und räumliche Entwicklung einer Schadstofffahne. Die Betrachtungen zum Emissionsverhalten der Quelle haben damit einen bedeutenden Einfluss auf die Prognose der Schadstoffminderungsprozesse und auf die Durchführung von MNA.

In Abb. 14 sind die im TV 1 zur Untersuchung der Schadstoffquelle angewendeten Methoden zur Beantwortung der Fragestellungen hinsichtlich der Lokalisierung/Abgrenzung der Quelle, der Masse sowie der Zusammensetzung/Emission, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln besprochen werden, als Übersichtsgrafik dargestellt.

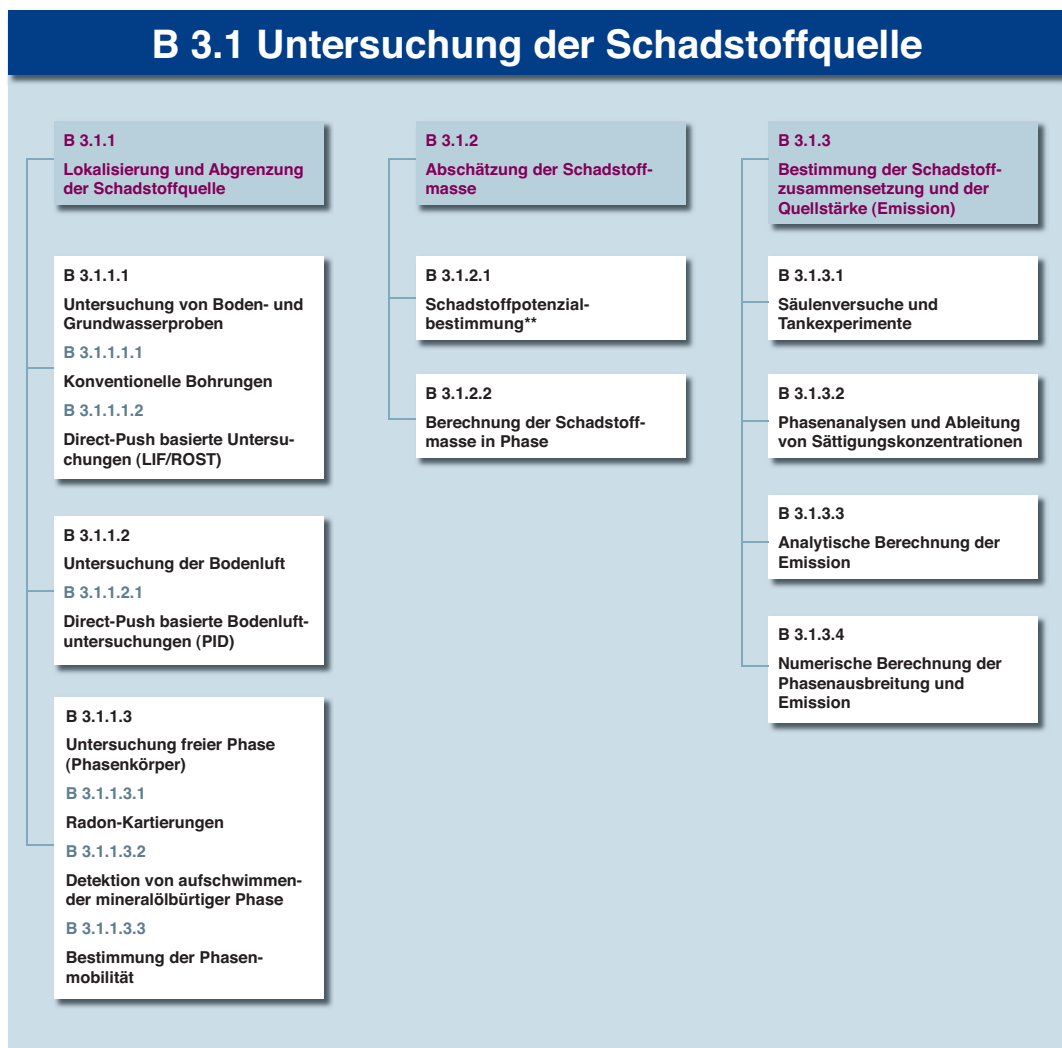


Abb. 14: Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstoffquelle

Die Nummern geben das jeweilige Kapitel im Leitfaden an. **: Methode, die nicht in den Projekten des TV 1 angewendet wurde, aber für die Fragestellung geeignet erscheint

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

B3.1.1 Lokalisierung und Abgrenzung der Schadstoffquelle

B3.1.1.1 Untersuchung von Boden- und Grundwasserproben

B3.1.1.1.1 Konventionelle Bohrungen

(METLEN, BraNi, Eppe, Spandau, PCK)

Die Bodenprobenahme erfolgt nach den Vorgaben der technischen Regelwerke (z. B. DIN ISO 10381) und stellt die klassische Methode der Quellerkundung dar. Bodenproben können durch Schürfe oder Kernbohrungen gewonnen werden. Zu bevorzugen sind Probenahmetechniken, die gleichzeitig eine Ansprache hinsichtlich der Bodenlagerung erlauben. Die Bodenprobenahme kann bei Standorten mit mineralölbürtigen Kontaminationen einen direkten Nachweis einer Leichtstoffphase ermöglichen, da sich eine solche in den entnommenen Bodenproben i.d.R. organoleptisch zweifelsfrei erkennen lässt.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Methode stellt in Kombination mit der Kartierung von Phase in Messstellen die klassische Methode zur Lokalisierung und Abgrenzung einer Schadstoffquelle dar. Der Mineralöl-Gehalt, der einer LNAPL Residualsättigung entspricht, ist sedimentspezifisch und kann aus den entsprechenden Bodenparametern bzw. der NAPL-Dichte berechnet werden (vgl. Kap. B3.1.3).
- Die Konzentrationen an BTEX und MTBE entsprechen im Inneren des Leichtphasenkörpers der jeweiligen produkttypischen Zusammensetzung (für MTBE meist 1 bis 5% des Mineralölgehaltes von Vergaserkraftstoffen). In den Randbereichen des Phasenkörpers sind die Konzentrationen des/der leichtflüchtigen MTBE und BTEX durch Abbau, Auswaschung und -ausgasung z.T. deutlich geringer.
- Aus Kernbohrungen entnommene Bodenliner können zur Beurteilung der biologischen Aktivität herangezogen werden (durch Säulenversuche, spez. Keimzahlbestimmungen, molekularbiologische Methoden, Batchexperimente, Mikrokosmen). Hierbei sind Maßnahmen zur Milieuerhaltung, i.d.R. Unterbindung einer Aerobisierung, zu ergreifen (vgl. anaerobe Bodenprobenahme Brand).
- Innerhalb der TV 1 Standorte wurden MKW-Gehalte in Bodenproben von bis zu 24.000 mg/kg gemessen, die z.T. sichtbar mit Kerosinphase gesättigt waren. Dieser organoleptische Befund erscheint vor dem Hintergrund plausibel, dass für die an den Probenahmestellen anstehenden Sande Rückhaltevermögen von 7.000 bis 20.000 mg/kg MKW abgeschätzt worden sind. In der Regel wurden bei allen Projekten die höchsten Konzentrationen im GW-Schwankungsbereich, bei sehr heterogener Verteilung, festgestellt.

B3.1.1.1.2 Direct-Push basierte Untersuchungen

(BraNi, Spandau) METHODENSAMMLUNG 1.1.2 (s. CD)

Direct-Push (DP)-Verfahren (Spezial-Ramm- oder Schlagsondierungstechnik mit Stahlrohren geringen Durchmessers) sind multifunktionelle Untersuchungsmethoden, mit denen man eine hochauflösende Charakterisierung des Untergrunds durchführen kann. Die DP-Verfahren können in der ungesättigten und gesättigten Zone verwendet werden und eignen sich besonders für bindige, sandige und kiesige Sedimente bis zur Mittelskiesfraktion. Sie bieten die Möglichkeit, während der Sondierung kontinuierlich bzw. semi-kontinuierlich erkundungsrelevante Parameter aufzuzeichnen, sowie Gas-/Wasser-/Bodenproben zu nehmen oder Grundwasser-/Bodenluftmessstellen von max. 2" Durchmesser zu erstellen. Dies sowie die

i.d.R. größere Sondiergeschwindigkeit (40 - 200 m/Tag), die räumliche „Beweglichkeit“ und die an größeren Flächen vergleichsweise geringeren Kosten sind die Vorteile der DP-Verfahren gegenüber herkömmlichen Bohrverfahren (DIETRICH & LEVEN 2005).

Eine umfassende Beschreibung dieser Erkundungstechnik findet sich in der Methodensammlung (s. dort 1.1.2) sowie bei GERSTNER et al. (2006) und BLUM (2006). Im Internet kann auf der Homepage des LUA Brandenburg (2004) darüber hinaus eine sehr informative und übersichtliche Sachstandsrecherche zu „praxiserprobten und innovativen Direkt/In-situ-Probenahmeverfahren für Grund-, Sickerwasser und Bodenluft im Rahmen der Altlastenbearbeitung“ heruntergeladen werden:

<http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/111478#Abfall>

Mit der branchenspezifisch zur Bestimmung der Schadstoffverteilung geeigneten LIF-Sondierung (ROSTTM) sind Aussagen über die Schadstoffzusammensetzung, den Grad der Kontamination und u.U. über das Vorliegen der Schadstoffe als Phase direkt vor Ort möglich. Anders als z.B. MIP-Sondierungen (Kap. B3.2.1.3), die aufgrund des Stofftransports durch die Sonde auf einen GC-Detektor anfällig sind für Verschleppungen, können mit der optischen LIF-Sonde Kontaminationsbereiche vertikal sehr gut aufgelöst werden.

Analog zur Fahnenabgrenzung können auch bei der Erkundung einer Schadstoffquelle vollverfilterte Grundwassermessstellen (1"-GWMS) ohne Filterringraum mittels Drucksondierung mit DP-Technik eingesetzt werden, siehe hierzu Kap. B3.2.1.2.

Hinweise und Empfehlungen:

- Grobkiesige Sedimente sowie Festgesteine sind i.d.R. mit DP nicht sondierbar.
- Nach dem aktuellen internationalen Erfahrungsstand ermöglichen auf der Direct-Push Technik basierende Sondierungen im Vergleich zu konventionellen Verfahren in Abhängigkeit des Standorts eine schnellere, günstigere und umfangreichere Erkundung.
- Aufgrund des großen Gestängedurchmessers (3,25"-Gestänge) und der damit größeren Mantelreibung bzw. Querschnittsfläche hängt die maximale Tiefe beim Bau von 2" GWMS stark von der Lithologie ab.
- Eine Standardisierung der verschiedenen Direct-Push-Methoden zum Zwecke der Qualitätssicherung und Vergleichbarkeit muss noch realisiert werden.

B3.1.1.2 Untersuchung der Bodenluft

B3.1.1.2.1 Direct-Push basierte Bodenluftuntersuchungen mit PID

(BraNi: TL1) METHODENSAMMLUNG 1.1.3

Anhand von flächenhaften Bodenluftsondierungen, hier speziell mit In-situ Analytik von flüchtigen mineralölbürtigen Schadstoffen, i.d.R. BTEX und MTBE, kann unter Berücksichtigung der radialen Ausbreitung von Schadstoffen in der Bodenluft und den sich daraus ergebenden Unsicherheiten eine laterale Eingrenzung der Schadstoffquelle vorgenommen werden. Bei tiefenhorizontierter Bodenluftbeprobung kann zudem eine vertikale Abgrenzung erfolgen. Um ein tiefenhorizontiertes Kontaminationsprofil aufzunehmen, wird eine Direct-Push-Sondierung (siehe B3.1.1.1.2) in der ungesättigten Bodenzone in wählbaren Abständen angehalten und Bodenluft über eine zu öffnende Filterspitze mit einer Vakuumpumpe gefördert. Der Gasstrom wird übertage mit Hilfe eines portablen PID (Photo Ionisationsdetektor) auf VOC (Summe leichtflüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe) analysiert, so dass eine semiquan-

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

titative Aussage über die Kontamination der Bodenluft insbesondere mit aromatischen Kohlenwasserstoffen getroffen werden kann.

Hinweise und Empfehlungen:

- PID-Messungen vor Ort dienen der Abschätzung und können eine qualifizierte Analyse im Labor nicht ersetzen. Im Bereich der Eingrenzung von Schadstoffquellen, die leichtflüchtige organische Substanzen enthalten, stellen sie jedoch ein leicht handhabbares und wirtschaftliches Verfahren dar, welches eine adaptive Vorgehensweise (gleitende Projektierung, Kap.B3.2.1.3) ermöglicht. Diese stellt wiederum eine deutlich aufwands- und zeitoptimierte und damit wirtschaftliche Eingrenzung der Quelle sicher.
- Grobkiesige Sedimente sowie Festgesteine sind mit DP nicht sondierbar. Bindige Sedimente sind u.U. zu gering durchlässig, um beprobt zu werden.
- Mögliche Fehlerquellen bei der Bodenluftentnahme i.A. sind in LUA (2005, S. 95) zusammengestellt.

B3.1.1.3 Untersuchung freier Phase (Phasenkörper)

B3.1.1.3.1 Radon-Kartierungen

(PCK) METHODENSAMMLUNG 1.1.7

Anhand der Änderungen der Radonkonzentration in der Bodenluft (Bodenluftbeprobung analog B3.1.1.2) kann die Verteilung einer MKW-/BTEX-Phase (residual oder als freie Phase vorliegend) bestimmt werden (SCHUBERT et al. 2007, 2001). Radon weist eine höhere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen als in Wasser auf. Bei Vorhandensein von MKW/BTEX in Phase erfolgt eine messbare Reduktion der Radonkonzentration in der natürlichen Bodenluft (vgl. Abb. 15).

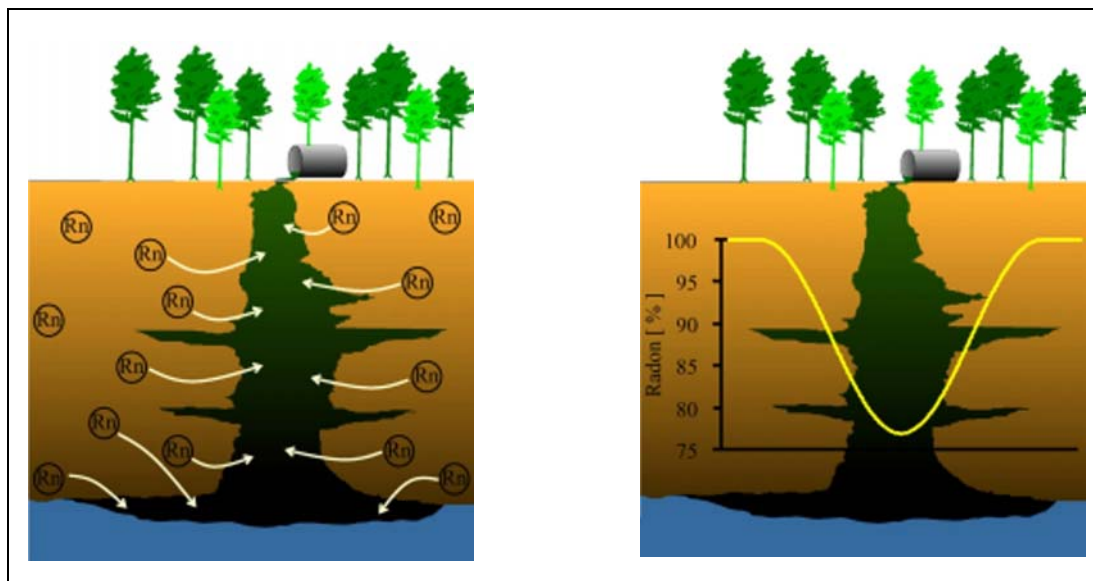


Abb. 15: Radonmessungen in der Bodenluft (Quelle: SCHUBERT et al. 2001)

Hinweise und Empfehlungen:

- Eine zu komplexe Geologie, eine zu geringe Radon-Hintergrundkonzentration oder eine kleinräumig wechselnde Bodenversiegelung erschweren die Dateninterpretation.
- Die Ergebnisse der Radonkartierung lassen sich durch Direct-Push-Grundwasserprobenahmen weitgehend bestätigen (s. Projekt PCK). Abweichungen zwischen beiden Methoden können möglicherweise darauf zurückgeführt werden, dass die Radonmessungen über einen Radius von 1-2 m integrieren, während die Grundwasserbeprobung als annähernd punktuell zu betrachten ist.
- Bei relativ komplex kontaminierten Standorten mit zahlreichen kleinräumigen Phasenvorkommen können aufgrund des begrenzten Erfassungsbereiches der Radonmessungen und in der Regel größeren Untersuchungsrastern einzelne Quellen undetektiert bleiben.

B3.1.1.3.2 Detektion von aufschwimmender mineralölbürtiger Phase

(METLEN, BraNi, Epple, PCK)

Anhand von konventionellen Grundwassermessstellen kann eine Kartierung der Phasenverbreitung vorgenommen werden, wenn die Filterstrecke den Kapillarsaum sicher erfasst (vgl. Abb. 16 rechts). Ferner ist eine Kombination der Phasenkartierung mit den Ergebnissen der unter B3.1.1.1 beschriebenen Bodenprobenahme nicht nur möglich, sondern i.d.R. auch zielführend und wirtschaftlich.

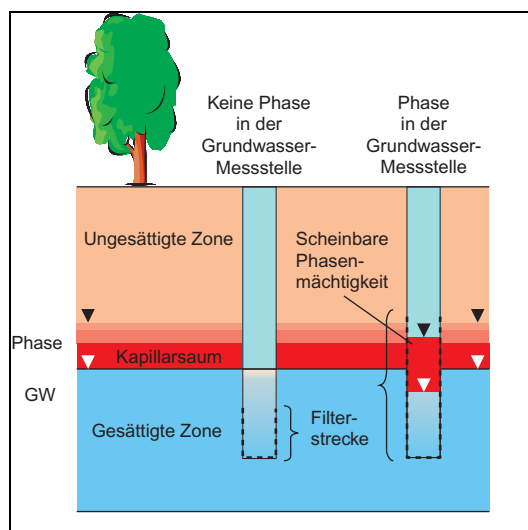


Abb. 16: Phasendetektion in Grundwassermessstellen

Hinweise und Empfehlungen:

- Die scheinbare Phasenmächtigkeit bzw. das Auftreten von aufschwimmender Phase überhaupt ist abhängig vom jeweiligen, saisonal schwankenden Grundwasserstand. Nach ARAL & LIAO (2002) bedingen niedrige Grundwasserstände tendenziell größere scheinbare Phasenmächtigkeiten. Dies hängt mit dem erhöhten Potenzialgefälle in der Leichtflüssigkeitsphase zwischen Messstelle und angrenzendem Sediment zusammen.

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

Umgekehrt führen hohe Grundwasserstände zu einer Verdrängung bzw. einem Einschluss von Phase, so dass die Mobilität der Phase stark eingeschränkt ist bzw. der Anteil an mobiler Phase sinkt. Dies kann bei sehr hohen Grundwasserständen zu einem kompletten Verschwinden der freischwimmenden Phase in der Messstelle führen (vgl. Projekt Brand/Niedergörsdorf, TL1). Für eine Eingrenzung der Quelle ist dies nur bedingt von Bedeutung, da davon auszugehen ist, dass auch die eingeschlossene oder residual gebundene Phase zu einer Emission von Schadstoffen in das Grundwasser führen wird. Lediglich an Messstellen, die offenbar nur peripher zur Quelle liegen und wenn überhaupt nur sehr geringe scheinbare Phasenmächtigkeiten aufweisen, kann ein nachfolgend jahrelanges Nichtvorhandensein von Phase tatsächlich ein „Verschwinden“ der Phase bedeuten.

- LNAPL können auch in Grundwassermessstellen auftreten, die nicht im Kapillarsaum verfiltert sind, wenn z.B. während des Betriebs der Messstelle zeitweise der Wasserspiegel im Bereich der Filterstrecke des Brunnens lag. Dies kann z.B. durch hydraulische Tests verursacht werden. Insbesondere bei Geringleitern können bereits niedrige Förderaten (z. B. 0,1 l/s bzw. 0,36 m³/h) ausreichend große Absenkungen verursachen.
- Eine Phasendetektion kann auch bei einer Direct-Push-Grundwasserprobenahme (während des Sondiervorgangs) bzw. in DP-Messstellen erfolgen.

B3.1.1.3.3 Bestimmung der Phasenmobilität

(Epple) *METHODENSAMMLUNG 1.1.6*

Bei dieser Methode wird aus Grundwassermessstellen, die einen aufschwimmenden Phasenkörper aus Mineralöl enthalten, Ölphase entnommen. Hierbei kommen je nach Schichtdicke und Ölzusammensetzung verschiedene Entnahmesysteme zum Einsatz. Die Bandbreite der eingesetzten Technologien reicht von einfachen Ölbindenvliesen bis zu kontinuierlich der in der Messstelle ggf. schwankenden Grundwasseroberfläche nachführbaren vollautomatischen Fördersystemen (z.B. Ölskimmerpumpen). Ziel ist es zu ermitteln, in wie weit die Messstelle in hydraulischem Kontakt zu einem Ölphasenkörper im Aquifer steht. Daher werden das Entnahmevolumen, die Entnahmerate, die Veränderung der Höhenlage des Ölspiegels sowie die Zusammensetzung der Ölphase untersucht und dokumentiert. Durch diese Methode kann geklärt werden, in welchem Ausmaß eine Mobilität des Phasenkörpers vorliegt, was für die Frage der Stationarität der Schadstofffahne sowie für die Gefährdungsabschätzung von wesentlicher Bedeutung ist.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Methode erlaubt bei Ermittlung guter Nachflussraten den direkten Rückschluss auf hohe Phasenmobilitäten.
- Im umgekehrten Fall bei schlechtem bis ausbleibendem Phasennachfluss sind neben einem möglicherweise wenig mobilen Phasenkörper jedoch eine Vielzahl von Faktoren zu berücksichtigen wie das Alter der Kontamination oder der Messstellenausbau, die den Nachfluss erheblich reduzieren bzw. unterbinden können.
- Die Phasenmobilität ist beispielsweise direkt von der Durchlässigkeit des GWL abhängig. Ferner sind die Anbindung der jeweiligen GWMS an den Phasenkörper und die Phasenverteilung im Betrachtungsbereich wesentliche Faktoren, die bei einem geringen bzw. ausbleibenden Nachfluss zu berücksichtigen sind.

B3.1.2 Abschätzung der Schadstoffmasse

B3.1.2.1 Schadstoffpotenzialbestimmung **

Der Schadstoffgehalt einer des Umfangs angemessenen Anzahl von Bodenproben einer hochauflösenden Bodenprobenahme wird analysiert und anschließend die Schadstoffmasse hieraus interpoliert. Voraussetzung ist eine räumlich repräsentative Beprobung.

Das Ziel der Schadstoffpotenzialbestimmung ist die Ableitung einer Größenordnung, um die Dauer einer Exposition anhand von für NA-Prozesse notwendigen Frachtenbetrachtungen abzuschätzen.

Eine Präzision dieser Ableitung mit einem Fehler von wenigen Prozent ist hierbei nicht anzustreben, da sie mit verhältnismäßigen Mitteln nicht erreicht werden kann.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Methode (nicht im TV 1 angewendet) unterliegt einer ähnlich großen Unsicherheit wie die anderen Methoden zur Abschätzung der Schadstoffmasse, da der Schadstoffgehalt im Boden i.d.R. äußerst heterogen ist.
- Für die Methode ist ein sehr hoher analytischer Aufwand notwendig.

B3.1.2.2 Berechnung der Schadstoffmasse in Phase

(BraNi)

Anhand von Messungen der scheinbaren Phasenmächtigkeiten in GWMS, der Bestimmung von bodenphysikalischen Parametern wie Wasserspannungskurven, Porositäten und Kf-Werten kann das LNAPL-Sättigungsprofil über die Tiefe ermittelt werden (vgl. Projekt BraNi). Durch Integration dieser Daten über die Tiefe sowie Länge und Breite des LNAPL-Pools kann die vorhandene Schadstoffmasse abgeschätzt werden. Nicht berücksichtigt werden hierbei residual in der ungesättigten Zone verbliebener oder durch GW-Schwankungen verschmierter LNAPL, der in der gesättigten Zone residual verblieben ist.

Im Unterschied zur analytischen Berechnung können räumlich heterogene Van Genuchten-Parameter (VAN GENUCHTEN 1980) und scheinbare Phasenparameter der numerischen Berechnung (z.B. Software Spill Vol) zu Grunde gelegt werden. Die anschließende Berechnung der Schadstoffmasse erfolgt dann analog der analytischen Berechnung über die Sättigungsprofile, siehe Kap. B3.1.3.3.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Bestimmung der in den Untergrund eingetragenen (oder der aktuell vorhandenen) Schadstoffmasse ist mit Unsicherheiten verbunden. Insbesondere die Probenahme im Bereich von Schadenszentren, Schadstoffphasen und residual gesättigten Bereichen ist in der Praxis sehr schwierig.
- Durch eine hochauflösende Bodenprobennahme zur Bestimmung der bodenphysikalischen Parameter kann die Unsicherheit der Schadstoffmassenbestimmung dahingehend reduziert werden, dass entweder eine genauere Bestimmung repräsentativer bodenphysikalischer Parameter oder eine räumliche Interpolation der Schadstoffgehalte ermöglicht wird.

- Säulenversuche zur Beurteilung der reinen Löslichkeit von LNAPL müssen unter sterilen Bedingungen durchgeführt werden (Sterilisierung des Wassers; radioaktive Bestrahlung der Säulen). Der biologische Abbau könnte die stoffliche Zusammensetzung verändern und zu höheren Löslichkeiten der LNAPL durch bakteriell gebildete Emulgatoren führen.
- Vereinzelt kann der Fall auftreten, dass Benzol im Eluat von Säulenversuchen mit kontaminiertem Bodenmaterial in Konzentrationen nachgewiesen wird, die den im Grundwasser detektierten Gehalten nicht annähernd entsprechen. Dieser vermeintliche Widerspruch begründet sich in der sehr hohen Löslichkeit und dem hohen Dampfdruck von Benzol, so dass Benzol prioritär aus einem Gemisch gelöst bzw. volatilisiert wird.
- Bei den Tankexperimenten im Projekt BraNi ist es trotz großer Sorgfalt beim Aufbau des Experiments zu deutlichen Heterogenitäten im Sediment und damit zu einer beachtlichen Bandbreite der Emission unter hydraulisch stabilen Bedingungen gekommen. Die Übertragbarkeit auf den Feldmaßstab ist somit äußerst schwierig.

B3.1.3.2 Phasenanalysen und Ableitung von Sättigungskonzentrationen

(BraNi)

Für eine Phasenanalyse werden neben Gesamtionen-Chromatogrammen (TICs) Einzelstoffanalysen für Alkane, monoaromatische Kohlenwasserstoffe sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) durchgeführt. Auf der Basis dieser Phasenzusammensetzung können stoffspezifisch die theoretisch zu erwartenden Sättigungskonzentrationen im Grundwasser berechnet werden (siehe Kap. A3.2).

Hinweise und Empfehlungen:

- An den drei Projektstandorten in BraNi hat sich gezeigt, dass die übliche BTEX-Analytik nur einen kleinen Teil der identifizierbaren monoaromatischen Schadstoffe umfasst. Bedeutende, nicht zu vernachlässigende Schadstoffe/Schadstoffgruppen an mineralölkontaminierten Standorten können Trimethylbenzole (Kap. A3.3.5) und Ethyltoluole sein.

B3.1.3.3 Analytische Berechnung der Emission

(BraNi: TL1, Brand)

LNAPL, der sich vertikal durch die ungesättigte Zone und lateral auf dem Kapillarsaum ausgebreitet hat, wird bei konstanten Grundwasserverhältnissen einen Zustand der vertikalen Stabilität erreichen. Dieser Zustand ist weniger durch scharfe Grenzen zwischen den Phasen Wasser-LNAPL-Luft gekennzeichnet als vielmehr durch die gleichzeitige Präsenz von allen drei Phasen (oberhalb des dichte-korrigierten Grundwasserspiegels) bzw. von LNAPL und Wasser (unterhalb des dichte-korrigierten Grundwasserspiegels) in den Porenräumen des Sediments (BECKETT & HUNTLEY 1998, FARR et al. 1990).

Im Unterschied zum Sediment bilden sich in Grundwassermessstellen scharfe Grenzen zwischen den Phasen Luft-LNAPL-Wasser (h_{oa} und h_{ow} in Abb. 18) aus, anhand derer die Verteilung des LNAPLs im Sediment unter Kenntnis bodenphysikalischer und physikochemischer Parameter (z.B. Porosität, Residualsättigung, Oberflächenspannungen) sowie unter Annahme der oben erwähnten stationären Bedingungen errechnet werden kann (LENHARD & PARKER 1990; FARR et al. 1990).

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

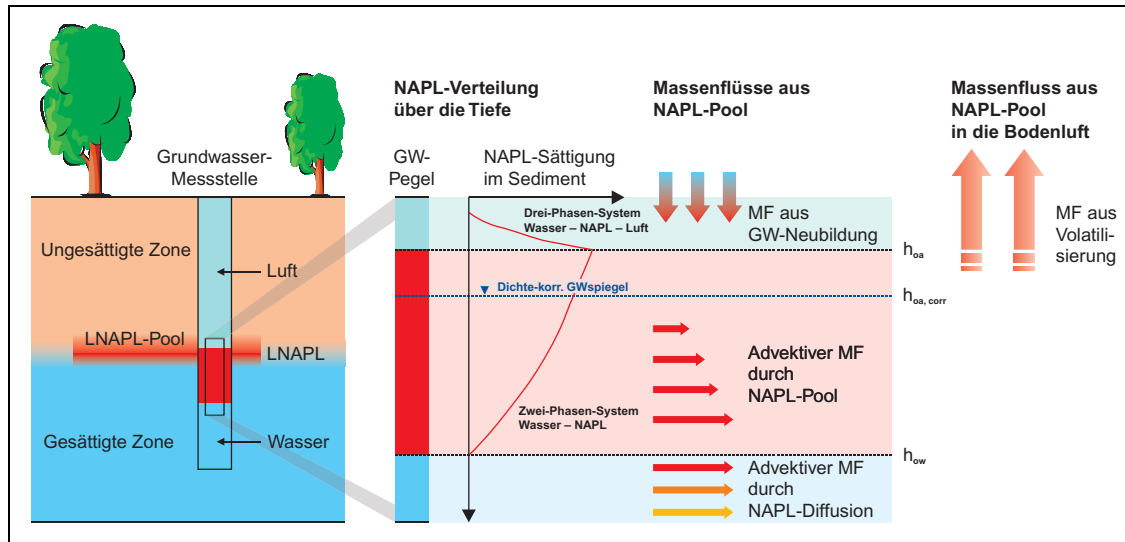


Abb. 18: Verteilung von LNAPL im Sediment und in einer Grundwassermessstelle und unterschiedliche Massenflüsse vom LNAPL in die wässrige bzw. die Gas-Phase. Die Indizes stehen mit a für „air“, o für „oil“ und w für „water“.

Im Projekt Brand/Niedergörsdorf wurde eine praxistaugliche Quantifizierungsmethode zur Abschätzung der Emission, die nicht auf numerische Modellrechnungen angewiesen ist, weiterentwickelt und angewendet (PETER et al. 2008).

Basierend auf den nach LENHARD & PARKER (1990) errechneten LNAPL-Sättigungsprofilen im Sediment werden hierbei die Teilmassenflüsse aufgrund von Advektion und Diffusion nach HUNTLEY & BECKETT (2002) sowie aufgrund von Grundwasserneubildung in Abhängigkeit der Schadstoffquellgeometrie berechnet (siehe Abb. 18 rechts). Die zur Berechnung benötigten Sättigungskonzentrationen werden entweder anhand des Raoult'schen Gesetzes (vgl. Kap. B3.1.2.2) oder anhand von Säulenversuchen (Kap. B3.1.3.1) bestimmt.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Emission ins Grundwasser wird stark durch die Kontaktfläche zwischen Grundwasser und LNAPL-Phase bzw. die Kontaktfläche zwischen Phase und perkolierendem Neubildungswasser und damit durch die laterale Ausbreitung der Phase beeinflusst. Vor diesem Hintergrund ist das Phasenvolumen im Sinne eines Einflusses auf die Emission ins Grundwasser vor allem dann bedeutend, wenn bei großen Volumina an freier Phase in Verbindung mit grobkörnigen Sedimenten die Mobilität der Phase so hoch ist, dass es zu einer weiteren lateralen Ausbreitung kommen kann.
- Die analytische Berechnung kann nicht in allen Fällen angewendet werden, Probleme gibt es insbesondere bei großen scheinbaren Phasenmächtigkeiten bzw. hohen LNAPL-Sättigungen.

B3.1.3.4 Numerische Berechnung der Phasenausbreitung und Emission

(BraNi: TL2)

Wenn aufgrund von starken Heterogenitäten des Untergrunds und der LNAPL-Verteilung die analytische Abschätzung der Emission nicht ausreicht, kann es empfehlenswert sein, numerische Mehrphasen-Modelle zu Hilfe zu nehmen. Dabei muss grundsätzlich zwischen zwei

Typen von Mehrphasenmodellen unterschieden werden: (a) Mehrphasenmodelle (z.B. MIN3P, BIONAPL), die LNAPL (und meist auch die Bodenluft) als getrennte, aber *immobile* Phase betrachten, so dass Phasenübergänge wie die Lösung von NAPL-Komponenten ins Grundwasser simuliert werden können. (b) Mehrphasenmodelle (z.B. Compflow), die LNAPL als *mobile* Phase beschreiben, so dass zusätzlich zu Lösungsvorgängen die Phasenausbreitung selbst auch simuliert werden kann.

In den meisten Fällen, in denen die Berechnung der Emission ins Grundwasser mithilfe eines numerischen Modells erfolgen soll, wird die Verwendung der unter (a) genannten Modelle ausreichen, bei denen LNAPL als immobil angenommen wird. Lediglich in Fällen, in denen der LNAPL mobil ist (Anm.: wenn LNAPL nachweislich noch mobil ist, wird der Standort für MNA meist gar nicht in Frage kommen) und / oder die Historie der LNAPL-Ausbreitung untersucht werden soll, kann der Einsatz eines kompletten Mehrphasenmodells mit mobiler LNAPL-Phase von Vorteil sein.

Um belastbare Aussagen zu den simulierten Emissionen treffen zu können, müssen in jedem Fall – unabhängig vom verwendeten Modell – umfangreiche Sensitivitätsanalysen bzw. Studien zur Parameter- und Ergebnisunsicherheit durchgeführt werden. Eine Kalibrierung mit Emissionsmesswerten ist aufgrund mangelnder geeigneter Methoden zur Messung der entsprechenden Emission an MKW-Standorten im Gelände jedoch äußerst schwierig.

Für weiterführende Literatur siehe MAYER et al. (2002, MIN3P) sowie für BIONAPL SCHIRMER (1998) und SCHIRMER & BARKER (1998) sowie das Kap. 7 in den Handlungsempfehlungen.

Hinweise und Empfehlungen:

- Anhand der Mehrphasenmodellierung können Abschätzungen erfolgen, inwiefern die Kopplung verschiedener Prozesse die Ausbreitung einzelner Substanzen beeinflusst. Unterschiedliche Ausbreitungsmuster für die gesättigte und die ungesättigte Zone können anhand der Modellsimulationen beschrieben und über Bilanzrechnungen quantifiziert werden.
- Insofern nicht mit einer – gemessen an üblichen Sanierungszeiträumen – zeitlichen Änderung der Emission zu rechnen ist (dies kann mit einer semi-analytischen Methode abgeschätzt werden), kann auf eine Mehrphasenmodellierung verzichtet werden, die die Lösungsprozesse aus einem LNAPL-Gemisch simuliert.
- Die numerische Mehrphasenmodellierung mit mobiler LNAPL-Phase ist hoch komplex. Des Weiteren reagiert die LNAPL-Ausbreitung extrem sensitiv auf kleinräumige Heterogenitäten in den Kf- und Porositätsverteilungen, wie sie auch mit hochauflösenden Verfahren (DP-Methoden, geophysikalische Methoden) nicht zu erfassen sind. Verlässliche deterministische Simulationen im Feldmaßstab sind daher nicht realisierbar, vielmehr sind stochastische Herangehensweisen, die die Parameterunsicherheit berücksichtigen, notwendig. Des Weiteren müssen u.U. vereinfachende Annahmen getroffen werden, wie z.B. eine Annäherung des Mehrkomponentengemischs der organischen Phase durch ein Einkomponentengemisch (in Compflow).

B3.1.4 Zusammenfassung der Methoden zur Quellenuntersuchung

Im TV 1 wurden neben den klassischen Boden- und GW-Probenahmen insbesondere innovative **Direct-Push-Sondierungen** mit **LIF/ROST** zur Quellencharakterisierung angewendet (BraNi, Spandau). In BraNi und PCK Schwedt wurden außerdem aufbauend auf die Direct-Push-Sondiertechnik **1"-GW-Messstellen** niedergebracht, die mit einem neu entwickelten verschiebbaren Packersystem kostengünstig und tiefendifferenziert beprobt werden können



Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

(siehe Kap. B3.2.1.2). Im ungesättigten Bereich kamen in den Lockergesteinsaquiferen In-situ-Bodenluftuntersuchungen (**Direct-Push** mit **PID**) zum Einsatz. Des Weiteren wurde die **Phasenmobilität** bestimmt (Epple) sowie **Radonmessungen zur Phasenkartierung** (PCK) angewendet. Eine Schadstoffmassenermittlung wurde im Projekt BraNi anhand von über die Tiefe integrierten **Sättigungsprofilen** durchgeführt. Die Emission aus der Quelle wurde im TV 1 anhand von **Säulen- und Tankexperimenten**, analytisch (BraNi) oder **numerisch mit Hilfe von MIN3P bzw. Compflow** berechnet. Im Projekt Epple wurde die Emission mittels eines Strömungsmodells aus gemessenen Schadstoffkonzentrationen und Pumpversuchsergebnissen abgeschätzt. In Tab. 14 sind die im TV 1 zur Quellencharakterisierung angewendeten Methoden zusammengestellt.

Weitergehende Informationen sind in Kap. C (Fallbeispiele TV 1 Projekte) sowie in den Abschlussberichten der TV 1-Projekte auf der CD zu finden.

Für die Einsatzbereiche und den Untersuchungsaufwand der Methoden, deren Kosten, Anwendungsbereiche und Grenzen siehe die Methodensammlung (CD).

Tab. 14: Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Quellencharakterisierung

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 verwen- det in Projekt
Bodenprobenahme (DP/konventionell)	Lokalisierung, Inventar	Direkter Nachweis wenn Phase angetroffen	I-II	+	alle
Direct-Push (LIF/ROST)	Lokalisierung, Inventar	Direkter, semi-quant. Nachweis	I-II	+	BraNi, Spandau
Bodenluftprobenahme mit <i>In-situ</i> Analytik (DP-PID)	Lokalisierung	Bei geringen Flurabständen kostengünstige Methode	I-II	+	BraNi
Radon-Messungen BL	Lokalisierung	Standort sollte nicht zu komplex kontaminiert sein	I-II	-	PCK
Detektion aufschwimmender Phase in MS (auch DP)	Lokalisierung	Schwankende Grundwasserstände sind zu berücksichtigen	I	+	METLEN, BraNi, Epple, PCK
Bestimmung der Phasenmo- bilität	Lokalisierung, Mobilität	Phasennachfluss kann von vielen Faktoren abhängen, nicht nur von der Mobilität	I	+	Epple
Analytische Berechnung der Schadstoffmasse in Phase über räumliche Integration von Fluid- sättigungsprofilen	Masse	Durch Integration über die Tiefe sowie Länge/Breite des LNAPL- Pools kann die Schadstoffmasse abgeschätzt werden. Unberücksichtigt bleibt residual in der un- gesättigten Zone verbliebene oder durch GW-Schwan- kungen verschmierte Phase	I-IV	-	BraNi
Säulenversuche / Tankex- perimente	Inventar, Emission	Säulenversuche liefern „Gleichgewichtskonzentrationen“ wie sie in der Schadstoffquelle auftreten können, Extra- polationen auf den Feldmaßstab sind jedoch mit hoher Unsicherheit behaftet	I	+/-	METLEN, BraNi, Epple, PCK
Phasenanalysen und Ableitung von Sättigungskonzentrationen in Bodenluft und Grundwasser	Emission	Auf Basis der analytisch ermittelten Phasenzusammen- setzung können stoffspezifisch die theor. zu erwartenden Sättigungskonzentrationen im Wasser anhand des Ra- oult'schen Gesetzes berechnet werden	I	-	BraNi

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 verwen- det in Projekt
Analytische Berechnung von Fluidsättigungsprofilen und Berechnung der Massenflüsse über Raoult'sches Gesetz	Emission	Praxistaugliche Quantifizierungsmethode zur Abschätzung der Emission, die nicht auf numerische Modellrechnungen angewiesen ist	I-IV	-	BraNi
Numerische Berechnung der Phasenausbreitung	Emission	Quantitativ, Notwendigkeit v. Sensitivitätsanalysen zur Abschätzung von Unsicherheiten	I-IV	-	BraNi

+: ja / -: nein / °: vermehrter Einsatz im Feld

Im Projekt Epple wurden zur Quellenuntersuchung auch die Methoden des chem. **Fingerprintings** und der Bestimmung der **Isotopen** angewendet, die in Kap. B3.3 beschrieben sind. In BraNi und PCK Schwedt wurden aufbauend auf die Direct-Push-Sondiertechnik **1"-GW-Messstellen** niedergebracht, siehe hierzu Kap. B3.2.1.2.

B3.2 Untersuchung der Schadstofffahne

Die Ausbildung einer Schadstofffahne hängt in entscheidender Weise von der Emission der Schadstoffquelle ins Grundwasser, von den Transportprozessen im Untergrund und dem hydrogeologischen Umfeld ab. Die wichtigsten Aspekte im Zusammenhang mit der **Charakterisierung und Bewertung einer Schadstofffahne** sind nach LABO (2005) die Bestimmung der räumlichen Begrenzung einer Fahne, die Bestimmung des Schadstoffinventars (Art, räumliche Verteilung und Masse der Schadstoffe im Untergrund), die Bestimmung des räumlichen und zeitlichen Ausbreitungsverhaltens der Schadstofffahne, sowie die Bestimmung des Austragsverhaltens aus der Quelle (Schadstofffracht). In Abb. 19 sind die im TV 1 zur räumlichen Abgrenzung der Schadstofffahne angewendeten Methoden, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln besprochen werden, als Übersichtsgrafik dargestellt.

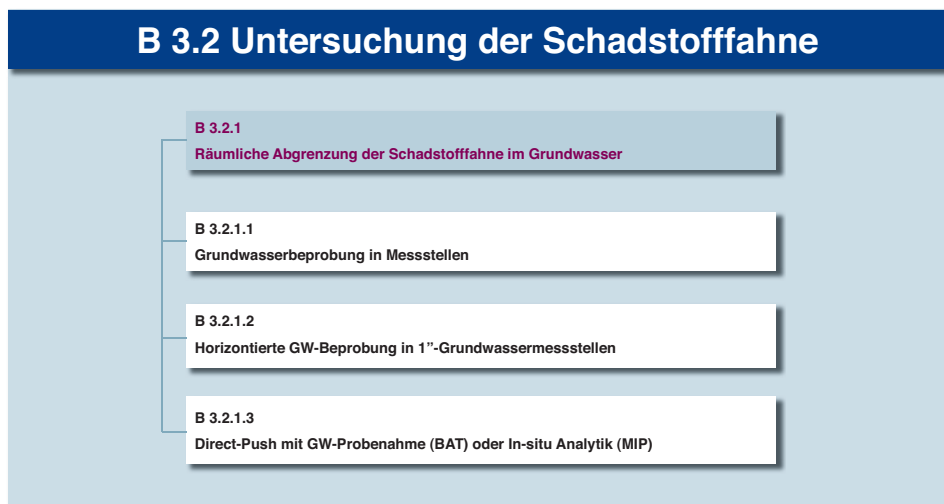


Abb. 19: Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstofffahne. Die Nummern geben das jeweilige Kapitel im Leitfaden an.

B3.2.1 Räumliche Abgrenzung der Schadstofffahne im Grundwasser

B3.2.1.1 Grundwasserbeprobung in Messstellen

(METLEN, BraNi, Epple, Spandau, PCK)

Eine tiefengemittelte Grundwasserbeprobung kann nach konventionellen Bohrungen oder nach Direct-Push-Sondierungen in den Messstellen erfolgen. Für die tiefenhorizontierte (horizontale und vertikale) Charakterisierung von Schadstofffahnen können Messstellengruppen oder Multilevelmessstellen (MLMS) zum Einsatz kommen. Hierbei ist eine Kombination von konventionellen Bohrungen mit MLMS, eine Kombination von Direct-Push (Kap. B3.2.1.2) mit MLMS oder der Einsatz von Direct-Push mit MIP-Sonden (Kap. B3.2.1.3) sinnvoll. Durch eine tiefenhorizontierte Beprobung ist eine vertikale Fahnenabgrenzung möglich, als auch NA-prozessorientierte Untersuchungen.

Durch eine hochauflösende Multilevel-Beprobung des Grundwassers (Abb. 20) mittels geeigneter Packersysteme (PTAK & TEUTSCH 1994) kann insbesondere der Eintrag von Elektrodenakzeptoren (Sauerstoff, Nitrat, Sulfat) in die Schadstofffahnen quantifiziert werden. Diese Multilevel-Probenahme erlaubt eine einfache tiefenhorizontierte Probenahme in Standardgrundwassermessstellen (Ausbaudurchmesser > 100 mm) zur Bestimmung der vertikalen Aus-

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

breitung der Schadstoffe. Bei Direct-Push-Multilevelmessstellen ist ein Ausbau als 1" Messstellen mit verschiebbarem Packersystem oder als Messstellenbündel mit ~9 mm Durchmesser und Beprobung mittels Fußventil-, „Bladder“- oder Doppelventilpumpe möglich (Kap. B3.2.1.2). Vergleiche zwischen Probenahmen an konventionellen und DP-Messstellen sind bisher sehr gut ausgefallen (NFESC 2001; BP und US EPA, 2002). In Deutschland fehlen dennoch bislang für viele DP-Messstellensysteme und/oder Beprobungstechniken Standardisierungen. In den USA ist die Standardisierung von DP-Messstellenbau und DP-Beprobungstechniken bereits erfolgt (US EPA 2005a, ASTM 2002, 1997).

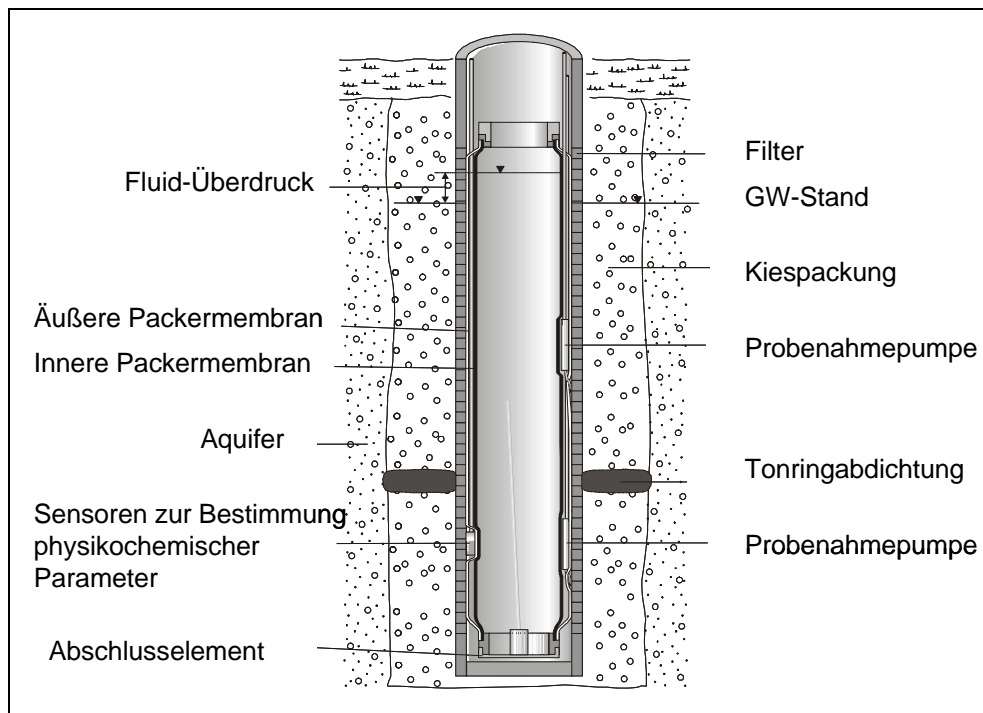


Abb. 20: Modulares Multilevel-Packersystem (Prinzipskizze). Nach PTAK & TEUTSCH (1994)

Hinweise und Empfehlungen:

- Für eine vertikale Fahnenabgrenzung sind Multilevel-Messstellen oder Messstellenbündel mit Filterstrecken in unterschiedlichen Tiefen gut geeignet und kommen bei fast allen GW-Schadensfällen bei der Erkundung zur Anwendung.
- Die räumliche Auflösung (Messung der Fahnen Dicke) ist zu berücksichtigen. ANNESER et al. (2007) zeigten z.B. bei ihren hoch aufgelösten Messungen, dass die Gradienten am Fahnenrand im cm- bis dm- Bereich lagen.

B3.2.1.2 Horizontierte GW-Beprobung in 1"-Grundwassermessstellen

(BraNi: TL2, Brand; PCK) METHODENSAMMLUNG 1.1.4

Analog zur Schadstoffquellabgrenzung können auch bei der Erkundung eines kontaminierten Aquifers vollverfilterte Grundwassermessstellen (1"-GWMS) ohne Filterringraum mittels Drucksondierung mit DP-Technik (vgl. B3.1.1.1.2 und B3.2.1.3) eingesetzt werden. Nach Errichtung der 1"-GWMS kann eine horizontierte Grundwasserprobenahme mit Aufnahme

der Vor-Ort-Parameter und eine halb quantitative Messung der flüchtigen Inhaltsstoffe erfolgen. Jeder Ansatzpunkt wird als vollverfilterte Grundwassermessstelle (GWMS) ausgebaut, so dass eine GW-Beprobung unabhängig von der Sondierung erfolgen kann. Während der gesamten Beprobung befindet sich das GW in einem geschlossenen System, so dass ein Verlust von leichtflüchtigen Verbindungen auf ein Minimum reduziert wird.

Die Dauer der GW-Entnahme ist abhängig von der Ergiebigkeit des GW-Leiters, der Entnahmetiefe und dem erforderlichen Probenvolumen. Erfahrungen auch aus anderen Projekten zeigen, dass durchschnittlich ca. 2 - 4 1"-GWMS (20 - 40 Einzelproben je 200 ml GW) pro Tag beprobt werden können.

Hinweise und Empfehlungen:

- Ein schneller Erkenntnisgewinn über die Kontaminationssituation ist möglich und hierdurch auch eine sinnvolle Festlegung des weiteren Erkundungsfortschrittes (vgl. adaptive Vorgehensweise B3.2.1.3).
- 1" GW- Messstellen sind innerhalb von KORA in mehreren Projekten errichtet und mehrfach tiefenhorizontiert beprobt worden (TV 3: Rosengarten, Perleberg; TV 1: Brand/Niedergörsdorf, PCK).
- Die Erkundung der Schadenssituation im GW mittels Direct-Push 1"-Messstellen kann eine kostengünstige Alternative gegenüber anderen In-situ Techniken darstellen. Es muss jedoch beachtet werden, dass die 1"-Messstellen gegenüber konventionellen Messstellen (2" bis 5") mit anderen Probenahmetechniken zu beproben sind, entweder tiefenhorizontiert oder tiefenintegral. Die low-flow Grundwasserprobenahme mit einem verschiebbaren, aufblasbaren Packersystem und on site-Druckfiltration in den 1"-Messstellen ermöglicht eine tiefenhorizontierte, z.T. hochaufgelöste Grundwasserbeprobung, erfordert jedoch hohe fachliche Anforderungen an das Personal (Schulung). Mit dieser Probenahmetechnik werden vergleichsweise geringe Probenvolumina gewonnen (1 bis 2 l), was eine vorhergehende umfassende Abstimmung mit dem untersuchenden Labor erfordert.

B3.2.1.3 Direct-Push mit GW-Probenahme (BAT) oder In-situ Analytik (MIP)

(MIP: BraNi, PCK, BAT: Spandau) METHODENSAMMLUNG 1.1.1

Informationen über die Verbreitung der Schadstoffe im Grundwasser können mit Hilfe von Direct-Push-Sondierungen (siehe Kap. B3.1.1.1.2) erhalten werden, bei denen während der Sondierung Grundwasserproben genommen und analysiert werden.

Die Analyse der Schadstoffe erfolgt bei der In-situ Analytik online i.d.R. mit drei Detektoren, wobei der PID-Detektor (Photo Ionisationsdetektor) sensitiv auf aromatische Kohlenwasserstoffe ist, der FID-Detektor (Flammen-Ionisations-Detektor) zeigt allgemein organisch gebundenen Kohlenstoff an, während der DELCD-Detektor („Dry ElectroLytic Conductivity Detector“) insbesondere für den Nachweis von chlorierten Kohlenwasserstoffen geeignet ist. Mit der MIPTM-Sonde können Schadstoffe direkt in der LNAPL-Phase, im GW gelöste und bedingt an der Bodenmatrix sorbierte Schadstoffe, sowie Schadstoffe in der Bodenluft detektiert werden.

Das BATTM-System zur Gewinnung von In-situ GW-Proben dient v.a. der druckkonstanten Entnahme bei leichtflüchtigen Schadstoffen. Hierbei wird eine Filterspitze mit einem Außendurchmesser von 45 mm zusammen mit einem Hohlbohrgestänge statisch auf die zuvor festgelegte Endnahmeteufe gedrückt. Die Probenahmegefäße werden im Hohlgestänge he-

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

rabgelassen. Die gewonnenen Wasserproben sind gasdicht verschlossen und stehen unter einem hydrostatischen Druck, der von der Entnahmetiefe abhängt (GERSTNER et al. 2006).

Hinweise und Empfehlungen:

- Beim BAT-Probenahmeverfahren ist die Bestimmung von zeitlich variablen physikochemischen Parametern vor Ort nur eingeschränkt möglich, da bei dieser Art der Beprobung kein kontinuierlicher Förderstrom vorhanden ist.
- Da die Proben beim BAT-Verfahren on site aus dem interessierenden Horizont entnommen werden, spiegeln die so gewonnenen Proben weitgehend die im GW herrschenden Verhältnisse wieder.
- Mit Grundwasserprobenahmen und MIP-Sondierungen ist u.U. aufgrund der halbquantitativen Ergebnisse der Sondierung keine eindeutige Unterscheidung zwischen Phase (Schadstoffquelle) und Kontamination in wässriger Phase (Schadstofffahne) möglich.
- Problematisch ist die „Kontamination“ der Ausrüstung beim Durchfahren der Sonde durch hoch belastete Bodenhorizonte und der daraus resultierende Memory-Effekt des Equipments, der ein Tailing des Signals bewirkt. Aufgrund dieser Tatsache können LNAPL-Obergrenzen gut bestimmt werden, während eine klare Bestimmung der Untergrenzen durch diese Tailing-Effekte beeinträchtigt wird. Hohe PID/FID-Signale unterhalb eines Peaks müssen demnach nicht Hinweis auf Kontaminationen sein, sondern können aus dem Memory-Effekt des Equipments resultieren. Diese Effekte können durch Anhalten der Sonde unterhalb des Phasenbereichs und der Beobachtung des Abklingens des Detektorsignals oder durch eine wiederholte Messung beim Herausziehen der Sonde in gewissem Maße kompensiert werden.
- In-situ Analytik wie z.B. MIP kann i.d.R. keine endgültige Fahnenabgrenzung ermöglichen, da die Nachweisgrenzen oft zu hoch sind und weitere Faktoren wie das umgebende Sediment einen großen Einfluss haben. Für eine optimierte Platzierung von Messstellen und ein Screening eignen sich diese In-situ Methoden jedoch sehr gut.
- Eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten, z.B. für tiefe Aquifere (siehe Projekt Rosengarten, TV 3 bis zu einer Tiefe von 50 m) scheinen die erst jüngst auf dem Markt befindlichen erheblich verstärkten Sondiermaschinen zu bieten.
- Als Alternative zur In-situ-Analytik ist die Erkundung über 1" Grundwassermessstellen (Kap. B3.2.1.2) in Kombination mit horizontierter GW-Beprobung und vor-Ort-Analytik (z.B. Summe austreibbarer VOC mittels FID/PID) mit der Option auf konventionelle Laboranalytik und wiederholbarer Beprobung zu sehen. Der Ausbau mit 1"-GWMS in tiefen Aquiferen ist unpraktikabel (Stabilität des Ausbaumaterials, Förderhöhe der Probenahmetechnik).

B3.2.1.4 Adaptive Vorgehensweise beim Einsatz von Direct-Push

(BraNi, PCK)

Bei einer adaptiven Vorgehensweise unter Einsatz der Direct-Push-Technik sind in sehr kurzer Zeit mit einer optimierten Anzahl an Sondierungen sowohl flächig als auch vertikal hoch aufgelöste Informationen über Konzentrationsverteilungen der Schadstoffe, über Milieuparameter und den geologischen Aufbau des Untergrundes möglich.

Hierzu werden mit der Drucksonde gewonnene Felddaten (elektrische Leitfähigkeit, Eindringgeschwindigkeit, Tiefe) und die über die Stoffprobenahme z.B. mittels MIP gewonnenen Informationen zur Schadstoffverteilung und den Milieuparametern (durch eine Vor-Ort-Analytik)

ermittelt und per Datenübertragung z.B. via E-mail an die zentrale Datenaufbereitung/-auswertung (z.B. geologisches Strukturmodell oder Strömungs- und Stofftransportmodell) übertragen (siehe Abschlussbericht PCK, dort als gleitende Projektierung bezeichnet). Über die Aufnahme der elektrischen Leitfähigkeit und der Eindringgeschwindigkeit in Bezug zur Teufe kann der geologische Aufbau des Untergrundes ermittelt werden. Die geologischen Felddaten können in ein vorhandenes Strukturmodell eingefügt bzw. das Modell mit den neuen Daten aktualisiert werden. Anhand der aktualisierten geologischen Informationen sowie der Ergebnisse der Schadstoffanalytik erfolgt eine mögliche Anpassung der weiteren Erkundungsetappen, d.h. eine zielorientierte Positionierung der weiteren Sondierpunkte. Diese adaptive Vorgehensweise erfolgt kontinuierlich.

Hinweise und Empfehlungen:

- Beim Einsatz der Vor-Ort-Analytik kann es je nach Parameterumfang zu einer Zeitverzögerung bis zum Vorliegen der Untersuchungsergebnisse kommen.
- Beim Einsatz einer MIP-Sonde, die i.d.R. an mehrere Detektoren (PID, FID & DELCD) angeschlossen ist, erfolgt für leicht- bis mittelflüchtige Substanzen (z.B. BTEX, LCKW) die direkte Anzeige eines halbquantitativen Kontaminationsprofils, das eine direkte Anpassung der weiteren Erkundungsetappen bzgl. der Schadstoffverteilung ermöglicht.
- Die gleitende Projektierung oder andere adaptive Vorgehensweisen erfordern ein erhöhtes Maß an Vorbereitung von Geländekampagnen und an Qualifikation des beteiligten Personals, da der Informationsgehalt neuer Befunde direkt zu bewerten und kurzfristig in folgende Untersuchungsschritte umzusetzen ist, damit das Potenzial dieser Vorgehensweise optimal ausgeschöpft werden kann.

B3.2.2 Zusammenfassung der Methoden zur Schadstofffahnenuntersuchung

Zur räumlichen Abgrenzung der Fahne wurden im TV 1 neben den klassischen GW-Probenahmen **Direct-Push-Sondierungen** (MIP: BraNi, PCK, BAT: Spandau), meist in Kombination mit **tiefendifferenzierten Probenahmen** (u.a. mit neu entwickelten Packersystemen (PCK)) bzw. als **1"-GW-Messstellen** (BraNi, PCK) ausgebaut, verwendet. Eine weitere geeignete Methode zur räumlichen Fahnenabgrenzung, die im TV 1 nicht zum Einsatz kam, stellt die integrale Grundwasseruntersuchung mittels Immissionspumpversuchen dar (siehe Kap. B3.3.2.1.2). In Tab. 15 sind die im TV 1 zur Fahnencharakterisierung angewendeten Methoden zusammengestellt.

Weitergehende Informationen sind in Kap. C (Fallbeispiele TV 1 Projekte) sowie in den Abschlussberichten der TV 1-Projekte auf der CD zu finden.

Für die Einsatzbereiche und den Untersuchungsaufwand der Methoden, deren Kosten, Anwendungsbereiche und Grenzen siehe die Methodensammlung (CD).



Tab. 15: Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Fahnenkartierung

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 verwen- det in Projekt
Konv. MS	Fahnenkartierung (horizontal), Moni- toring	Konventionelle erprobte Methode, hoher monetärer Aufwand	I,II,IV	+	alle
Packer-/ MLMS, MS-Gruppen	Fahnenkartierung (horizontal und vertikal), Monito- ring	Konventionelle erprobte Methoden, hoher technischer und monetärer Aufwand	I,II,IV	°	alle
1 Zoll MS und Probenahme mit verschiebbarem Packersystem	Fahnenkartierung, Monitoring	In KORA weiterentwickeltes kostengünstiges und schnelles Verfahren	I,II,IV	°	BraNi, PCK
Direct-Push-GW-Probenahme	Fahnenkartierung	Schnelle, günstige, quantitative Methode (1 x Be- probung)	I-II	+	BraNi, PCK Spandau (BAT)
Direct-Push-Sondierung (MIP)	Fahnenkartierung	Schnelle, günstige, semiquantitative Methode	I-II	+	BraNi, PCK

+: ja / -: nein / °: vermehrter Einsatz im Feld

B3.3 Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse

Die **Identifizierung und Quantifizierung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse** stellt gemäß LABO (2005) die Voraussetzung für ein standortbezogenes MNA-Konzept dar (Kap. B2). Neben der Bestimmung der Schadstoffquellmission ist die Einschätzung des biologischen Abbaus daher eine wesentliche Voraussetzung zur Beurteilung von NA. Gemäß dem in den USA entwickelten Konzept der „Lines of evidence“ der US EPA (1999), siehe Kap. A1.5, gibt es mehrere qualitative Hinweise auf einen biologischen Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.

Einer davon ist die Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz zur Schadstoffquelle ebenso wie die Abnahme von am Abbau beteiligten Elektronenakzeptoren und die Zunahme von Reaktionsprodukten. Ein weiterer Hinweis auf den Abbau von LNAPL im Grundwasser ist die relative Anreicherung von nicht oder schlecht abbaubaren Stoffen (z.B. einige TMB-Isomere) gegenüber besser abbaubaren Stoffen.

Die Untersuchungen sollten zudem nachweisen, dass frachtreduzierende Prozesse den maßgeblichen Anteil an den Schadstoffminderungsprozessen ausmacht (LABO 2005). Die Bestimmung der relevanten Einzelprozesse ist Voraussetzung für die Prognose des Fährungsverhaltens.

In Abb. 21 sind die im TV 1 zur Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse angewendeten Methoden, wie sie in den nachfolgenden Kapiteln besprochen werden, als Übersichtsgrafik dargestellt.

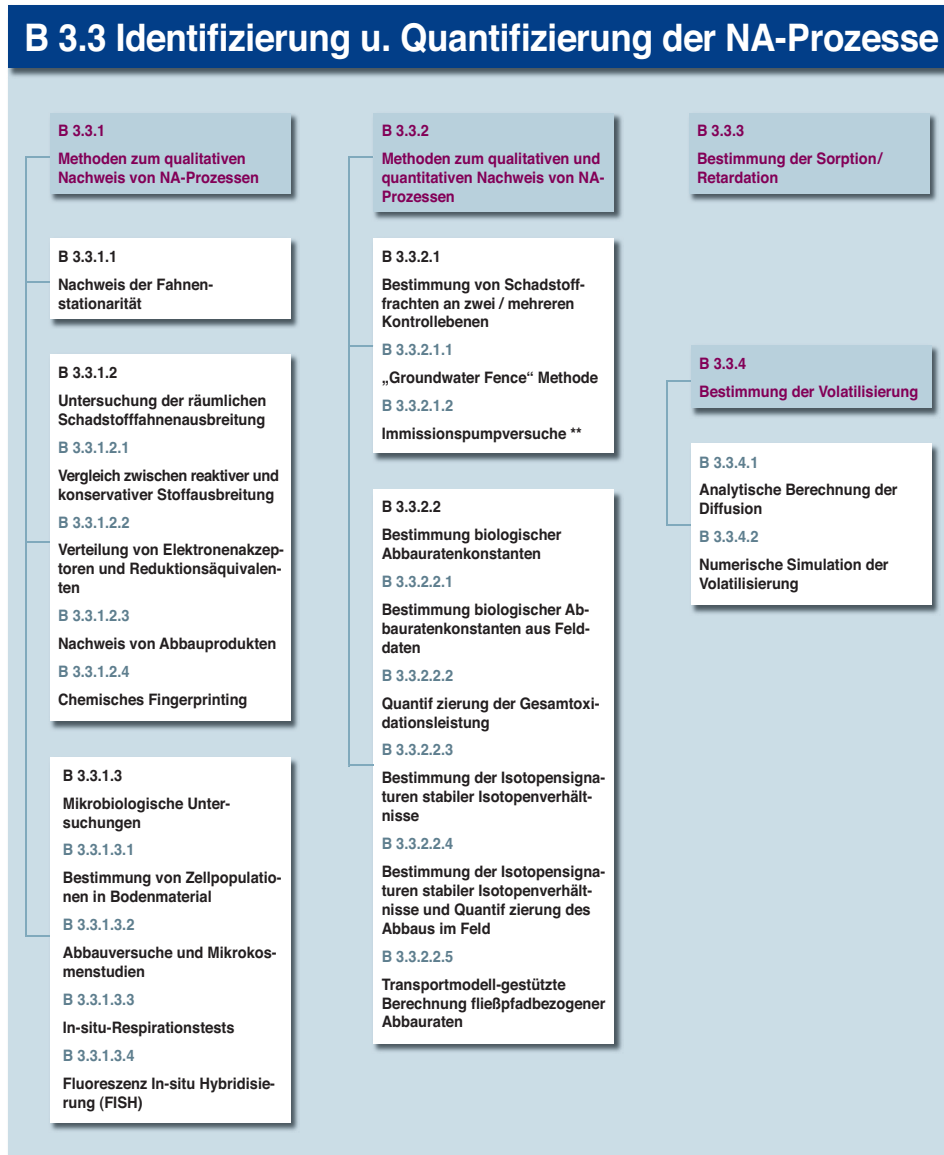


Abb. 21: Methoden des TV 1 zur Untersuchung der Schadstoffquelle. Die Nummern geben das jeweilige Kapitel im Leitfaden an. **: Methode, die nicht in den Projekten des TV 1 angewendet wurde, aber für die Fragestellung geeignet erscheint

B3.3.1 Methoden zum qualitativen Nachweis von Schadstoffminderungsprozessen

B3.3.1.1 Nachweis der Fahnenstationarität

(METLEN, BraNi, Epple, Spandau, PCK)

Im Protokoll der US EPA (1999) „Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites“ werden für einen qualitativen Nachweis von Natural Attenuation als erste „Line of Evidence“, siehe Kap. A1.5, Konzentrationszeitreihen genannt. Für den Nachweis der Fahnenstationarität muss der Trend nicht abnehmend sein, es reichen stabile Verhältnisse der Schadstoffkonzentration über die Zeit. Die Beurteilung von Konzentrationszeitreihen kann mit statistischen Methoden der Zeitrei-

henanalyse kombiniert werden. Statistische Methoden die zur Berechnung in Frage kommen, sind. z.B. in WIEDEMEIER et al. (1999) zu finden oder als Software Maros (<http://www.gsi-net.com/software.asp>).

Hinweise und Empfehlungen:

- Statistische Zeitreihenanalysen sind erst bei längeren Zeitreihen anwendbar.
- Die GW-Untersuchung durch wechselnde Laboratorien beeinträchtigt u.U. die Vergleichbarkeit der Daten und verhindert so eine fundierte Aussage bzgl. der Stationarität. Es sollten daher unbedingt Probenahmenvorgaben für jede einzelne Messstelle nach dem Kontrollraumprinzip erstellt werden (z.B. anhand der Redoxkonstanz o.ä.)

B3.3.1.2 Untersuchung der räumlichen Schadstofffahnenausbreitung

Die zweite von der US EPA (1999) geforderte „Line of evidence“ (Kap. A1.5) ist die Interpretation geochemischer Daten (=footprints) wie ein Vergleich der Schadstoffkonzentrationen mit nicht reaktiven Wasserinhaltsstoffen (Kap. B3.3.1.2.1), die Abnahme von am Abbau beteiligten Elektronenakzeptoren und die Zunahme von Reaktionsprodukten (Kap. B3.3.1.2.2) sowie ein Nachweis von Abbauprodukten (Kap. B3.3.1.2.3 und B3.3.1.2.4).

B3.3.1.2.1 Vergleich zwischen reaktiver und konservativer Stoffausbreitung

(BraNi: TL1, TL2; Spandau)

Ein Hinweis auf den Abbau von BTEX-Stoffen im Grundwasser ist die relative Anreicherung von nicht oder schlecht abbaubaren Stoffen (z.B. Trimethylbenzole) gegenüber besser abbaubaren Stoffen wie beispielsweise BTEX (WIEDEMEIER et al. 1995), da aufgrund von Dispersion und/oder Sorption und Volatilisierung die alleinige Abnahme der Konzentration noch kein ausreichender Hinweis auf biologischen Abbau ist. Nicht-abbaubare Stoffe unterliegen ebenfalls Dispersionsprozessen, ggf. auch Sorption und Volatilisierung, so dass die *relative* Anreicherung dieser Stoffe gegenüber BTEX qualitativ auf einen Abbau von BTEX schließen lässt. WIEDEMEIER et al. (1995) nennen die Trimethylbenzole (TMB) unter anaeroben Bedingungen als nicht abbaubar, weshalb sie unter diesen Bedingungen als konservative Tracer verwendbar sind. Als Maß für die relative BTEX-Abreicherung wird das Verhältnis der schwer abbaubaren Substanzen zur Gesamtsumme der identifizierten Substanzen berechnet. Es wird somit erwartet, dass dieses Verhältnis TMB/BTEX mit zunehmender Fließstrecke zunimmt, als Hinweis auf das zunehmende Verschwinden der besser abbaubaren Substanzen und ein Zurückbleiben der schwer abbaubaren.

Hinweise und Empfehlungen:

- Zur Abbaubarkeit der Trimethylbenzole siehe Kap. A3.3.5.
- Es handelt sich hierbei um eine im TV 1 bewährte Methode zum Nachweis des biologischen Abbaus. Die Untersuchung der zusätzlichen Parameter (TMB) erhöht die Analysekosten nicht linear bezogen auf die Parameteranzahl, da die Bestimmung in einem allgemeinen Analyseverfahren, i.d.R. GC-FID, erfolgen kann und somit keine zusätzlichen Aufwendungen zur Probenvorbereitung und Messung notwendig sind. Lediglich die Kalibrierung der Geräte ist zu erweitern und die Auswertung umfasst mehr auszuwertende Parameter.

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

B3.3.1.2.2 Verteilung von Elektronenakzeptoren und Reduktionsäquivalenten

Neben der Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz von der Quelle ist insbesondere die Abnahme möglicher Elektronenakzeptoren, die Zunahme der Reduktionsäquivalente (im Fall von $\text{Fe(III)}_s \rightarrow \text{Fe(II)}_{aq}$) sowie ein Nachweis von Abbauprodukten in der Fahne ein wichtiger qualitativer Hinweis dafür, dass nicht nur Prozesse wie Dispersion, Sorption und Volatilisierung, sondern auch ein biologischer Abbau zu der beobachteten Konzentrationsabnahme führen.

Ermittlung der relativen Abnahme von Elektronenakzeptoren (METLEN, BraNi, Epple, Spandau, PCK)

Für eine Beurteilung der Verbreitung und des Verbrauchs an Elektronenakzeptoren werden die Daten einzelner Probenahmekampagnen für die Analyse der horizontalen Ausbreitung von Elektronenakzeptoren ausgewertet. Die Abnahme der Elektronenakzeptoren zeigt qualitativ, dass mikrobiologischer Abbau stattfindet. Dass dieser Abbau zu einer nahezu vollständigen Reduktion einzelner Stoffe führt, zeigen die so genannten „Schatten“ von Elektronenakzeptoren: wenn an weit entfernten Messstellen keine Schadstoffe mehr nachgewiesen werden können, hier aber Elektronenakzeptoren in noch deutlich verringerten Konzentrationen nachgewiesen werden, spricht man von „Schatten“ der Elektronenakzeptoren (WIEDEMEIER et al. 1999).

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Bestimmung der geochemischen Redoxparameter gibt nur Angaben über die insgesamt verfügbaren Elektronenakzeptoren und die Milieubedingungen, jedoch keine Angaben darüber, welcher Elektronenakzeptor wie genutzt wird oder welche Schadstoffmengen tatsächlich abgebaut werden.
- Auswirkungen von Konkurrenzsituationen bei der Nutzung von Elektronenakzeptoren im Feld (mehrere Schadstoffe, mehrere Elektronenakzeptoren) sind schwer abschätzbar.
- Eine Zonierung im Sinne einer räumlichen Abfolge von der Methanogenese über Sulfatreduktion, Eisen/Mangan-Reduktion, Nitrat-Reduktion hin zum aeroben Abbau mit zunehmender Entfernung von der Schadstoffquelle, wie sie in der Literatur beschrieben wird (CHRISTENSEN et al. 2000; WIEDEMEIER et al. 1999), kann oft nicht beobachtet werden. Vielmehr scheinen alle Reaktionen kleinräumig nebeneinander abzulaufen.
- Eine weitere Methode besteht in der Verwendung von Redoxbändern**, mit denen die vertikale hochauflösende Redoxzonenverteilung in GWMS und damit in der Fahne visualisiert werden kann, siehe z.B. MARTUS et al. (2006).

Ermittlung der relativen Anreicherung von Reduktionsäquivalenten (METLEN, BraNi, Spandau, PCK)

Wie die Abnahme von Elektronenakzeptoren qualitativ zeigt, dass mikrobiologischer Abbau stattfindet, so gilt dies äquivalent für die Zunahme der zugehörigen reduzierten Verbindungen. Als Summenparameter für den biologischen Abbau kann der Hydrogenkarbonat-Gehalt gesehen werden (WIEDEMEIER et al. 1999), da sowohl durch aeroben als auch anaeroben Abbau CO_2 entsteht, das sich im wässrigen Milieu im Gleichgewicht mit Hydrogenkarbonat befindet. WIEDEMEIER et al. (1999) gehen davon aus, dass eine HCO_3^- Konzentration ab einem Faktor 2 gegenüber dem Hintergrund als Indiz für biologischen Abbau gewertet werden kann.

Hinweise und Empfehlungen:

- Beim Nachweis von Abbaureaktionen mittels dieser Produkte ist zu beachten, dass ihre jeweiligen Konzentrationen durch Kationenaustauschprozesse und Fällung als Sulfid- oder Karbonatminerale in einem hohen Maß beeinflusst werden können.
- Liegen wie am Standort Epple karbonathaltige Wässer vor (Hydrogenkarbonat-Gehalt ca. 400 - 600 mg/l), so ist die Bestimmung der HCO_3^- Konzentration für diese Standorte als Nachweis eines biologischen Abbaus nicht geeignet.

B3.3.1.2.3 Nachweis von Abbauprodukten

(METLEN: MTBE) *METHODENSAMMLUNG 2.2.12 und Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S.33.*

Aufgrund der zunehmenden Kenntnisse über den anaeroben Abbau der BTEX in den letzten Jahren wird diskutiert, ob die Analyse von Metaboliten, die beim Abbau entstehen, als eine zuverlässige Methode zum qualitativen Nachweis von anaerobem Abbau benutzt werden kann (BELLER 2000). Voraussetzung hierfür ist, dass die Metabolite spezifisch für einen bestimmten Abbauweg sind, in genügend großer Konzentration im Grundwasser auftreten und nicht durch sonstige anthropogene Quellen in den Aquifer kommen können. Für die BTEX sind diese Bedingungen zum Teil gegeben und es wurden zahlreiche Studien von biologischem Abbau mit Metabolitenanalyse betrieben (GRIEBLER et al. (2004), GIEG & SUFLITA (2002), ELSHAHED et al. (2001)). Erfolgversprechend ist laut GRIEBLER et al. (2004), ELSHAHED et al. (2001) und BELLER (2000) die Methode momentan für die Bestimmung von Abbauprodukten für Toluol (spezifischer Metabolit ist Benzylbernsteinsäure oder Phenylitakonsäure), Ethylbenzol (Acetophenon) und die Xylole (Methylbenzylbernsteinsäure).

Für den anaeroben Abbauweg von Benzol gibt es momentan noch keine schlüssigen Erkenntnisse. Andere häufig auftretende aromatische Säuren wie z.B. Benzoesäure sind zentrales Abbauprodukt verschiedener BTEX-Verbindungen und können auch aus dem Abbau von Naturstoffen wie Aminosäuren kommen und sind daher nicht spezifisch für den Benzol-Abbau. Die Metabolite werden aus Wasserproben extrahiert, direkt über LC-MS Analyse oder nach Derivatisierung mittels GC-MS-Analyse identifiziert und quantifiziert. Abgesehen von Benzol kann der Nachweis von Metaboliten für die TEX ein hinreichendes aber nicht notwendiges Indiz für stattfindenden biologischen Abbau sein, der jedoch rein qualitativer Natur ist. Quantifizierungen des biologischen Abbaus im Sinne von Massenbilanzen oder Abbauraten lassen sich aus den Metabolitenkonzentrationen nicht ableiten.

Beim Abbau von MTBE entstehen mehrere spezifische und vergleichsweise gut quantifizierbare Metabolite (Tab. 9), die zum Nachweis und zur quantitativen Abschätzung des MTBE-Abbaus herangezogen werden können. Besonders gut geeignet für die Verfolgung des MTBE-Abbaus entlang der Fahne sind TBA (tert.-Butanol) und TBF (tert.-Butylformiat), die in charakteristischer Weise akkumuliert und nachfolgend weiter abgebaut werden. Beide Verbindungen können mittels Headspace-GC-MS quantifiziert werden. Wenn die kinetischen Parameter aus Laboruntersuchungen bekannt sind, kann die Akkumulation von TBA auch zur Quantifizierung des MTBE-Abbaus herangezogen werden. TBF ist dazu weniger geeignet, weil die Substanz auch durch abiotische Prozesse eliminiert wird.

Hinweise und Empfehlungen:

- Voraussetzung ist, dass die Metabolite spezifisch für einen bestimmten Abbauweg sind, in genügend großer Konzentration im Grundwasser auftreten und nicht durch sonstige anthropogene Quellen in den Aquifer kommen können.

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

- Ein mögliches Problem der Methode ist, dass die Metabolitenkonzentrationen im Grundwasser sehr stark schwanken können, ggf. bis unter die Nachweisgrenze der Methode.
- Die Abwesenheit von Metaboliten allein kann nicht als Ausschluss von NA-Prozessen gedeutet werden. Werden allerdings abbauwegspezifische Metabolite gefunden, stellen sie einen Nachweis für diesen Abbauweg dar.

B3.3.1.2.4 Chemisches Fingerprinting

(Epple) *METHODENSAMMLUNG 4.1.6 und Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S.33.*

Die Fingerprinting-Methode stellt eine Methode zur Korrelation zwischen Abstromfahne und Schadstoffquelle dar (MORRISON & MURPHY 2006, ERTEL & ALIM 2001). Arbeiten von KAPLAN et al. (1996) und DOUGLAS et al. (1996) zeigen, dass anhand einer Reihe von Komponentenquotienten (Einzelstoffverhältnisse) die Abbauverläufe einzelner aliphatischer und aromatischer Verbindungen, s.g. „Biomarker“, beschrieben werden können. Beim Vorliegen komplexer Schadstoffgemische werden bestimmte Substanzen bevorzugt abgebaut. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der relativen Verhältnisse der Schadstoffkonzentrationen zueinander. Im Fall z.B. von Mineralölkohlenwasserstoffen, insbesondere vom Mitteldestillaten (Diesel) können dabei Schadstoffmuster relativ gute Indikatoren für den Schadstoffabbau liefern. Durch eine detaillierte Analyse der Verteilungsmuster ist es möglich, auf die Ausgangsprodukte zu schließen, Messstellen hinsichtlich ihrer Ähnlichkeit und Quellen-Fahnenbeziehungen zu vergleichen sowie eine Einstufung des Abbaugrades vorzunehmen.

Neben der differenzierten Betrachtung der Wirksamkeit von NA-Prozessen ist durch das Fingerprinting eine halbquantitative Erfassung der NA-Prozesse über einen längeren Zeitraum möglich, auf dessen Basis prognostische Betrachtungen für die weitere Wirksamkeit aufgestellt werden können.

Hinweise und Empfehlungen:

- Vollständig abgebaute Komponenten können nicht mehr erkannt werden (z.B. Methylblei, Antiklopfmittel).
- Die Anwendbarkeit der Methodik ist deutlich eingeschränkt in Fällen,
 - in denen nur äußerst geringe Konzentrationen im Grundwasser vorliegen,
 - wenn sämtliche Proben sehr weit fortgeschrittenen Abbau aufweisen,
 - bei sehr hohen lokalen Heterogenitäten des Systems und geringen Durchlässigkeiten,
 - wenn sich mehrere Fahnen überlagern, die sowohl auf dieselben Ausgangsprodukte zurückzuführen als auch in etwa zum selben Zeitpunkt entstanden sind.

B3.3.1.3 Mikrobiologische Untersuchungen

Die dritte „Line of Evidence“ der US EPA (1999), siehe Kap. A1.5, beinhaltet mikrobiologische Untersuchungen, die bestätigen, dass biologischer Abbau stattfindet. Im Folgenden sollen die diesbezüglich im TV 1 angewendeten Methoden beschrieben werden.

B3.3.1.3.1 Bestimmung von Zellpopulationen in Bodenmaterial

(METLEN, BraNi: Brand, TL1; PCK) METHODENSAMMLUNG 2.1.1 und Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S.45.

Durch eine Zellzahlbestimmung (Anzahl der Kolonie bildenden Einheiten, KBE) der MKW-, BTEX- und MTBE- abbauenden Mikroorganismen auf speziellen Nährmedien mit verschiedenen Elektronenakzeptoren kann die jeweilige Anzahl an Mikroorganismen bestimmt werden, die beispielsweise in einem Bodeneluat enthalten ist. Siehe hierzu auch die MPN-Methode in der Methodensammlung (2.1.1).

Hinweise und Empfehlungen:

- Durch die Zellzahlbestimmung kann nicht darauf geschlossen werden, dass durch die Mikroorganismen auch ein Schadstoffabbau im Feld stattfindet.
- Die Methode weist eine nicht zu vernachlässigende statistische Unsicherheit auf (FUCHS 2007), bietet aber den Vorteil, dass die dominierenden Organismen unmittelbar für weitere Untersuchungen zugänglich sind.

B3.3.1.3.2 Abbauprobversuche und Mikrokosmenstudien

(METLEN, BraNi: Brand, TL1; Spandau, PCK) METHODENSAMMLUNG 2.2.11 (METLEN MTBE) und Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S.9/21/48.

Abbauprobversuche in Batch- und Säulenversuchen mit Standortmaterial liefern Hinweise über die Abbauleistung und Abbauraten autochthoner Bakterien. Die Versuche sind auf Zeiträume von mehreren Monaten auszulegen.

Da MTBE unter natürlichen Bedingungen nur sehr langsam abgebaut wird, ist der Nachweis des Abbaus und die Charakterisierung der erforderlichen Umweltbedingungen meist erst nach einer Anreicherungsphase möglich.

Für weitere Informationen zu Mikrokosmen wird auch auf den Leitfaden des TV 2 verwiesen.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Übertragbarkeit von Abbauraten vom Labor ins Feld ist nicht möglich.
- Zeitliche Prognosen sind mit Mikrokosmen nicht leistbar.
- Durch Selektion im Mikrokosmos können Populationen erhalten werden, die nicht unter Standortbedingungen auftreten.

B3.3.1.3.3 In-situ-Respirationstests

(BraNi: TL1)

Insbesondere zur kurzfristigen Abschätzung der potenziellen biologischen Aktivität kann ein In-situ Respirationstest (ISRT) durchgeführt werden. Hierzu wird der Sauerstoffgehalt der Bodenluft in einem kurzen Zeitraum auf einen hohen Ausgangswert gebracht und damit die Limitierung des aeroben Abbaus durch fehlenden Sauerstoff aufgehoben. Der zeitliche Verlauf der Abnahme des Sauerstoffgehaltes nach beendeter Sauerstoffzugabe (Respirationsrate) dient als Kenngröße für die biologische Aktivität (HINCHEE 1992).

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

Hinweise und Empfehlungen:

- In-situ Respirationstests sind nur bedingt repräsentativ für einen natürlich stattfindenden Abbau, da aerobe Bakterienpopulationen einseitig gefördert werden.

B3.3.1.3.4 Fluoreszenz In-situ Hybridisierung (FISH)

(METLEN) METHODENSAMMLUNG 2.2.10

Die Technik der In-situ Hybridisierung (ISH) erlaubt den Nachweis spezifischer Nukleinsäuren (DNA, RNA), die für bestimmte Mikroorganismen typisch sind. Das Vorhandensein abbaurelevanter Mikroorganismengruppen kann so nachgewiesen werden. Eine Variante ist die Fluoreszenz In-situ Hybridisierung (FISH-Test), bei der ein Nachweis mit Hilfe eines fluoreszierenden Farbstoffes erfolgt. Anhand von im Labor isolierten Spezialisten werden zunächst geeignete Gensonden (hier für den MTBE-Abbau) abgeleitet. Der Nachweis von MTBE-abbauenden Bakterien erfolgt nach der Entnahme von Grundwasser durch die Analyse der Proben im Labor. Dabei werden die Spezialisten durch einen Fluoreszenzmarker spezifisch sichtbar gemacht. Die Sonden erlauben den Nachweis von spezifischen Gruppen MTBE-abbauender Organismen auch an nicht näher charakterisierten Standorten unter geringem Arbeits- und Kostenaufwand. Da bisher nur wenige MTBE-abbauende Organismen bekannt sind, die darüber hinaus genetisch in wenigen Gruppen zusammengefasst werden können, ist die FISH-Technik für den Schadstoff MTBE gut anwendbar und spezifisch. Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode aus, dass die zu identifizierenden Gene bereits sequenziert sein müssen.

Hinweise und Empfehlungen:

- Mit Hilfe der Fluoreszenz In-situ Hybridisierung (FISH) und einem Epifluoreszenzmikroskop können Veränderungen in einer Bakterienpopulation aufgrund von Störsubstanzen untersucht werden.
- Das Zellmaterial muss für die Untersuchung fixiert werden; die bakterielle Aktivität kann daher nicht in Echtzeit verfolgt werden, sondern stellt nur eine Momentaufnahme des Zustands dar, in dem sich das Material befand, als es fixiert wurde. In diesem Zusammenhang ist die richtige Probenahme sehr wichtig, siehe hierzu die Zusammenstellung der Mikrobiologischen NA-Untersuchungsmethoden auf der CD.
- Der positive Nachweis lässt mit hoher Wahrscheinlichkeit erwarten, dass der Schadstoff am Standort abgebaut wird. Ein negatives Resultat schließt nicht aus, dass dennoch ein Abbau durch andere Bakterienarten erfolgt.

B3.3.2 Methoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Schadstoffminderungsprozessen

Das Ziel dieses Unterkapitels ist es, die qualitativen Hinweise auf NA, wie sie im vorangehenden Kapitel vorgestellt wurden, quantitativ zu untersetzen. Für eine quantitative Erfassung der Massenbilanzen im Sinne des „Inputs“ gilt es, die Emission aus der Schadstoffquelle in das aquatische System Grundwasser sowie das System Bodenluft/Atmosphäre zu bestimmen (siehe Kap. B3.1.3) und zur Bilanzierung der Massenreduktion die Quantifizierung des „Outputs“ am unterstromigen Ende des betrachteten Reaktionsraumes (Kap. B3.3.2.1) vorzunehmen.

Die darauf folgenden Unterkapitel B3.3.2.2 bis B3.3.4 widmen sich der Quantifizierung einzelner NA-Prozesse mithilfe analytischer und/oder numerischer Modellwerkzeuge.

B3.3.2.1 Bestimmung von Schadstofffrachten an zwei / mehreren Kontrollebenen

B3.3.2.1.1 „Groundwater Fence“ Methode

(BraNi, PCK)

Bei der „Groundwater Fence“ Methode (BOCKELMANN et al. 2003, KING et al. 1999, BORDEN et al. 1997) werden entlang einer Kontrollebene sowohl vertikal als auch horizontal in einem dichten Raster Schadstoffkonzentrationen und spezifische Grundwasserflüsse gemessen, die dann anhand eines Polygonnetzes auf die Kontrollebenenfläche interpoliert werden. Aufgrund der meist sehr heterogenen Schadstoffverteilung ist ein enges Raster an Beprobungspunkten notwendig, um eine verlässliche Aussage zur Schadstofffracht zu erhalten.

Hinweise und Empfehlungen:

- Der Vorteil dieser räumlich interpolierenden Methode ist die Bilanzierung von Frachten über größere Querschnittsflächen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen auftretenden Konzentrationsgradienten.
- Die Methode liefert dann verlässliche Werte, wenn der Abstand zwischen den Interpolationspunkten im Vergleich zur Korrelationslänge der heterogen verteilten Parameter gering ist. Tiefenhorizontierte Beprobungen sollten vorliegen, nach Möglichkeit eine tiefenhorizontierte Bestimmung der Kf-Werte (z.B. Injection-Logging mit DP-Technik, Slug-tests, Siebanalysen etc.). Hydraulische Gradienten können i.d.R. nur als Mittelwerte über die Kontrollebene angegeben werden.
- Aufgrund des für mineralölkontaminierte Standorte typischen Abbaus war der Gradient der Schadstoffkonzentrationen im nahen Abstrom der Schadstoffquelle im Projekt BraNi sehr steil, was die Einrichtung einer schadstoffquellnahen Kontrollebene und die Bestimmung der Schadstofffracht, die dem Stoffaustrag aus der Schadstoffquelle entspricht, erschwerte.
- An heterogenen Standorten ist eine sehr hohe Messstellendichte für eine verlässliche Bestimmung der Schadstofffrachten notwendig.

B3.3.2.1.2 Immissionspumpversuche **¹

METHODENSAMMLUNG 1.2.1

Bei einem Immissionspumpversuch handelt es sich um eine integrale Erkundungsmethode (z.B. PETER et al. 2004, BAUER et al. 2004, TEUTSCH et al. 2000), bei der ein oder mehrere Brunnen entlang einer Kontrollebene, die quer zur Strömungsrichtung ausgerichtet ist, über einen längeren Zeitraum sequenziell bepumpt und beprobt werden. Hierbei werden die Positionen der Pumpbrunnen, die Pumpraten und die Pumpzeiten so gewählt, dass die Schad-

¹ Anmerkung: Die Lockergesteinsaquifer-Standorte des TV 1 waren für eine DP-Erkundung gut geeignet, so dass hier keine Immissionspumpversuche zum Einsatz kamen. Der Aquifer in Brand war außerdem zu mächtig, und der Kluftaquifer in Epple auch nicht für Immissionspumpversuche geeignet.

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

stoffahme komplett über ihre gesamte Breite erfasst wird. In den Pumpbrunnen werden während der Pumpmaßnahmen für einen oder mehrere Schadstoffe die Konzentrationsganglinien gemessen. Das beprobte Grundwasser kommt – entsprechend der räumlichen Ausdehnung der Isochronen – von einem immer größeren Einzugsbereich um den Brunnen und hat damit zunehmend mehr von dem heterogenen Aquifer „gesehen“, ohne dass dieser genauer bekannt sein müsste. Aus dem zeitlichen Konzentrationsverlauf im beprobten Grundwasser kann unter Kenntnis der hydraulischen Bedingungen invers die räumliche Konzentrationsverteilung an der Kontrollebene errechnet bzw. die Gesamtschadstofffracht bestimmt werden.

Hinweise und Empfehlungen:

- Durch den Vergleich der Schadstofffrachten über mehrere, in verschiedenen Abständen zur Schadstoffquelle positionierte Kontrollflächen kann auch der Schadstoffabbau an einem Standort quantifiziert werden.
- Immissionspumpversuche in geringdurchlässigen sowie mächtigen Aquiferen sind eher unpraktikabel, da die Pumpdauer sehr lang wird. Zur Durchführung von vertikal und horizontal hoch aufgelösten Konzentrationsbestimmungen in weniger durchlässigen oder sehr mächtigen Grundwasserleitern kann die Groundwater Fence Methode (B3.3.2.1.1) zur Anwendung kommen.
- Eine infolge der Aquiferheterogenität verbleibende Erkundungsunsicherheit kann gegebenenfalls über stochastische Ansätze berücksichtigt werden.

B3.3.2.2 Bestimmung biologischer Abbauratenkonstanten

B3.3.2.2.1 Bestimmung biologischer Abbauratenkonstanten aus Felddaten

(BraNi: Brand, TL1; Spandau, PCK)

Zur Bestimmung von Abbauraten aus Felddaten gibt es einerseits die sogenannte „Tracer-Korrektur-Methode“ nach WIEDEMEIER et al. (1996), bei der die Raten des betrachteten Stoffes anhand von nichtabbaubaren Tracern korrigiert werden, um auf diese Weise nichtdestruktive Prozesse wie Sorption, Dispersion etc. herauszurechnen.

Die Methode nach BUSCHEK & ALCANTAR (1995) beruht dagegen auf einer Anpassung einer 1D-Transportgleichung an die beobachtete Konzentrationsabnahme, unter der Annahme längsgerichteter Dispersivität und Gleichgewichtssorption. Weitere Varianten dieser Methode basieren auf einer 2D- oder 3D- Transportgleichung.

Die Bestimmung stoffspezifischer Abbauraten ermöglicht einen relativen Vergleich der Abbaubarkeit der Stoffe untereinander und kann als Eingangsgröße für analytische und/oder numerische Transportsimulationen dienen. Zur quantitativen Berechnung von stoffspezifischen Abbauraten empfiehlt sich die Anwendung der Tracer-Korrektur-Methode nach WIEDEMEIER et al. (1996). Wie in Kap. B3.3.1.2.1 erläutert, kann die relative Anreicherung von schlecht abbaubaren Substanzen wie 2 der 3 Trimethylbenzol-Isomere gegenüber BTEX Substanzen ein Hinweis auf den Abbau von BTEX sein. Zur Abbaubarkeit von Trimethylbenzolen siehe Kap. A3.3.5. Eine ausführlichere Beschreibung der Methodik ist im TL1 Abschlussbericht (CD) zu finden.

Hinweise und Empfehlungen:

- Zur Bestimmung von Abbauraten aus Felddaten gibt es verschiedene Methoden; ein Vergleich dieser Methoden anhand synthetischer Modellbeispiele zeigt die Überlegenheit der Tracer-Korrektur-Methode nach WIEDEMEIER (1996) (BAUER et al. 2006).
- Falls die Tracer-Korrektur-Methode nicht angewendet werden kann, kann die Methode nach BUSCHEK & ALCANTAR (1995) bzw. die Methode nach ZHANG & HEATHCOTE (2003) Anwendung finden.

B3.3.2.2.2 Quantifizierung der Gesamtoxidationsleistung

(BraNi: TL1; METLEN, Eppe, Spandau, PCK) *Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden* S.37.

Eine weitere quantitative Methode zur Beurteilung des biologischen Abbaus von mineralölbürtigen Schadstoffen ist die Bilanzierung des Verbrauchs an Elektronenakzeptoren inkl. der nachfolgenden Berechnung der umgesetzten Masse an Schadstoffen. Anders als in WIEDEMEIER et al. (1999) vorgeschlagen, wo lediglich die minimale, in der Schadstoffquelle angebotene Konzentration eines Elektronenakzeptors zur Hintergrundkonzentration in Beziehung gesetzt wird, kann auch eine dreidimensionale Interpolation der Elektronenakzeptoren durchgeführt werden, um die Gesamtabnahme des jeweiligen Elektronenakzeptors in der Schadstoffquelle und der Schadstofffahne zu erfassen. Hierzu werden z.B. die mittels flächendeckender Direct-Push-Sondierungen und Beprobungen von Multilevelmessstellen ermittelten Konzentrationen an Elektronenakzeptoren, die ebenfalls eine Tiefenverteilung liefern, herangezogen. Die dreidimensionale Interpolation der so erhobenen Konzentrations-Isolinien der jeweiligen Elektronenakzeptoren ermöglicht belastbarere Aussagen, als die genannte Methode nach WIEDEMEIER et al. (1999), da eine vollständigere Betrachtung des Reaktionsraums erfolgt.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Bilanzierung des Elektronenakzeptorverbrauchs erlaubt eine zeitlich kumulative Ermittlung des tatsächlich erfolgten Gesamtabbaus über alle Substanzen, d.h. sie ist nicht stoffspezifisch.
- Wenn nur wenige Messstellen vorhanden sind, sollte eher die Methode nach WIEDEMEIER (1999) zur Anwendung kommen.
- Unsicherheiten der Methode sind durch die räumliche (3D-)Interpolation der Elektronenakzeptor-Konzentrationen bedingt.

B3.3.2.2.3 Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotope

(BraNi: Brand; Eppe, PCK) *METHODENSAMMLUNG* 2.2.5 und *Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden* S. 59.

Durch die Bestimmung von Isotopensignaturen stabiler Isotopen eines Elementes ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oder $^2\text{H}/^1\text{H}$) ist ein Nachweis des biologischen Schadstoffabbaus im Grundwasser unabhängig von der Stoffkonzentration bzw. von Prozessen wie Verdünnung und Dispersion möglich. Dabei erfolgt anhand der Verschiebung der Signatur der organischen Schadstoffe im Abstrom des kontaminierten Aquifers und unter zu Hilfenahme im Labor ermittelter biologischer Fraktionierungsfaktoren eine Abschätzung des biologischen In-situ Abbaus. Zum jetzi-

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

gen Zeitpunkt stehen Fraktionierungs- bzw. Anreicherungsfaktoren (für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) für etwa 20 organische Schadstoffe, darunter für alle BTEX Komponenten, einige PAKs, verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe und MTBE zur Verfügung (zusammengefasst in MECKENSTOCK et al. 2004, SCHMIDT et al. 2004b). Die Technik lässt sich mit Immissionspumpversuchen kombinieren, womit eine integrale Aussage möglich wird.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Methode bietet sowohl für die Fragestellung nach der Herkunft als auch nach dem Verbleib organischer Schadstoffe in der Umwelt eine Hilfestellung. So können z. B. verschiedene Kontaminationsquellen unterschieden werden, da organische Verbindungen je nach Synthese und verwendeten Rohstoffen ganz unterschiedliche isotopische Zusammensetzungen aufweisen können.
- Die Verteilung der Probenahmebrunnen sollte möglichst über den gesamten Bereich der Schadstofffahne(n) gegeben sein. Zum einen entlang einzelner Fließpfade, um die Abbausituation im Aquifer möglichst genau erfassen zu können, zum anderen über den gesamten Standort, um auch ggf. mehrere Schadstoffquellen zuverlässig ausmachen zu können.
- Die Aquiferverhältnisse sollten bereits vor den Isotopenuntersuchungen weitestgehend bekannt sein. Eine aussagekräftige Interpretation der Isotopendaten erfordert die Einbeziehung und Kombination möglichst vieler Standortinformationen (hydrologische, geochemische und biologische Aquiferverhältnisse).
- Sinnvoll kann auch der Einsatz von Multilevel-Messstellen sein, um ein differenzierteres Bild über die vertikale Abbausituation im Aquifer zu erhalten.
- Besonders vorteilhaft an dieser Methode ist ihre Unmittelbarkeit (In-situ) und Schnelligkeit (wenige Tage).
- Zusätzliche Informationen liefert die Einbindung der Isotopendaten in reaktive Transportmodelle (BÉRANGER et al. 2005, VAN BREUKELEN et al. 2005).
- Fehlende Isotopenfraktionierung muss nicht heißen, dass kein Abbau stattfindet; zum einen sind die Fraktionierungsfaktoren abhängig vom jeweiligen Abbaumechanismus (HIRSCHORN et al. 2004, MORASCH et al. 2002), zum anderen kann die Isotopenfraktionierung durch eine hohe Zahl von C-Atomen im Molekül unsensibler werden (MORASCH et al. 2004b), und in Quellnähe kann eine Isotopenverschiebung von nachrückendem „frischen“ Material verdeckt werden (SONG et al. 2002). Daneben findet eine signifikante Fraktionierung erst ab einem relativ hohen Abbauteil statt, d.h. unter Umständen kann eine Fraktionierung erst zuverlässig gemessen werden, wenn wie z.B. bei den BTEX > 70% des ursprünglich vorhandenen Schadstoffs abgebaut sind (STEHMEIER et al. 1999).
- Zur möglichen Unterschätzung des biologischen Abbaus durch diese Methode siehe Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S. 59ff.
- PETER et al. (2004) kombinierten die Methodik der Immissionspumpversuche (IPV), siehe Kap. B3.3.2.1.2, mit der Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (Kap. B3.3.2.2.3) zur Bestimmung des Abbaus von o-Xylol an einem mit BTEX und PAK kontaminierten Gaswerksstandort. Der Vorteil gegenüber einer alleinigen Durchführung von Immissionspumpversuchen ist die Möglichkeit, anhand der Isotopensignaturen den Anteil des biologischen Abbaus an der mit IPV gemessenen Frachtreduktion bestimmen zu können.

B3.3.2.2.4 Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenve und Quantifizierung des Abbaus im Feld

(BraNi: TL1, Brand; Epple, PCK)

Die Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotope eines Elementes erlaubt in Kombination mit der Ermittlung von Fraktionierungsfaktoren in Laborversuchen eine relative Bestimmung des stattgefundenen Abbaus; bei Kenntnis der Quellkonzentration kann der absolute biologische Abbau quantifiziert werden. Siehe MORRILL et al. (2006, 2005), ABE & HUNKELER (2006), MAK et al. (2006), FISCHER et al. (2006), KOPINKE et al. (2005).

Hinweise und Empfehlungen:

- Die im Labor ermittelten Anreicherungsfaktoren werden unter klar definierten Redoxbedingungen und oft unter Verwendung von Reinkulturen erhoben; im Feld kommt es zu einer möglichen Überlagerung verschiedener Verhältnisse und Abbaumechanismen, was bei der Quantifizierung des Abbaus im Feld zu beachten ist.

B3.3.2.2.5 Transportmodell-gestützte Berechnung fließpfadbezogener Abbauraten

(PCK)

Liegen für einen Standort geologische, geochemische und geohydraulische 3D-Informationen in hoher Auflösung vor, wie sie z.B. mit Direct-Push-Untersuchungen (Kap. B3.1.1.1.2) erhoben werden können, so ist es mittels eines Struktur- und Transportmodells möglich, das Transportverhalten der Schadstoffe näher zu betrachten und somit detailliertere Grundlagen für eine Prognose des Abbauverhaltens zu erhalten. Mittels eines Transportmodells können an einzelnen Stellen, an denen z.B. Grundwasserproben entnommen wurden und die Schadstoffkonzentrationen bekannt sind, anhand eines tiefenhorizontierten Partikeltrackings Fließpfade mit den zugehörigen Abstandsgeschwindigkeiten berechnet werden. Mittels gemessener Schadstoffkonzentrationen am Startpunkt und interpolierter Konzentrationen an einem Punkt auf dem Fließpfad, können so Abbauraten berechnet werden. Führt man diese Berechnungen an einer Vielzahl von Punkten des Untersuchungsbereichs aus, so erhält man im Gegensatz zu Betrachtungen, die nur einzelne angenommene Transekten (z.B. Center-Line) oder integrale Bilanzierungen über Kontrollebenen berücksichtigen, eine Aussage zur Schwankungsbreite für die zu erwartenden Abbauraten.

Hinweise und Empfehlungen:

- Diese Methode eignet sich besonders für Standorte mit heterogener Kontaminationsverteilung und uneinheitlicher Schadstofffahnenausbildung, an denen eine Abbauratenermittlung z.B. mittels der Centerline-Methode (CHAPELLE et al. 1996) nicht zielführend ist.

B3.3.3 Bestimmung der Sorption / Retardation

(METLEN, BraNi)

Eine Abschätzung der Sorptionskapazität für unpolare (hydrophobe) Schadstoffe kann wie in Kap. A3.4.2 beschrieben auf Basis des Gehalts an organischem Material (f_{oc}) und dem auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} erfolgen (K_{oc} -Konzept). In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die Sorption unabhängig von der Konzentration ist (lineare Verteilungskoeffizienten).

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

Für den Fall, dass höher inkohlte Lithokomponenten im Aquifersediment auftreten, muss dies berücksichtigt werden, da dies sonst zur Unterschätzung der Sorptionskapazität führt (RAN et al. 2003, ALLEN-KING 2002). Für eine detaillierte Bestimmung der Sorptionskapazitäten oder für Schadstoffe, für die die oben genannten Korrelationen nicht uneingeschränkt gelten (polare Stoffe) müssen Sorptionsgleichgewichtsexperimente durchgeführt werden (siehe hierzu auch KLEINEIDAM et al. 1999a). Die Auswertung dieser Versuche erfolgt mittels der Anpassung verschiedener Sorptionsmodelle (Linear-, Freundlich-, Polanyi-Manes- Isothermen) an die experimentell gewonnenen Daten.

Für die Kiesanteile (bzw. Skelettanteile) der Aquifersedimente muss zusätzlich zur Sorptionskapazität auch die Sorptionskinetik berücksichtigt werden (siehe Kap. A3.4.3). Erste Abschätzungen zur Sorptionskinetik können auf Basis einer petrographischen Analyse (Korngrößen- und Lithokomponentenbestimmung) und unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus vergleichbaren Untersuchungen (siehe Kap. A3.4.4) vorgenommen werden.

Zur exakten Bestimmung der Sorptionskinetik sind Laborversuche zum zeitlich abhängigen Sorptionsverhalten (ggf. der heterogenen Materialien) notwendig (RÜGNER et al. 1999). Die Auswertung von Sorptionskinetikversuchen erfolgt mittels der Anpassung eines numerischen Modells zur Lösung der retardierten Intrapartikelporendiffusion an die experimentell gewonnenen Daten. Alternativ kann die Bestimmung der Sorptionskinetik auch über eine detaillierte Charakterisierung des Aquifermaterials und die Abschätzung der relevanten Parameter der einzelnen Komponenten erfolgen (vgl. KLEINEIDAM et al. 1999b).

Hinweise und Empfehlungen:

- Bei der Bewertung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser macht die Berücksichtigung der Sorption und Sorptionskinetik insbesondere dann Sinn, wenn es darum geht,
 - einen sehr langsamen Transport nachzuweisen (Rückhalt als NA Prozess; z.B. für $R > 100$)
 - Retardationsprozesse als frachtreduzierende Prozesse im weiteren Verlauf von Schadstofffahnen auszuschließen – dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn nicht klar ist, ob ein im Feld beobachteter Konzentrations- oder Frachtrückgang auf biologischen Abbau zurückzuführen ist. Bei einer angenommenen Fließgeschwindigkeit von 100 - 300 m/Jahr und einem Schadensalter von 30 - 100 Jahren ergeben sich (für konservative Tracer) theoretische Fahnenlängen von 3 - 30 km, unter Berücksichtigung eines Retardationsfaktors von $5 < R < 50$ betragen die theoretischen Fahnenlängen nur noch wenige hundert Meter bis wenige Kilometer. Das heißt, dass insbesondere unter diesen Bedingungen eine Abschätzung der Retardation (im Ungleichgewicht) erfolgen muss, wenn geklärt werden soll, ob die biologischen Abbauprozesse ausreichend effektiv sind, um zu einer effektiven Frachtreduzierung und somit zur Ausbildung von stationären Fahnen zu führen.
 - Für Standorte, die nur eine sehr geringe Retardation erwarten lassen ($R < 5$), ist damit zu rechnen, dass die Schadstoffe den MNA-relevanten Beobachtungsraum (MNA-Untersuchungsgebiete umfassen i.d.R. mehrere hundert Meter bis wenige Kilometer des Abstroms einer Schadstoffquelle) bereits passiert haben (sofern kein vollständiger Abbau stattgefunden hat), womit keine wesentlichen Konsequenzen durch Sorptionsprozesse zu erwarten sind. In gängigen Sand- und Kiesaquiferen ist z.B. für Stoffe wie MTBE, aber auch Benzol nur mit sehr geringen Effekten aufgrund der Sorption zu rechnen, wohingegen sich für Trimethylbenzole (analog deren geringerer Wasserlöslichkeit) u.U. relevante Sorptionseffekte ergeben können.

- Schadstoffe, die beim Transport nur der Sorption unterliegen, aber nicht abgebaut werden, werden nur verzögert, aber nach Erschöpfung der Sorptionskapazität in unverminderter Konzentration weiter transportiert.
- Es muss auch beachtet werden, dass die Sorption organischer Schadstoffe in Sedimenten i.d.R. reversibel ist, das heißt bei Veränderung der Randbedingungen also auch Desorption erfolgen kann.

B3.3.4 Bestimmung der Volatilisierung

B3.3.4.1 Analytische Berechnung der Diffusion

(BraNi: TL2)

Der durch Volatilisierung aus einer Schadstoffquelle resultierende Massenfluss in die Gasphase kann – wie in Kap. B3.1.3.3 dargestellt – analytisch berechnet werden. Hierbei wird unter Berücksichtigung des Raoult'schen Gesetzes die Volatilisierung aus einem komplexen Mehrkomponentengemisch berechnet. Der Schadstofftransport in der Kapillärzone und in der ungesättigten Bodenzone erfolgt diffusiv und lässt sich mit dem Fick'schen Gesetz als Massenflussrate J [g/s] quantifizieren (s. Abschlussbericht BraNi).

B3.3.4.2 Numerische Simulation der Volatilisierung

(BraNi: TL1, TL2)

Bei der in Kap. B3.3.4.1 dargestellten analytischen Berechnungsmethode lassen sich zwei Effekte nicht oder nur unzureichend berücksichtigen:

- Heterogener Aufbau der kapillaren und der ungesättigten Bodenzone,
- Biologischer Abbau, der nicht nur in der gesättigten, sondern auch in der ungesättigten Zone erfolgt.

Mit einem numerischen Mehrphasentransportmodell (Kap. B3.1.3.4, s. Abschlussbericht BraNi) ist es jedoch möglich, diese Effekte zu berücksichtigen. Unter Annahme einer komplexen Quellengeometrie und stationären und/oder transienten Strömungs- und Transportrandbedingungen kann der Massenfluss aufgrund von Volatilisierung und Diffusion aus einer Schadstoffquelle zu beliebigen Zeitpunkten oder als zeitlicher Verlauf simuliert werden.

B3.3.5 Zusammenfassung der Methoden zur Untersuchung der NA-Prozesse

Im TV 1 wurden für einen qualitativen Nachweis von Natural Attenuation **Konzentrationszeitreihen** analysiert. Qualitative Hinweise auf einen biologischen Abbau der Schadstoffe im Grundwasser lieferte im TV 1 auch der Nachweis einer Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz zur Schadstoffquelle, der durch einen Vergleich zwischen reaktiver und konservativer Stoffausbreitung über **relative Anreicherung schlecht oder nichtabbaubarer Substanzen** (TMB) erfolgte (BraNi, Spandau). Daneben wurde die Abnahme von am Abbau beteiligten **Elektronenakzeptoren** und die Zunahme von Reaktionsprodukten nachgewiesen. Qualitative Nachweismethoden des TV 1 zu NA-Prozessen, insbesondere zum Abbau, bestanden daneben aus **mikrobiologischen Tests** (Bestimmung von Zellpopulationen, In-situ-Respirationstests) sowie **Batch- und Säulenversuchen**. Je



Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

nach dem, ob es sich um MTBE (METLEN) oder MKW und BTEX (BraNi, Epple, Spandau, PCK) handelt, zeichneten sich Unterschiede bei den Nachweismethoden ab. Molekularbiologische Methoden wie z.B. die **Fluoreszenz-In-situ-Hybridisierung (FISH)** kamen ausschließlich beim MTBE-Standort METLEN zum Einsatz. Metabolite wurden ebenfalls nur an diesem Standort untersucht. Eine Biomarker-Identifikation mit Hilfe einer **Non-Target-Analytik** (Fingerprinting) fand am Standort Epple statt. Die Abschätzung der Fracht erfolgte im TV 1 anhand der **Groundwater Fence**-Methode (Kap. B3.3.2.1.1).

Die Quantifizierung des Abbaus wurde mittels der Bestimmung der **Isotopensignaturen stabiler Isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bzw. $^2\text{H}/^1\text{H}$)** durchgeführt. Darüber hinaus wurden über die **Bilanzierung verbrauchter Elektronenakzeptoren** die schadstoffmindernden Prozesse quantitativ ermittelt. Mit Hilfe der **Tracer-Korrekturmethode** zur quantitativen Berechnung stoffspezifischer Abbauraten (mit TMB als konservativem Tracer) konnte zwischen Abbau- und Verdünnungsprozessen unterschieden werden. Die Bilanzierung der NA-Prozesse wurde mittels **numerischer Simulation des reaktiven Stofftransports** erreicht. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Genauigkeit bzw. die Fehler mit Sensitivitätsanalysen und inversen Modellierungen zu quantifizieren. Die Genauigkeit und Auflösung der Prozessraten ist wesentlich von der Qualität der gemessenen Daten sowie dem erstellten Konzeptmodell und dem verwendeten Modellcode abhängig, siehe hierzu auch SCHÄFER et al. (2007).

In Tab. 16 sind die im TV 1 zur Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse angewendeten Methoden zusammengestellt. Weitergehende Informationen sind in Kap. C (Fallbeispiele TV 1 Projekte) sowie in den Abschlussberichten der TV 1-Projekte auf der CD zu finden.

Für die Einsatzbereiche und den Untersuchungsaufwand der Methoden, deren Kosten, Anwendungsbereiche und Grenzen siehe die Methodensammlung (CD).

Tab. 16: Zusammenfassung und Beurteilung von Methoden zur Identifizierung und Quantifizierung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 ver- wendet in Projekt
Analyse von Konzentrations- zeitreihen	Nachweis der Fahnenstationa- rität	Statistische Zeitreihenanalysen sind erst bei längeren Zeitreihen anwendbar	I-II	+	alle
Vergleich zwischen reaktiver und konservativer Stoffaus- breitung über relative Anrei- cherung schlecht oder nicht- abbaubarer Substanzen	Bestimmung von Abbaupro- zessen und Abbauraten (qua- litativ)	Es handelt sich um eine im TV 1 bewährte qualitative Methode zum Nachweis des biol. Abbaus	II	+	BraNi, Span- dau
Nachweis von Elektronen- akzeptoren und Reduktions- äquivalenten	Unspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (qualitativ)	Die Bestimmung der geochem. Redoxpara- meter gibt nur Angaben über die insges. verfügbaren bzw. verbrauchten Elektro- nenakzeptoren und die Milieubedingungen, jedoch keine stoffspezif. Abschätzungen	I	+	alle
Nachweis von Abbauprodukten	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozес- sen (qualitativ)	Die Abwesenheit von Metaboliten allein kann nicht als Ausschluss von NA-Prozes- sen gedeutet werden. Werden allerdings bestimmte Metabolite gefunden → qual. Nachweis f. d. Abbau best. Substanzen	II	- (MTBE)	METLEN
Chemisches Fingerprinting	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozес- sen (qualitativ)	Die Methode ermöglicht es, auf die Aus- gangsprodukte zu schließen, MS hin- sichtlich ihrer Ähnlichkeit und Quellen- Fahnenbeziehungen zu vergleichen sowie eine Einstufung des Abbaugrades vorzu- nehmen	I	°	Epple
Bestimmung von Zellpopu- lationen in Bodenmaterial	Unspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (qualitativ)	Durch die Zellzahlbestimmung kann nicht darauf geschlossen werden, dass durch die Mikroorganismen auch ein Schad- stoffabbau im Feld stattfindet	I	+	METLEN, BraNi, PCK

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 ver- wendet in Projekt
Abbauversuche und Mikro- kosmenstudien	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (qualitativ)	Abbauexperimente in Batch- und Säulen- versuchen mit Standortmaterial liefern Hin- weise über die Abbaubarkeit der Schad- stoffe an einem Standort	I	+	METLEN, BraNi, Span- dau, PCK
In-situ-Respirationstests	Unspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (qualitativ)	Insbesondere zur kurzfristigen Ab- schätzung der potenziellen biol. Aktivität geeignet	I	-	BraNi
In-situ Hybridisierung (FISH)	Qualitativer Nachweis	Das Vorhandensein abbaurelevanter Mikro- organismengruppen kann nachgewiesen werden	I	-	METLEN
Groundwater Fence Methode	Schadstofffrachtenbestimmung Komponentenspezif. Nachweis v. Abbauprozessen (quant.)	Abstand der MS entlang der Transekte sollte kleiner sein als die Korrelationslänge, die die Aquiferheterogenität beschreibt	II	°	BraNi, PCK
Abbauraten aus Felddaten	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (quantitativ)	Die quantitative Berechnung stoffspezifi- scher Abbauraten ermöglicht einen relati- ven Vergleich der Abbaubarkeit der Stoffe untereinander und kann als Eingangsgröße für analytische bzw. numerische Transport- simulationen dienen	II	°	BraNi, Span- dau, PCK
Quantifizierung der erfolgten Gesamtoxidationsleistung über eine Bilanzierung des Elektro- nenakzeptorverbrauchs	Zeitlich kumulative Ermittlung des erfolgten biologischen Abbaus (unspezifisch über alle Substanzen)	Eine Gewichtung der verschiedenen Elek- tronenakzeptoren am Gesamtabbau ist möglich	II	+	alle
Bestimmung der Isotopensig- naturen stabiler Isotopenver- hältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bzw. $^2\text{H}/^1\text{H}$)	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (quantitativ)	Nachweis des biol. Schadstoffabbaus un- abhängig von der Stoffkonzentration bzw. von Verdünnung und Dispersion	II	°	BraNi, Epple, PCK
Transportmodell-gestützte Berechnung fließpfadbezoge- ner Abbauraten	Komponentenspezifischer Nachweis von Abbauprozessen (quantitativ)	In Kombination mit geochemischen Daten anzuwenden: Abschätzung von Unsicher- heiten über Sensitivitätsanalysen	II	°	PCK

Methode	Zielsetzung	Beurteilung	Stufen (Kap. B2)	Standard- verfahren	Im TV 1 ver- wendet in Projekt
Ermittlung von Retardationsfaktoren nach dem Koc-Konzept	Bestimmung der Sorption	Die Ermittlung der Retardationsfaktoren stellt eine „einfache“ Methode dar	II	+	BraNi
Analytische Berechnung der Diffusion über ein Mehrkomponentengemisch nach Fick'schem Gesetz und Raoult'schem Gesetz	Bestimmung der Volatilisierung	Praxistaugliche Quantifizierungsmethode, die nicht auf numerische Modellrechnungen angewiesen ist	II	-	BraNi
Numerische Simulation der Volatilisierung	Bestimmung der Volatilisierung	Nur mittels bisher anspruchsvoller Modellierungsmethoden möglich	II	-	BraNi
Reaktive Transportmodellierung	Quantitative Beschreibung der gekoppelten Prozesse Advektion, Disp., Diff, Sorption, Abbau, ggf. Volatilisierung, etc. = vollständige Beschreibung aller relevanten Prozesse	Quantitativ, Notwendigkeit von Sensitivitätsanalysen zur Abschätzung von Unsicherheiten	II	-	alle

+: ja / -: nein / °: vermehrter Einsatz im Feld

B3.4 Prognose

Zur Beurteilung des Fahrenverhaltens ist eine Prognose der zeitlichen Veränderung auf Grund der Wirkung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse notwendig. Aussagen über den Zeitraum bis zum Erreichen der Stationarität, über die Dauer der Fahrenstationarität bis zum Zeitpunkt der Trendumkehr und Aussagen zur maximalen Fahrenausdehnung werden hierdurch möglich. Daneben kann eine Prognose über die Schadstoffquelllebensdauer abgegeben werden.

B3.4.1 Prognose der Lebensdauer einer Schadstoffquelle

(BraNi)

Die Lebensdauer einer Schadstoffquelle ist von zahlreichen Faktoren abhängig, die in der Regel auch bei größtem Erkundungsaufwand nicht sicher bestimmbar sind. Zu den wichtigsten Faktoren zählen

- Die eingetragene Schadstoffmasse
- Bei organischen Mischphasen: die Zusammensetzung der Schadstoffquelle
- Die Art der Quelle (LNAPL oder DNAPL, Pools oder Blobs)
- Die räumliche Verteilung der Quelle (z.B. „vergleichsweise homogen“ oder „stark heterogen“; in Abhängigkeit der Struktur des Untergrunds)
- Der Grundwasserumsatz, d.h. der Volumenstrom durch die Schadstoffquelle

Da Masse und Emission einzelner Inhaltsstoffe in aller Regel sehr unterschiedlich sind, sollte die Lebensdauer immer nur auf Einzelstoffe bezogen werden. Die Lebensdauer der Schadstoffquelle in Bezug auf schlecht lösliche Substanzen ist grundsätzlich höher als für gut lösliche Stoffe. Gemäß des Raoult'schen Gesetzes emittieren gut lösliche und hoch volatile Stoffe schneller als die schlechter löslichen und gering volatilen Substanzen, deren Anteil in der Phase dadurch mit der Zeit zunimmt. Dies führt zu einer stetigen Abnahme der Gesamtemission. Das Verhältnis von Schadstoffmasse und -emission ändert sich somit über die Zeit. Auch bei geringen und geringsten Emissionen können noch beträchtliche Schadstoffmassen im Untergrund vorliegen.

Die Entwicklung von Masse und Emission über die Zeit kann sowohl analytisch als auch numerisch berechnet werden. Letzteres kann, je nachdem welches der verfügbaren Simulationswerkzeuge verwendet wird, innerhalb des Modells zur Prognose der Schadstofffahrenentwicklung oder in einem separaten Modell erfolgen.

Im Projekt BraNi wurde, basierend auf der analytischen Berechnung der Schadstoffquellenemission (s. Kap. B3.1.3.3), ein explizites Differenzenverfahren angewendet, um die Emission aus dem vorliegenden LNAPL Pool als Funktion der Zeit mit sich ändernden Stoffzusammensetzungen im LNAPL zu berechnen (PETER et al. 2008). Für weitere Details siehe z.B. den Abschlussbericht des Projekts BraNi, TL1 (CD).

Hinweise und Empfehlungen:

- Bei LNAPL-Pools resultiert die Unsicherheit in der Bestimmung der Schadstoffmasse im Wesentlichen aus zwei Parametern: zum einen den Van Genuchten Parametern (VAN GENUCHTEN 1980) und zum anderen aus der Schadstoffquellgeometrie, d.h. der scheinbaren Phasenmächtigkeit und der lateralen Phasenausbreitung. Schon geringe Ände-

rungen der mittleren scheinbaren Phasenmächtigkeit können erhebliche Auswirkungen auf die Schadstoffmasse und damit die prognostizierte Lebensdauer einer Quelle haben.

- Neben den oben genannten Einflussfaktoren kann die Lebensdauer einer Schadstoffquelle auch durch weitere Parameter beeinflusst werden. So führt z.B. eine erhöhte Grundwasserneubildung bei LNAPL Pools zu einer größeren Schadstofffreisetzung ins Grundwasser (und damit zu einer geringeren Lebensdauer der Quelle).
- Zur Diskussion, der Berücksichtigung der Lebensdauer einer Schadstoffquelle sowie der Schadstoffmasse bei der Akzeptanz von MNA siehe den Abschlussbericht des TV 1-Projekts Eppe (CD, Anhang 9, Kap. 7.3).

B3.4.2 Abschätzung der Fahnenentwicklung

(METLEN, BraNi, Eppe, PCK)

Um die Fahnenentwicklung bzw. die räumlich-zeitliche Ausbreitung der Schadstoffe abzuschätzen, können von reaktiven Transportmodellen, z.B. mit MT3D, RT3D, PHT3D, GeoSys, oder mit MIN3P Szenarien gerechnet werden, vgl. Kap. B3.1.3.4. Ziel dieser Szenarien-Rechnungen ist es, die entscheidenden Einflussfaktoren auf die Fahnenentwicklung zu identifizieren und anhand einer Abschätzung der Unsicherheiten dieser Einflussfaktoren zu einer Beurteilung der Ergebnisunsicherheit zu gelangen. Für weitere Informationen wird auf das Kap. 7 der Handlungsempfehlungen sowie die ausführlichen Abschlussberichte der Projekte (CD) verwiesen.

B3.5 Identifizierung potenzieller Rezeptoren bzw. Schutzziele

Für eine Gefährdungsabschätzung ist es notwendig, potenzielle Rezeptoren oder Schutzziele zu identifizieren, die unmittelbar, mittelbar oder langfristig durch einen Schadensfall beeinträchtigt sein könnten. Bewertungsrelevante Schutzgüter, aus denen standortbezogen Schutzziele definiert werden, sind:

- Mensch
- Grundwasser
- Oberflächenwasser (aquatische Ökosysteme)
- Boden (terrestrische Ökosysteme).

Über folgende Wirkungspfade können die Schutzziele von einer Schadensfläche betroffen sein (§ 2 Pkt. 8 BBodSchV):

- Boden – Mensch (Wirkungspfad 1)
- Boden – Nutzpflanze – Mensch (Wirkungspfad 2)
- Boden – Grundwasserfassung – Mensch (Wirkungspfad 3)
- Boden – Oberflächenwasser – Mensch (Wirkungspfad 4)
- Boden – Innenraumluft – Mensch (Wirkungspfad 5)

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

- Boden – Außenluft – Mensch (Wirkungspfad 6)
- Boden – Grundwasser (Wirkungspfad 7)
- Boden – Aquatische und Terrestrische Ökosysteme (Wirkungspfad 8 u. 9)

Für die standortbezogene Definition der Schutzobjekte und Wirkungspfade siehe z.B. die Abschlussberichte des Projekts BraNi (CD). Im Projekt VMZ Spandau wurden mögliche Ausgasungen aus dem Aquifer in Kellerräume und Gebäude (Raumluft) überprüft. Es konnten keine kritischen Konzentrationen an standorttypischen Gasen (insb. Methan) in der Raumluft gefunden werden. Geringe Gaskonzentrationen wurden in einer Abwasserleitung (verursacht durch Abbauprozesse) gemessen, die erforderlichen Sicherheitsbestimmungen wurden in einer Betriebsanweisung festgelegt.

B3.6 Erkundung der (Hydro-)geologie

Die Erkundung der hydraulischen und geochemischen Eigenschaften eines Standortes (und somit der Aufenthaltszeiten) stellt eine entscheidende Grundlage zur Abbauratenbestimmung dar. Im TV 1 wurden vorwiegend **Pumpversuche** und **Tracertests**, aber auch **Injection Loggings** und **Slug-Tests** zur hydrogeologischen Untergrunderkundung eingesetzt. Darüber hinaus konnte im Projekt Eppe eine neue **Diffusionsmessmethode für Kluft-GW-Leiter** entwickelt werden. Im Folgenden soll nur auf diese im TV 1 eingesetzten innovativen Erkundungsmethoden (als kleinem Ausschnitt aus einer an einem Standort zu leistenden Erkundung unter Verwendung diverser möglicher Erkundungsmethoden) näher eingegangen werden.

B3.6.1 Diffusivitätstests

(Eppe) *METHODENSAMMLUNG 5.1.4*

Diffusivitätstests dienen der Identifizierung eventueller bevorzugter Fließwege und zur Bestimmung hydraulischer Parameter, entweder alternativ zu üblichen Methoden (z.B. Pumpversuche), die im Kluftgestein nicht ähnlich wie im porösen Medium einsetzbar sind, oder komplementär dazu, falls Pumpversuche nur begrenzt möglich sind.

Bei Diffusivitätstests (Abb. 22) handelt es sich um eine spezielle Form hydraulischer Tests, bei denen eine kurze, zeitlich konstante oder eine variable Anregung des Grundwasserkörpers durch eine Wasserentnahme oder -injektion erfolgt. Für die Ermittlung der Diffusivität (definiert als Verhältnis zwischen hydraulischer Durchlässigkeit und Speicherkoeffizient) wird bei einer Anregung durch eine kurze zeitlich konstante Wasserinjektion oder -entnahme die Zeit zwischen Anregung und Ankunft des Signals am Beobachter gemessen. Das Ergebnis der Auswertung kann räumlich dem Bereich zwischen Pumpbrunnen und Beobachtungsbrunnen zugeordnet werden. Die Methode dient der Bestimmung präferentieller Fließwege, insbesondere bei heterogenen Geringleitern. Es handelt sich hierbei im eigentlichen Sinne nicht um eine Methode zur räumlichen Abgrenzung der Schadstofffahne im Grundwasser. Die präferenziellen Fließwege könnten jedoch als potenzielle Untersuchungsgebiete dienen, wo eine eventuelle Fahnenausbreitung zu erwarten wäre. Die Fahnenausbreitung muss zusätzlich mit Messpunkten bestimmt und bestätigt werden.

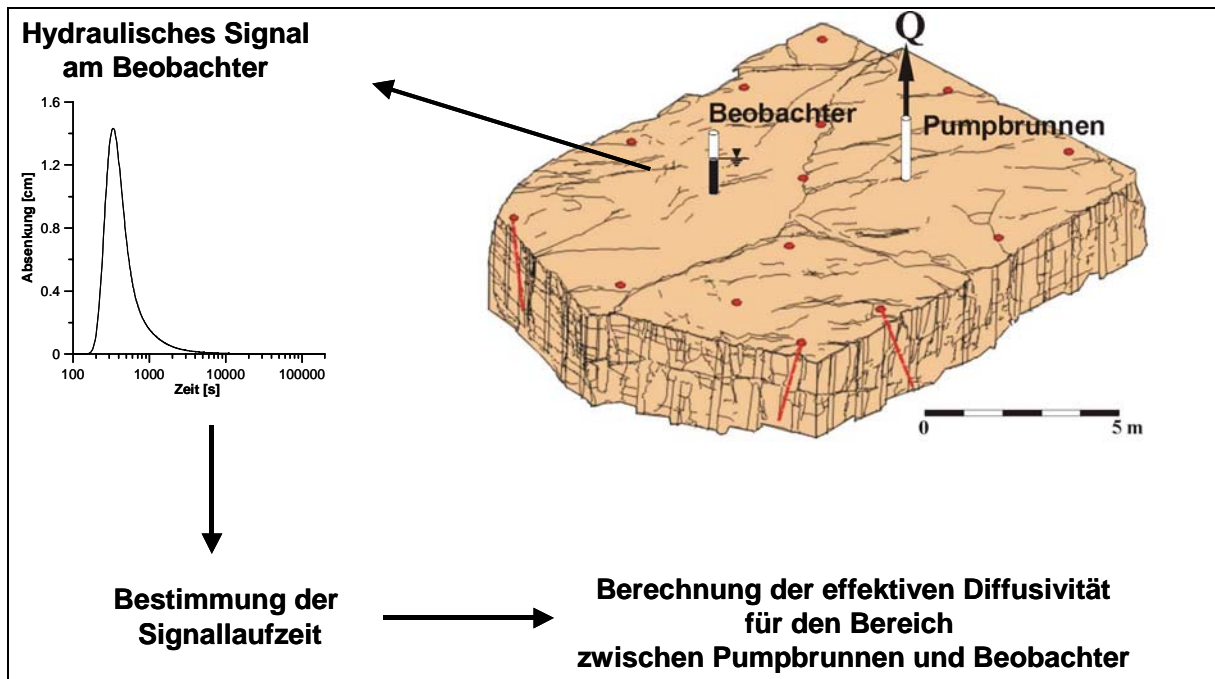


Abb. 22: Diffusivitätsmessungen (Quelle: Projekt Epple)

Hinweise und Empfehlungen:

- Der Vorteil von Diffusivitätstests liegt in ihrer schnellen Durchführbarkeit durch sehr kurze Versuchszeiten, wobei zusätzlich - im Vergleich zu herkömmlichen geohydraulischen Erkundungsmethoden - die zu entnehmende Menge (kontaminierten) Wassers drastisch reduziert wird.
- Weitere Vorteile der Methode: Das detektierte Signal kann eindeutig dem Bereich zwischen Anregungs- und Beobachtungsbrunnen zugeordnet werden (beim Pumpversuch ist dies nicht möglich, da integrierend, beim Tracerversuch nur bedingt, da das Ergebnis abhängig von den gegebenen Randbedingungen und dem Wiederfindungsgrad ist).
- Die Methode ist bisher nur in Geringleitern einsetzbar, wobei ein Einsatz theoretisch auch in hoch ergiebigen Grundwasserleitern denkbar ist (Limitierung: Aufzeichnungsfrequenz der Drucksonden). Erste Tests bei gespannten Verhältnissen sind erfolgreich durchgeführt worden. Untersuchungs-/Testbedarf besteht noch hinsichtlich der möglichen Entfernungen, über welche die Diffusivitätstests in Lockergesteinen einsetzbar sind.

B3.6.2 Injection Logging

(BraNi: Brand, TL2; PCK) METHODENSAMMLUNG 5.1.1

Mit dem Direct-Push-gestützten Injection Logging (DIETRICH et al. 2007, BUTLER et al. 2007) ist eine Aufnahme der relativen hydraulischen Durchlässigkeiten über die Tiefe in kurzen Zeiten möglich. Hierzu wird Wasser über ein Direct-Push-Sondiergestänge mit einer hohen Fließrate in den Aquifer verpresst. Oberirdisch werden dabei die Fließrate und der Wasserdruck aufgezeichnet. Da die Erfassung der Werte nur relativ kurze Zeit in Anspruch nimmt, ist an einem einzelnen Sondieransatzpunkt eine hohe vertikale Auflösung (z.B. Aufnahme in

Teil B: Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung

Schritten von 30 cm) zu realisieren. Der Quotient aus Fließrate und Wasserdruck gibt hierbei die spezifische Kapazität des erfassten Aquiferabschnitts wieder. Über die zusätzliche Bestimmung von Kf-Werten durch einzelne Direct-Push-Slugtests (vgl. Kap. B3.6.3) in ausgewählten Tiefen, lässt sich ein aus dem Injection Logging erhaltenes Profil relativer Durchlässigkeiten kalibrieren, wodurch sich auf die Kf-Wertverteilung über die Tiefe schließen lässt.

Hinweise und Empfehlungen:

- Die Wasserverpressung sollte möglichst bei zwei unterschiedlichen Fließraten erfolgen, um die Unabhängigkeit von den Fließraten und somit eine hohe Belastbarkeit der erhaltenen Daten sicher zu stellen.
- Da bei diesem Verfahren größere Wasservolumen verpresst werden, ändert sich zeitweise die Grundwasserzusammensetzung im direkten Umfeld der Untersuchungsstelle.

B3.6.3 Direct-Push-Slug-Tests

(METLEN, BraNi: Brand, TL2; PCK) METHODENSAMMLUNG 5.1.2

Wie auch mit konventionellen Slug-Tests, die in Grundwassermessstellen durchgeführt werden, können Direct-Push-Slug-Tests zur In-situ-Kf-Wertbestimmung eingesetzt werden. Da für Direct-Push-Slug-Tests jedoch keine Grundwassermessstellen vorhanden sein müssen, bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, Kf-Werte mit relativ geringem Aufwand zu bestimmen und die erhaltenen Informationen direkt zur Festlegung weiterer Bestimmungspunkte heranzuziehen. Die Berechnung von Kf-Werten aus Slug-Tests erfolgt anhand aufgezeichneter Grundwasserstandsschwankungen, die in Folge impulsartig herbeigeführter Grundwasserstandsänderungen auftreten (BUTLER 2002).

Hinweise und Empfehlungen:

- Dieses Verfahren eignet sich vor allem für sandige und kiesige Aquifere mit nur geringen Tonanteilen.
- Die Durchführung eines einzelnen Direct-Push-Slugtests erstreckt sich i.d.R. über eine Dauer von 2-3 Stunden. Die Aufnahme mehrerer Kf-Wert-Profile anhand von Slugtests zur Erstellung eines Aquifermodells ist daher i.d.R. nicht möglich. Vielmehr empfiehlt sich die Kombination dieser Methode mit Direct-Push-Injection-Logging oder ähnlichen Verfahren, um räumliche Informationen über Permeabilitäten und Kf-Werte zu erhalten.



Teil C: Fallbeispiele

Teil C: Fallbeispiele

C1 Übersicht zu den Projekten des KORA Themenverbundes 1

Im Rahmen des KORA Themenverbundes 1 wurden an sieben Standorten innerhalb von fünf Projekten („METLEN Leuna“, „Brand/Niedergörsdorf“ mit 3 Standorten, „OLES Epple Stuttgart“, „VMZ Spandau“ und „PCK Schwedt“, siehe Abb. 23) anhand verschiedener Methodenkombinationen die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (Natural Attenuation, NA-Prozesse) untersucht und demonstriert. Bei allen Standorten, bis auf den Standort Epple, handelt es sich um Lockergesteinsaquifere. Sie dienen als Referenz für verschiedene MKW-/BTEX-/MTBE-Schadensfalltypen:

- Praktische Implementierung des Enhanced Natural Attenuation (ENA) -Konzepts für schwer abbaubare Stoffe wie MTBE an einem ehemaligen Raffineriestandort (METLEN Leuna)
- Typische Mineralölschadensfälle ehemaliger militärischer Liegenschaften, Quantifizierung und Bewertung der NA-Prozesse (Brand/Niedergörsdorf)
- Schadensfall eines ehemaligen Mineralölwerks im urbanen Raum, geklüfteter Geringleiter, Mischkontamination, Quellensanierungsmaßnahme und deren Einfluss auf die NA-Prozesse (OLES Epple Stuttgart)
- Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur unterstützten In-situ Schadstoffminderung MKW- und BTEX-belasteter Standorte an einem ehemaligen Tanklagerstandort (VMZ Spandau)
- Großflächig kontaminiertes aktives Raffineriegelände, Quantifizierung und Stimulation des natürlichen Schadstoffminderungspotenzials durch on-site Versuche unter In-situ Bedingungen (PCK Schwedt)

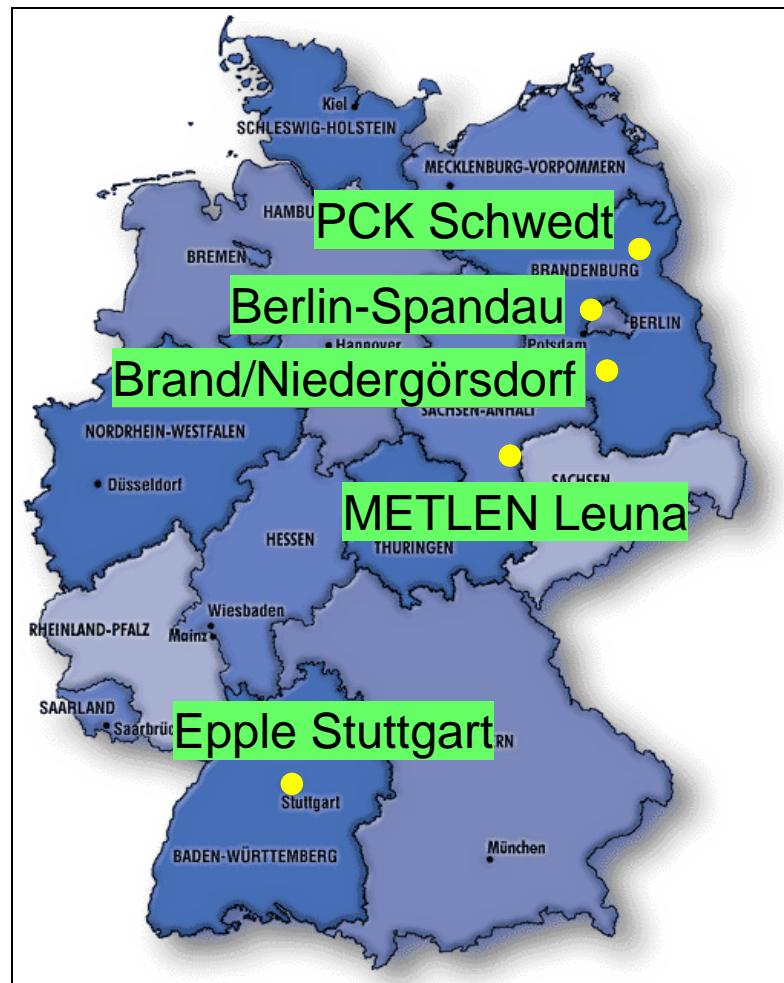


Abb. 23: Lage der Standorte des TV 1

Die Fragestellungen, durchgeführten Untersuchungen, Ergebnisse und Beurteilungen von (M)NA und ENA an den einzelnen Standorten sind in den nachfolgenden Abschnitten im Detail dargestellt. Tab. 17 gibt einen vergleichenden Überblick zu den Standort- und Schadenscharakteristiken, Tab. 18 zu den an den Standorten eingesetzten Methoden (siehe auch Kap. B3). Ausführliche Projektbeschreibungen finden sich auf der beigefügten CD.

Tab. 17: Standort- und Schadenscharakteristiken der fünf KORA TV 1-Projekte (Brand und Niedergörsdorf: ein Projekt, jedoch drei verschiedene Standorte Brand, sowie TL1, TL2 in Niedergörsdorf)

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1^x, TL2^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Historische Nutzung	Raffinerie, Produktion MTBE	Tanklager auf russischem Militärflughafen	Tanklager auf russischem Militärflughafen	Herstellung, Verarbeitung, Handel mit Mineralölen u. mineralölverw. Produkten, Aufbereitung von Altöl und LCKW	Tanklager für Mineralprodukte (v.a. Kraftstoffe), Teerdestillation	Mineralölraffinerie, petrochemische Grundstoffindustrie, Düngemittelproduktion, Sonderabfallverbrennungsanlage
Nutzungsdauer	~ 70 Jahre, 1927 - 1996	~ 50 Jahre, 1945 - 1992; 1952 vermutlich Beginn des Kerosineintrags	~ 50 Jahre, 1945 - 1992	~ 100 Jahre, 1873 - 1986	50 Jahre, 1920 - 1970; 1939/1945 beschädigt	~ 50 Jahre, seit 1964
Aktuelle Nutzung	Brachland, teils Industrie & Gewerbe, kleine private Unternehmen, Großinvestoren, Infrastruktur	Ehem. Tanklagerfläche: keine (Brachflächen z.T. rückgebaut); restl. ehem. Flugplatz Werfthalle: „Tropical Island“ und weitere tagestouristische Nutzung (Parkplätze, Bistro etc.)	Ehem. Tanklagerfläche: keine restl. ehem. Flugplatz: Gokartbahn, Gleitschirmschule, gewerbliche Nutzung	Brachfläche	Produktion, Abfüllung und Lagerung von Molkereierzeugnissen	Modernisierte Raffinerie
Hauptkontaminanten (heute)	MTBE, BTEX, MKW	BTEX, MTBE, Trimethylbenzole, Ethyltoluole, Isopropylbenzol, Propylbenzol, Tetramethylbenzole, Alkane (nicht im GW)	(B)TEX, MKW, Trimethylbenzole, Ethyltoluole, Propylbenzole	MKW, PAK, BTEX mit hohem Benzol-Anteil, LCKW (PCE, TCE, cDCE, VC)	BTEX	BTEX, MKW

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Belastungs- tiefe [m unter GOK]	4 - 8	12 - 22	TL1: 20 - 24 TL2: 19 - 23	Primärschaden: ~10	1 - 11 (1. GWL), Ein- tragsbereich: ober- flächennah, abstro- mig: tiefer	bis 15
Hydrogeo- logische Bezugs- einheit¹⁾ & Aquifer- beschrei- bung	Fluviatile Sedimente; quartäre Sande und Kiese der Saale- hauptterrasse (GWL15)	Sande und Kiese des norddeutschen Flachlandes; lokal bindige Zwischen- schichten (Schluffe) als GW-Geringleiter (z.T. Ausbildung von schwebenden GWL)	Sande und Kiese des norddeutschen Flachlandes; schluf- figes Geschiebemer- gelpaket als Grund- wasserstauer	Quartäre Locker- gesteine (Auelehm, Fließerde), klüftige Festgest. d. Unteren Mittelkeupers (Ton- steine mit Kalkmer- gelbänken, im BH*** auch Dolomitbank)	Sande/Kiese d. nordd. Flachl.; Tren- nung des o./u. GWL durch stauenden Ge- schiebemergel (4m) im ges. Abstromber. u. wesentl. Teilen d. Haupteintragsber.	Sande und Kiese des norddeutschen Flachlandes; Ge- schiebemergel, die lokal als Zwischen- stauer fungieren
Flurabstand [m]	3 - 5 (0 am Rande der Hochfläche)	9 - 12	TL1 ^x : 19 - 20, TL2 ^{xx} : 15 - 18	Q*/DRM** 3 - 23, BH*** 3 - 22	2 - 3	~4 - ~6,5
Aquifer- mächtigkeit [m]	Saalekaltzeitl. GWL (GWL15): 1,5 - 6	-100 m mächtige Sandabfolgen (GWL- Komplex)	5 - 12	Q 3 - 9, DRM 5 - 15, BH 0,5 - 2	Ø 11	15 - 20
Abstands- geschw. [m/a]	77 - 117	Wenige 10er	10 - 50	DRM 700 - 6000, BH 3000 - 30000	25 - 50	130 - 150 (im un- mittelb. Bereich der AWBA ca. 300)
Kf-Wert [m/s]	4×10^{-4} - 3×10^{-3}	10^{-4} - 10^{-5} (Sande); < 10^{-5} (Schluffe)	TL1: rd. 10^{-5} TL2: rd. 10^{-5}	Q/DRM 2×10^{-5} BH 1×10^{-4}	$\sim 5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-3}$ - 8×10^{-6}

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Zahl bekannter Quellen	<u>Primärquelle:</u> Betriebsgelände d. ehem. alten Raffinerie m. vielen Einzelquellen (Kriegsschäden, Havarien, Handhabungsverluste) <u>Sekundärquelle:</u> großflächig aufschw. Leichtphase auf ~ 40 ha	Drei, 1 großflächige Schadstoffquelle (flächenhaft aufschwimmendes Kerosin), vermutl. 2 kleinere Schadstoffquellen im nördlichen Abstrom (aufschwimmendes Kerosin)	TL1: 2 Schadstoffquellen (Kerosin im Kapillarsaum) TL2: vermutl. 1 heterogene Schadstoffquelle mit aufschwimmender Kerosinphase	Multiple Einträge	z.T. sehr heterogen verteilte Eintragsber.; Schwerpunkte (Tanklager u. Teerdestill.); Havarien/unsachgem. Umgang im Umschlagsber.; belastetes GW ist Hauptschadstoffquelle, in der ges. Zone residual ges. Bel.bereiche	Multiple Einträge Produktionsanlagen, Verladeanlagen, Tanklager der Raffinerie, Düngemittelfabrik
Quellenbehandlung	Ab 2005: Abstromsicherung mittels Dichtwand + Tiefendrainage; GWRA (Strippung) zum Aufreinigen des kontaminierten Grundwassers; Phasenabschöpfung (Fahne: Kappung der Fahne durch Abstromsich., Abförderung der Restfahne über Schutzbrunnen)	2002 - 2006 Phasenabschöpfung mit Bodenluftabsaugung	TL1: Phasenabschöpfung (1998 - 1999) TL2: Phasenabschöpfung (1998 - 2002)	Aushub (63.500 Tonnen, 2001 - 2002) Hydraul. Abstromriegel: 1998 - 2003 Brunnengalerie, seit 2003 Vertikaldrainage	Keine, in Teilbereichen Dekontam. in der unges. Zone durch Bodenaushub während des Abrisses des Tanklagers und der Flächenaufbereitung; belastete Böden wurden entsorgt. Bei der Neubebauung wurden weitere Teildekontaminationen realisiert	Beseitigung Ölschlammbecken, Bodensanierungen im Wesentlichen baubegleitend, teilweise Phasenabsaugung, (Fahne: Abwehrbrunnenanlage)

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Eppele Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Wirkung/ Erfolg	Hohe Effizienz der Abstromsicherung (Fahne abgerissen, Befundfreiheit im Abstrom der Dichtwand), jedoch sehr hoher Kostenaufwand	Gute Effizienz in Bezug auf gefördertes Kerosinvolumen und ausgetragene kontam. Bodenluft. Abnehmende Effizienz mit der Zeit	Wegen mäßiger Effizienz Einstellung der Phasenabschöpfung	Nahezu vollständige Quellbeseitigung, Entkoppelung von nachgeordneten Restschäden und Abstromfahne, Beeinflussung der Messergebnisse durch Quelleinflüsse ausgeschlossen	Eingeschränkte Wirkung, da Hauptpotenzial in der gesät. Zone, jedoch Bodenbelastung im ungesättigten Bereich heute von untergeordneter Bedeutung, da nur geringes Nachschubpotenzial durch Versiegelungen, Teil-san. und nat. Schadstoffabbau in der unges. Zone	Verhinderung des Verdriftens des kontaminierten Grundwassers und der mobilen Produktphase, Reduzierung Schadstoffinventar
Fahnenlänge, Fahnenbreite	MTBE: knapp 2 km lang, 300 – 400 m breit (< 100 µg/l) BTEX: ~ 500 m lang (< 20 µg/l)	Mit Ausnahme von Benzol, MTBE und 1,3, 5-Trimethylbenzol sind keine Schadstoffe in > 100 m Entfernung von der Schadstoffquelle nachzuweisen Breite: 650 m	TL1: Länge: 60 - 120 m <10 µg/l Breite: 50-70 m TL2: Länge: 60 - 120 m, <10 µg/l Breite: 200 - 250 m	Für PAK und MKW: (Prüfwerte BBodSchV): DRM**: Länge 160 m, Breite 110 m, BH***: Länge 120 m, Breite 60 m	BTEX: ~ 250 m ab Grundstücksgrenze (80 m breit), < 15 µg/l Benzol bzw. < 2 µg/l in der äußersten GWMS PAK: ~ 50 m ab Grundstücksgrenze < 3 µg/l Breite ~10 m	Fahne durch Abstromsicherung gekappt; erstreckt sich vom Ottokraftstoff-Tanklager (TL) bis zur Abstromsicherung Abwehrbrunnenanlage (ca. 600 m) bis über die Ausdehnung/Breite des TL (ca. 1000 m)
Co-Kontamination	Ammonium, MKW, (untergeordnet LCKW, Sulfat)			LCKW	PAK (Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren), MKW, Phenole u. LCKW	Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfat

1) Einteilung in hydrogeologische Bezugseinheiten in Anlehnung an KUNKEL et al. (2004)

*Q: Quartär, **DRM: Dunkelrote Mergel, ***BH: Bochinger Horizont. ^xTL1: Tanklager 1, ^{xx}TL2: Tanklager 2. Weitere Abkürzungen siehe Kap. E1.

Tab. 18: Übersicht zu den Methoden und untersuchten Parametern an den TV 1- Standorten

	METLEN	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Größe der erkundeten Fläche	~ 200 ha	~ 40 ha	TL1: ~ 4 ha TL2: ~ 9 ha	Primärschaden: ~ 0,9 ha, hydrogeologisches Untersuchungsgebiet: ~ 15 ha	~ 4 ha (Grundstück) ~ 3,6 ha (Abstrombereich)	Untersuchungsraum Testfeld A & B (im Baufeld K9) zus. ~ 65 m × 40 m (2600 m ²), Vorerkundung Testfeld 1: 200 m × 350 m, Gesamtgelände PCK ~ 940 ha
vermutete Gesamt Schadensgröße	< erkundete Fläche	< erkundete Fläche	TL1: < erkundete Fläche TL2: +/- erkundete Fläche	~ = erkundete Fläche	~ 75 % der erkundeten Fläche	>> erkundete Fläche
Anzahl der genutzten Messstellen	~ 120 (von 250)	79 (von 79)	TL1: 30 (von 30), TL2: 45 (von 81)	~ 86 (von 124)	46 (von 52)	35 MS des Testfelds, Gesamtgelände PCK ~ 560 MS
Messstellenarten:						
• Einfach / voll verfiltert	90	29	18 TL1, 58 TL2		28	
• Mehrfach verfiltert	6	–	–	alle 86 Messstellen einfach (voll) und stockwerksspezifisch verfiltert, darunter 19 Messstellengruppen mit zumeist 2 Messstellen	–	35 durchgehend geschlitzte Direct Push 1" Messstellen in Kontrollebenen angeordnet
• Messstellenbündel	–	–	–		–	
• Messstellengruppen	–	2	2 (TL2)		12	
• 1"-GWMS (Direct-Push)	20	48	16 (TL2) 2 (TL1)		–	
• Direct-Push: Bodenluft	–	–	10 TL1, 3 TL2		–	
• Direct-Push MS Bündel	–	–	–		–	

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
Beprobungsintervall Erkundung	2 pro Jahr (20 GWMS monatlich)	1 - 4 pro Jahr	2 - 4 pro Jahr	~ 2 pro Jahr	2 pro Jahr	2 pro Jahr
Erkundungsmethoden	Direct-Push, Geoel. Oberflächenmessungen, Tracerversuche, Pumpversuche, Schürfe, Linerbohrungen	Adaptive DP-Erkundung (ROST; MIP), DP-Messstellenbau, (anaerobe) Bodenprobenahme, Kerosinprobenahme, tiefenhorizontierte GW-Probenahmen, Injection Logging, Slug-tests, Stichtagsmessungen, Datenlogger für GWstände, konv. Bohrungen	Adaptive DP-Erkundung (DP-GW-Probenahme, In-situ Bodenluftanalytik (nur TL1), DP-Messstellenbau, Bodenprobenahme, Kerosinprobenahme, tiefenhorizont. GW-Probenahmen, Injection Logging (nur TL2), Slugtests (TL2), Stichtagsmessungen	Sondierbohrungen (Eingrenzung ungesättigte Zone in der Quelle), Kernbohrungen mit Ausbau zu GWMS, Pumpversuche, Diffusivitätstests, Markierungsversuche zur GW-Erkundung	Grundwassermonitoring, Direct-Push-Sondierungen, Pumpversuche, Bodenluftmessstellen, Altuntersuchungen: RKS, Bohrungen, Bodenluftuntersuchungen usw.	Adaptive DP-Erkundung, Injection logging, Direct-Push-Slug-Tests, EC-Logs, Geoel. Oberflächenmessungen, Tracerversuche unter nat. hydraulischen Gradienten zur Quantifizierung der hydr. Parameter, Radonmessungen
Schadstoffanalytik (Wasserproben)¹⁾	MTBE, TBF, TBA, BTEX, MKW; untergeordnet: HKW, Phen-Index, PAK; AOX	BTEX, TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole, z.T. MKW (MTBE)	BTEX, TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole, z.T. MKW	MKW, BTEX, PAK, LCKW	BTEX; PAK, MKW, Phenole, LCKW, z.T. TMB; Heterocyclen	BTEX-Komponenten, MKW, Trimethylbenzole
geochem. Analytik (Wasserproben)	NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ , S, FeII, FeI, Fe ges., Na, K, Mg, Ca, Cl, HCO ₃ , PO ₄ , Arsen, DOC, Nickel, Kupfer, CSB, BSB 5, Aluminium, Silicium, Säurekapazität	Elektronenakzeptoren (NO ₃ , SO ₄ , FeII, Fe ges., MnII), z.T. S, Cl, PO ₄ , NH ₄ , HCO ₃ , TIC, CH ₄ , Vorortparameter	Elektronenakzeptoren (NO ₃ , SO ₄ , FeII, Fe ges., MnII), z.T. S, Cl, PO ₄ , NH ₄ , HCO ₃ , TIC, CH ₄ , Vorortparameter	Hydrochem. Übersichtsparameter (z.B. Anionen, Kationen, Redoxpot.), Milieuparameter (NH ₄ , NO ₃ , NO ₂ , SO ₄ , FeII, MnII)	Redox- und Leitparameter, PO ₄ , HCO ₃ und Hauptkationen (inkl. NH ₄), DOC	Temperatur, pH-Wert, Alkalität, Redoxpotenzial, O ₂ , Leitf., DOC, DIC, Kationen: FeII, MnII, Ca, Mg, Na, K, Si; Anionen: NO ₃ , NO ₂ , SO ₄ , Cl, PO ₄ , Br

	METLEN Leuna	Brand	Niedergörsdorf TL1 ^x , TL2 ^{xx}	Epple Stuttgart	VMZ Spandau	PCK Schwedt
spezielle Analytik	Metabolite und Nebenprodukte des MTBE-Abbaus	Isotopenanalytik	Isotopenanalytik (nur TL1)	Isotopenanalytik , Chem. Fingerprinting, Biomarker	GC/MS-Screening und Altersbestimmung des Hauptschadensbereiches in Rahmen von Altuntersuchungen	Isotopenanalytik
Mikrobiologie	Anreicherung/ Charakterisierung MTBE-abbauender Isolate, In-situ Hybridisierung (FISH), Untersuchung (an)-aerober Abbau und Cometa-bolismus, Adsorption von BTEX und MTBE auf Aktivkohle (Besiedelung, Abbau)	Mikrobiol. Untersuchungen zur Bestimmung der Ox. kapazität des Aquifermaterials für Eisenreduktion, Batchversuche zur Abbaubarkeit von BTEX durch autochthone Bakterien, Bestimmung von Abbauraten	Bioventingversuche, Titerbestimmungen zum Nachweis von Kerosinabbauenden Bakterienpopulationen (nur TL1)	-	Aerobe/anaerobe Abbauuntersuchungen mit Standortmaterial im Batch- und Säulenversuch	Bestimmung v. Zellpop.: KBE-Tests (bei 20° und 37°C); Batchversuche zur Ermittlung der limit. Faktoren, Seriell betriebene Batch-Anlage zur Ermittlung der Parameter des biol. Abbaus 1. Ord., Abbauexp. (anaerob) unter Zugabe v. NO ₃ ⁻
Isotope	¹³ C/ ¹² C	¹³ C/ ¹² C	¹³ C/ ¹² C	¹³ C/ ¹² C an PAK und LCKW	-	¹³ C/ ¹² C und ² H/ ¹ H
Modellierung	Strömungsmodell: GMS/ MODFLOW Transportmodell: MT3D	3D-Strömungsmodell GeoSys (Kombination aus ROCKFLOW und TBC) Reaktives Mehrkomponentenmodell mit MIN3P	Analyt. Berechnungen Num. Strömungs-/Transport-Modell: MIN3P Mehrphasenmodell COMPFLOW	Strömungsmodell: MODFLOW (PMWIN) Transportmodell: SMART	Strömungsmodell: MODFLOW Transportmodell: MT3D (geplant in 2. Projektphase 2008)	Strömungsmodell: MODFLOW Reaktive Transportmodellierung: TBC und Visual MODFLOW

1) MKW nach DIN EN ISO 9377-2, BTEX nach DIN EN ISO 15680, MTBE nach DIN EN ISO 15680

XTL1: Tanklager 1, XXTL2: Tanklager 2. Weitere Abkürzungen siehe Kap. E1.

C2 METLEN

M. Martienssen¹, M. Schirmer¹, M. Bittens¹, P. Werner², A. Fischer², M. Selle², C. Oehm², A. Dahmke³, D. Chen-Brauchler⁴

1. Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ Leipzig-Halle, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Marion.Martienssen@ufz.de
2. Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pratzschwitzer Straße 15, 01796 Pirna, pwerner@rcs.urz.tu-dresden.de
3. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Abt. Angewandte Geologie, Ludwig-Meyn-Str.10, 24118 Kie, adahmke@gpi.uni-kiel.de
4. Zentrum für Angewandte Geowissenschaften ZAG, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Sigwartstr.10, 72076 Tübingen, dai.chen@uni-tuebingen.de

C2.1 Standortbeschreibung

C2.1.1 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Das etwa 1.300 ha große Areal der früheren Leuna-Werke inmitten der Wirtschaftsregion Leipzig-Halle hat sich seit Anfang des 20. Jahrhunderts als Standort der chemischen Großchemie entwickelt. Der Name Leuna ist verbunden mit der Ammoniaksynthese (1916), der Kohlehydrierung zu Kraftstoff (ab 1927) und der Caprolactamsynthese zur Herstellung von Perlon (1938). Heute wird der Chemiestandort Leuna nach Umstrukturierungen von einer Betreibergesellschaft betreut und ist ein wirtschaftlich starker Standort für Spezial-, Massen- und Petrochemie mit hohem Wachstumspotenzial.

Leuna gehört zu den ökologischen Großprojekten (ÖGP) in Sachsen-Anhalt. Eines der Hauptschadenszentren im ÖGP Leuna stellt das Gelände der Alten Raffinerie dar. Kriegseinwirkungen mit einer 80-%igen Zerstörung der Anlagen sowie Leckagen und Havarien haben zu einem großflächigen Eintrag von Raffinerieprodukten in den Untergrund geführt. Auch der Einsatz von Methyl-tertiär-butyl-ether (MTBE), seit Beginn der 80er-Jahre, als Antiklopffmittel dem Benzin zugesetzt, hat zu dieser Belastung beigetragen.

Die Quelle der Grundwasserbelastung stellt eine ausgeprägte Mineralölphase dar, die sich unmittelbar am Standort befindet und auf die langjährige Produktion, auf Kriegseinwirkungen, Verladeverluste und Leckagen zurückzuführen ist. Die Kraftstoffe im Untergrund wirken seither als Quelle für Einträge von Mineralölen, BTEX und MTBE in das Grundwasser. In den Haupteintragszentren (hot spots) werden im Grundwasser Konzentrationen bis zu 290.000 µg/l für MTBE und bis zu 230.000 µg/l für BTEX nachgewiesen.

Die gelösten Schadstoffe werden mit dem Grundwasserstrom in östliche Richtung transportiert. Die generelle Fließrichtung ist auf die etwa 3 km entfernte, als lokaler Vorfluter wirkende Saale gerichtet. Abstromig des Einzugsgebiets befindet sich zudem das Trinkwasserkwerk Daspig, das gegenwärtig durch den Betrieb eines Schutzbrunnens gesichert wird. Ebenfalls im Abstrom befinden sich Feuchtbiootope, deren Trockenfallen bei der Konzeption von Sanierungsmaßnahmen zu verhindern war.

Da besonders MTBE aufgrund seiner physikochemischen Eigenschaften lange Schadstofffahnen bildet, wurde eine kurzfristige Sanierung des Raffinerie-Schadens angestrebt.

Die Fahnenlänge der BTEX betrug vor Beginn der Sanierungsmaßnahmen ca. 500 m. Die MTBE- Fahne von 300 - 400 m Breite erstreckte sich über knapp zwei Kilometer und erwies sich seit 2001 als stationär.

Seit Ende 2005 wird die Schadstofffahne mit Hilfe einer Dichtwand mit Tiefendrainage und einer GWRA erfolgreich abgereinigt. Allerdings ist die Abreinigung durch Strippung mit hohen betriebstechnischen und finanziellen Aufwendungen verbunden. Gleichzeitig erfolgte der Aushub lokaler hot spots im Außenbereich der Abstromsicherung.

Teil C: Fallbeispiele

Die Maßnahmen zur Sicherung / Sanierung der Fahne werden in den nächsten 1- 2 Jahren zu einer weitgehenden Schadstoffentfernung im Abstrom der Quelle führen. Der Schwerpunkt der aktuellen Altlastenbearbeitung zielt auf die Minimierung des Quellterms hin.

Die Effektivität von NA-Prozessen ist am Standort für den Abbau der aromatischen KW (BTEX) sicher nachgewiesen und wird bei der Altlastenbearbeitung intensiv betrachtet (MNA/ENA). Der natürliche Abbau von MTBE findet auf Grund der stark reduzierenden Verhältnisse in den quellennahen Fahnenbereichen nur in geringem Umfang statt. Der Abbau lässt sich aber durch Sauerstoffeintrag mittels ENA erheblich beschleunigen. Auf Grund dieser Tatsache konnte bei der Reinfiltration von gereinigtem Grundwasser ein Einleitgrenzwert von 200 µg/l angesetzt werden. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine natürliche Restabreinigung bereits im unmittelbaren Umfeld der Infiltrationsbecken, so dass im Abstrom MTBE-Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze angetroffen werden. Die Ergebnisse der Forschungsvorhaben METLEN und OXYWALL am Standort SAFIRA-Leuna sollen auch für die weitere Implementierung entsprechender ENA-Ansätze genutzt werden.

C2.1.2 Geologie & Hydrogeologie

Der Feldstandort befindet sich auf der Merseburger Buntsandsteinplatte, die sich aus den Schichten des Unteren, Mittleren und Oberen Buntsandsteins zusammensetzt. Überlagert werden diese Schichten unmittelbar von tertiären und quartären Bildungen. Es finden sich tertiäre Tone, Schluffe und Sande neben geringmächtigen Kohlebildungen. Im Südosten des Werksgeländes sind in der Spergauer Tertiärmulde bis zu 70 m mächtige Sedimente abgelagert. Die Basis der quartären Bildungen besteht aus einer durch Sande und Kiese aufgebauten 3 bis 8 m mächtigen Schotterterrasse (Saale-Hauptterrasse). Überlagert werden diese fluviatilen Sedimente von Geschiebemergeln bzw. Geschiebelehm der Saale-Kaltzeit (Grundmöräne 1). Die jüngsten geologischen Einheiten stellen holozäne limnische Bildungen (Mudden) im Bereich der Hochfläche und Auelehmbildungen im Bereich der Niederterrasse dar. Teilweise werden die Deckschichten von anthropogenen Auffüllungen überlagert oder ersetzt.

Die Durchlässigkeiten liegen zwischen 1×10^{-4} m/s und 5×10^{-3} m/s für den quartären GWL. Die Durchlässigkeiten in den unterlagernden präquartären Schichten liegen mehrere Zehnerpotenzen unter denen des Quartärs.

Die hydrogeologische Situation des Werksgeländes ist durch die Ausbildung einer flachlagernden Wechselfolge von Grundwasserleitern und -geringleitern gekennzeichnet. Die im Hangenden angeordneten Porengrundwasserleiter sind in tertiären und quartären Sanden sowie in quartären Kiesen ausgebildet. Nicht durchgehend sind lokal bindige Horizonte eingeschaltet, weshalb regional mehrere Grundwasserleiter vorhanden sein können. Die Mächtigkeit des oberflächennahen, quartären Grundwasserleiters (GWL15) schwankt im Maßnahmengebiet zwischen 1,5 und max. 6 m, mit einer jahreszeitlich bedingten Schwankungsbreite des Grundwasserspiegels von bis zu 90 cm. Die Grundwasserfließgeschwindigkeiten liegen bei ca. 77 bis 117 m/a. Die Hauptgrundwasserfließrichtung ist von NW nach SO gerichtet. Der Flurabstand liegt zwischen 3 und 5 m.

Der geochemische Zustand des quartären GWL15 wird durch die erheblichen Schadstoffkonzentrationen geprägt, welche aus der aufschwimmenden Leichtphase gelöst werden (v.a. sehr hohe MTBE und BTEX-Werte). Die präquartären GWL weisen nur lokale Kontaminationen auf.

Die ungesättigte sowie die gesättigte Bodenzone im GW-Schwankungsbereich sind im Bereich der Quelle massiv kontaminiert.

C2.1.3 Kontamination

Im Bereich der Quelle wurden im Zeitraum von 2001 bis 2005 relativ konstante Grundwasserbelastungen festgestellt. Dabei reichten die MTBE-Konzentrationen bis max. ca. 300 mg/l, die BTEX-Verbindungen bis max. ca. 230 mg/l. Der Abstrom zeigte bezüglich der beiden Hauptkontaminanten etwas geringere Befunde (BTEX max. ca. 18 mg/l, MTBE max. ca. 35 mg/l). Die erheblichen BTEX-Konzentrationen werden v.a. durch hohe Benzolkonzentrationen verursacht.

Aktuell sind infolge intensiver Wasserbewegungen während der durchgeführten Baumaßnahmen die Belastungen der Hauptkontaminanten u.U. vergleichsweise etwas geringer. Im Abstrom der 2005 errichteten Dichtwand tritt gegenwärtig eine deutliche Reduzierung der Konzentrationen auf. Die oben genannte Ausdehnung der Schadstofffahne für BTEX hat sich auf den Bereich oberhalb der Dichtwand reduziert (ca. 300 m Länge). Im Abstrom der Dichtwand wurde schon kurz nach dem Bau eine fast gänzliche Befundfreiheit nachgewiesen, wobei dort noch vorhandene BTEX-Verbindungen innerhalb weniger Monate nahezu vollständig reduziert wurden. Es liegen nun kleinräumig noch geringe bis sehr geringe Restbefunde vor. Die Abgrenzung der Fahne erfolgt durch den Grenzwert von 20 µg/l. Bezüglich der MTBE-Fahne wurde eine erhebliche Reduzierung der Konzentrationen nachgewiesen (max. ca. 5,5 mg/l; im nahen Abstrom 18 mg/l). Die Ausdehnung der Restschadstofffahne hat sich v.a. bezüglich der Breite reduziert (ca. 230 m). Die Länge ist aufgrund der fortgesetzten Schutzfunktion des Schutzbrunnens unverändert. Auch hier weisen die vorliegenden Befunde auf eine Wirkung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen hin.

C2.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Hauptproblemstellung des Projektes ist die Charakterisierung der Leistungen verschiedener ENA-Maßnahmen für die Beschleunigung des natürlichen Abbaus bei schwer abbaubaren Verbindungen. MTBE dient dabei als Modellschadstoff.

Der methodische Schwerpunkt des Projekts lag auf der modellhaften Beschreibung der chemischen, physikalischen und mikrobiologischen Prozesse, die zur Reduktion von Schadstoffmasse und -Konzentration beitragen. Untersucht wurde dabei der Einfluss von verschiedenen Elektronenakzeptoren (Sauerstoff in unterschiedlicher Dosierform, Nitrat), von Co-Substraten und von Maßnahmen zur Erhöhung der Bakterienbiomasse (Bioaugmentation) auf den biologischen Abbau. Im Einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Bestimmung von Ausmaß und Änderung der Schadstoffverteilung sowie der Verteilung von potenziellen Metaboliten, Co-Kontaminanten und Elektronenakzeptoren durch mehrjährige Beprobung von insgesamt ca. 120 Messstellen (integrale Beprobung, Multilevel-messstellen zur Bestimmung der vertikalen Fahnenausdehnung).
- Verfolgung der Wirkung verschiedener ENA-Maßnahmen in einem Forschungsbauwerk mit definierten Reaktionsräumen. Kinetische Beschreibung der ablaufenden Prozesse.
- Isolation und Charakterisierung der MTBE-abbauenden Mikroorganismen, Nachweis von Spezialisten für den MTBE Abbau (FISH-Untersuchungen), Mikrokosmen und Labormodellaquifer zum Nachweis und zur Beschreibung des MTBE-Abbaupotenzials.
- Geochemische Standardanalytik von GW-Proben und Aquifermatrix (Feststoffanalytik).
- Erstellung eines reaktiven Transportmodells für die Beschreibung der Schadstoffausbreitung und -elimination.

C2.3 Ergebnisse

C2.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Abbau von MTBE unter natürlichen Bedingungen stattfindet. Signifikante Abbauleistungen werden dabei nach bisher vorliegenden Resultaten durch aerobe bzw. mikroaerobe Prozesse realisiert. Somit bestimmt die Verfügbarkeit bzw. die Geschwindigkeit der Nachlieferung von Sauerstoff letztlich die Abbauraten für MTBE.

Ein anaerober Abbau ist unter Laborbedingungen möglich. Die erzielbaren Abbauraten sind aber so gering, dass durch den alleinigen natürlichen MTBE-Abbauprozess die dafür erforderlichen Redoxbedingungen nur selten eingestellt werden können. Durch geeignete ENA-Maßnahmen können jedoch u.U. auch anaerobe MTBE-Abbauprozesse induziert werden (siehe unten).

Zum Nachweis des biologischen Abbaus von MTBE kann u.a. die Bildung von Metaboliten herangezogen werden. Als besonders geeignet erwies sich dabei TBA. TBA kann in signifikanten Mengen als Schadstoffbeimengung auftreten, wird aber im weiteren Verlauf der Fahnne ausschließlich oder nahezu ausschließlich durch biologische Prozesse zunächst angereichert und nachfolgend abgebaut. Akkumulation und Abbau lassen sich durch kinetische Modelle des mikrobiellen Abbaus beschreiben und sind so geeignet, Abbauraten für die Substanz und seines Metaboliten auch unter natürlichen Bedingungen abzuschätzen. Als qualitativer Marker für den MTBE-Abbau kann zusätzlich auch TBF (tertiär-Butylformiat) genutzt werden. Allerdings wird die Substanz nicht nur biologisch, sondern auch durch abiotische Prozesse abgebaut. Da der abiotische Abbau stark von der Geochemie des Standortes abhängt, ist eine kinetische Modellierung des biologischen Prozesses für TBF nur unter Modellbedingungen möglich.

Als schnell verfügbares Instrument für ein erstes Screening auf das Vorhandensein von Abbaupotenzialen für MTBE hat sich in den durchgeführten Untersuchungen die FISH-Technik bewährt. Die Zahl der bekannten Organismen, die zum vollständigen Abbau von MTBE befähigt ist, ist z.Zt. sehr begrenzt und lässt sich darüber hinaus gentechnisch in ca. 3 bis 4 Clustern zusammenfassen. Somit können die bekannten Organismen mit vertretbarem Aufwand nachgewiesen werden. Das Vorhandensein der entsprechenden Spezialisten kann als erster Anhaltspunkt für einen natürlichen MTBE-Abbau am Standort herangezogen werden. Das Fehlen der entsprechenden Organismen ist aber im Umkehrschluss kein Ausschlusskriterium für den MTBE-Abbau am Standort.

Der natürliche MTBE-Abbau kann durch geeignete ENA-Maßnahmen erheblich beschleunigt werden. Als besonders geeignet erwies sich dabei die Zugabe von Sauerstoff. Mit Reinsauerstoff wurden Gelöstsauerstoffkonzentrationen bis zu 30 mg/l realisiert. Höhere Konzentrationen können durch die Injektion von Wasserstoffperoxid realisiert werden. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit und damit die Sauerstofffreisetzung stark von der Geochemie und der mikrobiellen Aktivität des Standortes abhängig sind. Eine Schädigung der Mikroorganismen wurde im untersuchten Bereich bis ca. 1 g/l H₂O₂ nicht festgestellt.

Aus den vorliegenden Untersuchungen können erste Hinweise abgeleitet werden, dass ein Abbau von MTBE auch unter Verwendung von Nitrat als Elektronenakzeptor möglich ist. Durch die Kombination aus Aktivkohleadsorption und Nitratdosierung wurde innerhalb von 3 Jahren eine konstante Reduzierung von MTBE-Konzentrationen bis 30 mg/l auf ca. 6 mg/l erreicht. Ein erwarteter Durchbruch der mit Aktivkohle befüllten Areale fand im Versuchszeitraum nicht statt.

Erste Laborresultate weisen zusätzlich auf einen möglichen effektiven Abbau von MTBE unter methanogenen Bedingungen hin. Eine genauere Abschätzung der erreichbaren Abbauleistungen erfolgt noch.

Als technische Verfahren für die Realisierung von ENA-Maßnahmen stehen prinzipiell die Direktgasinjektion sowie die gezielte Dosierung von Elektronenakzeptoren, Nährstoffen und Bakterien in einem sog. Konditionierungsrinnenbauwerk zur Verfügung.

In den durchgeführten Untersuchungen hat sich das Konditionierungsrinnenbauwerk für BSB-Konzentrationen unterhalb von ca. 300 - 400 mg/l (einschließlich vorhandener Nebenreaktionen) als kostengünstig und effektiv bewährt. Im Konditionierungsrinnenbauwerk wird das gesamte anströmende Wasser mittels Dichtwand gefasst und durchströmt passiv eine so genannte Konditionierungsrinne, in welcher z.B. Sauerstoff, andere Elektronenakzeptoren oder auch Nährstoffe dosiert werden können. Da mit dieser Technologie praktisch das gesamte anströmende Grundwasser passiv gefasst wird, sind die Anforderungen an die geologische Erkundung gering. Durch entsprechende Befüllung der Rinne mit geeigneten Trägermaterialien können in der Konditionierungsrinne auch spezialisierte Mikroorganismen angesiedelt werden, die mit dem Grundwasserstrom ausgewaschen werden und nachfolgend im Aquifer für den biologischen Abbau zur Verfügung stehen. Nach Passage der Konditionierungsrinne gelangt das Grundwasser wiederum passiv zurück in den Aquifer, der als eigentlicher Reaktionsraum im Sinne von ENA genutzt wird.

Nachteilig wirkt sich beim Konditionierungsrinnenbauwerk aus, dass ENA-Maßnahmen wie die Dosierung von Sauerstoff nur an einem Punkt bzw. in einem begrenzten Raum stattfinden. Deshalb bleibt der Einsatzbereich auf die oben angegebenen BSB-Konzentrationen begrenzt. Alternativ müssten mehrere Rinnen innerhalb der Schadstofffahne installiert werden. Für sehr hohe Schadstoffkonzentrationen z.B. im quellennahen Bereich hat sich deshalb alternativ die direkte Sauerstoffgasinjektion bewährt. Da die Injektionsfelder praktisch in jeder beliebigen Größe installiert werden können, besteht bei dieser Technologie hinsichtlich der Grundwasserbelastung keine Obergrenze. Jedoch verlangt eine effektive Abreinigung die Herstellung eines geschlossenen Reaktionsraumes, ohne dabei durch Überdosierung die Schaffung von Verblockungen und Gaskanälen zu verursachen. Dazu sind erhebliche Aufwendungen für die kleinskalige geologische Erkundung und Modellierung der Gasinjektion erforderlich.

C2.3.2 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Berücksichtigung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 19) lehnt sich für die Beurteilung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an (siehe Kap. B2). Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können. Im Anschluss (Kap. C2.4) erfolgt eine Beurteilung, inwieweit das LABO-Positionspapier im Projekt anwendbar war, mit dem Ziel die MNA-Beurteilungsgrundlage speziell für branchentypische Standorte zu optimieren. Abschließend ist die behördliche Bewertung und Akzeptanz von MNA und ENA am Standort dargestellt (Kap. C2.5).

Teil C: Fallbeispiele

Tab. 19: Ergebnisse des Standorts METLEN in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionsapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Abgeschätzt nach großräumiger Erkundung und Interpolation ca. 2 000.000 m ²
Stoffinventar	Identifiziert, Hauptkontaminanten MKW, BTEX, MTBE
Schadstoffmasse	Keine Angaben (Fragestellung wird im Rahmen des ÖGP bearbeitet*)
Emission ins Grundwasser	Keine Angaben (Forschungsbauwerk in der Fahne, keine Quellenbetrachtung)

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	a) Ja für MTBE < 200 µg/l und b) ja für MTBE < Nachweisgrenze (im F&E Projekt erfolgte nur die Betrachtung eines Teilbereiches)
Vertikale Abgrenzung	Nur an ausgewählten Punkten, wegen geringer Aquifermächtigkeit nicht relevant

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	Fahne seit 2001 nicht mehr wachsend, signifikanter Abfall der Konzentrationen im mittleren und unteren Fahnenbereich (Natürliche Fahnenausbreitung kann infolge aktiver Sanierungsmaßnahmen ab 2006 nicht weiter verfolgt werden)
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Innerhalb der Quelle: sehr heterogene Verteilung, in der Fahne eindeutige Konzentrationsabnahme für alle Substanzen, für MKW und BTEX deutlich schneller als für MTBE
Beurteilung der räuml. Verteilung von EI. akzeptoren, geochem. Bed.	Eindeutige Abnahme der EA im Bereich Quelle und Fahne, intermediäre Zunahme von Fe (II). In der MTBE-Fahne werden die reduzierten Verbindungen wieder reoxidiert
Beurteilung Abbauprodukte	Verschiedene Metabolite nachweisbar, TBA sehr gut zur Beschreibung des mikrobiellen Abbaus geeignet
Mikrobiologische Nachweise	Nachweis spezialisierter Mikroorganismen durch FISH-Technik, Mikrokosmenuntersuchungen, Isolation von MTBE-Abbauspezialisten

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	<i>(Geschlossenes Bauwerk, keine Betrachtung der Gesamtfracht)</i>
Biologischer Abbau: Abbauraten	Km-Wert: MTBE= 3,2 mg/l, O ₂ = 1,6 mg/l V _{max} : Feld = 1,9 mg/l*d, Modell= 2,3 mg/l*d <i>(V_{max}= 2,3mg/l*d, Km= 3,2 mg/l für MTBE)</i>
Biologischer Abbau: Bilanzierung des El.akzeptor (EA)-Verbrauchs	<i>(für MTBE nicht relevant)</i>
Biologischer Abbau: Bestimmung der Isotopensig- naturen stabiler Isotopenver- hältnisse (¹³ C/ ¹² C)	<i>(Für MTBE wenig geeignet, weil Abbau überwiegend aerob und ge- ringe Fraktionierung)</i>
Sorption	<i>(MTBE wird praktisch nicht retardiert)</i>
Volatilisierung	Keine Angaben

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoffquel- len	Nicht Teil des Projekts <i>(Masse der Schadstoffquelle konnte nicht vollständig ermittelt wer- den*)</i>
Max. Fahnenlängen, Aus- breitungsverhalten räum- lich/zeitlich	Fahnenlänge konstant bei nahe 2000 m, Metabolite treten intermediär auf
Zeit bis Fahne stationär ist	Seit 2001 quasi stationär

* Am Standort liegen viele einzelne Schadstoffquellen mit unterschiedlicher Belastung und Belastungsintensität vor, die noch nicht vollständig inventarisiert und quantifiziert werden konnten. Bei den wenigsten Schadstoffquellen handelt es sich tatsächlich um aufschwimmende Phase. Einige Bereiche sind bis in Tiefen von mehr als 10 m verschmiert.

C2.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Die Beurteilung nach dem LABO Positionspapier ist prinzipiell möglich, jedoch ist zu beachten, dass verschiedene Kriterien nicht für alle Schadstoffe zutreffen. Der Verbrauch an ionischen Elektronenakzeptoren gibt für MTBE vermutlich an den meisten Standorten keine belastbare Aussage.

C2.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA und ENA am Standort

MNA wird von der Behörde als beachtenswerter Sachverhalt bei der Entscheidungsfindung berücksichtigt. Für MTBE konnte dadurch ein vergleichsweise hoher Grenzwert für die Re-Infiltration nach einer aktiven Grundwasserreinigungsmaßnahme genehmigt werden. Die durchgeführten F+E-Maßnahmen konnten als Hilfestellung bei der Entscheidungsfindung genutzt werden. Die bisher vorliegenden Resultate haben diese risikobehaftete Entschei-

Teil C: Fallbeispiele

derung nachträglich bestätigt. MNA bzw. ENA als alleinige Maßnahme wurden wegen der hohen Schadstofffrachten, der großen Fahnenausdehnung, der unmittelbaren Gefährdung eines angrenzenden Schutzgutes und gleichzeitig verfügbarer umfangreicher finanzieller Mittel für aktive Sanierungsmaßnahmen nicht in Betracht gezogen.

C2.6 Erfahrungen & Ausblick

Die Untersuchungen ergaben einen umfangreichen Wissensfundus über das Verhalten von MTBE und seinen natürlichen Abbau. Darüber hinaus können die Resultate auch auf andere persistente Umweltschadstoffe übertragen werden.

Die Eignung von ENA-Maßnahmen für den anaeroben MTBE-Abbau konnte in der verfügbaren Zeit nicht endgültig geklärt werden. Ein MTBE-Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen scheint aber mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich und als ENA-Maßnahme Erfolg versprechend zu sein. Unter methanogenen Bedingungen wurde zumindest unter Laborbedingungen ein signifikanter Abbau nachgewiesen.

Dort wo ENA-Maßnahmen möglich sind, besitzen sie gegenüber klassischen on-site Sanierungstechnologien erhebliche technische und finanzielle Vorteile.

Die Akzeptanz bei den Behörden ist allgemein hoch. Die Umsetzung wird häufig durch die Relation zwischen dem Kostenaufwand für eine aktive Sanierung und den dafür verfügbaren finanziellen Mitteln bestimmt.

C2.7 Kosten

ENA	Betriebskosten [€/m ³]	Sanierungskosten ges.
Konditionierungsrinne:	0,34 €/m ³	0,80 €/m ³
Direktgasinjektion:	0,49 €/m ³	0,69 €/m ³
Biologische Behandlung <i>on-site</i> :	0,34 €/m ³	0,70 €/m ³
Strippung + Aktivkohleadsorption:	1,06 €/m ³ (ohne Personal)	>2,00 €/m ³

C2.8 Veröffentlichungen im Projekt

Fischer, A., Oehm, C., Werner, P. (2007): Behaviour of methyl tert-butyl ether (MTBE) and other fuel oxygenates under acidic conditions. 3rd European conference on MTBE and other fuel oxygenates, Antwerp, 7. - 8.06.2007, Conference Proceedings: 43-46.

Oehm, C., Stefan, C., Werner, P., Fischer, A. (2007): Adsorption and Abiotic Degradation of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE). In Hutzinger, O. (ed), Barcelo, D. (volume ed): Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 5, Part R, Fuel Oxygenates. Springer Verlag Berlin Heidelberg: 191-212.

Selle, M., Oehm, C., Fischer, A., Stefan, C., Werner, P. (2007): Enhanced anaerobic and aerobic biodegradation of MTBE. Case study – Project METLEN. 3rd European conference on MTBE and other fuel oxygenates, Antwerp, 7. - 8.06.2007, Conference Proceedings: 53-56.

Schirmer, M., Martienssen, M. (2007): Enhanced Natural Attenuation of MTBE. In: In Hutzinger, O. (ed), Barcelo, D. (volume ed): Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part R, Fuel Oxygenates. Springer Verlag Berlin Heidelberg: 139-158.

- Martienssen, M. (2007): Comparison of different technologies for the Treatment of MTBE contaminated groundwater. 3rd European conference on MTBE and other fuel oxygenates, Antwerp, 7.-8.06.2007, Conference Proceedings: 57-62.
- Haase, K., Wendlandt, K.D., Graber, A., Stottmeister, U. (2006): Cometabolic degradation of MTBE using methane-propane- and butane-utilizing enrichment cultures and *Rhodococcus* sp BU3. *Engineering in Life Sciences* 6: 508-513.
- Martienssen, M., Kukla, S., Balcke, G.U., Hasselwander, E., Schirmer, M.: Evidence of natural occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation products. *Journal of Contaminant Hydrology* 87: 37-53.
- Rohwerder, T., Breuer, U., Benndorf, D., Lechner, U., Müller, R.H. (2006): The alkyl tertiary butyl ether intermediate 2-hydroxyisobutyrate is degraded via a novel cobalamin-dependend mutase pathway. *Applied Environmental Microbiology* 72(6): 4128-4135.
- Chen, D., Bittens, M., Grathwohl, P. (2005): Environmental risk assessment of MTBE contamination in groundwater at Leuna, Germany. *ConSoil Bordeaux 2005*, October 3-7, Conference Proceedings.
- Fischer, A., Oehm, C., Selle, M., Werner, P. (2005): Biotic and Abiotic Transformations of Methyl tertiary Butyl Ether (MTBE). *Environmental Science and Pollution Research* 12(6): 381-386.
- Fischer, A., Oehm, C., Selle, M., Werner, P. (2005): Neue Wege bei der Eliminierung von MTBE aus Grundwasser. *Altlasten Spektrum* 3: 135-136.
- Martienssen, M., Fabritius, H., Kukla, S., Balcke, G.U., Hasselwander, E., Schirmer, M. (2005): Evidence of Natural Attenuation at an MTBE contaminated site in Leuna (Germany) and different technologies to enhance the natural process. *Second European Conference on Natural Attenuation, Soil and Groundwater Risk Management*. 18.-20.5.2005 Dechema Frankfurt/Main: 20.
- Martienssen, M., Schirmer, M. (2005): Methyltertiärbuthylether – Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des ENA-Ansatzes (METLEN). *Labor und Feldstudien zur Optimierung des natürlichen biologischen MTBE-Abbaus am Standort Leuna*. Tagungsband 2. BMBF-Statusseminar KORA 22.-23.11.05 Frankfurt/Main: 9-20.
- Martienssen, M., Rohwerder, T., Rämisch, W., Fabritius, H., Hasselwander, E., Weiß, H., Schirmer, M. (2005): Einsatz von ENA (Enhanced Natural Attenuation) zur Verbesserung des natürlichen Abbaus von MTBE am Standort Leuna. 7. Symposium Natural Attenuation 21. -22. November 2005 Frankfurt/Main: 12-15.
- Oehm, C., Stefan, C., Selle, M., Fischer, A. (2005): New abiotic treatment of MTBE (methyl tert-butyl ether) – contaminated water using zeolites. *ConSoil Bordeaux 2005*, October 3-7, Conference proceedings: 2732-2738.
- Selle, M., Oehm, C., Fischer, A. (2005): Enhanced aerobic and anaerobic biodegradation of MTBE based on a mixed culture from a contaminated site. *ConSoil Bordeaux 2005*, October 3-7, Conference proceedings: 2724-2731.
- Somsamak, P., Richnow, H.-H., Häggblom, M M. (2005): Carbon isotope fractionation during anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) under different anoxic conditions. *Applied Environmental Microbiology* 39: 103-109.
- Somsamak, P., Richnow, H.-H., Häggblom, M.M. (2005): Carbon Isotopic Fractionation during Anaerobic Biotransformation of Methyl tert.-butyl ether (MTBE) and tert-amyl methyl ether (TAME). *Environmental Science & Technology* 39: 103-109.
- Chen, D., Bittens, M. (2004): Application of quantitative environmental impact assessment for MTBE & TBA contamination in groundwater at Leuna Site, Germany, *Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain*. Conference Proceedings: 96-99.
- Fischer, A., Probst, F., Rohwerder, T., Richnow, H.-H., Häggblom, M., Somsamak, P., Toikka, T. (2004): Compound-specific stable isotope analysis (CSIA) - A useful method for monitoring methyl /tert-/ butyl ether (MTBE) biodegradation in contaminated aquifers. *Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain*. Conference Proceedings: 36-38.
- Fischer, A., Oehm, C., Werner, P. (2004): Adsorption and abiotic degradation of MTBE through acidic catalysts. *Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain*. Conference Proceedings: 56-59.

Teil C: Fallbeispiele

Fischer, A., Müller, M., Klasmeier, J. (2004): Determination of Henry's Law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperatures. *Chemosphere* 54(6): 689-694.

Martienssen, M., Kukla, S., Balcke, G.U., Rohwerder, T., Haase, K., Schirmer, M. (2004): Enhanced Natural Attenuation of MTBE: Comparison of different technologies in field experiments at the Leuna site (Germany). Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain. Conference Proceedings: 60-64.

Martienssen, M., Schirmer, M. (2004): Methyltertiärbuthylether-Leuna als Referenzstandort zur Implementierung des ENA-Ansatzes (METLEN): Labor- und Feldstudien zur Optimierung des natürlichen biologischen MTBE-Abbaus am Standort Leuna. Tagungsband 1. BMBF-Statusseminar KORA 28.-29.9.04 Leipzig: 13-22.

Rohwerder, T., Cenini, V., Held, C., Martienssen, M., Lechner, U., Müller, R.H. (2004): Novel MTBE-degrading bacterial isolate from Leuna groundwater (Germany): characterization of the degradation pathway with focus on HIBA oxidation. Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain. Conference Proceedings: 47-50.

Rohwerder, T., Held, C., Zehndorf, A., Rost, H.-J., Müller, R. H. (2004): Mass cultivation on MTBE in a 400-L reactor for bioaugmentation experiment at the Leuna site (Germany). Second European Conference on MTBE, CSIC. Barcelona, Spain. Conference Proceedings: 120.

Fischer, A., Müller, M. (2003): Interesting properties of MTBE water solubility and Henry's law constant. First European Conference on MTBE, Dresden, 8.-9.9.2003, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten 31, Eigenverlag des Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., Pirna: 144-150.

Martienssen, M., Weiß, H., Hasselwander, E., Schmid, J., Schirmer, M. (2003): Natürlicher Abbau von MTBE im Grundwasser - Großversuch am Standort Leuna. *Altlasten Spektrum* 4: 173-178.

Martienssen, M., Schirmer, M. (2003): Enhanced Natural Attenuation of MTBE – Laboratory studies and its verification in field experiments – The METLEN project at the Leuna site. First European Conference on MTBE Dresden 08-09.09.2003. Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten 31, Eigenverlag des Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., Pirna: 159-164.

Schirmer, M., Butler, B. J., Church, C. D., Barker, J. F., Nadarajah, N. (2003): Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *J. Contam. Hydrol.*, 60: 229-249.

Schirmer, M. (2003): MTBE sources in the environment and the behaviour in groundwater.- First European Conference on MTBE, Dresden, Germany, 08.-09. 09. 2003. Conference Proceedings: 1-7.

Schmidt, T.C., Schirmer, M., Weiß, H., Haderlein, S.B. (2003): Microbial degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in the subsurface. *J. Contam. Hydrol.* 70: 173-203.

Schmidt, T.C., Bittens, M., Arp, H. P., Haderlein, S. (2003): Transfer pathways of MTBE into groundwater: the role of diffuse vs. point sources. First European Conference on MTBE Dresden 08-09.09.2003. Conference Proceedings: 114-119.

Molson, J., Barker, J., Frind, E., Schirmer, M. (2002): Simulated natural attenuation and ethanol-induced benzene persistence in gasoline-contaminated aquifers. *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*: 533-537. Eds. Thornton, S. and Oswald, S. IAHS Publication No. 275. ISSN 0144-7815.

Schirmer, M., Effenberger, M., Weiss, H. (2002): The impact of the gasoline additive Methyl tertiary-butyl ether (MTBE) on groundwater – a German perspective. *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*: 567-570. Eds. Thornton, S. and Oswald, S. IAHS Publication No. 275. ISSN 0144-7815.

C3 Brand/Niedergörsdorf

A. Peter¹, B. Miles¹, M. Jahn¹, L. Vigelahn², M. Freygang³, M. Recker⁴, A. Pekdeger⁴, M. Blessing⁵, A. Bielke⁶, G. Teutsch⁷

1. Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut TGF, c/o Universität Tübingen, Sigwartstr. 10, 72076 Tübingen, jetzt: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Geowissenschaften, Ludewig-Meyn-Str. 10, 24118 Kiel, anita.peter@gpi.uni-kiel.de
2. Technischer Umweltschutz Berlin TUSCH Berlin, Sommerfeldring 29c, 14109 Berlin, lothar.vigelahn@email.de
3. Brandenburgische Boden GmbH, Hauptallee 116/6, 15838 Wünsdorf-Waldstadt, altlasten@bbg-immo.de
4. Freie Universität Berlin, AB Hydrogeologie; Malteserstraße 74-100, 12249 Berlin, pekdeger@zedat.fu-berlin.de
5. Universität Tübingen, Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Sigwartstr. 10, 72076 Tübingen, michaela.blessing@uni-tuebingen.de
6. Quadriga GmbH, Gartenstraße 110, 10115 Berlin, bielke@quadriga-umwelt.de
7. Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ, Permoserstr. 15, Leipzig, georg.teutsch@ufz.de

C3.1 Standortbeschreibung

C3.1.1 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Bei den Standorten Brand und Niedergörsdorf (TL1 und TL2) handelt es sich um ehemalige Militärflugplätze der sowjetischen Streitkräfte (WGT). 1952 bzw. 1945 erfolgte der Ausbau der Flugplätze mit mehreren Tanklagern und somit wahrscheinlich auch der Beginn des Kerosineintrags in den Untergrund. Nach Abzug der sowjetischen Streitkräfte 1992 wurden die Liegenschaften dem Bund bzw. dem Land Brandenburg übergeben. Durch die Kerosinkontamination sind der Boden und das Grundwasser durch BTEX und andere v.a. monoaromatische KW belastet. Im Quellbereich wurden in Niedergörsdorf über längere Zeit aktive und passive Kerosinabschöpfungen mit nur mäßigem Erfolg betrieben. Am Standort Brand war von 2002 bis 2006 eine kombinierte Phasenabschöpfung mit Bodenluftabsaugung in Betrieb.

Fahnenlängen TL1 und TL2: 60-120 m (Isolinie 10 µg/l für Summe Monoaromaten). Brand: sehr kurze Fahne: die Schadstoffkonzentrationen nehmen innerhalb sehr kurzer Distanzen (< 100m von Quelle) von rund 1000 µg/l auf < 10 µg/l ab. Mit Ausnahme von Benzol, MTBE und 1,3,5-Trimethylbenzol sind keine Schadstoffe in Distanzen > 100 m Entfernung von der Schadstoffquelle nachzuweisen. Benzol, MTBE und 1,3,5-Trimethylbenzol (1,3,5-TMB) wurden jedoch in sehr geringen Konzentrationen (2- 10 µg/l) bis zu 200 m Entfernung von der Schadstoffquelle nachgewiesen. Eine Überlagerung mehrerer Schadstofffahnen aufgrund von zwei weiteren Schadstoffquellen im Abstrom kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, so dass die einzelnen Fahnen möglicherweise kürzer sind.

Es konnte nachgewiesen werden, dass mit zunehmender Entfernung von der Schadstoffquelle die Schadstoffkonzentrationen und die Konzentrationen der Elektronenakzeptoren (z.B. O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻) abgenommen sowie die Konzentrationen an Reaktionsprodukten (Fe(II), HCO₃⁻) zugenommen haben. Diese Ergebnisse sind ein deutliches Indiz für Abbauprozesse. Ein weiterer Hinweis für den Abbau von BTEX-Verbindungen ist die nachgewiesene relative Anreicherung von schwerer abbaubaren Stoffen wie Trimethylbenzolen (TMB) gegenüber besser abbaubaren Stoffen wie BTEX.

C3.1.2 Geologie & Hydrogeologie

Der geologische Untergrund der Liegenschaft Niedergörsdorf wird aus einer etwa 20 bis 30 m mächtigen Folge von Fein- und Mittelsanden (Kf-Wert $\approx 10^{-5}$ m/s) gebildet. An deren Basis ist ein etwa 5 bis 12 m mächtiger ungespannter Grundwasserleiter (GWL) entwickelt. Ein flächendeckend ausgebildetes 16 m mächtiges schluffiges Geschiebemergelpaket bildet den Grundwasserstauer. Das Grundwasser wird am TL1 ca. 19 - 20 m unter GOK angetrof-

Teil C: Fallbeispiele

fen. Am TL2 ist flächenhaft ein oberer, geringmächtiger ungespannter GWL ausgebildet, dessen Grundwasserspiegel zwischen 15 - 18m unter GOK liegt. Er wird von einem schluffig-tonigen Stauer in 18 bis 25 m Tiefe von dem tieferen Hauptgrundwasserleiter getrennt.

Am Standort Brand stellen 50 bis 100 m mächtige Sandabfolgen, deren Hauptkomponenten Mittelsande bilden, einen Grundwasserleiterkomplex dar. Untergeordnet sind auch Grob- und Feinsande anzutreffen. Der Kf-Wert liegt bei 10^{-4} - 10^{-5} m/s. Im oberen Grundwasserleiter sind eingelagerte bindige Zwischenschichten (Schluffe) anzutreffen, die bereichsweise als Stauer eines schwebenden Grundwasserleiters fungieren. Darüber hinaus sind hydraulische Verbindungen über die gesamte quartäre Grundwasserleiterabfolge ausgewiesen. Ein Teil des Standortes Brand ist ein Grundwasserneubildungsgebiet. Das Grundwasser strömt nach NW zur Dahmeniederung.

Die Abstandsgeschwindigkeiten der Aquifere sind an beiden Standorten mit wenigen 10er m/a relativ gering. Die zeitliche Variabilität der Grundwasserstände beträgt in Brand ~ 0.5 m (Beobachtungszeitraum 2002-2006), in Niedergörsdorf ~ 2-2.5 m (Beobachtungszeitraum 1996-2005).

C3.1.3 Kontamination

Niedergörsdorf TL1: Die Fläche, in der Kerosin als aufschwimmende Phase angetroffen wird, beträgt ~ 5000 m². Grundwassermessstellen, die unterhalb der Phase verfiltert sind, weisen Konzentrationen von 6 bis 6000 µg/l Monoaromatische Kohlenwasserstoffe auf (BTEX, TMB, Ethyltoluole, Cumol). Hierbei dominieren die Xylole, Trimethylbenzole, Ethyltoluole und Ethylbenzol. Die Schadstofffahne jenseits der Schadstoffquelle erreicht Längen von 60 - 120 m und vertikale Tiefen von 3 - 5 m (1 µg/l Isolinie).

Niedergörsdorf TL2: Die kerosinkontaminierte Fläche beträgt ~ 19.000 m² und weist lateral eine sehr heterogene Kerosinverbreitung auf. Schadstoffkonzentrationen im Bereich der Schadstoffquelle, die an Messstellen gemessen wurden, die unterhalb der heterogenen Phase verfiltert sind, schwanken räumlich zwischen wenigen µg/l bis 600 µg/l Monoaromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX, TMB, Ethyltoluole, Cumol). In der Schadstofffahne außerhalb des Phasenbereichs beginnen die Konzentrationen an Monoaromaten bei < 200 µg/l, mit rascher Abnahme innerhalb weniger Meter (10 - 30 m) auf < 50 µg/l, innerhalb von 100 m auf < 10 µg/l. Hierbei dominieren Cumol, Trimethylbenzole, Ethyltoluole und Xylole gegenüber den anderen Substanzen.

Brand: Die Fläche mit aufschwimmender Kerosinphase ist ~ 120.000 m² groß. Es werden Schadstoffkonzentrationen unterhalb der Phase von 1000 bis 4000 µg/l an Monoaromaten (BTEX; TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole) gemessen. Durch Zufall wurde kurz vor Ende des Projektes MTBE am Standort Brand identifiziert. Eine Erklärung für die Präsenz von MTBE an dem Kerosinschadensfall konnte bislang nicht gefunden werden. In der Schadstofffahne nehmen die Konzentrationen innerhalb von weniger als 100 m auf Konzentrationen <10 µg/l der Einzelsubstanzen ab. In der Schadstoffquelle dominiert Benzol das Schadstoffspektrum, nachgeordnet die Xylole und Ethylbenzol sowie die Trimethylbenzole. In der Schadstofffahne außerhalb der Phase wird im östlichen Fahnenbereich unter anaeroben, methanogenen Bedingungen vor allem Benzol nachgewiesen, im westlichen Bereich dominieren in der Schadstofffahne die Trimethylbenzole vor Benzol. Alle anderen Substanzen werden in der Fahne quasi nicht detektiert.

C3.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Die Zielsetzung des Projektes war die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung und Anwendung von Methoden zur Erkundung und Beurteilung von NA. Neben der Identifikation der NA- Prozesse lag ein Schwerpunkt auf der Charakterisierung der Schadstoffquelle bzw. der Emission aus der Schadstoffquelle in das Grundwasser, sowie auf dem Nachweis von biologischem Abbau im Untergrund. Weitere Projektschwerpunkte waren die Beurteilung von ENA-Maßnahmen wie Bioventing bzw. Phasenabschöpfmaßnahmen, letztere wurden anhand von Laborversuchen untersucht und beurteilt.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Adaptive Direct-Push (DP) Erkundung mit ROST, MIP, Bodenluft- und Grundwasserbeprobung zur Abgrenzung der Schadstoffquelle bzw. der Schadstofffahne.
- DP-Messstellenbau (Multilevel- bzw. 1''-Messstellen, die tiefenhorizontiert beprobbar sind). Bau von konventionellen Messstellen zur Abgrenzung der Schadstofffahne.
- Tiefendifferenzierte und integrale Beprobung von insgesamt ~ 30, 40 bzw. 55 Messstellen (TL1, TL2 bzw. Brand) (einfach / voll verfiltert und Messstellenbündel bzw. DP-Messstellen) zur Bestimmung der horizontalen und vertikalen Fahnenausdehnung.
- Geochemische Standardanalytik von GW-Proben zur Bestimmung der Schadstoffgehalte und der Redoxparameter.
- CPT-Sondierungen, EC-Sondierungen, Schichtenverzeichnisse zur Charakterisierung des Aquiferaufbaus.
- Injection logging, Slugtests zur hydraulischen Charakterisierung des Aquifers.
- Feststoffanalytik der Fe-Spezies (amorphes und kristallines Fe(III)), C_{org} und Schadstoffgehalte zur geochemischen Charakterisierung des Aquifers sowie Porositäten, Siebanalysen, Wasserspannungskurven, Permeameterversuche zur physikalischen Charakterisierung des Aquifers.
- Mikrobiologische Untersuchungen (Zelldichtebestimmungen, Batchversuche, Bestimmung der Bioverfügbarkeit, Bestimmung der Gesamtoxidationskapazität) und Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse (¹³C/¹²C) zur Bestimmung des biolog. Abbaus.
- Tankexperimente zur Bestimmung der Emission aus der Kerosinphase ins Grundwasser, sowie zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen scheinbarer und wahrer Phasenmächtigkeit. Säulenversuche zur Ermittlung der Sauerstoffdiffusion in Sedimenten unterschiedlicher Körnung und Wassergehalte sowie Laborversuche zur Untersuchung der Luftpermeabilität unterschiedlich gestufter Sedimente in Abhängigkeit vom Wasser- bzw. Kerosingehalt.
- Analytische und numerische Modellierung der NA-Prozesse zur Quantifizierung derselbigen.

C3.3 Ergebnisse

C3.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Anhand der durchgeführten, umfangreichen Gelände-, Labor- und Modellierarbeiten konnte gezeigt werden, dass an allen drei Standorten NA zu einer signifikanten Schadstoffreduzierung führt. Massive Abnahmen der Schadstofffrachten und –konzentrationen innerhalb kurzer Transportstrecken (<100 - 150 m), ein starker Verbrauch an Elektronenakzeptoren, Produktion von Fe(II), teilweise Nachweis hoher Methan- und Hydrogenkarbonatgehalte bestätigen die Signifikanz der Abbauprozesse. Mikrobiologische Untersuchungen unterstützen diese Befunde.

Die Stationarität der Schadstofffahnen im Grundwasser konnte an allen drei Standorten bedingt beurteilt werden, da an den drei Standorten vor Beginn des KORA-Projektes fast ausschließlich Messstellen nur im Quellbereich vorhanden waren. Die Zeitreihen dieser Messstellen zeigen konstante oder rückläufige Schadstoffkonzentrationen. Die Durchführung weiterer Monitoringkampagnen im Fahnenbereich wird an allen drei Standorten notwendig sein, um die Stationarität der Fahne sicher zu bestätigen.

Bedeutend für die Beurteilung von NA war neben den qualitativen und quantitativen Nachweisen des biologischen Abbaus die Ermittlung der Emission aus der Schadstoffquelle (Phase), da sie die Eingangsgröße ins Grundwasser darstellt und somit als Vergleichsgröße zur Beurteilung der in der Fahne ermittelten Schadstofffrachten dient. Der Vergleich der analytisch berechneten Emission, die auf Kerosinzusammensetzungen, scheinbaren Phasenmächtigkeiten sowie bodenphysikalischen Parametern beruht, mit den – völlig unabhängig ermittelten – Massenflüssen im Grundwasser, bestätigt an allen drei Standorten die Abnahme der Massenflüsse um 1-3 Größenordnungen innerhalb relativ kurzer Distanzen und steht damit im Einklang zu entsprechenden Konzentrationsabnahmen. Szenarienanalysen zur Beurteilung der Unsicherheiten bei der Ermittlung der heutigen und der prognostizierten Emission ergaben – am Standort Niedergörsdorf, TL1, an dem relativ geringe scheinbare Phasenmächtigkeiten vorherrschen – eine sehr hohe Sensitivität der bodenphysikalischen Eigenschaften auf die berechnete Schadstoffmasse und damit die berechnete Emissionsdauer der Schadstoffquelle. Die Sensitivität dieser Parameter wird geringer an Standorten mit höheren scheinbaren Phasenmächtigkeiten wie z. B. in Niedergörsdorf am TL2. Nahezu unabhängig von der Schadstoffmasse ist jedoch die Emission ins Grundwasser. Diese hängt vielmehr von geometrischen, hydraulischen und hydrologischen Faktoren ab, wie z.B. der lateralen Phasenausbreitung, Grundwasserneubildungsrate oder Grundwasserstandsschwankungen. Dies verdeutlicht den relativ geringen Effekt, den Phasenabschöpfmaßnahmen auf die Emission ins Grundwasser haben, da sie i.d.R. nicht signifikant die Schadstoffquell- bzw. die Phasenfläche verringern. Im Sinne einer verkürzten Lebensdauer sind Phasenabschöpfmaßnahmen jedoch als positiv zu bewerten, da die Lebensdauer der Schadstoffquelle direkt proportional zum verbliebenen Kerosinvolumen ist. Aus den reaktiven Transportmodellierungen an den einzelnen Standorten wurde zudem ersichtlich, dass die Schadstoffmasse ebenfalls unsensitiv auf die Dauer bis zum Erreichen der Fahnenstationarität ist.

Eine hydrogeologische Besonderheit mit Auswirkungen auf NA konnte am Standort Brand beobachtet werden. Hier zeigte sich, dass die hydrogeologischen Bedingungen bzw. die Überdeckung oder Nicht-Überdeckung des Hauptgrundwasserleiters durch einen schwebenden Grundwasserleiter einen massiven Einfluss auf die Abbauprozesse und damit auf die Fahnenlängen haben. In Bereichen der Überdeckung durch den schwebenden Grundwasserleiter ist die Grundwasserneubildung deutlich reduziert und damit auch der Eintrag von Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff und Sulfat. Es dominieren hier die „autochthonen“ Abbauprozesse, nämlich die Fe(III)-Reduktion und die Methanogenese, die ohne die Zufuhr von Elektronenakzeptoren von außen ablaufen. In einem anderen Fahnenbereich konnten

Fenster und Überläufe aus dem schwebenden Grundwasserleiter festgestellt werden, über die eine erhöhte Grundwasserneubildung stattfindet und entsprechend erhöhte Sauerstoff- und Sulfatkonzentrationen festgestellt wurden. Es dominiert entsprechend aerober Abbau, Fe(II) und Methan konnten nicht detektiert werden und die Fahnenlängen sind deutlich kürzer als im methanogenese-dominierten Fahnenbereich.

C3.3.2 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Berücksichtigung von MNA am Untersuchungsstandort

Der Inhalt der nachfolgenden Tabellen (Tab. 20 - Tab. 22) lehnt sich für die Beurteilung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an (siehe Kap. B2). Die Tabellen zeigen, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können. Im Anschluss (Kap. C3.4) erfolgt eine Beurteilung, inwieweit das LABO-Positionspapier im Projekt anwendbar war, mit dem Ziel die MNA-Beurteilungsgrundlage speziell für branchentypische Standorte zu optimieren. Abschließend ist die behördliche Bewertung und Akzeptanz von MNA an den drei Standorten Brand und Niedergörsdorf (TL1, TL2) dargestellt (Kap. C3.5).

Tab. 20: Ergebnisse des Standorts Niedergörsdorf, Tanklager 1 in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO- Positionspapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Vermutlich 2 Schadstoffquellen, Größe aus DP-Sondierungen abgeschätzt, ~ 5300 m ² zusammen, ~ 3700 m ² die größere Schadstoffquelle <i>(Im Rahmen des KORA Projektes wurde nur die größere Schadstoffquelle näher untersucht)</i>
Stoffinventar	Kerosin, v.a. Alkane, Monoaromaten (BTEX, TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole), wenig PAK (hps. Naphthaline). ~ 26% identifiziert
Schadstoffmasse	2 - 450 m ³ (für größere Schadstoffquelle) <i>(Unsicherheit resultiert v.a. aus der Unsicherheit der bodenphysikal. Parameter und der räumlichen Verteilung der Kerosinmächtigkeiten)</i>
Emission ins Grundwasser	~ 10 g/d

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	Ja, Fahnenlänge s.o.
Vertikale Abgrenzung	Ja, für die meisten Substanzen

Teil C: Fallbeispiele

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	18 MS/MS-Niveaus fallende Tendenz, 3 MS steigende Tendenz, 11 MS keine Tendenz. Fahne seit 2002 nicht mehr wachsend
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Innerhalb der Quelle: sehr heterogene Verteilung, in der Fahne eindeutige, rasche Konz.-abnahme für alle Substanzen (außer 1,2,3- und 1,3,5-TMB in 1 von 5 Beprobungen) mit zunehmender Transportstrecke
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronenakzeptoren, geochem. Bed.	Eindeutige Abnahme der El.akzeptoren im Bereich Quelle und Fahne, Zunahme von Fe, Mn, HCO_3^-
Beurteilung Abbauprodukte	Keine Angaben
Mikrobiologische Nachweise	Geringe Bakterienopulationsdichte an 2 Bodenproben, hohes Abbaupot. nach Aerobisierung

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	0.001 - 0.02 g/d ~ 50 m von der Schadstoffquelle entfernt, 0 - 0.001 g/d ~ 100 m von der Schadstoffquelle entfernt
Biologischer Abbau: Abbauraten	a) Für BTEX, Cumol, Ethyltoluole, 1,2,4-TMB 0.001 - 0.002 1/d b) für 1,2,3- und 1,3,5-TMB zwischen 0.0001- 0.0003 1/d
Biologischer Abbau: Bilanzierung des El.akzeptor (EA)-Verbrauchs	~ 250 kg EA-Verbrauch, entspricht ~ 50 kg BTEX-Abbau
Biologischer Abbau: Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)	Nachweisbare $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenfraktionierung für: Benzol, Ethylbenzol, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB, Ethyltoluole. Keine Fraktionierung nachweisbar für Toluol (zu geringe Konz.), Xylol, 1,2,3-TMB, Cumol. <i>(Die im Feld beobachteten Anreicherungsfaktoren sind deutlich niedriger als die in der Literatur aus Laborversuchen angegebenen)</i>
Sorption	Retardationsfaktoren zwischen 1.1 - 4.5
Volatilisierung	Zwischen 0.1 - 100 g/d <i>(Hohe Unsicherheit bedingt durch Unsicherheit der bodenphysikal. Parameter und der räuml. Verteilung der Kerosinmächtigkeiten)</i>

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoffquelle	80 - 3.000 Jahre
Max. Fahnenlängen, Ausbreitungsverhalten räumlich/ zeitlich	a) 40 - 160 m für BTEX, Cumol, Ethyltoluole, 1,2,4-TMB b) 160 - 750 m für 1,2,3- und 1,3,5-TMB
Zeit bis Fahne stationär ist	10 - 20 Jahre (Annahme stationäre hydraulische Bed.)

Tab. 21: Ergebnisse des Standorts Niedergörsdorf, Tanklager 2 in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	~ 20.000 m ²
Stoffinventar	Kerosin, v.a. Alkane, Monoaromaten (BTEX, TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole u.a.), wenig PAK (etwas Naphthalin, M-Naphthalin). ~ 35% identifiziert
Schadstoffmasse	3000 +/- 1500 m ³ <i>(Unsicherheit bedingt durch Unsicherheiten bei den bodenphysikal. Parametern und scheinbaren Phasenmächtigkeiten)</i>
Emission ins Grundwasser	200 - 700 g/d aus Mehrphasenmodellierung

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	Ja, 80 - 120 m <i>(im F&E Projekt erfolgte nur die Betrachtung eines Teilbereiches der Fahne)</i>
Vertikale Abgrenzung	Ja, 3 - 4 m

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	Konzentrationszeitreihen an den GW-Messstellen umfassen nur 3 - 4 Jahre und lassen eine Aussage über die Stationarität nur schwer zu. An manchen Messstellen nahe der Schadstoffquelle scheint die Tendenz eher hin zu einer weiteren Fahnenausbreitung zu gehen. <i>(Aussagen über Stationarität der Fahnen aufgrund kurzer Zeitreihen unsicher)</i>
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Innerhalb der Quelle: sehr heterogene Verteilung, in der Fahne eindeutige, rasche Konz.-abnahme für alle Substanzen mit zunehmender Transportstrecke
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronenakzeptoren (EA), geochem. Bed.	Eindeutige Abnahme der EA im Bereich Quelle und Fahne, Zunahme von Fe, Mn, HCO ₃ ⁻
Beurteilung Abbauprodukte	Keine Angaben
Mikrobiologische Nachweise	Keine Angaben

Teil C: Fallbeispiele

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	Von ~ 350 mg/d (50 - 80 m von der Quelle entfernt) auf ~ 40 mg/d (~ 100 m von der Quelle entfernt). Bestimmung mit „Groundwater Fence“ Methode: tiefenhorizontierte Konzentrations- und Kf-Bestimmung
Biologischer Abbau Abbauraten	Abbauraten 1. Ordnung aus 2D-Vertikal-Modell: Zwischen 0 und 0,007 d ⁻¹ (<i>o</i> -Xylol, <i>m-/p</i> -Xylol und Pseudo-Cumol); 0 und 0,0043 d ⁻¹ (Ethyl-Benzol und Ethyl-Toluol; 0 und 0,0017 d ⁻¹ (Cumol) <i>(Die Bandbreite der Abbauraten ergibt sich aus den Modellsimulationen mit unterschdl. stoffspezifischen Retardationsfaktoren und unterschdl. angenommenen Schadensaltern)</i>
Biologischer Abbau Bilanzierung des El.akzeptor (EA)-Verbrauchs	Keine Angaben
Biologischer Abbau Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse (¹³ C/ ¹² C)	Keine Angaben
Sorption	Retardationsfaktoren zwischen 1.1 - 170 je nach Substanz und C _{org} <i>(Große Bandbreite von C_{org} aus 10 Bodenproben. Für eine belastbarere C_{org}-Verteilung wären ggf. weitere C_{org}-Messungen sinnvoll (s. auch unten))</i>
Volatilisierung	Für eine angenommene Schadstoffquellbreite von ca. 100 m ergibt sich eine Fracht von ca. 1 - 2g/Tag für <i>o</i> -Xylol und <i>m-/p</i> -Xylol, 6 g/Tag für Ethylbenzol, 2-3 g/Tag für Ethyltoluol, 0,5 g/Tag für Cumol und 16 - 17 g/Tag für Pseudo-Cumol (aus numerischen Simulationen mit MIN3P)

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoff- quelle	<p>Aus 2D-Vertikal-Modell (MIN3P): Abhängig von der GW-Neubildungsrate (60 - 180 mm/Jahr) zwischen 1400 und 3000 Jahren für <i>o</i>-Xylol, 1200 - 2000 für <i>m</i>-/<i>p</i>-Xylol, 1600 - 2250 für Ethylbenzol, 2750 - 4500 für Ethyltoluol, 6000 - 22.000 für Cumol und 2750 - 4000 für Pseudo-Cumol</p> <p><i>(Annahme: mittlere Schadstoffquellmächtigkeit von 1 m)</i></p>
Max. Fahnenlängen, Ausbrei- tungsverhalten räum- lich/zeitlich	<p>Abhängig von den Retardationsfaktoren (1.1 - 170 je nach Substanz und C_{org}) können die heute beobachteten Fahnen stabil oder wachsend sein.</p> <p>Eine Veränderung der Fahnenlänge (bis zu ca. 10%) ist durch beobachtete Grundwasserneubildungsschwankungen verursacht. Unter der Annahme mittlerer C_{org}-Gehalte ergeben sich für die nächsten 40 - 50 Jahre stabile Fahnenlängen von ca. 50 - 60 m für <i>o</i>-Xylol, 80 - 90 m für <i>m</i>-/<i>p</i>-Xylol und Ethylbenzol und zunehmende Fahnenlängen von 60 - 65 m (heute) auf 90 - 95 m (in 50a) und max. 110 m (in 180 a) für Ethyltoluol, von 50 m (heute) auf 90 m (in 50 a) und max. >200 m (in 400 a) für Cumol und von 40 m (heute) auf 60 m (in 50 a) und max. 75 m (in 200 a) für Pseudo-Cumol (< 1 µg/l)</p> <p><i>(Max. Fahnenlänge für Cumol > 200 m, da länger als Modellgebiet)</i></p>
Zeit bis Fahne stationär ist	<p>Für mittlere Retardationsfaktoren sind die Fahnen nach ca. 30 Jahren für <i>o</i>-Xylol, ca. 40 Jahren für <i>m</i>-/<i>p</i>-Xylol, ca. 50 Jahren für Ethylbenzol, ca. 170 - 180 Jahren für Ethyltoluol, ca. 400 Jahren für Cumol und nach ca. 190 - 200 Jahren für Pseudo-Cumol stationär. Ein angenommenes Schadensalter von 55 Jahren (1950 - 2005) bestätigt stationäre Verhältnisse für Xylole und Ethylbenzol und wachsende Fahnen für andere Stoffe</p> <p><i>(Die langen Zeiten, bis Stationarität für die sorptiveren Stoffe erreicht wird, liegt an den relativ hohen C_{org}-Gehalten, die an insg. 10 Bodenproben gemessen wurden. Für eine belastbarere Aussage zur Fahnenstationarität müssten ggf. weitere C_{org}-Messungen erfolgen, um die Verteilung der Retardationsfaktoren zu erhalten)</i></p>

Teil C: Fallbeispiele

Tab. 22: Ergebnisse des Standorts Brand in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Vermutl. 3 Schadstoffquellen, Hauptschadstoffquelle ca. 120.000 m ² , kleinere Schadstoffquellen ca. 500 bzw. 4000 m ²
Stoffinventar	Kerosin, v.a. Alkane, Monoaromaten (BTEX, TMB, Ethyltoluole, Propylbenzole u.a.), wenig PAK (hps. Naphthaline). Ca. 22% identifiziert (MTBE noch weiter zu untersuchen)
Schadstoffmasse	700 - 1700 m ³ berechnet mit SpillVol Software. 800 - 1200 m ³ aus analyt. Berechnungen
Emission ins Grundwasser	300 - 400 g/d (analytische Berechnung, basierend auf Teilflächen unterschdl. Grundwasserneubildung, Hydrogeologie und Phasenmächtigkeiten)

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	Ja, ~ 60 - 100 m, im östl. Bereich (Methanogenese dominiert) Benzolfahne ~ 120 - 150 m (MTBE noch weiter zu untersuchen)
Vertikale Abgrenzung	Ja, 4 - 10 m

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	Schadstoffkonzentrationen im Schadstoffquellbereich seit 2002 konstant bzw. rück-läufig, in der Fahne Beurteilung im Rahmen von KO-RA nicht möglich, da nur 2 Probenahmekampagnen
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Hohe Schadstoffkonz. im Quellbereich (> 1000 µg/l Summe Monoaromaten), rasche Konz.abnahme für fast alle Substanzen innerhalb < 100 m auf < 10 µg/l, Ausnahme Benzol im östl. Fahnenbereich, s. oben
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronenakzeptoren (EA), geochem. Bed.	Eindeutige Abnahme der EA im Bereich Quelle und Fahne, Zunahme von Fe, Mn, HCO ₃ ⁻ , CH ₄ . Massiver Einfluss der Hydrogeologie (schwebender GWL) auf Grundwasserneubildung und EA-Zufuhr und auf die dominierenden Abbauprozesse: östl. Fahnenbereich Fe(III)-Reduktion und Methanogenese dominant, Zentralbereich aerober Abbau, westl. Bereich Sulfatabbau
Beurteilung Abbauprodukte	Keine Angaben
Mikrobiologische Nachweise	Abbaupotenzial der autochthonen Bakterien in Batchexp. nachgewiesen, Abbauraten für Fe(III)-Abbau von BTEX bestimmt

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	2.5 g/d an schadstoffquellnaher Transekte (0 - 20 m Entfernung von der Quelle), Abnahme auf 0.6 g/d (60 - 70 m) bzw. 0.3 g/d (150 - 190 m). Bestimmung über Groundwater Fence Methode
Biologischer Abbau Abbauraten	Für BTEX 0.0002 - 0.01 1/d (aus Feld- und Labordaten), Cumol, Ethyltoluole, TMB zwischen 0.0002 - 0.0006 1/d (aus Felddaten) Für Benzol, Ethylbenzol, <i>m/p</i> -Xylol und 1,3,5-TMB (aus Modell): Aerober Abbau (Monod Kinetik); μ_{\max} $8 \cdot 10^{-11}$ mol/mol-d, K_S $2,8 \cdot 10^{-7}$ - $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l Fe(III) Abbau (1. Ordnung); $5,5 \cdot 10^{-9}$ - $1,0 \cdot 10^{-8}$ 1/s Sulfat Abbau (Monod Kinetik); μ_{\max} $3 \cdot 10^{-10}$ - $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol-d, K_S $2,8 \cdot 10^{-7}$ - $2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l Methanogenese (1. Ordnung); $6 \cdot 10^{-9}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ 1/s
Biologischer Abbau Bilanzierung des El.akzeptor (EA)- Verbrauchs	Für 2D Transekte im östlichen Fahnenbereich ~ 240 kg EA verbraucht, bzw. ~ 10 kg Methan produziert, d.h. entspricht insgesamt ~ 34 kg abgebauter Schadstoffmasse
Biologischer Abbau Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)	Nachweisbare $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenfraktionierung für: Benzol, Propylbenzol, Cumol, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB, Ethyltoluole, geringe Fraktionierung für <i>m/p</i> -Xylol, 1,2,3-TMB (chromatographisch schwierig, hohe St.abw.), keine erkennbare Fraktionierung für Ethylbenzol, Daten für Toluol, <i>o</i> -Xylol wg. zu geringer Konz. nicht auswertbar, Vermutung über 2 kleinere Schadstoffquellen im nördl. Abstrom kann anhand der gemessenen Isotopensignaturen bestätigt werden <i>(Im Feld beobachtete Anreicherungsfaktoren mit Laborwerten für anaeroben Benzol-Abbau vergleichbar, sehr gute Korrelation der Isotopenwerte und der Konzentrationsdaten entlang der jeweiligen Fließpfade)</i>
Sorption	Retardationsfaktoren zwischen 1.1 - 45 je nach Substanz und Corg
Volatilisierung	Keine Berechnungen

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoffquellenr	1000 - 2000 Jahre unter der Annahme stationärer hydr. Bedingungen
Max. Fahnenlängen, Ausbreitungsverhalten räumlich/zeitlich	Im östl. Bereich 10 - 30 m für Ethylbenzol, <i>m/p</i> -Xylol und 1,2,4-TMB, Benzol > 100 m. Im westl. Bereich 20 - 40 m für Ethylbenzol, <i>m/p</i> -Xylol und 1,2,4-TMB, Benzol 60 m (< 5 µg/l)
Zeit bis Fahne stationär ist	Im östl. Bereich ca. 15 - 25 Jahre für Ethylbenzol, <i>m/p</i> -Xylol und 1,2,4-TMB, Benzol vermutl. > 100 Jahre. Im westl. Bereich ca. 10 - 20 Jahre für <i>m/p</i> -Xylol und 1,2,4-TMB, Benzol vermutl. > 50 Jahre, Ethylbenzol vermutl. > 100 Jahre ¹⁾

¹⁾ Die Prognose der zukünftigen Stationarität der Fahnen ist aufgrund des Schadstoffabbaus durch Reduktion von Fe(III) nicht trivial - s. Teil-Abschlussbericht „Beurteilung von NA am Standort Brand“.

C3.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Es konnte eine sinnvolle Ermittlung, Beurteilung und Prognose von NA gemäß dem LABO-Positionspapier (entsprechend den dort beschriebenen „Empfehlungen zum Vorgehen in der Praxis“ im Anhang I.1.1) durchgeführt werden. Für fast alle Anforderungen stehen praktikable Methoden zur Verfügung oder konnten im Rahmen von KORA entwickelt werden, in manchen Fällen kann bisher jedoch mit in der Praxis vertretbarem Aufwand keine ausreichend verlässliche Aussage getroffen werden (Bsp. Emissionsbestimmung).

Eine Schwierigkeit, die sich an den drei Standorten in Niedergörsdorf und Brand gezeigt hat, ist die Unmöglichkeit, eine schadstoffquellnahe Kontrollebene einzurichten, an der der Stoffaustrag aus der Schadstoffquelle direkt ermittelt werden kann, wie dies im LABO-Positionspapier gefordert wird (s. Abbildung 2 des LABO-Positionspapiers 2005). An allen drei Standorten nahmen die Schadstoffkonzentrationen und -frachten innerhalb kürzester Distanzen so stark ab, dass selbst die schadstoffquellnächste Kontroll- oder Bilanzenebene (in Brand 0 - 20 m von der Quelle entfernt) schon massiv reduzierte Konzentrationen und Frachten aufweist und damit nicht mehr als Austragsrate aus der Schadstoffquelle interpretiert werden kann (wohl aber als erste Kontrollebene in der Schadstoff*fahne*). Alternativ wurde an den drei Standorten die Emission analytisch und/oder numerisch errechnet, basierend auf Standortdaten. Da es keine direkten „Emissionsmessmethoden“ gibt, ist die Validierung dieser rechnerischen Methoden schwierig und kann nur im indirekten Vergleich mit unabhängig ermittelten Schadstofffrachten in der Fahne auf Plausibilität geprüft werden.

C3.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort

Die zuständige Behörde zieht die Umsetzung eines MNA-Konzeptes in Brand in Abstimmung mit den projektbegleitenden Ingenieurbüros auf Basis des KORA-Projektes in Erwägung. Wichtiges Kriterium ist die Aussage der Gefährdungsabschätzung, dass der überwiegende Teil des Schadstoffs im Phasenkörper gebunden und eine Beeinflussung der nahe gelegenen Brauchwasserfassung nicht zu befürchten ist.

Am Standort Niedergörsdorf gibt es derzeit noch keine behördliche Entscheidung zu MNA.

C3.6 Erfahrungen & Ausblick

Die umfangreichen angewendeten Methoden, die sowohl Gelände-, Labor- und Modellierarbeiten beinhalteten, erwiesen sich als gut geeignet für die Quantifizierung von NA. Für die Geländearbeiten haben sich die Direct-Push Methoden für vielfältige Fragestellungen (Erkundung der Geologie, Schadenssituation, Hydraulik etc.) im Projekt als kostengünstige Methode erwiesen, da hiermit eine schnelle und i.d.R. vertikal hochauflösende Erkundung möglich war. Adaptive Vorgehensweisen auf mehreren Ebenen, d.h. adaptive Erkundungsphasen und innerhalb einer Erkundungsphase adaptive Projektierung vor Ort, ermöglichten einen optimalen Zeit- und Ressourceneinsatz.

Eine Limitation bei der adaptiven Vorgehensweise vor Ort ist an vielen Standorten in Deutschland die notwendige Bohrpunktfreigabe durch einen anerkannten Kampfmittelräumdienst vor jeder Sondierung. Linien- oder gar Flächenfreigabe kann an manchen Standorten die Lösung der Wahl sein, um während der Geländearbeiten die Entscheidungsfreiheit für die Sondierpunktwahl zu gewährleisten. Im Projekt Brand/Niedergörsdorf wurde die in diesem Fall kostengünstigere Alternative gewählt, eine große Anzahl an potenziellen Son-

dierpunkten vor jeder Erkundungsphase freigeben zu lassen, um auf diese Weise die Entscheidungsflexibilität vor Ort zu gewährleisten.

MIP-Sondierungen haben am Standort Brand z.T. nicht eindeutige Ergebnisse geliefert, in dem Sinn, dass das MIP-Signal unterhalb eines detektierten Peaks/Kontamination nicht mehr belastbar war, vermutlich aufgrund von Verschleppung von Kontaminanten ins Messsystem bzw. Memory-Effekten. Somit konnten u.U. bei detektierter Kontamination in der ungesättigten Zone keine belastbaren Aussagen über eine Kontamination oder Nicht-Kontamination in der gesättigten Zone getroffen werden.

Die Erkundung der Schadenssituation im GW mittels Direct-Push 1"-Messstellen ist eine kostengünstige Alternative gegenüber anderen In-situ Techniken. Von Vorteil ist hier die unmittelbare Gewinnung von GW-Proben für vor Ort- und konventionelle Laboranalytik, sowie eine mögliche spätere Einbindung der Messstellen in ein GW-Monitoring (Erhebung von chemisch/physikalischen Parametern des GW). Es muss jedoch beachtet werden, dass die 1"-Messstellen gegenüber konventionellen Messstellen (2" bis 5") mit anderen Probenahmetechniken zu beproben sind, entweder tiefenhorizontiert (s. unten) oder tiefenintegral.

Die low-flow Grundwasserprobenahme mit einem verschiebbaren, aufblasbaren Packer-System und on-site Druckfiltration in diesen Messstellen ermöglicht eine tiefenhorizontierte, z.T. hochaufgelöste Grundwasserbeprobung, erfordert andererseits jedoch hohe fachliche Anforderungen an das Personal (Schulung). Mit dieser Probenahmetechnik werden zudem vergleichsweise geringe Probenvolumina gewonnen (1 bis 2 l), was eine gute Abstimmung mit dem untersuchenden Labor erfordert.

Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schadstoffmasse resultieren v.a. aus Unsicherheiten bzgl. bodenphysikalischer Parameter und deren räumlicher Interpolation, die sich je nach Schadenssituation unterschiedlich stark auswirken. Dementsprechend gibt es Unsicherheiten bei der Bestimmung der Schadstoffquellenlebensdauer. Hier besteht nach Ansicht der Autoren noch Bedarf an verbesserten Methoden zur In-situ Bestimmung von LNAPL-Gehalten im Untergrund, um der räumlich bedingten Unsicherheit mit möglichst kostengünstigen In-situ Messverfahren zu begegnen.

Die Tankexperimente zur Ermittlung eines möglichen Zusammenhanges zwischen scheinbaren und tatsächlich vorhandenen Phasenmächtigkeiten erwiesen sich vor allem für mittel- bzw. feinkörniges Sedimentmaterial, wie es am Standort angetroffen wird, als nur bedingt geeignet hinsichtlich einer Aussage zur Schadstoffmasse.

Reaktive Mehrkomponenten Transportmodellierung z.B. mit MIN3P, bei der für mehrere Einzelstoffe die verschiedenen Abbauewege (aerob, Sulfat- und Eisenreduktion, Methanogenese) simuliert wurden, stoßen rasch an vertretbare Rechenkapazitäten, so dass hier i.d.R. auf 3D-Simulationen verzichtet werden musste.

Der Bioventingversuch mit seinen begleitenden Untersuchungen (Keimzahlbestimmungen, In-situ Respirationstest) ist geeignet, das Potenzial des biologischen aeroben Abbaus im Bereich der ungesättigten Zone und des Kapillarsaumes abzuschätzen. Auf diese Untersuchung kann im Rahmen von MNA verzichtet werden, da mittels Bioventing ein natürlicher Prozess aktiv unterstützt wird und der Versuch somit eher ENA-Maßnahmen begleiten sollte.

Ein positiver Nachweis des BTEX-Abbaus über Isotopenuntersuchungen konnte erbracht werden. Im Gegensatz z.B. zu den chlorierten Ethenen, bei denen bereits im Frühstadium eine messbare Isotopenfraktionierung auftritt, sind für den isotopischen Nachweis eines BTEX-Abbaus jedoch wesentlich höhere Umsetzungsraten notwendig. Die Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) an komplexen Stoffgemischen erfordert vorab eine genaue Kenntnis aller Verbindungen, die in einer Probe enthalten sein können. GC/MS-Vollscans, wenigstens an einzelnen repräsentativen Proben, sind daher

Teil C: Fallbeispiele

ratsam. Schwierigkeiten bei der chromatographischen Trennung (Interferenzen usw.), sowie hohe Konzentrationsunterschiede der einzelnen Verbindungen innerhalb einer Probe erschweren die Auswertung und reduzieren teilweise den zur Verfügung stehenden Datensatz. Anreicherungsfaktoren aus Laborstudien, die zum Vergleich mit den im Feld ermittelten Daten herangezogen werden sollten, stehen nicht für alle BTEX-Verbindungen zur Verfügung (so gibt es z.B. keine Labor-Anreicherungsfaktoren zum anaeroben Abbau der Ethyltoluole, Propylbenzol usw.).

Aufgrund der low-flow-sampling-Technik stand Grundwasser aus den einzelnen Messstellen für die Isotopenanalytik nur in begrenzter Menge zur Verfügung. Dies erlaubte lediglich eine Einfachbestimmung, zumindest bei gering konzentrierten Proben. Generell wären jedoch gerade im unteren Konzentrationsbereich Mehrfachbestimmungen notwendig.

C3.7 Kosten

Kostenumfang für bisherige Voruntersuchungen (kein NA) im Rahmen von DU und SU (für Haupt- und Zwischentanklager):

- Orientierende Erkundung Phase IIa **€50.000**
- Detailerkundung Phase IIb **€100.000**
- Sanierungsuntersuchung **€130.000**
- Kosten für Quelluntersuchungen (für Haupt- und Zwischentanklager): **€180.000**
- Kosten für Quellensanierung (Pneumatisch unterstützte Phasenabschöpfung im Haupt- und Zwischentanklager von 2002 bis 2006; Entnahme von 1,1 Mio Liter Kerosin vom Grundwasser): **€1,35 Mio.**

Kosten für Untersuchungen im Rahmen von KORA:

- ROST+CPT-Sondierungen **ca. 40 €/m**
- MIP+CPT-Sondierungen **ca. 40 €/m**
- EC-Sondierungen **ca. 25 €/m**
- Injection Logging (IL) (10-20 IL-Pkt. von 11 bis 21 m Teufe) **ca. 950 €/m**
- Slug Test Profile (ST) (4-9 ST-Punkte von 12 bis 22 m Teufe) **ca. 1900 €/m**
- DP-1" Messstellenbau **ca. 35 €/m**
- Horizontierte GW-Beprobung in 1"GWMS incl. Sondenparameter und qual. VOC-Bestimmung (PID) **ca. 65 €/Horizont**

Die angegebenen Kosten sind mittlere Preise (Bezug 2005/2006), die für einen Umfang von min. 10 Sondierungen (bis 20 m Teufe) gelten. Mobilisierungskosten inkl. An- und Abfahrt sind extrem abhängig von der Entfernung des Einsatzortes zum Firmensitz des beauftragten

Unternehmens. Im Mittel belaufen sich diese für Einsätze in Deutschland auf ca. € 1.000 je Sondiereinheit.

C3.8 Veröffentlichungen im Projekt

Peter, A., Miles, B., Teutsch, G. (in press): Numerical modelling of contrasting redox milieus at an LNAPL contaminated site. Ground Water.

Peter, A. (2008): Direct-Push Techniken zur Erkundung von Natural Attenuation: Beispiel Frachtenbestimmungen. TerraTech 3.

Peter, A., Miles, B., Teutsch, G., (2008): Estimation of emission from an LNAPL contaminated zone considering groundwater recharge. Environmental Geology. DOI10.1007/s00254-007-0978-1.

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.

Miles, B. (2007): Practical Approaches to Modelling Natural Attenuation Processes at LNAPL Contaminated Sites. Dissertation am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen.

Miles, B., Kalbacher, T., Kolditz, O., Chen, C., Gronewold, J., Wang, W., Peter, A. (2007): Development and parameterisation of a complex hydrogeological model based on high-resolution direct-push data. Environmental Geology 52(7): 1399-1412.

Peter, A., Miles, B., Vigelahn, L. Teutsch, G. (2006): Gesamtbeurteilung von Natural Attenuation am Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1. Fachinformationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg, Nr. 12: 110 S. (<http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/111478#Abfall>)

Peter, A., Miles, B., Teutsch, G. (2006): Untersuchungen und Nachweis für NA gemäß LABO-Positionspapier für den KORA-Standort Niedergörsdorf, Tanklager 1. Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Tagungsband Workshop der Themenverbünde 1 und 3 KORA 28.11.06 BEW Duisburg, S. 9-18.

Miles, B., Peter, A., Sudicky, E. A., Maji, E., Teutsch, G. (2005): Conceptual multiphase modelling of an LNAPL contaminated site: Estimation of source zone distribution, source emission and implications for Natural Attenuation. 2nd European Conference on Natural Attenuation, Soil and Groundwater Risk Management, Frankfurt, Germany: 49.

Miles, B., Peter, A., Cen, C., Kolditz, O. (2005): 3D Groundwater Modelling, Brand. Technical Report, GeoSys Preprint, Tübinger Grundwasser-Forschungsinstitut und Center for Applied Geosciences, Tübingen: 32 S..

Peter, A., Miles, B., Jahn, M., Recker, M., Pekdeger, A., Vigelahn, L., Freygang, M., Bielke, A., Teutsch, G. (2005): Natural Attenuation und Enhanced Natural Attenuation an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand/Niedergörsdorf. Tagungsband 2. BMBF-Statusseminar KORA 22.-23.11.05 Frankfurt/Main: 21-33.

Peter, A., Miles, B., Zamfirescu, D., Martac, E., Teutsch, G., Freygang, M., Bielke, A., Vigelahn, L., Taute, T., Recker, M., Pekdeger, A. (2004): Natural Attenuation (NA) und Enhanced Natural Attenuation (ENA) an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand und Niedergörsdorf. Tagungsband 1. BMBF-Statusseminar KORA 28.-29.9.04 Leipzig: 23-32.

Peter, A., Miles, B., Freygang, M., Teutsch, G. (2003): Reaktive Transportmodellierung zur Quantifizierung von Natural Attenuation an einem Kerosinschadensfall in der ungesättigten Bodenzone. 5. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt: 48-51.

Miles, B. (2003): One-Dimensional Modelling of Volatilisation and Dissolution of Kerosene in the Unsaturated Zone at Flughafen Niedergörsdorf. Master Thesis in Applied Environmental Geoscience, University of Tübingen.

C4 OLES-Epple

G. Wolff¹, A. Carle¹, G. Teutsch², E. Martac², D. Zamfirescu², P. Dietrich², T. Ertel³, R. Dinkel³, C. Kiffer³, M. Blessing⁴, T. Schmidt⁴

1. Landeshauptstadt Stuttgart, Amt für Umweltschutz, gerd.wolff@stuttgart.de
2. Tübinger Grundwasserforschungsinstitut TGF, eugeniu.martac@uni-tuebingen.de
3. UW Umweltwirtschaft GmbH, rainer.dinkel@uw-d.de
4. Zentrum für Angewandte Geowissenschaften ZAG, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, michaela.blessing@uni-tuebingen.de

C4.1 Standortbeschreibung

C4.1.1 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Das ehemalige Mineralölwerk Epple in Stuttgart-Bad Cannstatt gehört zu den bedeutendsten und ältesten Stuttgarter Altlasten. Auf dem ca. 1 ha großen Betriebsgelände setzte die Herstellung von Schmierstoffen bereits 1873 ein. Ab 1879 wurden dann Öle, Fette, Pflanzen- und Holzschutzmittel industriell produziert und in immer größeren Mengen gelagert. Zwischen 1935 und 1958 kam die Aufbereitung von Altölen und der Betrieb von Tanklagern hinzu. Ab 1969 wurden Lösemittel in großem Stil regeneriert, so dass der Betrieb zu den größten dieser Branche in Süddeutschland zählte. 1986 kam es zum Konkurs und der Betrieb wurde eingestellt. Durch unsachgemäßen Umgang, aber auch durch einen Luftangriff 1944, bei dem mehr als 300.000 l gelagerter Flüssigkeiten freigesetzt wurden und in den Untergrund gelangten, wurden massive Schäden verursacht. Aus diesen ist über 130 Jahre lang ein Mix der unterschiedlichsten Schadstoffe in großen Mengen abgeströmt. So entwickelte sich unterhalb des Öl-Epple-Areals eine etwa 160 m lange Abstromfahne. Hohe Schadstoffkonzentrationen bis hin zu aufschwimmendem Mineralöl, von dem bereits mehr als 40 m³ geborgen wurden, kennzeichnen sie als eine eigenständige Gefahrenquelle im Sinne eines „Sekundärschadens“, für die separater Sanierungsbedarf besteht. 1998 wurde mit 5 Brunnen ein hydraulischer Abstromriegel in Betrieb genommen, der einen weiteren Abfluss von Schadstoffen und kontaminiertem Grundwasser aus dem ehemaligen Betriebsareal unterbindet und mit dem die Fahne vom Quellgrundstück abgekoppelt werden kann. Von 2001 bis 2003 wurden die Kontaminationen in der ungesättigten Zone durch den Aushub von mehr als 63.000 t Boden bis auf wenige Restbereiche saniert. Heute ersetzt eine wirkungsvollere grabenartige Dränage, die im Zuge der Aushubsanierung bzw. Rückverfüllung hergestellt sowie 2006 nach Norden und Süden verlängert wurde, die Brunnen im Abstromriegel.

Das Öl-Epple-Areal liegt im Schutzgebiet der Heilquellen von Stuttgart-Bad Cannstatt und Stuttgart-Berg. Die in Fließrichtung des Grundwassers nächstgelegenen Mineralquellen und der Neckar als Vorfluter sind nur 900 m bis 1.200 m entfernt. Die theoretische Fließzeit des Grundwassers für diese Strecken beträgt überschlägig 1 bis 3 Jahre. Trotz des lang anhaltenden und massiven Abstroms sind weder an den Mineralquellen noch im Vorfeld des Neckars Schadstoffe angelangt. Dies ist ein Indiz dafür, dass in den betroffenen Kluftgrundwasserleitern natürliche Abbau- und -Rückhalteprozesse stattfinden.

C4.1.2 Geologie & Hydrogeologie

Das Gelände der ehemaligen Firma Epple liegt in der Hunklinge, einem Taleinschnitt im Gipskeuper. Die oberste Schicht bilden künstliche Auffüllungen mit einer Mächtigkeit von bis zu 9 m. Darunter folgen quartäre Auelehme und Fließerden in einer Mächtigkeit von 0 bis > 20 m. Im Liegenden folgt der Gipskeuper mit Tonsteinen der Dunkelroten Mergel (Mächtigkeit 0 bis 17 m), des Bochinger Horizonts (Mächtigkeit 5 bis 6 m) und der Grundgipsschicht.

ten (Mächtigkeit 8 bis 12 m). Darunter stehen Lettenkeuper mit einer Mächtigkeit von ca. 20 m sowie etwa 80 m Oberer Muschelkalk an. Im Bereich der Schadstoffquelle liegt eine ausgeprägte hydraulische Stockwerksgliederung mit vier Grundwasserstockwerken vor. Das erste GW-Stockwerk „Quartär/Dunkelrote Mergel (Q/DRM)“ besitzt einen Flurabstand von 6 m und eine Transmissivität von $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Flurabstand des Grundwassers im Bochinger Horizont (BH) beträgt 6,5 m, die Transmissivität liegt bei $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Obere Lettenkeuper (ku) und der Obere Muschelkalk (mo) bilden das dritte und das vierte GW-Stockwerk. Diese besitzen einen Flurabstand von 12 m bzw. 15 m und Transmissivitäten von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$. Für die drei obersten GW-Stockwerke liegt die Grundwasserfließrichtung im Bereich ESE bis SE (117° bis 130°). Die oberen GW-Stockwerke im Quartär und Gipskeuper entwässern nach ca. 300 m Fließstrecke in Richtung des Neckars.

Der Grundwasserflurabstand schwankt jahreszeitlich bedingt um weniger als einen Meter. Der hydraulische Gradient in den Dunkelroten Mergeln und im Bochinger Horizont beträgt im Mittel ca. 0,04 - 0,07, die Fließgeschwindigkeit bewegt sich in diesen Grundwasserleitern im Bereich von 2 - 95 m/d, wobei der sehr hohe Wert von 95 m/d nur theoretisch unter Berücksichtigung der maximalen Durchlässigkeiten und eines relativ hohen hydraulischen Gradienten erreicht werden kann. Beim Grundwasser handelt es sich um normal alkalische Wässer, zumeist vom Typ B (hydrogenkarbonatisch-sulfatisch) und Typ C (überwiegend sulfatisch). Die Porosität (nutzbares Poren- bzw. Kluftvolumen) wurde mit 0,02 angenommen.

C4.1.3 Kontamination

Zur Erkundung der Grundwassersituation wurden im Wesentlichen die ersten beiden GW-Stockwerke (DRM und BH), auf die sich die Kontaminationen beschränken, untersucht. Im ersten Stockwerk liegen für alle untersuchten Schadstoffe erhebliche Kontaminationen vor, im zweiten sind sie geringer, nehmen aber dort in Abstromrichtung zu. Es liegt ein „Schadstoffcocktail“ aus Mineralöl, PAK, LCKW und BTEX vor. Die Schadstoffgehalte im Grundwasser sind in Tab. 23 zusammengefasst:

Tab. 23: Maximale Schadstoffgehalte im Grundwasser am Standort Epple

Schadstoff	Max. Schadstoffgehalte in den DRM [Konz. in $\mu\text{g/l}$]		Max. Schadstoffgehalte im BH [Konz. in $\mu\text{g/l}$]	
	Schadstoffquelle	Abstromfahne	Schadstoffquelle	Abstromfahne
MKW	Phase	4.000	0	0
PAK	1.200	65	2	14
BTEX	310	10	14	14
Benzol	240	5	0	10
LCKW	6.000	46.000 (Fremdschaden)	40	4.300 (Fremdschaden)

Als Grenzkonzentration für das Fahnenende wurde der jeweilige Prüfwert für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser nach BBodSchV angesetzt.

C4.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Hauptaugenmerk bei der Bearbeitung des Projektes lag auf der Erkundungsmethodik und Prozessbeschreibung des Schadstofftransports im vorliegenden heterogenen geringleitenden Kluftgrundwasserleiter. Die Charakterisierung und Prognose von Abbauprozessen bei komplexen Schadstoffcocktails, hier sowohl mineralöl- als auch teerölbürtige Schadstoffe, stellte einen weiteren Schwerpunkt dar. Anhand der gewonnenen Ergebnisse sollte, auf Grundlage eines fundierten Hydrogeologischen Modells, eine allgemeine und übertragbare Erkundungs- und Bewertungssystematik für geringleitende Kluftgrundwasserleiter im Hinblick auf NA abgeleitet werden. Ebenfalls vorgesehen war die rechtliche Beurteilung von NA speziell für den Standort Eppele.

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

- Begleitung der Aushubsanierung zur Charakterisierung der Schadstoffquelle (Entnahme von Boden- und Wasserproben, Elutionsversuche, Schadstoffanalytik, GC-MS-Fingerprinting, Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$))
- Bau von 5"-Messstellen vornehmlich in DRM und BH, u. a. zur Abgrenzung der Schadstofffahne und zur Durchführung hydraulischer Tests
- Markierungsversuche als vorbereitender Schritt für die Transportmodellierung
- Zwei Stichtagsbeprobungen zur Kartierung der Schadstofffahne und Betrachtung im Hinblick auf die Quasi-Stationarität der Fahne
- Untersuchung des aktuellen Stands bezüglich Schadstoffphase in Messstellen
- Durchführung von Diffusivitätstests zur Entwicklung, Bewertung und Anwendung dieser Tests sowie zur Charakterisierung der hydraulischen Bedingungen von Festgesteinsgrundwasserleitern
- Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) (PAK, LCKW) zur Klärung der Herkunft und des Verbleibs der Schadstoffe, zur Unterscheidung verschiedener Kontaminationsquellen und Gewinnung von Informationen zum biologischen Abbaupotenzial
- GC-MS-Fingerprinting-Untersuchungen zur Charakterisierung der Mineralölprodukte und Klassifizierung des biologischen Abbaus
- Pumpversuche zur Emissionsbetrachtung an Kontrollebenen
- Strömungs- und Transportmodellierung, hinsichtlich Prognose und Quasi-Stationarität

C4.3 Ergebnisse

C4.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Im Zuge der Begleitung der Aushubsanierung konnte die Schadstoffquelle (Primärschaden) zunächst durch die Untersuchung von Boden- und Wasserproben charakterisiert werden. Daneben ergaben sich auch wichtige Erkenntnisse zum hydrogeologischen Aufbau des Untergrundes, z. B. durch direkte Inaugenscheinnahme bevorzugter Ausbreitungspfade der Schadstoffe im Kluftsystem.

Bei den als Forced-Gradient-Tracer-Tests durchgeführten Markierungsversuchen (2 in den DRM, 2 im BH) wurden Porositäten zwischen 0,034 und 0,078 sowie longitudinale Dispersivitäten zwischen 12 m und 53 m ermittelt. Die Porositäten sind durchweg höher als bei der Dimensionierung angenommen. Die hohe Dispersivität im BH deutet auf den ausgeprägt geklüfteten Charakter der Bochinger Bank hin.

Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Stichtagsbeprobungen, durch die die Schadstofffahne abgegrenzt werden konnte, zeigte ein quasi-stationäres Fahnenverhalten. Deutliche Hinweise auf NA-Prozesse ergaben sich insbesondere bei Gegenüberstellung der Konzentrationen der Milieuparameter (Redoxpotenzial, Sauerstoff, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfat, gelöstes Eisen, gelöstes Mangan) im unbelasteten Umfeld und innerhalb der Schadstofffahne. So können z. B. Nitrat, Sulfat, gelöstes Eisen und gelöstes Mangan bei anaeroben Verhältnissen als Elektronenakzeptor fungieren, was in der Fahne dazu führte, dass die Gehalte an Nitrat und Sulfat markant verringert sowie die Gehalte an gelöstem Eisen und Mangan deutlich erhöht waren.

Die Untersuchungen ergaben, dass nur in zwei Messstellen ein aktueller Ölphasenzustrom aus dem Aquifer nachzuweisen war. Die in anderen Messstellen festgestellten Phasenkörper waren hingegen durch frühere Grundwasserentnahmen hervorgerufen worden. Aufgrund der Rahmenbedingungen bewährte sich die technisch einfachste Methode - Aufnahme der Schadstoffphase vom Wasserspiegel mit einem Ölbindenvlies - am besten.

Die zahlreichen Diffusivitätstests zeigten, dass sich diese effektive und kostengünstige Methode zur Erkundung des BH besonders gut eignete. In den DRM (ungespannte Verhältnisse, hoher Speicherkoeffizient) hingegen war der Erfolg aufgrund der sehr starken Signaldämpfung relativ gering. Die Ergebnisse der Diffusivitätstests dienten u. a. dazu, die Zonierung der hydraulischen Durchlässigkeiten im Strömungsmodell zu überprüfen.

Aufgrund der speziellen Probenaufreinigung (Cleanup) und der Großvolumenaufgabe (Large Volume Injection - LVI) trugen die Isotopenuntersuchungen zur deutlichen Erweiterung ihres Einsatzbereiches für komplexe Gemische und niedrige Schadstoffkonzentrationen bei. Die Isotopenuntersuchungen an PAK zeigten einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Schadstoffquelle und der Schadstofffahne; eine Isotopenfraktionierung und damit direkte Hinweise auf das biologische Abbaupotenzial von PAK konnten allerdings nicht festgestellt werden. Mit Hilfe der Isotopenuntersuchungen an LCKW konnten sieben LCKW-Quellbereiche unterschieden werden, von denen zwei dem ehem. Epple-Gelände zugeordnet werden können. Die übrigen fünf Bereiche sind auf Fremdeinträge im Industriegebiet Hunklinge zurückzuführen. Die Isotopensignaturen der LCKW wiesen eindeutig auf Abbauprozesse im Aquifer hin, zudem wurde festgestellt, dass zwischen den südlich und nördlich verlaufenden Schadstofffahnen kein hydraulischer Kontakt besteht (dadurch teilweise Aufklärung der Grundwasserfließverhältnisse).

Bei den GC-MS-Fingerprinting-Untersuchungen ließen sich bis zu drei verschiedene Ausgangsprodukte identifizieren (Schwer-/Altöle, überwiegend teerölbürtige Mitteldestillate und Leichtdestillate im Bereich C9 - C10). Bei den zwischen 1998 und 2005 entnommenen Proben konnte in den neueren Proben ein weiter fortgeschrittener Abbau als in den älteren Proben nachgewiesen werden. Dies belegt die erfolgreiche Sanierung des Primärschadens und die hohe Abbauleistung des Untergrundes.

Durch die Pumpversuche konnten die erforderlichen hydraulischen Kenndaten zur Emissionsbetrachtung an den Kontrollebenen bestimmt werden. In den Kontrollebenen der DRM findet in Abstromrichtung eine Abnahme der Schadstofffrachten und eine Reduzierung der Schadstoffkonzentrationen für zahlreiche Schadstoffe bis unterhalb der Nachweisgrenze statt; lediglich die LCKW-Konzentrationen und -Frachten nehmen aufgrund eines Fremdschadens innerhalb der Abstromfahne wieder zu. In der Kontrollebene im BH liegen eben-

Teil C: Fallbeispiele

falls - abgesehen von den erhöhten LCKW-Werten durch den Fremdschaden - geringe Schadstoffkonzentrationen und -frachten vor.

Die Untersuchungsergebnisse des Forschungsprojektes ermöglichten letztlich eine quantitative Prozessbeschreibung des Schadstofftransports. Das durch eine große Anzahl von Bohrungen und hydraulischen Tests gewonnene Systemverständnis ermöglichte eine Transportmodellierung mit hinreichender Aussagegenauigkeit. Die Quasi-Stationarität der klar abgegrenzten Schadstofffahne ist nachgewiesen, eine Prognose über die zukünftige Konzentrationsentwicklung liegt vor. Ebenso wiesen die Untersuchungen stattfindenden Schadstoffabbau zweifelsfrei nach.

C4.3.2 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Berücksichtigung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 24) lehnt sich für die Beurteilung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an (siehe Kap. B2). Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können. Im Anschluss (Kap. C4.4) erfolgt eine Beurteilung, inwieweit das LABO-Positionspapier im Projekt anwendbar war, mit dem Ziel die MNA-Beurteilungsgrundlage speziell für branchentypische Standorte zu optimieren. Abschließend ist die behördliche Bewertung und Akzeptanz von MNA am Standort dargestellt (Kap. C4.5)

Tab. 24: Ergebnisse des Standorts OLES-Epple in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Altstandort mit einer Gesamtfläche von ca. 9.000 m ² (überwiegend mit Kontaminationen), abgegrenzt durch Bohrungen der Vorerkundung und Untersuchungen während der Bodensanierung
Stoffinventar	MKW, PAK, BTEX mit hohem Benzol-Anteil, LCKW (PCE, TCE, cDCE, VC)
Schadstoffmasse	Menge vor Bodensanierung (vor 2002): 193.000 kg MKW, 7.600 kg PAK, 703 kg BTEX, 66 kg LCKW Restmenge nach Bodensanierung (nach 2003): 33.000 kg MKW, 1.200 kg PAK, 63 kg BTEX, 2 kg LCKW
Emission ins Grundwasser	nach Bodensanierung (nach 2003): 1 - 2 g/d MKW, 0,1 - 0,2 g/d PAK(15), 0,1 - 0,5 g/d BTEX (= Benzol), für LCKW verfahrensbedingt keine Werte

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	DRM: Länge 160 m, Breite 110 m BH: Länge 120 m, Breite 60 m
Vertikale Abgrenzung	Basis BH

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	Nachgewiesen durch Vergleich der Stichtagsbeprobungen sowie durch Transportmodell
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Ausbreitung von MKW und PAK über die gesamte Fahne, BTEX-Fahne deutlich kleiner, „LCKW-Fahne“ wird durch Fremdschäden überlagert
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronenakzeptoren, geochem. Bed.	Deutliche Unterschiede im unbelasteten Umfeld und in der Fahne z. B. bei Elektronenakzeptoren (in der Fahne verringerte Gehalte an Nitrat und Sulfat sowie erhöhte Gehalte an gelöstem Eisen und Mangan)
Beurteilung Abbauprodukte	Keine Angaben (war nicht vorgesehen)
Mikrobiologische Nachweise	Keine Angaben (war nicht vorgesehen)

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	Klare Abnahme in Abstromrichtung (Ausnahme: LCKW wegen Fremdschaden)
Biologischer Abbau Abbauraten	Für max. 16 Einzelstoffe berechnet (Werte zwischen 0,00013 d ⁻¹ und 0,032 d ⁻¹)
Biologischer Abbau Bilanzierung des El.akzeptor (EA)-Verbrauchs	Keine Angaben
Biologischer Abbau Chem. Fingerprinting	erfolgreich
Biologischer Abbau Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse (¹³ C/ ¹² C)	an PAK: übereinstimmende Isotopensignaturen zwischen Schadstoffquelle (Bodenproben) und Schadstofffahne (GW-Proben), keine messbare Isotopenfraktionierung im Abstrom an LCKW: Isotopenfraktionierung je nach vorherrschenden Milieubedingungen, aerobe sowie anaerobe Abbauprozesse wirksam, verschiedene LCKW-Schadstoffquellen voneinander differenzierbar (PAK-Abbau ist nicht zwingend mit einer Isotopenfraktionierung verbunden)
Sorption	Retardationsfaktoren zwischen 1,5 und 152 (für 16 Einzelstoffe berechnet)
Volatilisierung	Keine Angaben

Teil C: Fallbeispiele

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoffquellen	Keine Angaben <i>(Quelle weitgehend saniert, hydraulische Sicherung vorhanden)</i>
Max. Fahnenlängen, Ausbreitungsverhalten räumlich/zeitlich	Fließbild nahezu stationär, Konzentrations-Zunahme in Teilen des Abstroms max. 5%
Zeit bis Fahne stationär ist	Für Fluoranthren und Pyren theoretisch max. 260 Jahre

C4.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Im LABO-Positionspapier sind standortbezogene Voraussetzungen aufgelistet, die erfüllt sein müssen, damit MNA in Teilbereichen eines Grundwasserschadens als Ergänzung oder Alternative zu Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden kann. Hinsichtlich aller Punkte konnte anhand der Untersuchungsergebnisse eine sinnvolle Beurteilung durchgeführt werden. Ergänzungen des LABO-Positionspapiers sind für den vorliegenden Fall nicht erforderlich.

C4.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort

Die zuständige Behörde hat bereits die Entscheidung getroffen, MNA als Handlungsoption zu akzeptieren und weiter zu verfolgen. In der baden-württembergischen (Altlasten-) Bewertungskommission werden die Ergebnisse aus dem F&E-Projekt zusammen mit einem MNA-Konzept abschließend besprochen und abgestimmt.

Bei der Beurteilung der Verhältnismäßigkeit von MNA gegenüber herkömmlichen aktiven Sanierungs- und Überwachungsmaßnahmen wurde zunächst ein durch NA-Prozesse quasi-stationärer (Rest-)Schaden mit einem „passiv gesicherten“ Schaden (z. B. einer Einkapselung) verglichen. Solange keine neuerliche Mobilisierung auftritt, geht von keinem der beiden Fälle eine konkrete Gefahr für die Umgebung aus. Dies gilt ungeachtet der noch vorhandenen Schadstoff(rest-)mengen. Diese haben allenfalls Auswirkungen auf die Prozessdauer von NA bzw. auf die Dauer einer notwendigen technischen Sicherung. In einer Langzeitbetrachtung schneidet eine quasi-stationäre Fahne mit funktionierenden NA-Prozessen sogar günstiger ab als ein vergleichbarer Schaden, der nur technisch gesichert ist. Grund ist, dass beide Fälle derzeit zwar als sicher gelten, die Schadstoffmenge bei der Sicherung im Gegensatz zu den NA-Bereichen aber wohl eher kaum bis gar nicht abnimmt. Zudem ist der Primärschaden im Bereich des ehemaligen Betriebsareals im Wesentlichen beseitigt, dort verbliebene Restschäden werden durch eine Grundwassersanierung gesichert. Weiter vorgesehen ist eine begrenzte hydraulische Maßnahme (Pump & Treat) zur Reduzierung des Phasenkörpers im Sekundärschaden (Abstromfahne) als vermutlich labilstem Teil der Abstromfahne.

Zur Durchführung von MNA wird zunächst ein MNA-Konzept erstellt. Bestandteil werden hier u. a. detaillierte Aussagen zum Monitoring und so genannte Warn- und Handlungswerte sein. Anhand der Handlungswerte soll festgelegt werden, ab wann wieder konventionelle Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden müssen.

C4.6 Erfahrungen & Ausblick

Der Untersuchungsansatz und die Methodenkombination waren für die Untersuchung der NA-Prozesse im Hinblick auf eine spätere Anwendung von MNA geeignet. Weiterer Forschungsbedarf besteht im vorliegenden Fall nicht. Die Verwendung grundwasserstockwerksbezogen ausgebauter Grundwassermessstellen (5"-Ausbau) nach erfolgter Kernbohrung, wie in Stuttgart üblich, hat sich bewährt. Wichtigste Grundlage für ein ausgeprägtes hydrogeologisches Systemverständnis besonders in Kluftgrundwasserleitern ist die Erstellung eines dezidierten Hydrogeologischen Systemmodells. Mit diesem Modell kann das Ausbreitungsverhalten vorhandener Schadstoffe verstanden und hinreichend genau abgeschätzt werden. Die Erkenntnisse der vertiefenden Erkundung einschließlich der Spezialuntersuchungen (z. B. Diffusivitätstests, Markierungsversuche, Immissionspumpversuche) und der Ergebnisse aus der Spezialanalytik (z. B. Biomarker, Fingerprinting, Isotopie) dienen letztlich zur Verifizierung und Fortschreibung des Hydrogeologischen Systemmodells.

Ergänzend könnten in vergleichbaren Fällen auch mikrobiologische Untersuchungen in das Untersuchungsprogramm integriert werden. Zu überlegen wären auch weitere Stichtagsbeprobungen mit einer deutlich geringeren Anzahl von Messungen in der Schadstoffquelle und im Fahnenzentrum und möglichst allen Messstellen am Fahnenrand, um eine noch bessere zeitliche Auflösung der Belastungssituation zu erhalten.

Die Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) an Proben mit komplexen Schadstoffgemischen sowie teilweise sehr geringen Konzentrationen erfordert äußerst aufwändige Extraktions-, Anreicherungs- und Aufreinigungsverfahren. Im Gegensatz zur Isotopenanalytik an LCKW erbrachten die Untersuchungen an PAK keinen positiven Nachweis für Abbauprozesse. Je kleiner das Schadstoffmolekül, desto deutlicher ist die Fraktionierung. Bei großen Molekülen wie PAK ist die „sensible“ Stelle mit dem schweren Isotop meist weniger wirksam, z.B. ist eine $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierung bei einem Molekül >10 C-Atome in der Regel nicht mehr messbar (MORASCH et al. 2004b).

C4.7 Kosten

Kostenumfang für bisherige Voruntersuchungen (kein NA) im Rahmen der DU für den Sekundärschaden:

- Ingenieurleistungen: **ca. €150.000**
- Bohrleistungen: **ca. €210.000**

Kosten für Quelluntersuchungen (Primärschaden):

- Ingenieurleistungen: **ca. €200.000**
- Bohrleistungen: **ca. €90.000**

Kosten für Quellsanierung (nur Bodensanierung Primärschaden): **ca. €7.7 Mio.**

Kosten für Untersuchungen im Rahmen von KORA: **ca. €800.000**

Variantenvergleich für Sanierung Sekundärschaden:

- Pump & Treat über 25 Jahre: **ca. €3.6 Mio.**

Teil C: Fallbeispiele

C4.8 Veröffentlichungen im Projekt

Wolff, G., Carle, A., Teutsch, G., Martac, E., Zamfirescu, D., Ertel, T., Dinkel, R., Kiffer, C., Schmidt, T., Blessing, M. (2005): Natürlicher Abbau und Rückhalt eines komplexen Schadstoffcocktails in einem Kluftgrundwasserleiter am Beispiel des ehemaligen Mineralölwerks Epple. Tagungsband 2. BMBF-Statusseminar KORA 22.-23.11.05 Frankfurt/Main: 35-42.

Dietrich, P., Dinkel, R., Ertel, T., Martac, E., Teutsch, G., Wolff, G. & Zamfirescu, D. (2004): Natürlicher Abbau und Rückhalt eines komplexen Schadstoffgemisches in einem Kluftgrundwasserleiter am Beispiel des ehemaligen Mineralölwerkes Epple. Tagungsband 1. BMBF-Statusseminar KORA 28.-29.9.04 Leipzig: 33-39.

Amt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2003): OLES – natürlicher Abbau von Schadstoffen im Sekundärschaden des „Öl-Epple“-Areal. Altlastenforum Info 1/2003.

C5 VMZ Spandau

J. Knies¹, D. Poetke¹, N. Hüsers², H. Lorbeer², P. Werner²

1. GICON GmbH, Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden, j.knies@gicon.de
2. Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Technische Universität Dresden, Pratzschwitzer Str. 15, 01796 Pirna

C5.1 Standortbeschreibung

C5.1.1 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Das VMZ-Gelände Spandau befindet sich im Bereich eines Wohn- und Gewerbegebietes im Stadtteil Spandau in Berlin, auf welchem sich zwischen 1920 bis 1976 ein Mineralöltanklager und zeitweilig auch eine Teeröldestillation befanden. Vor allem durch Kriegseinwirkungen, aber auch bei Umladungen oder Abfüllungen kam es in dieser Zeit zum Austreten größerer Produktmengen, die die Ursache für die heutigen Boden- und Grundwasserverunreinigungen darstellen. Zu den Hauptkontaminanten gehören die Monoaromaten BTEX (auf dem Grundstück Toluol und Xylol, im zentralen Abstrombereich hauptsächlich Benzol), untergeordnet PAK (Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren). Punktuell werden MKW und Phenole sowie LCKW angetroffen. Im Grundwasser konnten keine Schadstoffe in aufschwimmender Phase nachgewiesen werden. Die gegenwärtige Hauptnutzung auf dem VMZ-Gelände stellt die Produktion, Abfüllung und Lagerung von Molkereierzeugnissen dar.

Aufgrund der früheren Standortnutzung kam es zu einem sehr heterogenen Eintrag der Schadstoffe und einer entsprechend heterogenen Schadstoffverteilung im Untergrund. Im Laufe der Zeit wurden die Schadstoffe auf dem Grundstück in die gesättigte Zone verlagert, so dass gegenwärtig von einem großflächigen Quellenbereich im oberflächennahen Grundwasserleiterbereich auf dem Grundstück gesprochen werden kann.

Vom Standort geht eine relativ lange (ab Grundstücksgrenze ca. 250 m), jedoch schmale (max. 80 m) Abstromfahne aus, die an der Grundstücksgrenze in den unteren Bereich des oberen GW-Leiters abtaucht.

Im Ergebnis der Standorterkundung ist festzustellen, dass keine Maßnahmen zur akuten Gefahrenabwehr erforderlich sind. Nach 1970 wurde in einigen Bereichen ein Bodenaushub im Rahmen von Baumaßnahmen (Abriss Tanklager und Neubebauung) durchgeführt, weitere Maßnahmen im Quellen- oder Fahnenbereich sind bis dato nicht erfolgt. Zur Ermöglichung der MNA/ENA-Berücksichtigung ist jedoch eine Quellensanierung im Sinne einer Teildekontamination vorgesehen.

Indikatoren des Schadstoffabbaus sind der Rückgang der Elektronenakzeptorkonzentrationen (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) in der Schadstoffquelle und in der Schadstofffahne sowie der Anstieg des Gehalts an Reaktionsprodukten wie z.B. Eisen(II) und Hydrogenkarbonat. Zudem hat die Schadstofffahne einen quasi-stationären Zustand eingenommen, auch weil durch das geringe Gefälle eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe verhindert wurde und sich so in der gesättigten Zone vermutlich ein Gleichgewicht zwischen Schadstoffausbreitung und Abbau einstellen konnte.

Weiterhin ist durch Altuntersuchungen zur Altersbestimmung des Hauptschadensbereiches ein natürlicher Schadstoffabbau in der ungesättigten Zone nachgewiesen worden, der z. T. bereits zu einer natürlichen Dekontamination in der ungesättigten Bodenzone geführt hat.

C5.1.2 Geologie & Hydrogeologie

Die Untergrundverhältnisse am Standort Spandau werden von mächtigen, relativ homogenen glazigenen Sandablagerungen (Berliner Urstromtal) bestimmt. Die Sande werden in etwa 11 m Tiefe von einem ca. 4 m mächtigen Geschiebemergel unterlagert. Im östlichen Teil des Gebietes ist der Geschiebemergel im Bereich eines verlandeten nahezu NS-verlaufenden Havel-Altarmes ausgespült. Dort wurden Torfmudden, Torfe und humose Sande (postglaziale und organogene Schichten) abgelagert. Unter einem weiteren Sandpaket lagern in etwa 40 m Tiefe Braunkohlen und Braunkohlenschluffe.

An der Geländeoberfläche werden die Sande in weiten Bereichen des Grundstücks von einer maximal 2,5 m mächtigen Aufschüttung mit Bauschutt, Ziegelbruch und Schlacke überlagert.

Die Sande bilden einen relativ oberflächennahen Porengrundwasserleiter mit geringfügig variierenden Korngrößen. Die im Labor ermittelte Porosität liegt bei 35 %, die Durchlässigkeit ist folglich mit Kf-Werten um 5×10^{-4} m/s als gut zu bewerten. Der obere Grundwasserleiter wird vom tieferen, 2. GWL durch den bereits genannten Geschiebemergel getrennt. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand besteht nur im Bereich der Torfrinne eine hydraulische Verbindung zwischen dem 1. und dem 2. GWL. Der Grundwasserflurabstand beträgt ca. 2 -3 m, so dass sich eine wassererfüllte Mächtigkeit von ca. 7 - 8 m im 1. GWL ergibt.

Das Grundwasser fließt mit einem geringen Gradienten (ca. 0,5 ‰) in südwestliche Richtung. Die Abstandsgeschwindigkeit liegt zwischen ca. 20 - 25 m/a (0,07 m/d) im Grundstücksbereich und ca. 50 m/a (0,14 m/d) im Abstrom. Im Projektzeitraum (bzw. bis 12/2006) kam es zunächst zu einem Grundwasseranstieg bis zum Frühjahr 2004, seitdem geht der Grundwasserstand nahezu kontinuierlich zurück, wobei diese Entwicklung direkt mit der Entwicklung der Niederschläge, d.h. der Grundwasserneubildung einhergeht.

Die Fließverhältnisse unterlagen im beobachteten Zeitraum keinen signifikanten Schwankungen oder Veränderungen.

Das Grundwasser im 1. GWL entspricht im Anstrom, im Bereich des Geländes sowie in dessen nahen Abstrom einem Sulfat-Natriumtyp. Im weiteren Abstrom verschiebt sich der Grundwassertyp hin zu einem Sulfat-Magnesiumtyp.

C5.1.3 Kontamination

Die Hauptkontaminanten stellen die BTEX dar, wobei untergeordnet auch eine Belastung durch PAK, MKW und LCKW besteht. Aufgrund des heterogenen Eintrags und einer späteren Verlagerung der Schadstoffe in den gesättigten Bereich kann gegenwärtig von einem Quellenbereich gesprochen werden, der sich über den zentralen Teil des Grundstücks der VMZ erstreckt. Hier finden sich die Belastungen schwerpunktmäßig im oberen Grundwasserleiterbereich des 1. GWL, wobei die maximale Konzentration der BTEX im Jahr 2005 33 mg/l betrug. Dabei dominieren auf dem Grundstück vor allem die Xylole, gefolgt von Toluol sowie Ethylbenzol. PAK finden sich in maximalen Konzentrationen von ca. 650 µg/l (2005). Für den Quellenbereich ist hinsichtlich der BTEX von einer Gesamtschadstoffmasse von ca. 1.000 - 2.000 kg auszugehen.

Im Abstrombereich ist zum einen eine Verlagerung der hohen Schadstoffkonzentrationen in den tieferen Aquiferbereich des 1. GWL zu erkennen, zum anderen zeigt sich eine Verschiebung des Schadstoffspektrums. Bei den BTEX stellt Benzol im Abstrom den Hauptschadstoff dar. Die Fahne erstreckt sich ab der Grundstücksgrenze über eine Länge von ca. 250 m, weist jedoch nur eine geringe Breite von ca. 80 m auf. Das Fahnenende wird durch eine Grenzkonzentration von 15 µg/l bzw. <2 µg/l definiert.

Die PAK sind nur bis kurz hinter der Grundstücksgrenze nachweisbar und bilden eine entsprechend kurze Fahne von ca. 50 m Länge (Grenzkonzentration 3 µg/l) und nur ca. 10 m Breite. Das Schadstoffspektrum verschiebt sich von Naphthalen in den Eintragsbereichen zu überwiegend Acenaphthylen und später Acenaphthen und Fluoren im nahen Abstrombereich.

MKW und LCKW sind nur in wenigen GWMS nachzuweisen. Die Maximalwerte betrugen 2005 im Quellenbereich 1,8 mg/l (MKW) bzw. 40 µg/l (LCKW). Phenol wurde mit maximal 170 µg/l nachgewiesen.

Metabolite der Schadstoffe wurden im Rahmen des Forschungsprojektes nicht untersucht.

C5.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Hauptproblemstellung des Projektes ist die Anwendbarkeit von ENA (als flankierende Maßnahme) bei der Sanierung von MKW- und BTEX-belasteten Standorten am Beispiel des Standortes der Vereinigten Molkereizentrale GmbH & Co. KG. Dem Standort kommt aufgrund seiner Lage im innerstädtischen Bereich mit direkt benachbarten sensiblen Nutzungen und einem umfassenden Wassermanagement des Landes Berlin eine besondere Bedeutung zu. Im Rahmen des Forschungsprojektes sollte für den Modellstandort zunächst das vorhandene mikrobielle Abbaupotenzial anhand von Standorterkundungen und Laborversuchen grundsätzlich nachgewiesen werden.

Im Weiteren ist geplant, ein kostengünstiges, technologisch einfaches, praktisch umsetzbares und kontrollierbares ENA-Verfahren zu entwickeln und darauf aufbauend übertragbare Handlungsempfehlungen für andere Standorte zu erarbeiten. Diese weitergehenden Ziele sind Inhalt einer zweiten Projektphase (außerhalb von KORA). Die methodischen Schwerpunkte der ersten Projektphase waren die Bestimmung des natürlichen Abbaupotenzials am Standort mittels verschiedener Erkundungsmethoden sowie die labortechnische Ermittlung der Möglichkeiten zu dessen Unterstützung. Im Ergebnis sollten die geeigneten Rahmenbedingungen und die relevanten prozessbestimmenden Parameter für eine ENA-Anwendung sowie deren Sensibilität identifiziert werden. Eine Übertragung der Ergebnisse ins Feld ist in der genannten zweiten Projektphase vorgesehen. Wesentliche Teilaspekte der Bearbeitung waren außerdem die Berücksichtigung der urbanen Lage des Standortes bei der Beurteilung hinsichtlich ENA sowie in diesem Zusammenhang im besonderen Maße die Berücksichtigung der behördlichen Anforderungen.

Im Einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Halbjährliches Grundwassermonitoring (Charakterisierung von Quellen- und Fahnenbereich, qualitative Ermittlung des mikrobiellen Abbaus)
2. Abteufung von 16 CPT/MIP-Sondierungen mit BAT und 2 ROST/LIF-Sondierungen (vertikale und horizontale Abgrenzung des Schadensbereiches)
3. Errichtung von 15 weiteren Grundwassermessstellen (Ergänzung des Monitoringnetzes (horizontal/vertikal, Zustrom/Abstrom))
4. Errichtung von 4 Bodenluftmessstellen inkl. Beprobung im Rahmen des GW-Monitorings (Beurteilung der Ausgasungsgefährdung und der Bildung von Abbauprodukten in der Bodenluft)
5. Raumluftuntersuchung (Beurteilung der Ausgasungsgefährdung am Standort)

Teil C: Fallbeispiele

6. Kurz- und Langzeitpumpversuch (Ermittlung der hydraulischen Kennwerte sowie der Schadstofffrachten)
7. Durchführung von Batch- und Säulenversuchen im Labor (Bestimmung des Schadstoffabbaupotenzials und von Abbauraten)

C5.3 Ergebnisse

C5.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Anhand der im Rahmen des Projektes durchgeführten Standortuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass der seit 2000 beschriebene Grundwasserschaden (1. GWL) keine signifikante weitere Ausbreitung aufweist. Es zeigten sich hingegen über den Projektzeitraum ein nahezu konstantes bzw. rückläufiges Konzentrationsniveau im Schadstoffquellbereich sowie eine z. T. deutliche Tendenz zur rückläufigen Schadstoffbelastung im Randbereich der Abstromfahne. Ursache hierfür ist offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen Austrag und Schadstoffabbau aufgrund günstiger hydraulischer Verhältnisse (relativ homogener Untergrund, sehr geringes Gefälle und somit sehr geringe Abstandsgeschwindigkeit) sowie mikrobieller Aktivitäten.

Diese Vermutung wurde durch entsprechende Ergebnisse der Untersuchung von abbaurelevanten Elektronenakzeptoren und metabolischen Nebenprodukten (reduzierendes Milieu, Nitrat- und Sulfatreduktion, Eisen- und Manganreduktion, Entstehung von Hydrogenkarbonat und Kohlendioxid) unterstützt. Im Ergebnis der Erkundung ist folglich von einem natürlichen Schadstoffabbaupotenzial am Standort auszugehen. Methanogenese wurde zwar in geringem Umfang nachgewiesen, eine Gefährdung durch Ausgasung besteht jedoch nicht.

Aufgrund der erfolgten Standortuntersuchungen lassen sich weiterhin Aussagen zur Quellencharakteristik treffen. So kann die im Quellenbereich im Grundwasser vorhandene Schadstoffmasse auf ca. 1.000 - 2.000 kg BTEX (als deutlich überwiegender Hauptschadstoff) beziffert werden. Die Emission aus dem Quellenbereich kann nach gegenwärtigem Kenntnisstand über eine grobe Ermittlung an Bilanzebenen auf ca. 600 g/d (BTEX) geschätzt werden. Da bis dato keine Desorptionskinetik bestimmt wurde, wird dieser Wert jedoch unter Vorbehalt angegeben. Eine abschließende Bestimmung anhand von Sorptionsuntersuchungen und Verifizierung mittels des Transportmodells ist in der 2. Projektphase geplant.

Untersuchungen im 2. GWL haben gezeigt, dass dort keine relevanten Schadstoffkonzentrationen vorkommen. Zudem wurde für den Großteil des VMZ-Grundstücks eine Trennung des 1. vom 2. GWL durch einen Geschiebemergel nachgewiesen. Ein hydraulischer Kontakt wurde außerdem anhand eines Pumpversuchs im Quellenbereich weitgehend ausgeschlossen.

Der Pumpversuch hat außerdem gezeigt, dass bereits mit geringen Förderraten ein großer Einzugsbereich erfasst werden kann. Im Zusammenhang mit den Laboruntersuchungen zum Schadstoffabbau im Quellenbereich (s. u.) ist dies ein wichtiger Hinweis auf mögliche (und erforderliche) (Teil-) Dekontaminationsmaßnahmen. Zur abschließenden Beurteilung der Effektivität einer hydraulischen Maßnahme bedarf es jedoch noch der o. g. Kenntnisse zur Desorptionskinetik. Unter Umständen ist in Hinsicht auf eine nachhaltige Schadstoffreduzierung eine Teildekontamination durch Bodenaushub (in einigen Bereichen) zu berücksichtigen.

Bezüglich des Fahnenverhaltens ist festzustellen, dass die Abstromfahne als abgegrenzt gilt und aufgrund der oben genannten Eigenschaften (rückläufiges Konzentrationsniveau vor allem in den Fahnenrandbereichen) als quasi-stationär bezeichnet werden kann.

Mit der weitgehenden Charakterisierung des Schadstoffquellenbereichs und des Fahrenverhaltens wurden bereits zwei wichtige Voraussetzungen (gemäß LABO-Positionspapier) für die Anwendung einer ENA-Maßnahme am Standort erfüllt. Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich daher schließen, dass ENA sehr wahrscheinlich in Kombination mit bzw. im Anschluss an eine Teildekontamination im Quellenbereich als Sanierungsvariante in Betracht kommt.

Diese Annahme wird weiterhin durch die Ergebnisse der Laboruntersuchungen unterstützt, in deren Rahmen nachgewiesen wurde, dass die autochthonen Mikroorganismen aus unterschiedlich kontaminierten Bereichen prinzipiell dazu in der Lage sind, die monoaromatischen Schadstoffe abzubauen. Dies wurde sowohl unter aeroben als auch unter nitrat-, sulfat- und eisenreduzierenden Milieubedingungen nachgewiesen. Der limitierende Faktor für ein allmähliches Schrumpfen der Schadstofffahne am Standort im Sinne von Natural Attenuation sind die fehlenden Elektronenakzeptoren. Durch Zudosierung z.B. von Nitrat könnte der Abbau deutlich gefördert werden.

Es zeigte sich allerdings auch, dass im Schadstoffquellbereich die Abbauprozesse gehemmt sind. Dies ist vermutlich auf eine toxische Wirkung im Zusammenhang mit der hohen Schadstoffbelastung zurückzuführen. Erst durch eine Verringerung der Schadstoffkonzentration um 50 % wurden mikrobielle Prozesse möglich, so dass unter diesen Bedingungen mit den Mikroorganismen aus der Schadstoffquelle der Abbau erfolgreich war.

Anhand der Batch- und Säulenversuche, die unter nitratreduzierenden Bedingungen durchgeführt wurden, war eine Differenzierung in der Abbaubarkeit einzelner Monoaromaten erkennbar. Die Verbindungen Toluol, Ethylbenzol, *m*- und *p*-Xylol, 1,2,4-TMB und 1,3,5-TMB sind in der genannten Reihenfolge als gut abbaubar einzustufen. *o*-Xylol, 1,2,3-TMB und Benzol waren von den autochthonen Mikroorganismen weniger gut verwertbar. Damit bestätigt dieses Ergebnis die in der Abstromfahne am Standort zu beobachtende Schadstoffverteilung, bei der Benzol den dominierenden Schadstoff darstellt.

Im Ergebnis des Projektes ist festzustellen, dass der vergleichsweise geringe Untersuchungsaufwand mit vornehmlich klassischen Methoden ausreichend war, um das vorhandene Abbaupotenzial am Standort qualitativ und quantitativ zu erfassen und somit eine erste Beurteilung in Hinsicht auf die Berücksichtigung der vorhandenen oder zu unterstützenden natürlichen Schadstoffminderungsprozesse bei einer Sanierungskonzeption zu ermöglichen.

Darüber hinaus wurden außerdem schon im Rahmen der ersten Beurteilung Kenntnisse erlangt, die für den geplanten on-site Versuch bzw. die anschließende Sanierungsuntersuchung relevant sind. Diese umfassen insbesondere Informationen zur Quellencharakteristik (Schadstoffmasse, Emission), zum konkreten Testfelddesign sowie zu möglichen Sanierungsmaßnahmenkombinationen.

C5.3.2 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Berücksichtigung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 25) lehnt sich für die Beurteilung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an (siehe Kap. B2). Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können. Im Anschluss (Kap. C4.4) erfolgt eine Beurteilung, inwieweit das LABO-Positionspapier im Projekt anwendbar war, mit dem Ziel die MNA-Beurteilungsgrundlage speziell für branchentypische Standorte zu optimieren. Abschließend ist die behördliche Bewertung und Akzeptanz von MNA am Standort dargestellt (Kap. C4.5).

Teil C: Fallbeispiele

Tab. 25: Ergebnisse des Standorts VMZ (Berlin-Spandau) in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionspapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Großflächiger Quellenbereich bestehend aus mehreren Eintragsorten, ggw. nicht mehr trennbar , Gesamtfläche ca. 30.000 m ²
Stoffinventar	Ca. 90% identifiziert
Schadstoffmasse	Hauptanteil ca. 1.000 - 2.000 kg BTEX im GW und ca. 14 t BTEX im Boden (gesättigter Bereich)
Emission ins Grundwasser	Ca. 600 g/d (geschätzt anhand Bilanzebenen)

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	Abgegrenzt für alle Schadstoffe
Vertikale Abgrenzung	2 Tiefen: oberer und unterer GWL-Bereich (oGWL bis ca. 5 m u. GOK, uGWL bis auf den Grundwasserstauer, ca. 11 m u. GOK)

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	Schadstoffkonzentrationen in der Fahne (insb. in Randbereichen) bis 2005 sinkend, ebenso z.T. Rückgang im Quellenbereich
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Innerhalb der Quelle: sehr heterogene Verteilung, in der Fahne eindeutige Konz.-abnahme für alle Substanzen entlang des Transferpfades, dabei Verlagerung der Fahne vom oberen in den unteren GWL-Bereich
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronen-akzeptoren, geochem. Bed.	Eindeutige Abnahme der El.akzeptoren im Bereich Quelle und Fahne (vor allem NO ₃ ⁻ , auch SO ₄ ²⁻), Zunahme von Fe, Mn, HCO ₃ ⁻
Beurteilung Abbauprodukte	Nicht untersucht
Mikrobiologische Nachweise	Anhand der mikrobiologischen Versuche konnte das Abbaupotenzial unter nitratreduzierenden Bedingungen ermittelt werden als Voraussetzung für die Durchführung von ENA am Standort

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	Die Ermittlung der Schadstofffrachten ist in einer zweiten Projektphase geplant, deren Inhalt im Wesentlichen die Übertragung der Laborergebnisse auf das Feld im Rahmen eines on-site-Versuches ist. Die notwendigen Daten werden im Zuge des Monitorings erhoben
Biologischer Abbau Abbauraten	Ermittlung aus Felddaten nach BUSCHEK & ALCANTAR (1995) sowie anhand der Tracermethode, Abbauraten aus Mikrokosmen zum Teil sehr differierend
Biologischer Abbau Bilanzierung des EI-Akzeptor (EA)-Verbrauchs	Die Bilanzierung zeigte, dass das EA-Angebot am Standort sehr gering ist und daher für den Standort eine ENA-Maßnahme unter Zudosierung von Nitrat als Sanierungsvariante zur Diskussion steht
Biologischer Abbau Bestimmung der Isotopensignaturen stabiler Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)	Geplant (2. Phase)
Sorption	nicht bestimmt
Volatilisierung	nicht bestimmt

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoffquellen	Es ist gegenwärtig davon auszugehen, dass der heute nach ca. 50 Jahren im Hinblick auf die Schadstoffkonzentrationen relativ konstante Schadstoffquellbereich ohne Maßnahmen nochmals mindestens ca. 40 Jahre fortbesteht <i>(Eine Prognose konnte in der ersten Projektphase noch nicht erfolgen. Die notwendigen Daten werden im Zuge des in der zweiten Projektphase geplanten on site-Versuches gewonnen)</i>
Max. Fahnenlängen, Ausbreitungsverhalten räumlich/zeitlich	Da kein zusätzlicher Eintrag unter den ggw. hydraulischen Bedingungen und aufgrund des mikrobiellen Abbaus keine weitere Ausbreitung erfolgt, ist die maximale Fahnenlänge erreicht (ca. 250 m für BTEX)
Zeit bis Fahne stationär ist	Die Fahne wird bereits heute als quasi-stationär angesehen (s.o.)

C5.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Als Standort zur Untersuchung von ENA hat sich das Projekt nur am Rande mit dem LABO-Positionspapier beschäftigt bzw. nur bis hin zu der Frage, ob MNA am Standort eine Option darstellt. Dies wurde im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen ausgeschlossen. Gründe hierfür sind vor allem die noch vorhandene Quellwirkung und der laufende Austrag über die Grundstücksgrenze der VMZ hinaus. Der vorhandene limitierte mikrobielle Abbau allein würde nicht ausreichen, um einen signifikanten Rückgang der Schadstofffahne in einem überschaubaren Zeitraum zu erreichen. Insbesondere aufgrund der Lage des Standortes in einem urbanen Raum und den damit verbundenen Einflussfaktoren wie z. B. Baumaßnahmen mit Wasserhaltungen, Wasserwerke etc. (latente Gefahren) kommt daher nur eine Sanierung (unter Berücksichtigung von ENA) zur Gefahrenabwehr in Betracht.

C5.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort

Konkrete Gefahrenlagen für weitere Schutzgüter liegen gegenwärtig trotz des bestehenden Grundwasserschadens nicht vor. Eine Sanierung wird aufgrund der latenten Gefahrenlage (urbane Lage, evtl. Baumaßnahmen etc.) dennoch angestrebt, wobei in Abhängigkeit der Ergebnisse des Forschungsprojektes ENA als flankierende Maßnahme bei der Standortsanierung im Rahmen der Sanierungsuntersuchung berücksichtigt wird. Diesem Vorgehen hat die zuständige Behörde grundsätzlich zugestimmt.

Eine rein konventionelle, z.B. hydraulische Sanierung ist aufgrund der Verhältnismäßigkeit nicht machbar (Kostenschätzung ca. 5 Mio. €), stattdessen kommt aller Wahrscheinlichkeit nach eine Kombination aus einer Teildekontamination im Quellenbereich und einer anschließenden ENA-Maßnahme in Betracht. Ziel dieser Maßnahmenkombination ist eine deutliche Steigerung der Effizienz der Sanierung und somit eine erhebliche Senkung der Gesamtsanierungskosten. Die Behörde fordert dabei zunächst den grundsätzlichen Nachweis von natürlichen Abbauprozessen bzw. der Machbarkeit von ENA am Standort (Inhalt des durchgeführten Projektes). Nach erfolgreicher Übertragung der Ergebnisse in das Feld im Rahmen eines on-site Versuchs (geplantes Anschlussprojekt) soll ENA als flankierende Maßnahme in die Sanierungsuntersuchung aufgenommen werden. Dabei ist für den Fall von Baumaßnahmen im Umfeld des Standortes (hydraulischer Einfluss) und als Rückfallszenario eine hydraulische Abstomsicherung an der Grundstücksgrenze vorgesehen.

C5.6 Erfahrungen & Ausblick

Die Zielstellung des durchgeführten Forschungsprojektes war der grundsätzliche Nachweis eines vorhandenen natürlichen Schadstoffabbaupotenzials am Modellstandort VMZ sowie die Ermittlung einer möglichen Stimulierung im labortechnischen Maßstab. Ursprünglich war die direkte Übertragung der Laborergebnisse ins Feld im Rahmen eines on-site Versuchs geplant, der Projektumfang wurde jedoch aufgrund von Bedenken der zuständigen Behörde gegenüber der grundsätzlichen Machbarkeit einer ENA-Maßnahme am Standort gekürzt. Infolge des nachgewiesenen mikrobiellen Abbaus und der erfolgreichen Laborversuche stimmte die Behörde anschließend der Beantragung einer 2. Projektphase zur Durchführung des on-site Versuches zu.

Entsprechend der Zielstellung und vor dem Hintergrund eines urbanen Standortes mit einem in der Pflicht stehenden KMU beschränkten sich die Untersuchungsmethoden auf ein nötiges Mindestmaß, welches trotzdem eine umfassende erste Beurteilung hinsichtlich ENA mit geringen finanziellen Mitteln erlaubte.

Der Standort wird seit dem Ende der 90er Jahre erkundet, so dass zu Beginn des Forschungsprojektes bereits eine umfangreiche Standortbeschreibung vorhanden war, die im Rahmen des Projektes „nur noch“ hinsichtlich der forschungsrelevanten Parameter sowie belastbarer Grundwassermonitoringdaten ergänzt werden musste. Die im Vorfeld des Forschungsprojektes im Rahmen der DU durchgeführten Untersuchungen gaben außerdem bereits Hinweise auf einen vorhandenen natürlichen Schadstoffabbau am Standort (Grundwassermonitoring, Bodenuntersuchungen im ungesättigten Bereich inkl. umfassenden GC-MS-Screenings mit Datenbankvergleich Ursprungskontamination - ggw. vorhandenes Belastungsspektrum zur Altersbestimmung).

Aufbauend auf diesen umfassenden Standortkenntnissen und weiteren ergänzenden Untersuchungen mit ausgewählten klassischen Verfahren und Methoden war es möglich, eine erste Einschätzung des Abbaupotenzials und der Möglichkeiten zu dessen Stimulierung vorzunehmen. Insofern wurden alle Projektziele erreicht. Die umfassende Standortkenntnis ist allerdings als unbedingte Voraussetzung für diese erste Einschätzung zu sehen.

Darüber hinaus war es im Rahmen des Untersuchungsumfanges möglich, weitergehende Antworten (zumindest erste Abschätzungen) auf Fragestellungen zu erlangen, die für das weitere Vorgehen (Planung und Durchführung eines on-site- Versuches zur Übertragung der Laborergebnisse auf das Feld sowie Durchführung einer Sanierungsuntersuchung) erforderlich sind. Außerdem konnten die Anforderungen aus dem LABO-Positionspapier prinzipiell beantwortet werden.

Auch der Umfang der Laboruntersuchungen hat sich hinsichtlich der Methoden als geeignet erwiesen. Es zeigte sich jedoch, dass insbesondere bei anaerober Arbeitsweise ein hoher Arbeits- und somit Zeitaufwand erforderlich ist. Diese Untersuchungen sind aber unerlässlich, da zur Stimulierung des Abbaus dem Grundwasser Nitrat zugeführt werden soll. Hierzu sind im Vorfeld die Rahmenbedingungen zu erarbeiten, die eine effektive Umsetzung dieses Elektronenakzeptors gewährleisten, so dass der chemische Zustand des Grundwassers durch die ENA-Maßnahme nicht zusätzlich beeinträchtigt wird.

Prinzipiell ist bei den mikrobiologischen Laborversuchen sicherzustellen, dass möglichst unter standortspezifischen Bedingungen gearbeitet wird. Dazu gehört die Verwendung von Bodenmaterial aus den betroffenen Bereichen des Aquifers. Für Entnahme, Transport und Lagerung sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen, so dass das Sediment möglichst nicht durch äußere Einflüsse, wie z.B. Sauerstoff, Temperatur, verändert wird. Gleiches gilt für das Wasser. Hier ist für eine anaerobe Probenahme und Lagerung zu sorgen.

Aus dem Untersuchungsumfang ergeben sich zwangsläufig offene Fragen hinsichtlich der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die realen Bedingungen im Feld. Dabei sind neben der konkreten Stimulation unter Feldbedingungen außerdem noch der Abbau des Schadstoffcocktails sowie verschiedene weitere geochemische Prozesse zu untersuchen, die möglicherweise bei der Zugabe von Nitrat zur Unterstützung des Schadstoffabbaus im Feld von Bedeutung sind. Hierzu ist in einer zweiten Projektphase die Durchführung eines on-site Versuchs inklusive begleitender Laborversuche geplant.

Defizite bestehen außerdem bezüglich weiterer Charakteristika der Quelle, die im Rahmen der Standortbeurteilung bis dato nur grob abgeschätzt werden konnten. Dies bezieht sich insbesondere auf die effektive Emissionsrate aus dem Quellenbereich, die Desorptionskinetik und genauere Angaben zur Schadstoffquellenlebensdauer sowie eine generelle Prognose zur Schadensentwicklung (unter verschiedenen Randbedingungen). Zur Schließung dieser Kenntnislücken sind weitere Laborversuche (z.B. Säulenversuch zur Desorption etc.) sowie die Erstellung eines reaktiven Transportmodells vorgesehen.

Neben den konkreten Projektergebnissen wurden außerdem weitere wesentliche Erkenntnisse bezüglich verschiedener Erkundungsmethoden erlangt. Hierbei handelt es sich zum einen um die Qualitätssicherung des Grundwassermonitorings, welches in Zusammenarbeit mit dem Querschnittsthema *Monitoring* geplant wurde. Neben der intensiven Vorbereitung haben sich abermals ausführliche Probenahmenvorgaben und eine Überwachung als zwingend erforderlich erwiesen, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Zum anderen wurden zusätzlich zu den ursprünglich geplanten Erkundungsmethoden Direct-Push-Sondierungen zur weiteren horizontalen und vor allem vertikalen Abgrenzung des Grundwasserschadens und darauf aufbauend zur gezielten Erweiterung des Monitoringnetzes eingesetzt. Diese Untersuchungsmethode erwies sich als sehr aussagekräftig und als ein geeignetes und vergleichsweise kosteneffizientes Instrument, um die räumliche Schadstoffverteilung (im Rahmen einer adaptiven Vorgehensweise) präzise zu ermitteln.

Im Hinblick auf die Beteiligung von und den Umgang mit den zuständigen Behörden ist festzustellen, dass eine nachhaltige Akzeptanz nach Erfahrung der Autoren nur durch intensive Zusammenarbeit und Information zu erreichen ist. So nahm die Akzeptanz der zuständigen Behörden im Laufe des Projektes und mit zunehmenden Kenntnissen bzgl. der Eigenschaf-

Teil C: Fallbeispiele

ten des Standortes erheblich zu. Als geeignete Instrumente erwiesen sich dabei vor allem regelmäßige gut vorbereitete Besprechungen zur Vorstellung und Diskussion der aktuellen Untersuchungsergebnisse sowie die Einbeziehung der Behörde in sämtliche Entscheidungen und die schriftliche Abstimmung aller Maßnahmen. Auch regelmäßige Standortbegehungen sind nicht zu unterschätzen, da sie häufig einen deutlich realistischeren Blick auf die geplanten Maßnahmen bzw. die behördlichen Anforderungen ermöglichen.

C5.7 Kosten

Der Kostenumfang für bisherige Untersuchungen des Standortes im Rahmen der DU betrug ca. **200.000 €** für die Quelluntersuchungen ca. **50.000 €**. Die SU wird parallel unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus dem F&E-Projekt durchgeführt, der Kostenumfang wird auf ca. **100.000 €** geschätzt. Die Kosten für die Quellensanierung werden auf ca. **2- 3 Mio. €** geschätzt.

Für die Untersuchungen im Rahmen von KORA kamen folgende Kosten zustande:

- | | |
|---|--------------------|
| • GW-Monitoring (je Kampagne) | ca. €10.000 |
| • 16 x Direct-Push (CPT, MIP, ROST/LIF) | ca. €30.000 |
| • Errichtung 20 neue GWMS (inkl. Linergewinnung) | ca. €12.000 |
| • Vermessung GWMS, Direct-Push | ca. €4.000 |
| • Pumpversuch (inkl. Vorbereitung, Kurzpumpversuch, Langzeitpumpversuch, Deklaration und Entsorgung Pumpwasser) | ca. €5.000 |
| • Grundwasseruntersuchung bei PV | ca. €5.000 |
| • Bodenluftuntersuchung | ca. €1.350 |

Die Kosten für das geplante Testfeld sind hier nicht enthalten. Eine Kostenschätzung erfolgt erst im Rahmen der Beantragung der zweiten Projektphase. Dabei müssen Kosten für Aufbau, Betrieb, Prozessüberwachung, begleitende Laboruntersuchungen, Isotopenfraktionierung und Transportmodellierung berücksichtigt werden.

C5.8 Veröffentlichungen im Projekt

Fichtner, T. (2006): Untersuchungen zum mikrobiologischen Abbau von BTEX unter aeroben und anaeroben Milieubedingungen in einem Säulenversuch. Diplomarbeit TU Dresden.

Poetke, D., Sievers, J., Tischer, L., Hüsters, N., Rahman, M. (2005): Entwicklung eines in-situ Sanierungsverfahrens von kohlenwasserstoff-belasteten Aquiferen durch nitratgestützten mikrobiellen Abbau am Beispiel des Standortes Berlin-Spandau. Tagungsband 2. BMBF-Statusseminar KORA 22.-23.11.05, Frankfurt/Main: 43-53.

Rahman, M. M., Hüsters, N., Hertrich, M., Lorbeer, H., Werner, P., Sievers, J., Nitschke, F., Poetke, D. (2005): Biodegradation variability of BTEX under different milieu and concentration conditions: a water batch microcosm study. ConSoil 2005, Bordeaux.

Rahman, M.M., Hüsters, N., Hertrich, M., Lorbeer, H., Werner, P., Sievers, J., Nitschke, F., Poetke, D. (2005): First Approach to the Development of a Bioremediation Technology for a BTEX Contaminated Aquifer. In Situ and On-Site Bioremediation. The eighth international symposium, Baltimore, Maryland, June 6-9, 2005. Conference proceedings.

Rahman, M. M., Hüsters, N., Sievers, J., Nitschke, F., Poetke, D. (2004): Entwicklung eines in-situ Sanierungsverfahrens für kohlenwasserstoff-belastete Aquifere durch nitratgestützten mikrobiellen Abbau am Beispiel des Standortes Berlin-Spandau. Tagungsband 1. BMBF-Statusseminar KORA 28.-29.9.04, Leipzig: 40-47.

Simon, A. (2004): Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen vor dem Hintergrund von Natural - Attenuation-Prozessen. Diplomarbeit TU Dresden.

C6 PCK Schwedt

J. Großmann¹, L. Tischer¹, H. Weiß², A. Dahmke³, R. Köber³

1. GICON GmbH, Tiergartenstraße 48, 01219 Dresden, j.grossmann@gicon.de
2. Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, holger.weiss@ufz.de
3. CAU, Institut für Geowissenschaften der Universität Kiel, Angewandte Geologie, Olshausenstr. 40, 24118 Kiel, ad@gpi.uni-kiel.de

C6.1 Standortbeschreibung

C6.1.1 Historie - Nutzungsphase und Nachsorge

Der Standort PCK Raffinerie GmbH befindet sich im nordöstlichen Teil des Landes Brandenburg nahe Schwedt. Die Mineralölraffinerie wurde von 1959 bis 1964 auf bisher industriell nicht genutztem Gebiet errichtet und 1964 in Betrieb genommen. Neben der Kraftstoffherstellung wurde eine petrochemische Grundstoffindustrie einschließlich der Herstellung von Stickstoffdünger entwickelt. Die Raffinerie erstreckt sich über eine Fläche von 920 ha.

Am Standort liegt eine großflächige Grundwasserkontamination durch BTEX und MKW sowie örtlich mit Nitrat und Ammonium im Bereich der Düngemittelanlage vor. Es gibt Teilbereiche mit freier mobiler Phase. Die Kontaminationen sind auf Leckagen der unterirdischen Kanalsysteme zurückzuführen.

Seit Anfang der siebziger Jahre werden eine Abwehrbrunnenanlage (AWBA) zur Verhinderung des Verdriftens des kontaminierten Grundwassers und der mobilen Produktphase betrieben und ein umfangreiches Monitoring durchgeführt.

Bodensanierungen haben bisher im Wesentlichen nur im Zusammenhang mit Bau- oder Rückbaumaßnahmen stattgefunden. Weiterhin wurde eine erhebliche Ablagerung von Ölschlamm beseitigt. Weitere Sanierungsplanungen befinden sich aktuell in der Realisierung.

Die Grundwasserkontaminationen betreffen generell den oberen Grundwasserleiter. Die Ausbreitung der Kontaminationen wird im Wesentlichen durch den Betrieb der Abwehrbrunnenanlage und der Werksaunfassung beeinflusst. Durch diesen Einfluss ist ein Teil des nitratbelasteten Abstroms der Düngemittelfabrik nach Osten abgelenkt worden, so dass es in diesem Bereich zu einer Überlagerung von Nitrat-, MKW- und BTEX-Belastungen gekommen ist. Mit Ausnahme dieses Bereiches lassen sich aufgrund der vielfachen Eintragsorte keine einzelnen Fahnenbereiche präzise abgrenzen. Hohe MKW- und BTEX-Belastungen stehen mit vier weiteren Bereichen aufschwimmender Mineralölphase im Zusammenhang, wobei die Phasen auf unterschiedliche Einträge zurückzuführen sind und sich hinsichtlich ihrer Produktzusammensetzung und Fließeigenschaften zum Teil deutlich voneinander unterscheiden. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand sind diese Phasenbereiche jedoch relativ lagestabil.

Generell sind die Muster der MKW- und BTEX-Belastung vergleichbar. Die BTEX kommen jedoch in wesentlich höheren Schadstoffkonzentrationen vor (in den Phasenbereichen 10.000-fache Überschreitung des LAWA-Geringfügigkeitsschwellenwertes). Da die BTEX-Belastung im Gegensatz zu der von MKW im Grundwasser wesentlich mobiler ist (besonders Benzol), ist eine größere Ausbreitung als bei der MKW-Schadstoffverteilung erkennbar.

Darüber hinaus gibt es eine relativ hohe Hintergrundbelastung mit Sulfat (ca. 200 mg/l), die durch verschiedene Einträge im Werksgelände lokal verstärkt wird.

Die vorliegenden Untersuchungen am Standort Schwedt belegen qualitativ einen biologischen Abbau von MKW- und BTEX-Verbindungen. Bereiche mit hohen BTEX-Konzentrationen korrelieren mit Bereichen niedrigerer Nitrat-/Sulfatkonzentrationen. Weiterhin kann eine Zunahme der reduzierten Verbindungen (Eisen(II)-/ Mangan(II)-Verbindungen) in diesen Bereichen beschrieben werden.

C6.1.2 Geologie & Hydrogeologie

Die geologischen Verhältnisse innerhalb des PCK-Geländes sind durch glazigene, heterogene Ablagerungen (Feinsande, Feinkiese, Geschiebemergel) charakterisiert. Es existiert im Wesentlichen ein oberer Grundwasserleiterkomplex, der Mächtigkeiten von ca. 15 – 20 m aufweisen kann. Lokal ist ein Zwischenstauer vorhanden (Geschiebemergel der Weichsel-I-Vereisung sowie Schluffe und Tone), der jedoch nicht flächendeckend ausgeprägt ist. Dieser Aquiferkomplex setzt sich aus einer oberen Schicht (Nachschüttsande des Weichsel-I / Weichsel-II-Glazials sowie holozäne Sedimente) und aus einer unteren Schicht (Vorschüttsande der Weichsel I-Vereisung und Nachschüttsande des Saale-I / Saale-II-Glazials) zusammen.

Da der Zwischenstauer teilweise auch in Höhe des Grundwasserspiegels vorhanden ist, sind lokale Aufhöhungen des Grundwassers in Abhängigkeit der Grundwasserneubildung durch das Entstehen von Schichtenwasser in den betreffenden Bereichen möglich. Diese Geschiebemergellagen, die teilweise zu Blöcken ausgebildet sind, üben eine Barrierewirkung auf das Grundwasser aus, so dass einerseits ein laterales Abdriften von Schadstoffen behindert wird, es andererseits lokal zu erheblichen Strömungsrichtungsänderungen kommen kann.

Die Grundwasserflurabstände schwanken zwischen ca. 6,5 m im westlichen und ca. 4 m im östlichen Teil des Geländes. Die zeitliche Variabilität der Grundwasserstände beträgt ca. 0,5 bis 0,7 m (Beobachtungszeitraum 1994 - 2001). Im oberen Aquiferkomplex herrschen Kf-Werte zwischen 1×10^{-3} m/s und 1×10^{-5} m/s vor. Die Grundwasserfließrichtung ist nach Ost bis Nordost zur Welse- und Oderniederung gerichtet, wobei die Grundwasserfließgeschwindigkeiten bei ca. 130 bis 150 m/a liegen. Bedingt durch den unmittelbaren Einfluss der AW-BA treten kleinräumig auch Geschwindigkeiten von 300 m/a auf.

Im zentralen Abstrombereich wird das abströmende Grundwasser durch die Brunnen der Abwehrbrunnenanlage und im östlichen Abstrom durch die Brunnen der Werkszaunfassung (WZF) gefasst, wobei die Werkszaunfassung keine Sanierungsmaßnahme sondern eine Brauchwasserförderung darstellt. Die Brunnen der AWBA und WZF nehmen durch ihr Betriebsregime wesentlich Einfluss auf die Grundwasserdynamik.

C6.1.3 Kontamination

Als umweltrelevante Leitschadstoffe sind im Bereich der PCK Raffinerie Schwedt BTEX-Aromaten, MKW, Nitrat, Nitrit und Ammonium zu nennen. Die Grundwasserkontaminationen betreffen generell den oberen Grundwasserleiter.

Sowohl für den Gesamtstandort (920 ha), den Bereich der ersten Untersuchungskampagne (200 x 530 m) als auch für das eingerichtete Testfeld (40 x 65 m) treten die Kontaminationen durch organische Substanzen stark heterogen auf. Bereiche mit aufschwimmender Phase treten teilweise zusammenhängend, häufig aber auch punktuell auf, was deren Ausweisung erschwert. Die Maximalkonzentrationen liegen im Testfeld für BTEX bei 30 mg/l, für MKW bei 3 mg/l, für Nitrat bei 330 mg/l, für Nitrit bei 110 mg/l und für Ammonium bei 400 mg/l.

Teil C: Fallbeispiele

Der östliche Teil des Testfeldes weist eine deutlich höhere BTEX-Belastung auf als der westliche Teil, wobei jeweils im anstromseitigen Bereich des Testfeldes höhere BTEX-Konzentrationen auftreten, die im Allgemeinen in Fließrichtung abnehmen. Teilweise liegen in nur wenige Meter voneinander entfernten Messstellen deutlich abweichende Konzentrationen vor, was auf eine uneinheitliche BTEX-Fahnenausbildung hinweist.

Auf Basis der Voruntersuchungen war davon auszugehen, dass innerhalb des Testfeldes organische Kontaminanten nicht in Phase vorkommen. Wenige Monate nach Einrichtung der Messstellen zeigte sich jedoch in einzelnen Messstellen aufschwimmende Phase. Auch die heterogene Fahnenausbildung deutet auf das Vorkommen kleinräumiger BTEX-Quellen hin.

Eine Beschreibung der horizontalen und vertikalen Ausdehnung der Schadstofffahne für den Standort Schwedt kann wegen mehrerer lokalisierter Phasenbereiche, bei denen vermutlich die Kontaminationsfahnen ineinander übergehen, nicht angegeben werden. Die weitere Ausbreitung der Fahne im Abstrom wird gegenwärtig durch die AWBA verhindert.

Auch wenn Angaben zu Fahnenlänge /-breite nicht möglich sind, sind neben abnehmenden Schadstoffkonzentrationen in Fließrichtung jedoch auch vertikale Gradienten im F&E-Testfeld erkennbar.

C6.2 Fragestellung und Vorgehensweise

Hauptaufgabenstellung des F & E-Projektes war die Entwicklung und Erprobung von methodischen Ansätzen einerseits zur Quantifizierung und andererseits zur Stimulation des natürlichen Schadstoffminderungspotenzials sowie die Identifikation von relevanten Randbedingungen für eine erfolgreiche NA-/ENA-Berücksichtigung im Bereich des großflächig kontaminierten Raffineriegeländes PCK Schwedt. Durch die In-situ Bestimmung des natürlichen Abbauvermögens und einen on-site ENA-Versuch unter In-situ Bedingungen am Standort konnten relevante NA/ENA-Parameter (z.B. Abbauraten) in eine reaktive Transportmodellierung integriert werden. Auf dieser Grundlage erfolgte dann eine Prognose des räumlichen und zeitlichen Schadstoffausbreitungsverhaltens, die zur Beurteilung einer möglichen NA-/ENA-Anwendung unverzichtbar ist. Im Weiteren ist die Entwicklung eines nachhaltigen und zuverlässigen Monitoring-Ansatzes für die Langzeitüberwachung von NA-/ENA-Maßnahmen geplant.

Im Einzelnen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Radonmessungen, Ermittlung von Radonkonzentrationen in der Bodenluft (Lokalisierung von MKW-/BTEX-Phase bzw. Abgrenzung phasenfreier Bereiche)
- Geoprobe-Sondierungen mit In-situ-Grundwasseranalytik zur Identifizierung eines geeigneten Untersuchungsbereiches auf dem Gelände der PCK (horizontale und vertikale Schadstoffverteilung sowie Verteilung der Elektronenakzeptoren)
- Errichtung von 35 durchgehend geschlitzten Direct Push 1" Messstellen in Kontrollebenen angeordnet (Installation Testfeld, Ermittlung des NA-/ENA-Potenzials)
- Injection logging und Direct-Push-Slug-Tests (Bestimmung von Kf-Werten / hydraulischen Durchlässigkeiten) in 2 Untersuchungsetappen
- Tracerversuche unter nat. hydraulischen Gradienten (Ermittlung des Fließpfades und der hydr. Parameter)

- Grundwassermonitoring, Durchführung von drei Stichtagsprobenahmen (Charakterisierung der Grundwasserbeschaffenheit)
- Isotopenfraktionierung an ausgewählten Messstellen (Nachweis und Quantifizierung des mikrobiellen Abbaus und Bestimmung der NA-Abbauraten)
- Batch- und Säulenversuche im Labor (Ermittlung limitierender Faktoren, Ermittlung der Parameter des biologischen Abbaus 1. Ordnung, Schadstoffabbaupotenzial und Abbauraten)
- In-situ ENA-Versuch unter Zugabe von Nitrat (Ermittlung ENA-Potenzial, noch in Bearbeitung)

C6.3 Ergebnisse

C6.3.1 Wesentliche fachliche und wissenschaftliche Erkenntnisse

Durch die Einrichtung zweier Messstellennetze mit insgesamt 35 Direct-Push-Grundwassermessstellen auf einer Fläche von 30 x 50 m, die mittels eines speziell entwickelten Packersystems tiefenhorizontiert beprobt werden können, erfolgte eine räumlich sehr hoch aufgelöste Charakterisierung des Grundwasserchemismus. Es zeigte sich, dass NA zu einer wesentlichen Verringerung der BTEX-Fracht führt. Auf einzelnen Abschnitten verringern sich die Konzentrationen von Toluol und *m-/p*-Xylol innerhalb von nur 10 m Fließstrecke um mehr als 90%. Neben den BTEX-Komponenten werden entgegen den Ergebnissen früherer Untersuchungen auch die drei Trimethyl-Isomere mit Abbauraten metabolisiert, wie sie im Untersuchungsbereich für Benzol auftreten. Konzentrationsverringern für Nitrat und Sulfat sowie Zunahmen der Eisen- und Methankonzentration in stark kontaminierten Bereichen zeigen, dass die Verwendung der verschiedenen Elektronenakzeptoren in beobachtbarem Maßstab räumlich nicht in sequentieller Abfolge, sondern kleinräumig nebeneinander zur Dekontamination beiträgt.

Für eine möglichst realitätsnahe und präzise Abbauproduktquantifizierung wurden neben der hoch auflösenden Charakterisierung des Grundwasserchemismus auch umfangreiche hydraulische Erkundungen durchgeführt. Mit insgesamt drei Direct-Push-Sondierungskampagnen (EC-Log, Injection-Logging, Slugtests, HPT) und zwei Tracerversuchen wurde der Untersuchungsraum zunehmend detaillierter erfasst. Auf dieser Basis wurde ein Aquiferstrukturmodell erstellt und entsprechend dem voranschreitenden Kenntnisstand schrittweise präzisiert und für die reaktive Transportmodellierung eingesetzt. Neben der Nachbildung und Prognose der ablaufenden Abbauprozesse wurde die reaktive Transportmodellierung auch während der gesamten Projektierung zur Planung der jeweils folgenden Untersuchungsschritte (z.B. Positionierung und Auslegung des Messstellennetzes, Tracerversuche, ENA-Versuch) eingesetzt, wodurch eine Anpassung der Untersuchungen an die vorliegenden Bedingungen und ein optimierter Mitteleinsatz erreicht wurde.

Auf Grundlage der geochemischen und hydraulischen Untersuchungen wurden Abbauraten anhand von drei Methoden mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen bestimmt.

- Bei der Bilanzierung entlang des Tracerhauptdurchgangs besteht der wesentliche Vorteil darin, dass für die betrachtete Strecke sowohl die Abstandsgeschwindigkeit als auch die verwendeten Konzentrationsdifferenzen direkt und an der gleichen Position bestimmt werden, und dass der betrachtete Fließpfad direkt nachgewiesen wurde. Für diesen einen Fließpfad kann also von einer hohen Genauigkeit der bestimmten Ratenkonstante

Teil C: Fallbeispiele

ausgegangen werden. Die Unsicherheit dieser Methode liegt in der ungewissen Repräsentativität dieses einen Fließpfades bezogen auf einen zu betrachtenden Raum.

- Demgegenüber erfolgt bei der integrierenden Groundwater Fence-Methode die Bilanzierung über größere Querschnittsflächen und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen auftretenden Konzentrationsgradienten. Bei dieser Methode wurde auch lateral neben dem Haupttracerdurchgang von gleichen Abstandsgeschwindigkeiten ausgegangen, wie sie durch den Tracerversuch bestimmt wurden. Möglicherweise kleinräumig auftretende hydraulische Unterschiede können nicht berücksichtigt werden. Da jedoch von einer Beeinflussung des Abbaus durch die lokalen Gegebenheiten wie z.B. der Elektronenakzeptorverfügbarkeit auszugehen ist, sollten für Standorte, die in Bezug auf Geochemie und Hydraulik komplexer strukturiert sind, diese Heterogenitäten bei der Abbauantifizierung berücksichtigt werden.
- Mit dem Prinzip der fließpfadbezogenen Abbauratenermittlung ist dies grundsätzlich möglich. Hierbei werden mit Hilfe eines Strömungsmodells eine Reihe von Fließpfaden simuliert, und die gemessenen bzw. interpolierten Konzentrationen am Anfangs und Endpunkt bzw. entlang eines Fließpfades für die Ratenkonstantenberechnung verwendet. Man erhält so für den betrachteten Untersuchungsbereich eine Vielzahl von Ratenkonstanten, für deren Berechnung die jeweiligen Abstandsgeschwindigkeiten mit den zugehörigen Konzentrationsgradienten herangezogen werden. Auf diese Weise lässt sich das Abbauverhalten räumlich sehr gut aufgelöst abbilden, wobei die Qualität der ermittelten Ratenkonstanten von der Datendichte des zugrunde gelegten Strömungsmodells und des Grundwassermonitorings abhängt. Durch das Verteilungsmuster der Ratenkonstanten können hierbei nähere Angaben über deren Unsicherheiten angegeben und Prozessabhängigkeiten untersucht werden.

Die anhand dieser drei Methoden berechneten Abbauraten bzw. deren Mittelwerte ergaben nur relativ geringe Unterschiede, was zum einen für eine gute Repräsentativität des Tracerdurchgangsbereiches und zum anderen für die Eignung der fließpfadbezogenen Abbauratenermittlung spricht. Auch die aus den Isotopenuntersuchungen ermittelten Abbauraten bestätigen diese Abbauraten weitgehend. Im Vergleich zu anderen Standorten (ARONSON et al. 1999) liegen die hier bestimmten Abbauraten im Allgemeinen sehr nahe der Mittelwerte. Das Abbauverhalten am Standort Schwedt ist also als typisch für einen BTEX-Schadensfall zu bewerten.

C6.3.2 Beurteilung der Ergebnisse im Hinblick auf die Berücksichtigung von MNA am Untersuchungsstandort

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 26) lehnt sich für die Beurteilung von MNA an die Anforderungskriterien des LABO-Positionspapiers (2005) an (siehe Kap. B2). Sie zeigt, ob und wie die einzelnen Kriterien anhand der Projektuntersuchungen beantwortet werden können. Im Anschluss (Kap. C6.4) erfolgt eine Beurteilung, inwieweit das LABO-Positionspapier im Projekt anwendbar war, mit dem Ziel die MNA-Beurteilungsgrundlage speziell für branchentypische Standorte zu optimieren. Abschließend ist die behördliche Bewertung und Akzeptanz von MNA am Standort dargestellt (Kap. C6.5).

Tab. 26: Ergebnisse des Standorts PCK Schwedt in Anlehnung an die Fragestellungen des LABO-Positionsapiers

Kriterium	Ergebnisse: Quelle
Lokalisierung/ Abgrenzung	Gesamtes PCK-Gelände: vier große und zwei kleine Phasenbereiche, deren jeweilige Ausdehnung nicht vollständig gesichert ist. Innerhalb der Testfelder erfolgte eine Phasenabgrenzung durch Radon-Bodenluftmessungen und Direct-Push-Grundwasserprobenahmen
Stoffinventar	Rohbenzin, Mitteldestillat, Benzin gedopt (MKW, BTEX, TMB, ca. 90% identifiziert) Co-Kontaminanten (Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfat)
Schadstoffmasse	Keine Angaben
Emission ins Grundwasser	Keine Angaben

Kriterium	Ergebnisse: Fahne
Horizontale Abgrenzung	Nein. Die Testfelder erfassten nur einen Teil des Fahnenbereichs. Keine natürliche Fahnenausbreitung über die Werksgrenze hinaus, Fahne wird über die Abwehrbrunnenanlage (AWBA) und Werkzaunfassung (WZF) beeinflusst bzw. wird eine Verfrachtung außerhalb des Werksgeländes verhindert <i>(im F&E Projekt erfolgte nur die Betrachtung eines Teilbereiches der Fahne)</i>
Vertikale Abgrenzung	Im Testfeld des F&E Projekts bis ca. 14 m uGOK

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer Nachweis von NA-Prozessen
Beurteilung Stationarität	An den errichteten Grundwassermessstellen traten größere Schwankungen zwischen den einzelnen Beprobungen auf. Ein Trend ist jedoch nicht zu erkennen, so dass von stationären Bedingungen im Bereich der Testfelder ausgegangen wird. Eine Bewertung zur natürlichen Stationarität der Fahne kann aufgrund der fehlenden horizontalen und vertikalen Ausdehnung der Schadstofffahne nicht erfolgen. Die Fahne ist durch die AWBA zwangsläufig in der weiteren Ausbreitung behindert
Beurteilung der räumlichen Schadstoffausbreitung	Innerhalb der Quelle: sehr heterogene Verteilung; in der Fahne: größtenteils BTEX-Konzentrationsabnahme entlang der Transportstrecke
Beurteilung der räuml. Verteilung von Elektronenakzeptoren, geochem. Bed.	Ausgeprägte Abnahme von Sulfat und Nitrat sowie Zunahme von gelöstem Eisen und Methan in hoch kontaminierten Bereichen
Beurteilung Abbauprodukte	Nicht bestimmt
Mikrobiologische Nachweise	MPN-Test, Abbaupotenzial der autochthonen Bakterien in Batchexp. nachgewiesen, Abbauraten bestimmt

Teil C: Fallbeispiele

Kriterium	Ergebnisse: Qualitativer und quantitativer Nachweis von NA
Schadstofffrachten im GW	32,4 - 138 g/d im Anstrom des Testfeldes (geplante Infiltrationsstrecke); 1,8 - 21,6 g/d 30 m von Infiltrationsstrecke entfernt (3. Kontroll-ebene)
Biologischer Abbau Abbauraten	Benzol: 0.02 - 0.03 d ⁻¹ , Toluol: 0.045 - 0.11 d ⁻¹ , Ethylbenzol: 0.01 - 0.07 d ⁻¹ , <i>o</i> -Xylol: 0.03 - 0.06, d ⁻¹ <i>m-/p</i> -Xylol: 0.04 - 0.07 d ⁻¹ , 1,2,3-TMB: 0.02 - 0.05 d ⁻¹ , 1,2,4-TMB: 0.02 - 0.06 d ⁻¹ , 1,3,5-TMB: 0.03 - 0.05 d ⁻¹
Biologischer Abbau Bilanzierung des El.akzeptor (EA)-Verbrauchs	EA-Verbrauch übersteigt BTEX-Abbau um ca. Faktor 2
Biologischer Abbau Bestimmung der Isotopensigna- turen stabiler Isotopenverhält- nisse (¹³ C/ ¹² C, ² H/ ¹ H)	Nachweis für Toluol, Ethylbenzol und Xylole, kein Nachweis für Ben- zol und Trimethylbenzole
Sorption	Am Standort v.a. Sande und Kiese m. sehr geringem Anteil an org. Bestandteilen, daher nur geringe Sorptionskapazität für BTEX
Volatilisierung	Nicht bestimmt

Kriterium	Ergebnisse: Prognose
Lebensdauer Schadstoff- quellen	Bisher noch keine Aussagen möglich
Max. Fahnenlängen, Aus- breitungsverhalten räum- lich/zeitlich	Bisher noch keine Aussagen möglich
Zeit bis Fahne stationär ist	Bisher noch keine Aussagen möglich

C6.4 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

Für den Standort PCK Schwedt ist eine Beurteilung nach den Kriterien des LABO-Positionspapiers nur eingeschränkt möglich.

Am Standort Schwedt wird eine aktive Gefahrenabwehrmaßnahme betrieben. Die hydraulische Fassung des gesamten Abstromes des PCK Geländes erfolgt über die Abwehrbrunnenanlage (AWBA) und die Werkzaunfassung (WZF) die ein Abströmen von Schadstoffen über das Werksgelände hinaus verhindern. Der Betrieb der hydraulischen Gefahrenabwehrmaßnahme führt zu einer Überprägung des natürlichen hydraulischen Regimes und so zu einer Überlagerung von Fahnenbereichen bzw. auch zu einer Fokussierung und / oder Verlängerung von Fahnen. Eine Ausweisung der horizontalen und vertikalen Ausdehnung der Schadstofffahne wie im LABO-Positionspapier vorgesehen, zur Bewertung des Fahnenverhaltens (Voraussetzung für MNA-Konzept: Fahne sollte quasi-stationär oder schrumpfend sein) ist für den Standort Schwedt nicht möglich und auch vor dem Hintergrund der betriebenen Abstromfassung nicht relevant. Die existierende Fahne endet an den Fassungsbrunnen der AWBA. Weiterhin ist anzumerken, dass am Standort Schwedt durch die jahrzehntelange Produktion eine Überlagerung von Quell- und Fahnenbereichen (Alt- und Neuschäden) er-

folgte, die eine letztendliche Bewertung und Prognose der Schadstofffahne wie im LABO-Positionspapier vorgesehen nur eingeschränkt möglich macht.

Eine Ermittlung, Beurteilung und Prognose von NA gemäß dem LABO - Positionspapier kann nur in Teilbereichen des PCK-Geländes (Voraussetzung ist hier eine Abgrenzung der Schadstofffahne) erfolgen. Das F&E-Vorhaben wird hierzu noch weitere Ergebnisse liefern (Prognose).

Seitens PCK erfolgt zweimal jährlich ein umfangreiches Monitoring zum Gesamtstandort, in dem auch in den letzten Jahren NA-Prozesse untersucht wurden. Anhand der Ergebnisse konnten in einzelnen Bereichen des PCK-Geländes (wie auch im F&E-Testfeld) NA-Prozesse nachgewiesen werden. Allerdings reicht der vorhandene limitierte mikrobielle Abbau betrachtet auf den Gesamtstandort Schwedt vermutlich nicht aus, um einen ausreichend schnellen Rückgang der Konzentrationen in der Schadstofffahne zu erreichen. Als Gründe können hier z.B. fehlende Elektronenakzeptoren und die noch vorhandene Wirkung aus den Quellbereichen angegeben werden.

Gegenwärtig wird eine Sanierungsuntersuchung zwecks Teildekontamination der Quellbereiche (mit freier mobiler Phase) durchgeführt. Eine Sanierungsmaßnahme zur signifikanten Quellenreduzierung in Verbindung mit einem aktiven Sanierungsansatz kommt gegenüber einem reinen MNA-Konzept (da die Elektronenakzeptoren größtenteils verbraucht sind) für den Standort Schwedt eher in Betracht.

C6.5 Behördliche Bewertung / Akzeptanz von MNA am Standort

Vor dem Hintergrund einer aktiven hydraulischen Gefahrenabwehrmaßnahme am Standort PCK Schwedt ist die Behörde positiv gegenüber MNA- und ENA-Konzepten in abstromgesicherten Bereichen auf dem PCK-Gelände eingestellt. Da für den Standort Schwedt eine Abstromsicherung existiert und ggf. durchzuführende Maßnahmen sich auf das PCK-Gelände beschränken, werden seitens der Behörde keine weiteren Auflagen vorgegeben. Durch das von PCK intern durchgeführte Monitoring erfolgt eine Überwachung des Standortes.

Bei der Planung der Quellensanierung werden die Ergebnisse des F&E-Vorhabens zu nutzen sein, um eine angemessene und verhältnismäßige Fortführung der Sanierung ableiten zu können. Hier sind vor allem Fragen nach dem Umfang der erforderlichen Quellenreduzierung und den nachgeschalteten ENA-Maßnahmen von besonderer Bedeutung. Gleiches gilt für die Steuerung der ENA-basierten Maßnahmen.

ENA bzw. ggf. MNA sind Teilmaßnahmen in einem Gesamtsanierungskonzept und werden in diesem Rahmen auf Verhältnismäßigkeit geprüft. Gesonderte Kriterien zur Wahrung der Verhältnismäßigkeit sind vor diesem Hintergrund nicht erforderlich.

Hinsichtlich des Einsatzes von MNA / ENA ist es wahrscheinlich, dass eine Sanierungsmaßnahme zur Quellenbeseitigung (Teildekontamination von Phasenbereichen) unter Berücksichtigung von ENA am Standort angewendet wird. Ziel dieser Maßnahmenkombination ist eine Steigerung der Sanierungseffizienz und damit eine Senkung der Gesamtsanierungskosten. Durch die Initiierung, Stimulierung oder Unterstützung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse können am Standort Schwedt z.B. Hebungs- und Reinigungskosten der hydraulischen Gefahrenabwehrmaßnahme eingespart werden.

Die gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich ENA im Rahmen des KORA-Projektes werden dabei berücksichtigt. Da sich der ENA-Versuch noch in der Durchführung befindet, können zum jetzigen Zeitpunkt keine weiteren Angaben gemacht werden.

C6.6 Erfahrungen & Ausblick

Durch die Kombination von modernen Aquifererkundungsmethoden und numerischer Simulationen war es innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes möglich, den Untersuchungsstandort geochemisch und hydraulisch zu charakterisieren und die Abbauprozesse zu quantifizieren. Als vorteilhaft erwiesen sich hierbei insbesondere verschiedene Direct-Push-Verfahren, die sowohl zur Schadstoffphasendetektion und Grundwasseranalytik als auch zur stratigraphischen und hydraulischen Aquifercharakterisierung geeignet sind. Diese Verfahren stellen einen zentralen Baustein bei der gleitenden Projektierung, bei der Datenerhebung, Datenverarbeitung und simulationsbasierte Entscheidungen über die nächsten Erkundungsschritte zeitnah ineinander greifen. Mit Hilfe der Methode der gleitenden Projektierung (adaptive Vorgehensweise) ist es während einer laufenden Geländekampagne möglich, die erhaltenen Informationen direkt zu nutzen und die laufende Erkundung permanent zu optimieren. Mit dieser zeit- und ressourcensparenden Herangehensweise lässt sich die Anzahl der Erkundungskampagnen auf ein Mindestmaß reduzieren, erfordert jedoch ein hohes Maß an Koordination des beteiligten Fachpersonals sowie der eingesetzten Datenerfassungs- und -verarbeitungssysteme.

Anhand von Direct-Push-gestützten Radon-Bodenluftmessungen erfolgte eine Phasenkartierung zur Abgrenzung phasenfreier Bereiche für die Durchführung der weiteren Abbauphase. Die Ergebnisse der Radonkartierung ließen sich auch durch Direct-Push-Grundwasserprobenahmen weitgehend bestätigen. Abweichungen zwischen beiden Methoden lassen sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die Radonmessungen über einen Radius von 1-2 m integrieren, während die Grundwasserbeprobung als annähernd punktuell zu betrachten ist. Bei relativ komplex kontaminierten Standorten mit zahlreichen kleinräumigen Phasenvorkommen können aufgrund des begrenzten Erfassungsbereiches der Radonmessungen und in der Regel größeren Untersuchungsrastern einzelne Quellen jedoch undetektiert bleiben, wie es auch bei der hier erfolgten Kartierung der Fall war.

Trotz der Voruntersuchungen zur Festlegung eines phasenfreien Untersuchungsbereiches wurde an insgesamt 4 von 35 neu eingerichteten Messstellen aufschwimmende Phase detektiert. Die Phase trat hierbei nicht unmittelbar nach der Messstelleneinrichtung, sondern erst nach einigen Monaten bzw. über einem Jahr später temporär auf. Auch in Bereichen ohne direkte Phasendetektion kann aufgrund von Anstiegen der BTEX-Konzentration in Grundwasserfließrichtung auf kleinräumige Quellen geschlossen werden.

Solch komplexe Schadstoffverteilungen erschweren die Quantifizierung von Abbauraten, die auch für größere Bereiche charakteristisch sein sollen. Für derartige Verhältnisse wurde mit der fließpfadbezogenen Abbauratenermittlung eine Herangehensweise entwickelt, die hoch auflösende Erkundungsmethoden mit numerischen Modellrechnungen kombiniert. Hierdurch ist es möglich, neben der Bestimmung charakteristischer Abbauraten auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten höherer oder niedrigerer Raten zu beschreiben.

Entgegen der Interpretation geologischer Ansprachen zeigten die hydraulischen Direct-Push-Untersuchungen (Injection-Logging, Slugtests, HPT), dass die Kf-Werte nur relativ geringe Unterschiede im Bereich einer Größenordnung aufweisen. Vor allem mit den schnell durchzuführenden Verfahren Injection-Logging und HPT ist eine hochauflösende hydraulische Aquifercharakterisierung möglich, wie sie mit herkömmlichen Methoden nicht realisierbar wäre. EC-Logs, mit denen sich besonders lithologische Unterschiede abbilden lassen, zeigten sich bei geringen Kf-Wertunterschieden in kiesigen und sandigen Sedimenten als weniger geeignet zur Abgrenzung hydraulisch wirksamer Einheiten.

Durch $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Isotopenuntersuchungen an den einzelnen BTEX-Komponenten und den Trimethylbenzolisomeren wurde ein weiterer Beleg für den mikrobiellen Abbau von

Toluol, Ethylbenzol und Xylol erbracht und zugehörige Abbauraten bestimmt. Für Benzol und die Trimethylbenzole lieferte diese Methode dagegen keine Bestätigung des mikrobiellen Abbaus. Es ist davon auszugehen, dass die Nachlösung aus nicht detektierten kleinräumigen Quellen die Fraktionierung durch mikrobiellen Abbau überlagert. Diffus verteilte Quellen können den Nachweis mikrobiellen Abbaus bzw. dessen Quantifizierung über Isotopenuntersuchungen wesentlich erschweren oder verhindern.

Die Eignung der Laborversuche und des In-situ-ENA-Versuchs zur Standortbeurteilung kann zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht abschließend beurteilt werden, da diese sich momentan noch in der Durchführung befinden. Positive Ergebnisse, die für die Eignung der angewandten Untersuchungsmethoden und für NA und ENA als standortspezifisch geeignete Schadstoffminderungsprozesse sprechen, zeichnen sich jedoch bereits ab.

C6.7 Kosten

- Direct-Push-Kampagne **€32.500**

(Radonbodenluftmessungen an 27 Positionen in jeweils 2.5 m und 4 m uGOK inkl. Auswertung, EC-Log-Profile und Grundwasserprobenahmen an 23 Positionen in jeweils 9-10 Horizonten zwischen 5-15 m uGOK inklusive Grundwasseranalytik)

- Direct-Push-Kampagne **€30.000**

(Grundwasserprobenahmen an 6 Positionen in jeweils 4 Horizonten zwischen 6 m und 13 m uGOK, Installation von 33 1" und 2 2^{1/4}" Direct-Push-Grundwassermessstellen, 4 Injection-Logging-Profile über 12 m, 12 Direct-Push-Slugtests, 6 EC-Log-Profile)

- Direct-Push-Kampagne **€15.500**

(4 I.-Logging-Profile über 15-20 m, 17 Direct-Push-Slugtests, 1 HPT-Profil über 18 m)

- Isotopenuntersuchungen **€12.000**

(¹³C/¹²C-Bestimmungen an 21 Proben, ²H/¹H-Bestimmung an 7 Proben)

C6.8 Veröffentlichungen im Projekt

Großmann, J., Dahmke, A., Leven, C., Harpke, B., Lücke, E., Nitsche, C., Weiß, H. (2007): Adaptive Standorterkundung zur Erfassung des Quellen- und Fahrensverhaltens und daraus abgeleitete Sanierungskonzepte – Ergebnisse aus den KORA-Vorhaben „Schwedt“ und „Zeit“. 9. DEHEMA-Symposium Natural Attenuation, 21.-22.11.2007, Frankfurt, Tagungsunterlagen: 7-8.

Großmann, J., Weiß, H., Richnow, H-H., Dahmke, A. (2007): Innovative Erkundungskonzepte zur Bestimmung von Quell- und Abbauverhalten. XVIII. Sächsisches Altlastenkolloquium 06.-07.11.2007, Dresden, Tagungsunterlagen.

Großmann, J., Tischer, L., Dahmke, A., Köber, R., Hornbruch, G., Schubert, M., Weiss, H. (2007): Development and pilot-scale implementation of an NA- and ENA-based remediation strategy at a refinery site with large-scale petroleum hydrocarbon and BTEX-Contamination. Italian Journal of Engineering Geology and Environment, Special Issue 1.

Köber, R., Hornbruch, G., Dahmke, A., Großmann, J., Tischer, L., Nigang, R., Leven, C., Dietrich, P. (2007): Application and evaluation of innovative methods for quantifying NA processes at a refinery site. 3rd European Conference on Natural Attenuation and In-Situ Remediation. 19.-21.11.2007, Frankfurt, Book of abstracts, p. 31.

Teil C: Fallbeispiele

Großmann, J., Tischer, L., Köber, R., Hornbruch, G., Dahmke, A. (2006): Entwicklung einer NA- und ENA- gestützten Sanierungsstrategie sowie deren Konzipierung und on-site-Pilot-Implementierung am Standort der PCK-Raffinerie GmbH als typischer Standort für eine großräumige MKW- und BTEX-Kontamination, 6. Treffen des Themenverbundes 1, KORA, 07.12.2006 Berlin, <http://www.natural-attenuation.de/content.php?pagelid=3225&lang=de>

Großmann, J., Tischer, L., Dahmke, A., Schubert, M., Weiß, H. (2006): Development and pilot-scale implementation of an NA- and ENA-based remediation strategy at a refinery site with large-scale petroleum hydrocarbon and BTEX-contamination, Trans-IT Kick-Off Meeting. Villa Vigoni, Lago di Como, 3-4 April 2006; Italian Journal of Engineering Geology und Environment, Special Issue 2.

Großmann, J., Weiß, H., Dahmke, A. (2006): Quelle oder Fahne? Bewertung und Modellierung von Grundwasserschäden und Ableitung von Sanierungszielen als ganzheitliche Betrachtung. XVII. Sächsisches Altlastenkolloquium, Dresden, 07. - 08. November 2006, Tagungsband.

Weiß, H. Großmann, J. (2006): Bedeutung von Natural Attenuation bei der Ermittlung von kostengünstigen Sanierungsverfahren, Stand der Technik und aktuelle Erfahrungen an mineralölkontaminierten Standorten. Altlastensymposium „Seminar Privind Ecologizarea Siturilor Contaminate“ Poiana Brasov, Rumänien, 30.-31.08.2006, Tagungsunterlagen.

Großmann, J. (2005): PCK Schwedt, Regionaler Workshop LUA BB zum BMBF-Förderschwerpunkt KORA, <http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/lbm1.c.326677.de>

Großmann, J., Sievers, J., Tischer, L., Köber, R., Hornbruch, G., Dahmke, A. (2005): Entwicklung einer NA- und ENA- gestützten Sanierungsstrategie sowie deren Konzipierung und on-site-Pilot-Implementierung am Standort der PCK-Raffinerie GmbH als typischer Standort für eine großräumige MKW- und BTEX-Kontamination. Tagungsband 2. BMBF-Statusseminar KORA 22.-23.11.05 Frankfurt/Main: 55-63.

C7 ENA-unterstützte Sanierungsmaßnahmen

Die Beschleunigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse wird als „Enhanced Natural Attenuation“ (ENA) bezeichnet und kann die gezielte Zugabe von Nährstoffen, Elektronenakzeptoren und -donatoren, oder auch Mikroorganismen beinhalten (ITRC 2008, EARLY et al. 2006). Im Gegensatz zu aktiven Sanierungsmethoden (wie z.B. „Pump & Treat“) wird beim Enhanced Natural Attenuation-Ansatz gezielt der Grundwasserleiter als Reaktionsraum ausgenutzt.

Die ENA-Maßnahme sollte einfach zu stimulieren, gut zu kontrollieren und ausreichend effizient sein. Um eine Beschleunigung des Abbaus von BTEX, MKW und MTBE zu erreichen, müssen den Mikroorganismen über längere Zeiträume ausreichend Elektronenakzeptoren für die erfolgreiche Ausbildung einer reaktiven Zone zur Verfügung gestellt werden. In der Praxis bedeutet das, dass der für die biologischen Prozesse vorgesehene Reaktionsraum kontinuierlich mit Elektronenakzeptoren (eventuell zusätzlich mit P- und N-Verbindungen für den Aufbau von Biomasse) versorgt werden muss. Für GWL mit schlechter Durchlässigkeit ist ENA daher nur bedingt geeignet. Eine Verlagerung der Schadstoffe / Hilfsstoffe in andere GWL kann nicht ausgeschlossen werden, wenn hydraulische Kurzschlüsse / Fenster vorhanden sind. Es sollte grundsätzlich eine Einschätzung / Abwägung hinsichtlich der tatsächlichen Gefahrenlage eines möglichen ENA-Einsatzes mit der zuständigen Behörde erfolgen. Die Regelungsbestandteile eines MNA-Konzeptes gemäß LABO (2005), siehe Kap. B1.2, gelten hierbei ebenso für ENA.

Im Projekt **PCK Schwedt** erfolgten verschiedene Untersuchungen zur Bestimmung des ENA-Potenzials. Diese umfassten Batch-Versuche zur Ermittlung des Abbaupotenzials sowie der Limitierungen des biologischen Abbaus (Zugabe von Nitrat, Sulfat und Lactat in verschiedenen Konzentrationen und Kombinationen). Die Ermittlung der mikrobiellen Transformationsraten wurde im intermittierend betriebenen Säulenversuch durchgeführt, die Bestimmung der Biomasse der zum biologischen MKW- und BTEX-Abbau befähigten Mikroorganismen erfolgte im MPN-Test (siehe Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden S.45). Für Details siehe den Projekt-Abschlussbericht auf der CD. Im Ergebnis der Versuche konnte ein deutlicher biologischer Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen, unterstützt durch die Nitratzudosierung, für die TEX-Verbindungen konstatiert werden. Durch den Zusatz von Nährstoffen (P- und N-Verbindungen) konnte eine Verbesserung des Abbaus, insbesondere von Benzol, erreicht werden.

Die Konzipierung der Nitratinfiltration am Standort erfolgte anhand numerischer Simulationen. Hierbei wurden folgende Optionen untersucht:

- Injektion von Elektronenakzeptoren (gelöst) direkt ins Grundwasser (gesättigter Bereich)
- Injektion einer Nitratlösung mit hohem Volumenstrom (Kontinuierlich oder intermittierend)
- Punktinjektion einer hochkonzentrierten Nitratlösung mit geringem Volumenstrom

Die Simulationen zeigten, dass eine Punktinjektion einer hochkonzentrierten Nitratlösung (Natriumnitrat) mit geringem Volumenstrom im Anstrom des Testfeldes am Standort Schwedt am geeignetsten ist. Für eine optimale Zugabe / vertikale Vermischung der Injektionslösung im Aquifer wurde im PCK-Projekt eine Umwälzung der Zugabelösung über kleine Umwälzpumpen in den Injektionsmessstellen realisiert. Die Ergebnisse im Rahmen des ENA-Versuches am Standort zeigten eine positive Stimulierung des BTEX-Abbaus durch die Zugabe von Nitrat.

Im Projekt **VMZ Spandau** wurden ebenfalls Batchversuche (Ermittlung des potenziellen Abbaupotenzials und der limitierenden Faktoren) sowie Säulenversuche (Ermittlung der mikrobiellen Transformationsraten) zur Bestimmung des ENA-Potenzials durchgeführt. Für Details

Teil C: Fallbeispiele

siehe den Projekt-Abschlussbericht auf der CD. Unter denitrifizierenden Bedingungen (unter Nitratzudosierung) erfolgte ein sukzessiver Abbau der Einzelverbindungen bis hin zum Benzol, allerdings mit deutlich höherem Nitratverbrauch als stöchiometrisch errechnet. Benzol wurde nicht nur im Gemisch mit anderen Monoaromaten abgebaut, sondern auch als Einzelverbindung. Dieses Ergebnis ist besonders wichtig für den Standort, da sich hier die Schadstofffahne im weiteren Abstrom nur noch aus Benzol zusammensetzt. Die Übertragung und Verifizierung der Labor-Ergebnisse in das Feld ist im Rahmen einer 2. Projektphase geplant. Hierbei soll im Testfeldversuch am Standort die Injektion von Elektronenakzeptoren (gelöst) direkt ins Grundwasser (gesättigter Bereich), pulsierend und alternierend bzw. zufällig über mehrere Infiltrationslanzen in 2 unterschiedlichen Teufen erfolgen.

Für die Optimierung des MTBE-Abbaus als ENA-Maßnahme wurde im Projekt **METLEN** ein so genanntes Konditionierungsrinnenbauwerk am Standort errichtet (s. Projekt-Abschlussbericht). Diese Technologie kann auch auf andere persistente Substanzen übertragen werden. Sie ermöglicht die Zumischung von Stoffen und Mikroorganismen, sowie die Etablierung biologischer Abbaukapazitäten in den Konditionierungsrinnen des Bauwerks. Dabei werden sowohl die Reaktionskammern (Konditionierungsrinnen), als auch der Grundwasserleiter als Reaktionsraum genutzt. Auf der Basis der Ergebnisse der begleitenden Laborversuche wurden im Projekt die einzelnen Reaktionskammern so optimiert, dass ein möglichst effizienter MTBE-Abbau erzielt wird. Die Ergebnisse zeigten, dass für die Beschleunigung des MTBE-Abbaus vor allem die Dosierung von Sauerstoff (gezielte Aerobisierung des Grundwasserleiters) in Betracht kommt. Die Sauerstoffdosierung kann je nach Mengenbedarf mittels Direktgasinjektion oder durch Verwendung von H_2O_2 als Sauerstoffquelle erfolgen. Auch der Einsatz anderer anorganischer Peroxide (ORC[®]) ist möglich, jedoch mit erheblichen Kosten verbunden.

Für Areale mit stark heterogener Aquiferstruktur kann das Konditionierungsrinnenbauwerk für die passive Grundwasserfassung und die Zudosierung von z.B. Elektronenakzeptoren eingesetzt werden. Mit Hilfe von Konditionierungsrinnen kann auch Grundwasser, welches Gebäude unterströmt, abstromig gefasst und saniert werden. Für höhere Schadstoffkonzentrationen stellt die gesteuerte Sauerstoffdirektgasinjektion eine effektive Alternative zur Konditionierungsrinne dar. Mit Hilfe eines Arrays von Injektionslanzen können Elektronenakzeptoren auch im Anstrom von z.B. bebauten Grundstücken dosiert werden und erreichen dann den eigentlichen Reaktionsraum mit dem Grundwasserstrom. Im Gegensatz zur Konditionierungsrinne erfordert die direkte Injektion von Elektronenakzeptoren einen erheblich größeren Aufwand für die geologische und hydrogeologische Erkundung des Reaktionsraumes.

Für weitere branchenrelevante Fallbeispiele stimulierter Schadstoffminderungsprozesse siehe z.B. RICHTERS et al. (2006), SARKAR et al. (2005), HUNKELER et al. (2002) sowie BEWLEY & WEBB (2001).

C8 Internationale branchentypische Fallbeispiele

Im Anhang (Kap. E5) sind gut dokumentierte und daher nachvollziehbare branchentypische Fallbeispiele (ohne KORA-Standorte) aus Nordamerika, Australien, Asien und Europa in tabellarischer Form zusammengestellt mit Angabe der jeweiligen Kontaminationsquelle, der wichtigsten Literatur sowie Internetadressen zum direkten Abruf von Informationen.



Teil D: Zusammenfassung



Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Inhalt des vorliegenden Leitfadens sind Empfehlungen und Hilfestellungen zur Einzelfallbearbeitung von Mineralölschadensfällen unter Berücksichtigung überwachter oder stimulierter natürlicher Schadstoffminderungsprozesse (MNA/ENA). Dies beinhaltet Hilfestellungen zur Beurteilung eines standortspezifischen NA-Potenzials, Hinweise und Empfehlungen zur Planung und Durchführung von MNA-Maßnahmen sowie die Beschreibung von Referenzstandorten.

Im Rahmen des Themenverbunds 1 (TV 1) im BMBF-Förderschwerpunkt KORA sind 7 Standorte im Rahmen von 5 Projekten (METLEN, Brand/Niedergörsdorf mit drei Standorten, OLES Epple, VMZ Spandau und PCK Schwedt) bearbeitet worden, die eine Belastung mit mineralölbürtigen Schadstoffen aufweisen. Wesentliche Schadstoffgruppen bei diesen Standorten sind die Monoaromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX), sowie Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) als auch der Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butyl-ether (MTBE).

Der Leitfaden widmet sich den Schadstoffminderungsprozessen in der gesättigten Zone, d.h. im Grundwasser bei einem bereits festgestellten Grundwasserschaden. Der vorliegende Leitfaden orientiert sich an den durch die LABO (2005) aufgestellten standortbezogenen Voraussetzungen für ein MNA-Konzept, welche unter Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen und der Verhältnismäßigkeit eine behördliche Entscheidung zum Absehen von Sanierungsmaßnahmen ermöglichen können. Bereits vorliegende und relevante internationale Handlungsempfehlungen, Leitfäden, Konzepte und Fallbeispiele wurden bei der Erstellung dieses Leitfadens mitberücksichtigt.

D1 NA-Prozesse an mineralölkontaminierten Standorten

Für mineralölkontaminierte Standorte stellt der **biologische Abbau** den wesentlichen Prozess der natürlichen Schadstoffminderung dar. In Kap. A3 des Leitfadens wird näher auf den Abbau und die Abbaubarkeit der MKW, BTEX und MTBE unter aeroben und anaeroben Bedingungen sowie mögliche Beeinflussungen des Abbaus eingegangen.

Da mineralölbürtige Boden- und Grundwasserbelastungen in der Regel einem ausgeprägten Abbau unterliegen, erscheinen derart belastete Standorte für die Implementierung eines MNA-Konzeptes besonders geeignet. Dies hat beispielsweise dazu geführt, dass mineralölbürtige Schadensfälle in den USA überwiegend durch ein entsprechendes MNA-Konzept gesichert werden.

Die Abbaubarkeit der verschiedenen Mineralölkomponenten und des MTBE nimmt in folgender Reihenfolge ab: geradkettige Aliphate > verzweigte Aliphate > Aromaten > zyklische Aliphate > MTBE. Der Abbau der Aliphate hängt u.a. von deren Kettenlänge und Sättigungsgrad ab.

Die Abbaubarkeit der verschiedenen Mineralölprodukte lässt sich mit deren jeweiliger Wasserlöslichkeit / Wasserverfügbarkeit korrelieren (Ausnahme: MTBE). Die Abbaubarkeit nimmt tendenziell – in Abhängigkeit der vorliegenden einzelnen aliphatischen Mineralölkomponenten – in folgender Reihenfolge ab: Benzin > Kerosin > leichtes Heizöl > Diesel > schweres Heizöl.

Beim Abbau der **MKW** ist der aerobe Abbau von größerer Relevanz als der anaerobe Abbau (Kap. A3.3). Im Allgemeinen sind die Abbauraten für **BTEX** unter anaeroben Bedingungen sehr viel geringer als unter aeroben Bedingungen (Tab. 8). Der gesamte anaerobe Schad-

stoffumsatz ist jedoch aufgrund des größeren Reaktionsvolumens mit dem Umsatz durch aeroben Abbau, der nur an den Fahnenrändern stattfindet, vergleichbar.

Der Abbau des **MTBE** unter natürlichen Bedingungen (z. B. im Grundwasser) erfolgt nur sehr langsam. Entsprechend können die Fahnenlängen in Abhängigkeit von der hydrogeologischen Situation des Standortes und der Quellenstärke bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes erhebliche Ausmaße annehmen. Dennoch ist die Mehrzahl der bekannten MTBE-Fahnen kaum länger als die korrespondierende BTEX-Fahne. In Einzelfällen sind in Abhängigkeit von Eintragsszenario und Zeitraum aber auch erheblich größere Fahnenlängen für MTBE möglich (bis zu 2000 m). Die Mehrzahl der BTEX- und MKW-Fahnen sind weniger als 300 m lang.

Der Abbau des MTBE lässt sich durch „**Enhanced Natural Attenuation**“ (**ENA**), vor allem durch Aerobisierung, u.U. aber auch durch Nitratzugabe oder Induktion methanogener Bedingungen, deutlich beschleunigen (s. Projekt METLEN). In den Projekten VMZ Spandau und PCK Schwedt konnte eine positive Stimulierung des BTEX-Abbaus durch die Zugabe von Nitrat gezeigt werden.

D2 Branchentypische Fallbeispiele

Im Rahmen des KORA Themenverbundes 1 wurden an den sieben Standorten im Rahmen der fünf Projekte

- **METLEN Leuna** (ehemaliger Raffineriestandort)
- **Brand und Niedergörsdorf „BraNi“** (3 Tanklager auf ehemaligen militärischen Flugplätzen)
- **OLES Epple Stuttgart** (ehemaliges Mineralölwerk im urbanen Raum)
- **VMZ Spandau** (ehemaliges Tanklager)
- **PCK Schwedt** (aktiver großflächig kontaminierter Raffineriestandort)

anhand verschiedener Methodenkombinationen die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse untersucht und demonstriert. Die Standorte dienen als Referenz für verschiedene Schadensfalltypen. Die standortspezifischen Fragestellungen, die durchgeführten Untersuchungen, Ergebnisse und Beurteilungen von (M)NA und ENA sind in **Kap. C** im Detail dargestellt. Tab. 17 gibt einen vergleichenden Überblick zu den Standort- und Schadenscharakteristiken, Tab. 18 einen Überblick zu den an den Standorten eingesetzten Methoden, die in Kap. B3 näher erläutert werden. Ausführliche Projektbeschreibungen finden sich auf der beigefügten CD.

Bei allen Standorten, bis auf den Standort Epple, handelt es sich um Lockergesteinsaquifere. Zur Untersuchung von branchentypischen Schadstoffminderungsprozessen in Kluftaquiferen, wie in Epple vorliegend, siehe den Abschlussbericht des Projekts (CD). Die Schadstoffbelastung an den TV 1-Standorten umfasst im Wesentlichen BTEX, MKW und MTBE. Daneben existieren Co-Kontaminationen mit Ammonium, LCKW, PAK und Phenolen sowie unterschiedliche Nitrat-, Nitrit- und Sulfat-Gehalte. Am Standort Epple liegt (neben MKW und BTEX) eine massive Kontamination mit LCKW und PAK vor.

Die Fahnenlängen auf den Standorten umfassen für die BTEX einen Bereich von 60 - 500 m in der Länge und 50 - 650 m in der Breite. Die MTBE-Fahne in METLEN/Leuna ist knapp 2.000 m lang und 400 m breit. Die Belastungen auf den Standorten reichen bis in Tiefen von

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

20 - 24 m, der Flurabstand beträgt 3 - 23 m und die Aquifermächtigkeit 0,5 - 100 m. Die Größe der Untersuchungsgebiete liegt zwischen 0,9 – 200 ha. Für die Standorterkundung (NA-Prozesse) wurden zwischen 30 - 120 Grundwassermessstellen genutzt.

Quellensanierungen an den Standorten des TV 1 bestanden vorwiegend aus Bodenaushub und Bodenluftabsaugung (teilweise in Kombination mit hydraulischer Sanierung) oder hydraulischer Sanierung bzw. Phasenabschöpfung als alleiniger Maßnahme. Auswirkungen der Phasenabschöpfungsmaßnahmen auf die Schadstofffrachten in der Fahne sind bei den Kerosinschäden des Projekts Brand/Niedergörsdorf noch nicht erkennbar. Je feinkörniger und unsortierter ein Sediment ist, umso geringer ist die Masse, die mittels Phasenabschöpfung zurückgewonnen werden kann, wie es sich in Brand/Niedergörsdorf erwiesen hat. Bei den übrigen, (teil-) sanierten Schadensfällen des TV 1 sind deutliche Rückgänge der Schadstoffkonzentrationen in der Fahne sowie in Eppele eine Entkoppelung der Fahne von der Quelle feststellbar.

Insgesamt betrachtet sind an allen Standorten des TV 1 aktive Sanierungsmaßnahmen durchgeführt worden bzw. geplant. Die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse ist somit nicht als alleinige Maßnahme, sondern nur in Kombination mit aktiven Sanierungsmaßnahmen vorgesehen.

Kosten für Voruntersuchungen im Rahmen von DU und SU (ohne NA), Kosten für Quellensanierungen, Betriebskosten für ENA in METLEN, sowie standortspezifische Kosten für Untersuchungen der NA-Prozesse (insbesondere zu Direct-Push-Methoden) sind für die jeweiligen Projekte in den Kap. C2.7, C3.7, C4.7, C5.7 und C6.7 aufgelistet.

Im Anhang (Kap. E5) sind als Ergänzung zu den Referenzstandorten des TV 1 gut dokumentierte branchentypische Fallbeispiele aus Nordamerika, Australien, Asien und Europa in tabellarischer Form zusammengestellt mit Verweis auf relevante Literatur sowie Internetadressen zum direkten Abruf von Informationen.

D3 Systematische Vorgehensweise und internationaler Kontext

Zur Überprüfung der standortspezifischen Voraussetzungen gemäß LABO (2005) wird eine vierstufige systematische Vorgehensweise zur Implementierung von MNA empfohlen. Diese gliedert sich in die Stufen:

- I) Prüfung der Voraussetzungen für NA
- II) Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der NA-Prozesse
- III) Prognose und MNA-Konzept
- IV) Überwachung und Abschlusskontrolle

Ziel der Untersuchungen in Stufe I ist eine **qualitative Aussage** über die prinzipielle Geeignetheit eines Standortes für die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse.

In Stufe 2 werden die maßgeblichen natürlichen Schadstoffminderungsprozesse **identifiziert** und in ihrer Wirksamkeit **quantifiziert** und in ein Modell umgesetzt, das das (bisherige) Prozessgeschehen beschreiben kann.

In Stufe 3 wird eine **Prognose** über die zukünftige Entwicklung von Schadstoffquelle und Schadstofffahne erstellt sowie Dauer, Untersuchungsumfang und -intervalle zur Überprüfung der Prognose sowie das **MNA-Konzept** festgelegt.

In Stufe 4 erfolgt eine **Überwachung** zur Kontrolle von Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der NA-Prozesse. Grundlage hierfür sind die in der Stufe III festgelegten Kriterien.

In **Kap. B2** wird diese Vorgehensweise detailliert und branchenspezifisch beschrieben.

In Kap. B1 finden sich standortbezogene Anforderungen zur Berücksichtigung von NA-Prozessen und zur Durchführung von MNA-Konzepten im Rahmen der Altlastenbearbeitung. Branchentypische Schadensszenarien sind in Kap. B2.5 unter Darstellung der Abhängigkeit der NA-Beurteilung von der Komplexität eines vorliegenden Schadensfalls erläutert.

Für ein MNA-Konzept gemäß LABO (2005) sind die frachtreduzierenden von den verdünnenden Prozessen zu unterscheiden und zu quantifizieren. Die Untersuchung sollte nachweisen, dass die Frachtreduktion den maßgeblichen Anteil an der Schadstoffminderung ausmacht. Bei der in den USA verwendeten rezeptor-orientierten Vorgehensweise zur Beurteilung der an einem Standort vorliegenden Schadstoffminderungsprozesse kommt dem Frachtaspekt keine besondere Bedeutung zu, da die entscheidende Größe die Schadstoffkonzentration am Rezeptor ist. Somit wird Verdünnung in den USA als gleichwertiger NA-Prozess zugelassen.

Eine Reduzierung der Schadstoffmenge in der Quelle und/oder Reduzierung des Austrags der Schadstoffe aus der Quelle durch Sanierungsmaßnahmen, um weitere Gefahren für das GW oder andere Schutzgüter abzuwenden und/oder um den Zeitraum der Existenz eines Grundwasserschadens zu reduzieren, ist gemäß LABO (2005) in der Regel notwendig. Die Quellenentfernung stellt jedoch keine zwingende Voraussetzung für die Anwendung eines MNA-Konzepts dar. Die Dauer der Überwachung ergibt sich aus der Prognose, ein maximaler Zeitraum wird nicht empfohlen. Bei der in den USA und in Großbritannien verwendeten rezeptor-orientierten Vorgehensweise ist im Falle einer Berücksichtigung von MNA als Sanierungsstrategie ein Sanierungserfolg innerhalb eines befristeten Zeitraums (USA: vergleichbar aktiven Maßnahmen, Großbritannien: 30 Jahre) nachzuweisen. Dies impliziert, dass MNA in diesen Ländern in Verbindung mit Maßnahmen zur Reduktion des Schadstoffeintrags (source control measures) zu sehen ist.

Der qualitative Nachweis von NA-Prozessen erfolgt insbesondere in den USA anhand des **3-lines of evidence-Ansatzes**, der auch im vorliegenden Leitfaden berücksichtigt wird (Kap. B3.3).

D4 Branchenspezifische Methoden

Der vorliegende Leitfaden bietet in Kap. B3 einen umfassenden Überblick über branchenspezifische Methoden zur Untersuchung und Beurteilung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse an mineralölkontaminierten Standorten. Hierbei werden Methoden zur Untersuchung von Schadstoffquelle und -fahne, zur Untersuchung des NA-Prozessverständnisses, Prognosen zur Schadstoffquellenlebensdauer und Fahnenentwicklung sowie ggf. zur Identifikation potenzieller Schutzgüter beschrieben.

Eine **Zusammenfassung und weitere Hinweise** zu den in den TV 1-Projekten eingesetzten Methoden, sowie eine Zuordnung der Methoden zu den Stufen der systematischen Vorgehensweise zur Implementierung von MNA (siehe Kap. B2) sind in tabellarischer Form in den **Kap. B3.1.4, B3.2.2, und B3.3.5** zu finden. Diese Tabellen zeigen, welche Methoden vorhanden und für welche Fragestellungen anwendbar sind. Zudem werden im Anschluss an

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

jedes Methodenkapitel **allgemeine Hinweise und Empfehlungen zu den verwendeten Methoden** gegeben und somit auch gezeigt wo evtl. Schwierigkeiten, gerade vor dem Hintergrund der Standorterfahrungen des TV 1, bei der Implementierung von branchenspezifischen MNA-Konzepten existieren.

In der auf der CD enthaltenen KORA-Methodensammlung werden die Verfahrensprinzipien der Methoden näher erläutert, Einsatzmöglichkeiten und -grenzen bzgl. der Schadstoffeignung und sonstiger Randbedingungen aufgezeigt, die Aussagekraft der mit der Methode erzielbaren Ergebnisse benannt, Hinweise zum Aufwand und Entwicklungsstand gegeben sowie Ansprechpersonen genannt.

Qualitative Hinweise auf einen stattfindenden biologischen Abbau ergaben sich in den TV 1-Projekten aus den Konzentrationsabnahmen der Schadstoffe und der Elektronenakzeptoren sowie aus der Zunahme von Abbauprodukten wie Fe(II), Mn(II) und z.T. Hydrogenkarbonat mit zunehmender Transportstrecke. Eine relative Abreicherung der BTEX-Substanzen mit zunehmender Transportstrecke gegenüber Trimethylbenzol (TMB)- Isomeren, die als schwerer abbaubar gelten, lieferte einen weiteren qualitativen Hinweis auf einen stattfindenden biologischen Abbau. Qualitative Nachweismethoden bestanden daneben aus mikrobiologischen Tests sowie Batch- und Säulenversuchen. Molekularbiologische Methoden kamen beim MTBE-Standort METLEN zum Einsatz. Eine Biomarker-Identifikation mit Hilfe einer Non-Target-Analytik (Fingerprinting) fand am Standort Eppele statt. Erfolg versprechend ist der Nachweis von BTEX-Abbauprodukten (Metabolite) für die Bestimmung von Abbauprodukten für Toluol, Ethylbenzol und die Xylole. Besonders gut geeignet für die Verfolgung des MTBE-Abbaus entlang der Fahne sind TBA (tert.-Butanol) und TBF (tertiär-Butylformiat), die in charakteristischer Weise akkumuliert und nachfolgend weiter abgebaut werden.

Die umfangreichen im TV 1 angewendeten Methoden, die sowohl Gelände-, Labor- und Modellierarbeiten beinhalteten, erwiesen sich als gut geeignet für die Quantifizierung der NA-Prozesse.

Die Quantifizierung des Abbaus wurde zum einen mittels $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Isotopenfraktionierungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden über die Bilanzierung verbrauchter Elektronenakzeptoren die schadstoffmindernden Prozesse quantitativ ermittelt. Mit Hilfe der Tracer-Korrekturmethode zur quantitativen Berechnung stoffspezifischer Abbauraten (mit TMB als konservativem Tracer) konnte zwischen Abbau- und Verdünnungsprozessen unterschieden werden. Die Bilanzierung der NA-Prozesse wurde mittels numerischer Simulation des reaktiven Stofftransports erreicht. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Genauigkeit bzw. die Fehler mit Sensitivitätsanalysen und inversen Modellierungen zu quantifizieren. Die Genauigkeit und Auflösung der Prozessraten ist dabei wesentlich von der Qualität der gemessenen Daten sowie dem erstellten Konzeptmodell und dem verwendeten Modellcode abhängig.

Durch die an den Standorten durchgeführten Isotopenuntersuchungen konnte der Abbau von BTEX qualitativ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen führt der mikrobielle Umsatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen häufig zu einer wesentlich geringeren Kohlenstoffisotopenfraktionierung (MANCINI et al. 2002). Beim Abbau von BTEX sind daher wesentlich höhere Umsetzungsraten notwendig, um eine signifikante Änderung der Isotopenverhältnisse nachzuweisen. Die an den Standorten ermittelten Anreicherungsfaktoren liegen deutlich unter den in der Literatur aus Laborversuchen angegebenen Werten und geben damit einen Hinweis auf zusätzliche, am Standort wirksame NA-Prozesse.

Die Isotopenanalytik an komplexen Stoffgemischen erfordert vorab eine genaue Kenntnis aller Verbindungen, die in einer Probe enthalten sein können. GC/MS-Vollscans an einzelnen repräsentativen Proben erscheinen ratsam. Schwierigkeiten bei der chromatographischen Trennung (Interferenzen usw.), sowie hohe Konzentrationsunterschiede der einzelnen

Verbindungen innerhalb einer Probe können jedoch die Auswertung erschweren und reduzieren teilweise den zur Verfügung stehenden Datensatz.

Für die Geländearbeiten haben sich, wo möglich und sinnvoll, Direct-Push Methoden für vielfältige Fragestellungen (Erkundung der Geologie, Schadenssituation, Hydraulik etc.) als sehr kostengünstig, weil schnell und i.d.R. vertikal hochauflösend, erwiesen. Adaptive Vorgehensweisen auf mehreren Ebenen, d.h. adaptive Erkundungsphasen und innerhalb einer Erkundungsphase adaptive Projektierung vor Ort, ermöglichen einen optimalen Zeit- und Ressourceneinsatz. Eine Limitation bei der adaptiven Vorgehensweise vor Ort ist eine evtl. notwendige Bohrpunktfreigabe durch einen anerkannten Kampfmittelräumdienst vor jeder Sondierung. Linien- oder gar Flächenfreigabe kann an manchen Standorten die Lösung der Wahl sein, um während der Geländearbeiten die Entscheidungsfreiheit für die Sondierpunktwahl zu gewährleisten.

Eine gesicherte Aussage über die Quasi-Stationarität einer Fahne kann getroffen werden, wenn langjährige Messreihen von einer Vielzahl von GW-Messstellen im Fahnenbereich vorliegen, die einen deutlichen Trend in Richtung Stationarität bzw. Fahnenreduktion aufzeigen. Zeitliche Schwankungen und Veränderungen der hydraulischen Bedingungen (z.B. temporäre GW-Entnahmen oder GW-Absenkungen aufgrund von Baumaßnahmen) können die Genauigkeit und Sicherheit solcher Aussagen stark einschränken. Oft erschweren zusätzlich komplexe Schadensquellen (Überlagerung mehrerer Fahnen) und komplexe hydrogeologische Untergrundverhältnisse eine gesicherte Aussage. Sind dagegen Instationaritäten der Hydraulik genau bekannt, können diese in ein Modell umgesetzt und so die Prognosesicherheit des Fahnenverhaltens gesteigert werden.

D5 Anwendbarkeit der Kriterien des LABO-Positionspapiers

In den Projekten BraNi und Epple des TV 1 konnte eine sinnvolle Ermittlung, Beurteilung und Prognose von NA gemäß dem LABO-Positionspapier (2005) durchgeführt werden. Für fast alle Anforderungen stehen praktikable Methoden zur Verfügung oder konnten im Rahmen von KORA entwickelt werden, in manchen Fällen kann bisher jedoch mit in der Praxis vertretbarem Aufwand keine ausreichend verlässliche Aussage getroffen werden (Bsp. Emissionsbestimmung).

Eine Herausforderung, die sich an den drei Standorten in Niedergörsdorf und Brand gezeigt hat, ist die Schwierigkeit, eine schadstoffquellnahe Kontrollebene einzurichten, an der die Schadstofffracht bestimmt werden könnte, die dem Stoffaustrag aus der Schadstoffquelle entsprechen würde, wie dies im LABO-Positionspapier gefordert wird. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass an vielen mineralölkontaminierten Standorten der Abbau der Schadstoffe insbesondere in Schadstoffquellnähe innerhalb sehr kurzer Distanzen sehr hoch ist. Das bedeutet, dass selbst eine sehr quellnahe Kontrollebene mit großer Wahrscheinlichkeit die Schadstoffquellemission signifikant unterschätzen würde. Alternativ wurde an den drei Standorten die Emission analytisch und/oder numerisch errechnet, basierend auf Standortdaten. Da es keine direkten „Emissionsmessmethoden“ gibt, ist die Validierung dieser rechnerischen Methoden schwierig und kann nur im indirekten Vergleich mit unabhängig ermittelten Schadstofffrachten in der Fahne auf Plausibilität geprüft werden.

Als Standort zur Untersuchung von ENA hat sich das Projekt VMZ Spandau nur am Rande mit dem LABO-Positionspapier beschäftigt bzw. folglich nur bis hin zu der Frage, ob MNA am Standort eine Option darstellt.

Die Beurteilung nach dem LABO Positionspapier ist für den Standort METLEN prinzipiell möglich, jedoch ist zu beachten, dass verschiedene hierin genannte Kriterien nicht für alle

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

Schadstoffe zutreffen. Der Verbrauch an ionischen Elektronenakzeptoren gibt für MTBE vermutlich an den meisten Standorten keine belastbare Aussage.

Für den Standort PCK Schwedt ist eine Beurteilung nach den Kriterien des LABO-Positionspapiers nur eingeschränkt möglich. Am Standort Schwedt wird eine aktive Gefahrenabwehrmaßnahme betrieben, die ein Abströmen von Schadstoffen über das Werksgelände hinaus verhindert. Dies führt zu einer Überprägung des natürlichen hydraulischen Regimes und so zu einer Überlagerung von Fahnenbereichen bzw. auch zu einer Fokussierung und/oder Verlängerung von Fahnen. Eine Ausweisung der horizontalen und vertikalen Ausdehnung der Schadstofffahne, wie im LABO-Positionspapier vorgesehen, ist für den Standort Schwedt nicht möglich und auch vor dem Hintergrund der betriebenen Abstromfassung nicht relevant. Am Standort Schwedt erfolgte durch die jahrzehntelange Produktion eine Überlagerung von Quell- und Fahnenbereichen (Alt- und Neuschäden), die eine letztendliche Bewertung und Prognose der Schadstofffahne wie im LABO-Positionspapier vorgesehen nur eingeschränkt möglich macht.

D6 NA-Erkundung und -Bewertung in Kluftgrundwasserleitern

Kluftgesteinsgrundwasserleiter stellen aufgrund der schwierigen Erkundung eine besondere Herausforderung bei der Einzelfallbearbeitung von Mineralölschadensfällen unter Berücksichtigung überwachter oder stimulierter natürlicher Schadstoffminderungsprozesse dar. Im Rahmen des TV 1 ist durch das Projekt OLES/Epple eine speziell auf (geklüftete) Geringleiter zielende NA-Erkundungs- und Bewertungssystematik entwickelt worden (s. Abschlussbericht auf der CD). Während in manchen Bundesländern wie z.B. Hessen und Bayern die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse in Kluft- oder Karstgrundwasserleitern prinzipiell ausgeschlossen oder als nicht geeignet eingestuft wird (HLUG 2004, BIfW 2004), sind im LABO-Positionspapier (2005) keine derartigen Einschränkungen enthalten.

Für vertiefende branchenrelevante Literatur zu diesem Thema siehe z.B. CLAIRE (2006), SAUTER et al. (2006), SPENCE et al. (2005), LAUGHLIN (2003), SCHOLLENBERGER et al. (2003), und BYL et al. (1999).

D7 Behördliche Akzeptanz

MNA wurde von der Behörde am Standort METLEN als beachtenswerter Sachverhalt bei der Entscheidungsfindung berücksichtigt. Die im Projekt durchgeführten Maßnahmen und Ergebnisse konnten als Hilfestellung bei der Entscheidungsfindung genutzt werden. MNA bzw. ENA als alleinige Maßnahme werden wegen der hohen Schadstofffrachten, der großen Fahnenausdehnung, der unmittelbaren Gefährdung eines angrenzenden Schutzgutes und gleichzeitig verfügbarer finanzieller Mittel für aktive Sanierungsmaßnahmen nicht in Betracht gezogen.

Am Standort Brand wird aller Voraussicht nach auf Vorschlag der Behörde ein MNA-Konzept nach der Beendigung der aktiven Phasenabschöpfung zur Reduzierung der Schadstoffquelle umgesetzt. Das MNA-Konzept wird weitgehend auf den Ergebnissen des KORA-Projektes beruhen, die auch ausschlaggebend für die Akzeptanz von MNA am Standort waren. Am Standort Niedergörsdorf gibt es derzeit noch keine behördliche Entscheidung zu MNA, vergleichbare Gespräche und Abstimmungen wurden jedoch während der gesamten Projektlaufzeit geführt. An diesem Standort wurde die Beendigung einer Maßnahme zur Reduzierung der Schadstoffquelle (passive Phasenabschöpfung) u.a. mit der Ableitung eines MNA-Konzeptes begründet und der Abschaltung seitens der zuständigen Behörde zugestimmt.

Die für OLES/Eppe zuständige Behörde hat die Entscheidung getroffen, MNA als Handlungsoption zu akzeptieren und weiter zu verfolgen. Zur Durchführung von MNA wird zunächst ein MNA-Konzept erstellt. Bestandteil werden hier u. a. detaillierte Aussagen zum Monitoring und so genannte Warn- und Handlungswerte sein. Anhand der Handlungswerte soll festgelegt werden, ab wann wieder konventionelle Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden müssen.

MNA stellt für die Sanierung des Standortes VMZ Spandau keine Option dar, da der natürliche Abbau zwar zur Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Austrag und Abbau und somit zu einer quasi-stationären Fahne geführt hat, jedoch nicht ausreichend ist, um eine signifikante Verringerung der Schadstoffkonzentrationen innerhalb eines überschaubaren Zeitraumes herbeizuführen. Konkrete Gefahrenlagen für weitere Schutzgüter liegen gegenwärtig trotz des bestehenden Grundwasserschadens nicht vor. Eine Sanierung wird aufgrund der latenten Gefahrenlage (urbane Lage, evtl. Baumaßnahmen etc.) dennoch angestrebt, wobei unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Forschungsprojektes ENA als flankierende Maßnahme bei der Standortsanierung im Rahmen der Sanierungsuntersuchung berücksichtigt wird.

Vor dem Hintergrund einer aktiven hydraulischen Gefahrenabwehrmaßnahme am Standort PCK Schwedt ist die Behörde positiv gegenüber MNA- und ENA-Konzepten in abstromgesicherten Bereichen auf dem PCK-Gelände eingestellt. Da für den Standort Schwedt eine Abstomsicherung existiert und ggf. durchzuführende Maßnahmen sich auf das PCK-Gelände beschränken, werden seitens der Behörde keine weiteren Auflagen vorgegeben. ENA bzw. ggf. MNA sind Teilmaßnahmen in einem Gesamtsanierungskonzept und werden in diesem Rahmen auf Verhältnismäßigkeit geprüft.

D8 Ausblick

Die Untersuchungen am Standort METLEN ergaben einen umfangreichen Wissensfundus über das Verhalten von MTBE und seinen natürlichen Abbau. Darüber hinaus können die Resultate auch auf andere persistente Umweltschadstoffe übertragen werden. Die Eignung von ENA-Maßnahmen für den aeroben MTBE-Abbau konnte gezeigt werden, diejenige für den anaeroben MTBE-Abbau konnte in der verfügbaren Zeit nicht endgültig geklärt werden. Ein MTBE-Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen scheint aber mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich und als ENA-Maßnahme Erfolg versprechend zu sein. Unter methanogenen Bedingungen wurde zumindest unter Laborbedingungen ein signifikanter Abbau nachgewiesen.

Der Nachweis über das Vorhandensein von NA-Prozessen konnte an allen drei Standorten des Projektes Brand/Niedergörsdorf erbracht werden. Unsicherheiten ergaben sich bei der Bestimmung der Schadstoffmasse und damit der Schadstoffquelllebensdauer insbesondere am Standort Niedergörsdorf Tanklager 1, die v.a. aus Unsicherheiten bzgl. bodenphysikalischer Parameter wie Porositäten und Van Genuchten Parameter (VAN GENUCHTEN 1980) und deren räumlicher Interpolation resultierten, die sich je nach Schadenssituation unterschiedlich stark auswirken. Entsprechend sind hiermit Unsicherheiten bei der Bestimmung der Lebensdauer der Schadstoffquelle verbunden. Hier besteht noch Bedarf an verbesserten Methoden zur In-situ Bestimmung von LNAPL-Gehalten im Untergrund, um der räumlich bedingten Unsicherheit mit möglichst kostengünstigen In-situ-Messverfahren zu begegnen.

Der Untersuchungsansatz und die Methodenkombination am Standort OLES/Eppe waren für die Untersuchung der NA-Prozesse im Hinblick auf eine spätere Anwendung von MNA geeignet. Wichtigste Grundlage für ein ausgeprägtes hydrogeologisches Systemverständnis besonders in Kluftgrundwasserleitern ist die Erstellung eines dezidierten Hydrogeologischen Systemmodells. Mit diesem Modell kann das Ausbreitungsverhalten vorhandener Schad-

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

stoffe verstanden und hinreichend genau abgeschätzt werden. Die Erkenntnisse der vertiefenden Erkundung einschließlich der Spezialuntersuchungen (z. B. Diffusivitätstests, Markierungsversuche, Immissionspumpversuche) und der Ergebnisse aus der Spezialanalytik (z. B. Biomarker, Fingerprinting, Isotopie) dienen letztlich zur Verifizierung und Fortschreibung des Hydrogeologischen Systemmodells. Ergänzend könnten in vergleichbaren Fällen auch mikrobiologische Untersuchungen in das Untersuchungsprogramm integriert werden. Zu überlegen wären auch weitere Stichtagsbeprobungen mit einer deutlich geringeren Anzahl von Messungen in der Schadstoffquelle und im Fahnenzentrum und möglichst allen Messstellen am Fahnenrand, um eine noch bessere zeitliche Auflösung der Belastungssituation zu erhalten.

Der Umfang der Laboruntersuchungen hat sich im Projekt VMZ Spandau hinsichtlich der Methoden als geeignet erwiesen. Es zeigte sich jedoch, dass insbesondere bei anaerober Arbeitsweise ein hoher Arbeits- und somit Zeitaufwand erforderlich ist. Diese Untersuchungen sind aber unerlässlich, wenn wie hier zur Stimulierung des Abbaus dem Grundwasser Nitrat zugeführt werden soll. Hierzu sind im Vorfeld die Rahmenbedingungen zu erarbeiten, die eine effektive Umsetzung dieses Elektronenakzeptors gewährleisten, so dass der chemische Zustand des Grundwassers durch die ENA-Maßnahme nicht zusätzlich beeinträchtigt wird. Prinzipiell ist bei den mikrobiologischen Laborversuchen sicherzustellen, dass möglichst unter standortspezifischen Bedingungen gearbeitet wird. Dazu gehört die Verwendung von Bodenmaterial aus den betroffenen Bereichen des Aquifers. Für Entnahme, Transport und Lagerung sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen, so dass das Sediment möglichst nicht durch äußere Einflüsse, wie z.B. Sauerstoff und Temperatur verändert wird. Gleiches gilt für das Wasser. Hier ist für eine anaerobe Probenahme und Lagerung zu sorgen. Mit den durchgeführten Standort- und Laboruntersuchungen wurden die Grundlagen für einen Testfeldversuch geschaffen, nach dessen erfolgreicher Durchführung die „ENA-Maßnahme“ am Versuchsstandort sowie an vergleichbaren anderen Standorten als Sanierungsmaßnahme bzw. Teil einer Sanierungsmaßnahmenkombination eingesetzt werden soll.

Durch die Kombination von modernen Aquifererkundungsmethoden und numerischen Simulationen war es am Standort PCK Schwedt innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes möglich, den Untersuchungsstandort geochemisch und hydraulisch zu charakterisieren und die Abbauprozesse zu quantifizieren. Komplexe Schadstoffverteilungen erschweren die Quantifizierung von Abbauraten, die auch für größere Bereiche charakteristisch sein sollen. Für derartige Verhältnisse wurde mit der fließpfadbezogenen Abbauratenermittlung eine Herangehensweise entwickelt, die hoch auflösende Erkundungsmethoden mit numerischen Modellrechnungen kombiniert. Hierdurch ist es möglich, neben der Bestimmung charakteristischer Abbauraten auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten höherer oder niedrigerer Raten zu beschreiben.



D9 Summary and Conclusions

The contents of this guideline should be regarded as recommendations and support for use in the consideration of monitored or enhanced natural attenuation (MNA/ENA) to individual sites contaminated with mineral oils. This is comprised of support with respect to the evaluation of site-specific NA-potential, advice and recommendations for the development and implementation of MNA-measures, as well as through the description of reference sites.

Seven sites from five projects (METLEN, Brand/Niedergörsdorf, OLES Eppele, VMZ Spandau and PCK Schwedt) were investigated within the scope of the Thematic Network 1 (TN 1) of the German BMBF-funding priority KORA, which exhibited contamination with mineral oil-based pollutants. Essential contaminant groups at these sites include the monoaromatics benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX), as well as other petroleum-derived hydrocarbons and the gasoline additive methyl-tert-butyl-ether (MTBE).

This guideline specifically addresses the natural attenuation processes occurring in the saturated zone, or groundwater, at sites with an existing groundwater contamination. This guideline is based on the compilation of site-specific prerequisites for an MNA-concept, as presented in the German LABO (2005) paper, necessary for taking the use of natural attenuation processes into consideration. This includes the proportionality of such a regulatory decision, which could ultimately facilitate the closure of (active) remediation measures at sites within Germany. Currently existing and relevant international policy recommendations, guidelines, concepts and example case studies were also taken into account during the construction of this guideline.

D9.1 NA-Processes at Mineral Oil-Contaminated Sites

For mineral oil-contaminated sites, it was found that **biodegradation** constitutes the essential process for the natural attenuation of contaminants. **Chapter A3.3** of the guideline discusses the details surrounding biodegradation, including the biodegradability of mineral oils, BTEX und MTBE under both aerobic and anaerobic conditions, as well as their potential enhancement.

The degradation of MTBE can be markedly accelerated by “**Enhanced Natural Attenuation**” (**ENA**), especially through the injection of oxygen, but potentially also through the addition of nitrate or by inducing methanogenic conditions (see project METLEN). In both the VMZ Spandau and PCK Schwedt projects, a positive stimulation of BTEX-degradation could be shown through the addition of nitrate.

D9.2 Typical Industrial Case Studies

Within the scope of the KORA Thematic Network 1, natural attenuation processes were investigated and demonstrated by means of differing combinations of methods for the seven sites listed within the five projects:

- **METLEN Leuna** (former refinery site)
- **Brand / Niedergörsdorf “BraNi”** (3 tank farms at a former military airfield)
- **OLES Epple Stuttgart** (former mineral oil factory in an urban setting)
- **VMZ Spandau** (former tank farm)
- **PCK Schwedt** (active large-scale contaminated refinery site)

These sites serve as a reference for the different types of contamination event cases. The site-specific objectives, investigations performed, results and evaluation of (M)NA and ENA are discussed in detail in **Chapter C**. Tab. 17 gives a comparative overview of the site- and contamination characteristics, Tab. 18 an overview of the implemented methods, which are also discussed in more detail in Chapter B3. A more extensive description of the individual projects can be found on the accompanying CD.

Except for the Epple site, all other sites contain unconsolidated porous media aquifers. The contaminants found at the TN 1 sites are comprised primarily of BTEX, mineral oils and MTBE. In addition, co-contaminants exist including ammonium, CHC, PAH and phenols. A massive contamination of CHC and PAH (in addition to mineral oils and BTEX) is present at the Epple site.

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

The plumes at these sites reach distances between 60 - 500 m in length and 50 - 650 m in width for BTEX. The MTBE-plume at METLEN/Leuna is ca. 2000 m long und 400 m wide. The plume impacts with respect to depth vary from 20 - 24 m, the groundwater table is located 3 - 23 m bgs and the aquifer thickness varies from 0.5 - 100 m. The size of the investigation domain lies between 0.9 - 200 ha. For the site investigation (of NA-processes) itself, between 30 - 120 groundwater wells were utilized.

Source remediation at the TN 1 sites consisted predominantly of soil excavation and soil air extraction, or hydraulic remediation measures or phase extraction.

Active remediation measures were either carried out or planned for all sites within the TN 1. Therefore, the implementation of natural attenuation processes was not considered solely as a stand-alone measure, but was intended to be used in combination with active remedial technologies.

Costs for preliminary investigations (without NA), costs for source remediation, operational costs for ENA at METLEN, as well as site-specific costs for the evaluation of the NA-processes (esp. using direct-push-methods) can all be found for the individual projects in Chapters C2.7, C3.7, C4.7, C5.7 and C6.7 respectively.

Well-documented typical industrial case studies from North America, Australia, Asia and Europe are compiled in tabular form in the appendix (Chapter E5) as a complement to the reference sites presented within TN 1. Also included are cross-references for the relevant literature, as well as internet addresses for direct access to the actual information.

D9.3 Systematic Approaches and International Context

A four-step systematic procedure for the implementation of MNA is recommended for the verification of the site-specific prerequisites according to LABO (2005). These can be divided into the following steps:

- I) Evaluation of the prerequisites for NA
- II) Site-specific investigations for verification of the effectiveness of NA-processes
- III) Prediction and MNA-concept
- IV) Monitoring and closing procedures

The goal of the investigations in Step I is a **qualitative conclusion** on the principle suitability of a site for the implementation of natural attenuation processes.

In Step 2 the significant natural attenuation processes are **identified**, and their effectiveness is **quantified** and implemented in a model capable of describing the (previously) occurring processes.

In Step 3 an **(impact) prediction** should be generated for the future development of the contaminant source and plume, including length, investigation breadth and -interval for the evaluation of the prediction, as well as for the **MNA-concept**.

Monitoring is carried out in Step 4 in order to control the effectiveness and sustainability of the identified NA-processes. The foundation for this step is established using the criteria ascertained in Step III.

These procedures are specified in more detail for each case type in **Chapter B2**.

In the USA, the qualitative verification of NA-processes is carried out by means of the **3-lines of evidence-approach**, which is also taken into consideration in this guideline (Chapter A1.5).

D9.4 Specific Methods

This guideline offers, in Chapter B3, a comprehensive overview of the specific methods available for the investigation and assessment of natural attenuation processes at mineral oil-contaminated sites. Descriptions are presented regarding methods for the investigation of contaminant sources and plumes, for the investigation/understanding of NA-processes, predictions of source time frames and plume development, as well as for the consideration of other endangered receptors, when applicable.

A **summary and further details** of the methods employed within the framework of TN 1 projects, including the allocation of those methods to the respective four steps comprising the procedures for the implementation of MNA (see Chapter B2) can be found in tabular form in Chapters **B3.1.4**, **B3.2.2** and **B3.3.5**. Furthermore, at the end of each of these chapters in Chapter B3, **general details and applicable recommendations for the applied methods** are specified.

D9.5 Outlook

The investigations carried out at the METLEN site resulted in the formation of an extensive knowledge base regarding the characteristics of MTBE and its biodegradation. Furthermore, these results can be carried over to other persistent environmental contaminants. Although the applicability of ENA-measures for the aerobic degradation of MTBE could be shown, it could not be definitively resolved for its anaerobic degradation. MTBE degradation under denitrifying conditions appears, however, to be highly probable, and thus promising for use as an ENA-measure. Finally, laboratory results have demonstrated significant MTBE degradation under methanogenic conditions.

Verification of the effectiveness of the NA-processes could be adduced for all three sites within the project Brand/Niedergörsdorf. Uncertainties arose in the determination of contaminant mass, and consequently in the prediction of source lifetimes. These uncertainties, which resulted most notably from the physical soil parameters and their spatial interpolation, had a variable impact depending on the specific contamination situation. Uncertainties with respect to the designation of source lifetimes were of course accordingly influenced. Therefore, the need still exists for improved methods regarding the *in situ* identification of LNAPL in the subsurface, in order to confront these spatial uncertainties using the most cost-effective *in situ*-measuring methods.

The investigation approach and combination of methods applied at the OLES/Epple site were deemed suitable for the investigation of NA-processes, particularly when considering the later implementation of MNA. The most important basis for a heightened understanding of the hydrogeological system, especially in fractured aquifers, is through the creation of a system model. With this model, the dissemination characteristics of existing contaminants can be understood and sufficiently estimated. The knowledge gained through detailed analyses, including special investigations (e.g. diffusivity tests) and the results from special analytics (e.g. biomarkers, fingerprinting, isotopes), ultimately serve both as the verification and the extrapolation to the hydrogeological system model. Additionally, for similar cases, microbi-

Teil D: Schlussfolgerungen und Zusammenfassung

ological analyses could be integrated into existing investigation programs. One consideration would be in having further measuring campaigns with considerably fewer wells located directly in the source zone, positioning most measuring points along the plume fringes with the expectation of increasing the temporal resolution of the exposure situation.

The breadth of the laboratory investigations for the VMZ Spandau project also proved to be adequate with respect to the methods. However, it was revealed that a higher time expenditure was required due to the more complex working conditions, i.e. especially in guaranteeing anaerobic conditions. Nonetheless, these investigations are indispensable in cases such as these, where the addition of nitrate to groundwater is to be considered for the stimulation of biodegradation. It should be noted that the determination of the limiting or controlling factors should become a priority in these cases so as to guarantee the effective implementation of the electron acceptors. This should also be accomplished in such a way as to prevent any additional impairment of the chemical composition of the groundwater by the ENA-measure. In principle, it should always be ensured that site-specific conditions are employed when possible for all microbiological lab trials. For this purpose, soil samples should be utilized from the affected regions of the aquifer. For extraction, transport and storage appropriate arrangements should be made to ensure that the sediments will not be modified by external effects, such as oxygen and temperature. The same applies for water samples, where care must be especially taken to guarantee anaerobic sampling conditions and storage. The execution of both site and laboratory investigations created the basis for a pilot study “ENA-measure“, laying the foundation for its deployment as a remediation measure for that site, when successful, as well as for other comparable sites or at least as part of a combination of remedial measures.

Through a combination of modern aquifer investigation techniques and numerical simulations, it was possible to hydraulically and geochemically characterise the PCK Schwedt site and to quantify the degradation processes both within a very short time frame. Complex contaminant distributions exacerbate the quantification of degradation rates, which are supposed to be representative of the larger domain. For these cases, a flow path-based approach was developed combining high-resolution investigation methods with numerical model calculations for the determination of characteristic degradation rates. In this way, it also became possible to delineate the probability of whether higher or lower decay rates could occur.



Teil E: Anhang

Teil E: Anhang

E1 Abkürzungen, Symbole

Abkürzungen

AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
AWBA	Abwehrbrunnenanlage
BBodSchV	Bundes Bodenschutz-Verordnung
BH	Bochinger Horizont
BL	Bodenluft
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BraNi	Brand/Niedergörsdorf (= TL1, TL2 und Brand)
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole
C	Kohlenstoff
Corg	Organischer Kohlenwasserstoff
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CPT	Cone Penetration Test
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DCE	Dichlorethen
DELCD	<u>D</u> ry <u>E</u> lectro <u>L</u> ytic <u>C</u> onductivity <u>D</u> etector
DIC	Dissolved inorganic carbon: Gelöster anorganischer Kohlenstoff
DOC	Dissolved organic carbon: Gelöster organischer Kohlenstoff
DP	Direct-Push
DRM	Dunkelrote Mergel
DU	Detailuntersuchung
EA	Elektronenakzeptor
EC	Electrical Conductivity: Elektrische Leitfähigkeit
ENA	Enhanced Natural Attenuation
ETBE	Ethyl-tertiär-butyl-ether
F&E	Forschung und Entwicklung
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gas-Chromatografie
GC-MS	Gas-Chromatografie mit Massenspektrometer-Detektion
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
GWMS	Grundwassermessstelle
GWRA	Grundwasserreinigungsanlage
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie
HPT	High Pressure Tomography
IL	Injection Logging
IPV	Immissionspumpversuch
Kf	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
KBE	Kolonie bildende Einheiten
KMU	Kleines mittleres Unternehmen
KORA	BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“
Kow	Auf den Wassergehalt im Boden bezogener Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
Koc	Auf den Organikgehalt im Boden bezogener Oktanol-organischer Kohlenstoff-Verteilungskoeffizient
KW	Kohlenwasserstoff
LABO	Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LC-MS	Flüssigkeitschromatografie mit Massenspektrometer-Detektion
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz, jetzt Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Ba-Wü (LUBW)
LCKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

LIF	Laser Induced Fluorescence
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquid (leichte nicht wässrige Flüssigphase)
LUBW	Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
MIP	Membrane Interphase Probe zur Erfassung leicht- bis mittelflüchtiger Substanzen
MKW	Mineralölkohlenwasserstoff
ML	Multilevel
MNA	Monitored Natural Attenuation
MS	Messstelle bzw. Massenspektrum
MTBE	Methyl-tertiär-butyl-ether
NA	Natural Attenuation
OK	Ottokraftstoff-Tanklager
OLES	Öl-Epple Stuttgart
OM	Organisches Material
OXYWALL	Reactive Oxygen Wall, reaktive Gaswand
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCE	Tetrachlorethen (= Tetrachlorethylen = Perchlorethen = Perchlorethylen = Per)
PCK	Die Abkürzung PCK stand bis 1991 für <i>Petrolchemisches Kombinat</i> , ab 1991 für <i>Petrolchemie und Kraftstoffe</i>
PID	Photo Ionisationsdetektor
P&T	Pump & Treat
Q	Quartär
RKS	Rammkernsondierung
ROST	Rapid optical screening tool, beruht auf dem Prinzip der laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIF)
SAFIRA	SanierungsForschung In Regional kontaminierten Aquiferen
ST	Slug Test
SU	Sanierungsuntersuchung
TAME	Tertiär-amyl-methyl-ether
TBA	Tertiär-Butylalkohol
TBF	Tertiär-Butylformiat
TCE	Trichlorethen (= Trichlorethylen = Tri)
TEL	Tetraethylblei
TetraMB	Tetramethylbenzol
TIC	Total Ion Chromatogram bzw. Total Inorganic Carbon
TL	Tanklager
TL1	Tanklager 1, Niedergörsdorf
TL2	Tanklager 2, Niedergörsdorf
TMB	Trimethylbenzol
TOC	Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff
TV	Themenverbund
uGOK	unterhalb der Geländeoberkante
u.U.	Unter Umständen
VMZ	Vereinigte Molkerei Zentrale
VC	Vinylchlorid (= Chlorethen)
VOC	Volatile Organic Carbon
WZF	Werkszaunfassung

Teil E: Anhang

Einheiten und Symbole

a	Radius
A	Schadstoffquellfläche
B_p	Breite der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
C_s	Konzentration in der festen Phase [mg kg^{-1}]
C_w	Konzentration in der wässrigen Phase [mg l^{-1}]
$C_{w,i}^{\text{sat}}$	Sättigungskonzentrationen im Wasser für den Stoff i
$C_{a,i}^{\text{sat}}$	Sättigungskonzentrationen in der Bodenluft für den Stoff i
C_{source}	Schadstoffkonzentration in der Bodenluft [g/cm^3]
C_{soil}	Schadstoffkonzentration im Boden [g/g]
C_{water}	Schadstoffkonzentration im Grundwasser [mg/cm^3]
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]
$\bar{D}_{ea,i}$	Effektiver vertikaler Gasdiffusionskoeffizient
$D_{v,i}$	Vertikaler Dispersionskoeffizient
D	Dispersionskoeffizient [m^2/day]
D_s^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient im Boden [cm^2/s]
D_{ws}^{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient zw. GW und Bodenoberfläche, tiefengewichtet [cm^2/s]
$D_{\text{cap}}^{\text{eff}}$	Effektiver Diffusionskoeffizient in der Kapillarzzone [cm^2/s]
D^{air}	Diffusionskoeffizient in der Luft [cm^2/s]
D^{aq} bzw. D^{water}	Diffusionskoeffizient im Wasser [cm^2/s]
f_{oc}	Anteil an organischer Substanz [-]
H	Dimensionsloser Henry-Koeffizient bei Umgebungstemperatur
h_{cap}	Mächtigkeit der Kapillarzzone [cm]
h_{vz}	Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone [cm]
h_{ao}	Höhe über dem Phase-Luft-Interface
h_{ow}	Höhe über dem Phase-Wasser-Interface
$J_{\text{diss},i}$	Schadstoffquellemission des Stoffes i ins Grundwasser
$J_{\text{total},i}$	Gesamtmassenfluss des Stoffes i aus dem LNAPL in die wässrige Phase und Gasphase
$J_{\text{vol},i}$	Schadstoffquellemission des Stoffes i in die Bodenluft
K_d	Verteilungskoeffizient
K_m	Michaelis-Mentenkonstante, Substratkonzentration, bei der Halbsättigung vorliegt
K_{oc}	Auf den Organikgehalt im Boden bezogener Oktanol-organischer Kohlenstoff-Verteilungskoeffizient [l/kg]
K_{ow}	Auf den Wassergehalt im Boden bezogener Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
k	Abbaurate [$1/\text{Tag}$]
L_p	Länge der LNAPL kontaminierten Zone (quer zur Grundwasserströmungsrichtung)
L_{gw}	Abstand Bodenoberfläche – Grundwasser $h_{\text{cap}} + h_{\text{vz}}$
L_s	Abstand Bodenoberfläche – Schadstoffquelle [cm]
M_i	Masse des Stoffes i im LNAPL-Gemisch
M_{napl}	Gesamt-LNAPL-Masse
MW_i	Molgewicht
n	Bodenporosität [cm^3/cm^3]
n_e	Transport-wirksame Porosität
n_{tot}	Gesamtporosität
NAC	Natural Attenuation Capacity [%/m]
p_i^0	Dampfdruck über reiner Phase
\bar{q}	Tiefengemittelter spezifischer Grundwasserfluss
q_{gw}	Spezifischer Grundwasserfluss in der gesättigten Zone
q_{gwr}	Grundwasserneubildungsrate
R_d	Retardationsfaktor
$R(\text{eq})$	Retardationsfaktor im Gleichgewicht
$R(\text{app})$	Retardationsfaktor im Ungleichgewicht (= apparent)
R	Universelle Gaskonstante ($8.3144 \text{ l kPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r^2	Korrelationskoeffizient
r	Radialer Abstand vom Kornmittelpunkt [mm]

S	Wasserlöslichkeit
S_i	Löslichkeit in Wasser
S_o	Phasensättigungen
S_t	Fluidsättigung
S_w	Wassersättigung
T	Scheinbare Phasenmächtigkeit in der Grundwassermessstelle
T_{abs}	Absolute Temperatur
t	Zeit [s]
U_{air}	Windgeschwindigkeit in der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm/s]
v	Grundwasserfließgeschwindigkeit [m/Tag]
v_a	Abstandsgeschwindigkeit
v_s	Geschwindigkeit des Schadstoffs [mm/a]
VF_{gw-air}	Volatilisierungsfaktor Grundwasser-Umgebungsluft [(mg/m³)/(mg/kg)]
$VF_{soil-air}$	Volatilisierungsfaktor Boden-Umgebungsluft [(mg/m³)/(mg/kg)]
V_{NAPL}	Kerosinvolumen
W	Länge der Schadstoffquelle parallel zur Grundwasserfließrichtung bzw. Windrichtung
z^{P_1}	Höhe des Punktes P_1 über dem Grundwasserspiegel; P_1 markiert den Übergang zwischen dem 2-Phasensystem Wasser-Luft und dem 3-Phasensystem Wasser-LNAPL-Luft
z^{sur}	Flurabstand
α_T, α_L	Transversale bzw. longitudinale Dispersivität
γ_i	Aktivität eines Stoffes i
γ_{ow}, γ_{ao}	Skalierungsfaktoren
ε	Intrapartikelporosität
θ_{acap}	Luftgefüllter Porenanteil in der Kapillärzone [cm³/cm³]
θ_{wcap}	Wassergefüllter Porenanteil in der Kapillärzone [cm³/cm³]
θ_w	Wassergefüllter Porenanteil [cm³/cm³]
θ_a	Luftgefüllter Porenanteil [cm³/cm³]
λ	Abbaurrate 1. Ordnung
ρ	Trockenraumdichte
ρ_p	Relative Dichte des LNAPLs
ρ_b	Trockenbodendichte [g/cm³]
σ_{ij}	Oberflächenspannung zwischen den Phasen i und j
σ_{air}	Höhe der Durchmischungszone (Umgebungsluft) [cm]
τ_f	Tortuositätsfaktor
χ_i	Molfraktion im Phasengemisch

Glossar

Für ein allgemeines Glossar wird auf die Handlungsempfehlungen verwiesen.

E2 Literatur

1. Abe, Y., Hunkeler, D. (2006): Does the Rayleigh Equation Apply to Evaluate Field Isotope Data in Contaminant Hydrogeology? *Environmental Science & Technology* 40(5): 1588 – 1596.
2. Agel, A., Löbel, E. (1999): Entscheidungsgrundlagen für die Sicherung/Sanierung militärischer Tanklager- Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA).
3. Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P. (2002): New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments and rocks. *Advances in Water Resources* 25: 985-1016.
4. Anderson, R.T., Lovley, D.R. (1999): Naphthalene and Benzene Degradation under Fe(III)-Reducing Conditions in Petroleum-Contaminated Aquifers. *Bioremediation Journal* 3(2): 121-135.
5. Anneser, B., Richters, L., Griebler, C. (2007): Identification and localization of redox processes in an aromatic hydrocarbon plume via high-resolution sampling of biotic and abiotic gradients. *WAGO, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid*: 339-345.
6. API (2000). Brost, E.J., DeVaul, G.E.: Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) Mobility Limits in Soil. *Soil & Groundwater Research Bulletin*, No. 9. American Petroleum Institute.
7. Aral, M.M., Liao, B. (2002): Effect of groundwater table fluctuations on LNAPL thickness in monitoring wells. *Environmental Geology* 42: 151-161.
8. 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, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, GA, 189 S.
9. Aronson, D., Howard, P.H. (1997): Anaerobic biodegradation of organic chemicals in groundwater: a summary of field and laboratory studies. *Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation, North Syracuse*.
10. ASTM (2002): Standard Guide for Installation of Direct Push Ground Water Monitoring Wells. West Conshohocken, USA, American Society for Testing and Materials: 9.
11. ASTM (1997): Standard Guide for Direct-Push Water Sampling for Geoenvironmental Investigations. West Conshohocken, USA, American Society for Testing and Materials: 14.
12. Bauer, S., Beyer, C., Kolditz, O. (2006): Assessing measurement uncertainty of first-order degradation rates in heterogeneous aquifers. *Water Resources Research* 42(1): W01420 doi:10.1029/2004WR003878.
13. Bauer, S., Holder, T., Bayer-Raich, M., Ptak, T., Kolesar, C., Müller, D. (2004): Quantification of groundwater contamination in an urban area using integral pumping tests. *Journal of Contaminant Hydrology* 75: 183-213.
14. Beckett, G.D., Huntley, D. (1998): Soil properties and design factors influencing free-phase hydrocarbon cleanup. *Environmental Science & Technology* 32: 287-293.
15. Beller, H.R. (2000): Metabolic indicators for detecting in situ anaerobic alkylbenzene degradation. *Biodegradation* 11: 125-139.
16. Béranger, S.C., Sleep, B.E., Sherwood Lollar, B., Monteagudo, F.P. (2005): Transport, biodegradation and isotopic fractionation of chlorinated ethenes: Modeling and parameter estimation methods. *Advances in Water Resources* 28(1): 87-98.
17. Bewley, R.J.F., Webb, G. (2001): In situ bioremediation of groundwater contaminated with phenols, BTEX and PAHs using nitrate as electron acceptor. *Land Contamination and Reclamation* 9(4): 335-347.
18. BfW - Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (2004): Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen – Natural Attenuation.
19. Blum, P. (2006): Schadstoffquellenerkundung mit dem Direct-Push-Verfahren. *Altlastenforum Info* 1: 47-49. http://www.uni-tuebingen.de/zag/members/blum/downloads/Blum_2006_altlastenforum.pdf

20. Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2003): Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study. *Journal of Contaminant Hydrology* 60: 97-121.
21. Borden, C.R., Daniel, R.A., LeBrun, L.E., Davis, C.W. (1997): Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. *Water Resources Research* 33(5): 1105-1115.
22. Borden, R.C., Gomez, C.A., Becker, M.T. (1995): Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Ground Water* 33(2): 180-189.
23. BP und US EPA (2002): Monitoring well comparison study: an evaluation of direct-push versus conventional monitoring wells: 80.
24. Bradley, P.M., Chapelle, F.H., Landmeyer, J.E. (2001a): Methyl *t*-Butyl Ether mineralization in surface water sediment microcosms under denitrifying conditions. *Applied Environmental Microbiology* 67: 1975-1978.
25. Bradley, P.M., Chapelle, F.H., Landmeyer, J.E. (2001b): Effect of redox conditions on MTBE biodegradation in surface water sediments. *Environmental Science & Technology* 35: 4643-4647.
26. Brauner, J.S., Widdowson, M., Chapelle, F., Mendez III, E., Casey, C.C. (2001): Natural Attenuation Software (NAS). User's Guide. Virginia Tech. Blacksburg, VA 24060.
27. Burland, S.M., Edwards, E. A. (1999): Anaerobic Benzene Biodegradation Linked to Nitrate Reduction. *Applied and Environmental Microbiology* 65(2): 529-533.
28. Buscheck, S.M., Alcantar, C.M. (Editors) (1995): Regression techniques and analytical solutions demonstrating intrinsic bioremediation. *Intrinsic bioremediation*. Batelle Press, Columbus: 106-116 pp.
29. Butler, J.J., Dietrich, P., Wittig, V., Christy, T. (2007): Characterizing Hydraulic Conductivity with the Direct-Push Permeameter. *Ground Water* 45(4): 409-419.
30. Butler, J.J. Jr. (2002): A simple correction for slug tests in small-diameter wells. *Ground Water* 40(3): 303-307.
31. Byl, T.D., Hileman, G.E., Williams, S.D., Farmer, J.J. (1999): Geochemical and Microbial Evidence of Fuel Biodegradation in a Contaminated Karst Aquifer in Southern Kentucky, US Geological Survey. http://water.usgs.gov/ogw/karst/kigconference/tdb_geochemical.htm
32. Chakraborty, R., Coates, J.D. (2005): Hydroxylation and Carboxylation - Two Crucial Steps of Anaerobic Benzene Degradation by *Dechloromonas* Strain RCB. *Applied and Environmental Microbiology* 71(9): 5427-5432.
33. Chakraborty, R., Coates, J.D. (2004): Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology and Biotechnology* 64(4): 437-446.
34. Chapelle, F.H., Chapelle, F. (2000): Biodegradation and Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater Systems. *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley & Sons: 349-402.
35. Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Lovley, D.R., Vroblesky, D.A. (1996): Measuring rates of biodegradation in a contaminated aquifer using field and laboratory methods. *Ground Water* 34 (4): 691 - 698.
36. Chen, K.F., Kao, C.M., Chen, T.Y., Weng, C.H., Tsai, C.T. (2006): Intrinsic bioremediation of MTBE-contaminated groundwater at a petroleum-hydrocarbon spill site. *Environmental Geology* 50: 439-445.
37. Chiang, C.Y., Salanitro, J.P., Chai, E.Y., Colthart, J.D., Klein, C.L. (1989): Aerobic biodegradation of benzene, toluene and xylene in a sandy aquifer - data-analysis and computer modeling. *Ground Water* 27(6): 823-834.
38. Chiou, C.T., Porter, P.E., Schmedding, D.W. (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environmental Science & Technology* 17 : 227 - 231.
39. Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds. *Science* 206: 831 - 832.

Teil E: Anhang

40. 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.
41. Chu, W., Chan, K.-H. (2000): The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *The Science of the total environment* 248: 1-10.
42. Church, C.D., Pankow, J.F., Tratnyek, P.G. (2000): Effects of environmental conditions on MTBE degradation in model column aquifers. II Kinetics, Symposia papers presented before the Division of Environmental Chemistry. American Chemical Society, San Francisco, California, 238-240.
43. CLAIRE (2006): Processes Controlling the Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons and MTBE in the UK Chalk Aquifer. Research Project report RP 3. <http://www.claire.co.uk>
44. Cunningham, J.A., Fadel, Z.J. (2007): Contaminant degradation in physically and chemically heterogeneous aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 94(3-4): 293-304.
45. Davidova, I. A., Duncan, K. E., Choi, O.K., Suflita, J.M. (2006): *Desulfoglaeba alkanexedens* gen. nov., sp. nov., an n-alkane-degrading, sulfate-reducing bacterium. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 56: 2737-2742.
46. Davis, L.C., Erickson, L.E. (2004): A Review of Bioremediation and Natural Attenuation of MTBE. *Environmental Progress* 23(3): 243-252.
47. Davis, G. Barber, C., Power, T.R., Thierrin, J., Patterson, B.M., Rayner, J.L., Wu, Q. (1999): The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* 36: 265-290.
48. Dietrich, P., Butler, J.J., Faiß, K. (2008): A Rapid Method for Hydraulic Profiling in Unconsolidated Formations. *Ground Water* 46(2): 323-328.
49. Dietrich P, Leven, C. (2005): Direct Push Technologies. In: Kirsch R (Ed.) *Groundwater Geophysics*. Springer Verlag, 321-340.
50. DIN V 19736 (1998): Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser. Beuth Verlag, Berlin.
51. Dobson, R., Schroth, M.H., Zeyer, J. (2007): Effect of water-table fluctuation on dissolution and biodegradation of a multi-component, light nonaqueous-phase liquid. *Journal of Contaminant Hydrology* 94(3-4): 235-248.
52. Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J, Butler, E.L. (1996): Environmental Stability of selected petroleum Hydrocarbon Source and Weathering ratios. *Environmental Science & Technology* 30(7): 2332-2339.
53. Dror, I., Gerstl, Z., Yaron, B. (2001): Temporal changes in kerosene content and composition in field soil as a result of leaching. *Journal of Contaminant Hydrology* 48: 305-323.
54. Early, T., Borden, B., Heitkamp, M., Looney, B., Major, D.W., Waugh, W.J., Wein, G., Wiedemeier, T.H., Vangelas, K.M., Adams, K.M., Sink, C. (2006): Enhanced attenuation: a reference guide on approaches to increase the natural treatment capacity of a system. S. R. Company. Aiken, Washington 4: 177-184.
55. Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *Journal of Contaminant Hydrology* 59: 45-66.
56. Effenberger, M., Weiß, H., Popp, P., Schirmer, M. (2001): Untersuchungen zum Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butyl-ether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser* 2: 51-60.
57. Elshahed, M.S., Senko, J.M., Najar, F.Z., Kenton, S.M., Roe, B.A., Dewers, T.A., Spear, J.R., Krumholz, L.R. (2001): Bacterial Diversity and Sulfur Cycling in a Mesophilic Sulfide-Rich Spring. *Applied and Environmental Microbiology* 69(9): 5609-5621.
58. Ertel, T., Alimi, H. (2001): Charakterisierung von organischen Schadstoffen in Boden und Grundwasser. *TerraTech* 5: 32-36.
59. Evans, P.J., Mang, D.T., Kim, K.S., Young, L.Y. (1991): Anaerobic degradation of toluene by a denitrifying bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 57: 1139-1145.

60. Fahy, A., Lethbridge, G., Earle, R., Ball, A.S., Timmis, K.N., McGenity, T.J. (2005): Effects of Long-Term Benzene Pollution on Bacterial Diversity and Community Structure in Groundwater. *Environmental Microbiology* 7(8): 1192-1199.
61. Farr, A.M., Houghtalen, R.J., McWhorther, D.B. (1990): Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water* 28(1): 48-56.
62. Fayolle, F., Francois, A., Garnier, L., Godefroy, D., Mathis, H., Piveteau, F., Monot, F. (2003): Limitations in MTBE biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'Institut Francais du Petrole* 58: 497-504.
63. Fayolle, F., Vandecasteele, J.-P., Monot, F. (2001): Microbial degradation and fate in the environment of methyl tert-butyl ether and related fuel oxygenates. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56(3-4): 339-349.
64. Finkel, M., Liedl, R., Teutsch, G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Modelling & Software* 14: 203-211.
65. FH-DGG (2002): Das hydrogeologische Modell als Basis für die Bewertung von Monitored Natural Attenuation bei der Atlantenbearbeitung. Deutsche Geologische Gesellschaft, Hannover.
66. Finneran, K.T., Lovley, D.R. (2003): In Situ Bioremediation: Anaerobic Bioremediation of MTBE and TBA: in *MTBE Remediation Handbook*, P. Kosteki and E. Moyer, Editors. Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA: 265-278.
67. 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 stable isotope fractionation analysis for assessing anaerobic degradation in a BTEX contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology* 40: 4245-4252.
68. François, A., Mathis, H., Godefroy, D., Piveteau, P., Fayolle, F., Monot, F. (2002): Biodegradation of Methyl tert-Butyl Ether and Other Fuel Oxygenates by a New Strain, *Mycobacterium austroafricanum* IFP 2012. *Applied and Environmental Microbiology* 68(6): 2754-2762. <http://aem.asm.org/cgi/content/full/68/6/2754?view=full&pmid=12039730> - COR1
69. Fritsche, W. (1998): Umwelt-Mikrobiologie. Jena, Stuttgart, Gustav Fischer.
70. Fuchs, G., Hrg. (2007): Allgemeine Mikrobiologie, 8. Auflage, Thieme-Verlag, Stuttgart - New York.
71. Garnier, P.M., Auria, R., Augur, C., Revah, S. (2000): Cometabolic biodegradation of methyl tert-butyl ether by a soil consortium: Effect of components present in gasoline. *The Journal of General and Applied Microbiology* 46(2): 79-84.
72. Garnier, P.M., Auria, R., Augur, C., Revah, S. (1999): Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by *Pseudomonas aeruginosa* grown on pentane. *Applied Microbiology and Biotechnology* 51(4): 498-503.
73. Gerstner, D., Scheytt, T., Fälker, C. (2006): Untersuchungen von Altlasten - Einsatzmöglichkeiten und Grenzen von Direct-Push Technologien bei der Altlastenbearbeitung. *Altlasten Spektrum* 6: 316-330.
74. Gieg, L.M., Suflita, J.M. (2002): Detection of Anaerobic Metabolites of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environmental Science & Technology* 36(17): 3755-3762.
75. Gieg, L.M., Kolhatkar, R.V., McInerney, M.J., Tanner, R.S., Harris Jr., S.H., Sublette, K.L., Suflita, J.M. (1999): Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in a gas condensate-contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology* 33: 2550-2560.
76. Grathwohl, P. (2006): Langzeitverhalten organischer Schadstoffe in Boden und Grundwasser. *Grundwasser* 3: 157-163.
77. Grathwohl, P., Rahman, M. (2002): Partitioning and pore-filling: Solubility normalized sorption isotherms of nonionic organic contaminants in soils and sediments. *Israel J. of Chemistry*.
78. Grathwohl, P. (1998): Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics.- Kluwer Academic Publishers, 224 S.

Teil E: Anhang

79. Grathwohl, P. (1992): Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks. In Kharaka, K.Y., Maest, A.S. (Hrsg.): Water rock Interaction - Proceedings of the Utah Conference: 283-286.
80. Grathwohl, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on Koc correlations.- Environmental Science & Technology 24 : 1687 - 1693.
81. Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.-H., Meckenstock, R.U. (2004): Combined Application of Stable Carbon Isotope Analysis and Specific Metabolites Determination for Assessing In Situ Degradation of Aromatic Hydrocarbons in a Tar Oil-Contaminated Aquifer. Environmental Science & Technology 38(2): 617-631.
82. Gustafson, J.B., Griffith Tell, J., Orem, D. (1997): Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. Amherst Scientific Publishers. Amherst, Massachusetts 01002.
83. Haack, S.K., Bekins, B.A. (2000): Microbial populations in contaminated plumes. Hydrogeology Journal 8: 63-76.
84. Haase, K., Wendlandt, K.D., Graber, A., Stottmeister, U. (2006): Cometabolic degradation of MTBE using methane-propane- and butane-utilizing enrichment cultures and Rhodococcus sp BU3. Engineering in Life Sciences 6: 508-513.
85. Häner, A., Höhener, P., Zeyer, J. (1997): Degradation of trimethylbenzene isomers by an enrichment culture under N₂O-reducing conditions. Applied and Environmental Microbiology 63(3): 1171-1174.
86. Hardison, L.K., Curry, S.S., Ciuffetti, L.M., Hyman, M.R. (1997): Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, Graphium sp. Applied and Environmental Microbiology 63(8): 3059-3067.
87. Hinchey, R.E., Ong, S.K. (1992): Rapid In Situ Respiration Test for Measuring Aerobic Biodegradation Rates of Hydrocarbons in Soil. Journal of the Air & Waste Management Association 42(10): 1305-1312.
88. Hirschorn S.K., Dinglasan, M.J., Elsner, M., Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B. (2004): Pathway Dependent Isotopic Fractionation during Aerobic Biodegradation of 1,2-Dichloroethane. Environmental Science & Technology 38(18): 4775-4781.
89. HLUG, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2004): Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation). Handbuch Altlasten, Band 8, Teil 1.
90. Hoffmann, J., Viedt, H. (1998): Biologische Bodenreinigung: Ein Leitfaden für die Praxis. Springer Verlag, Berlin.
91. Höhener, P., Duwig, C., Pasteris, G., Kaufmann, K., Dakhel, N., Harms, H. (2003): Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: Laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand. Journal of Contaminant Hydrology 66(1-2): 93-115.
92. Holländer, H.M., Boochs, P.W., Billib, M., Panda, S.N. (2005): Labor-Säulenversuche zur Untersuchung von Clogging-Effekten im Grundwasserleiter - Einfluss von physikalischen An- und Ablagerungen, Gasblasen und biologischer Aktivität. Grundwasser 4: 205-215.
93. Hunkeler, D., Höhener, P., Zeyer, J. (2002): Engineered and subsequent intrinsic in situ bioremediation of a diesel fuel contaminated aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 59: 231-245.
94. Huntley, D., Beckett, G.D. (2002): Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. Journal of Contaminant Hydrology 59: 3-26.
95. Hutchins, S. R., Sewell, G.W., Kocavs, D.A., Smith, G.A. (1991): Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. Environmental Science & Technology 25: 68-76.
96. ITRC, Interstate Technology & Regulatory Council (2008): Enhanced Attenuation: Chlorinated Organics. Technical and Regulatory Guidance. Washington, DC.

97. IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity- Pure & Applied Chemistry 57: 603 - 619.
98. Jäger, R., Liedl, R. (2000): Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial. Grundwasser 2: 57-66.
99. Kaplan, I.R., Galperin, Y., Alimi, H., Lee, R.P., Su, S.T. (1996): Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbons fuels. GWMR, Fall 1996: 113-125.
100. Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research 13: 241-248.
101. Kazumi, J., Caldwell, M.E., Suflita, J.M., Lovley, D.R., Young, L.Y. (1997): Anaerobic degradation of benzene in diverse anoxic environments. Environmental Science & Technology 31(3): 813-818.
102. King, M.W.G., Barker, J.F., Devlin, J.T., Butler, B.J. (1999): Migration and natural fate of a coal tar creosote plume 2. Mass balance and biodegradation indicators. Journal of Contaminant Hydrology 39: 281-307.
103. Kleinedam, S., Schüth, C., Grathwohl, P. (2002): Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. Environmental Science & Technology 36: 4689-4697.
104. Kleinedam, S., Rügner, H., Grathwohl, P. (2000): Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. Sedimentary Geology.
105. Kleinedam, S., Rügner, H., Ligouis, B., Grathwohl, P. (1999a): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. Environmental Science & Technology 33(10): 1637 - 1644.
106. Kleinedam, S., Rügner, H., Grathwohl, P. (1999b): Impact of grain scale heterogeneity on slow sorption kinetics. Environmental Toxicology & Chemistry 18(8): 1673 – 1678.
107. Kolhatkar, R., Kuder, T., Philip, P., Allen, J., Wilson, J.T. (2002): Use of Compound-Specific Stable Carbon Isotope Analyses To Demonstrate Anaerobic Biodegradation of MTBE in Groundwater at a Gasoline Release Site. Environmental Science & Technology 36: 5139-5146.
108. Kopinke, F.-D., Georgi, A., Voskamp, M., Richnow, H.-H. (2005): Carbon Isotope Fractionation of Organic Contaminants Due to Retardation on Humic Substances: Implications for Natural Attenuation Studies in Aquifers. Environmental Science & Technology 39(16): 6052-6062.
109. Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F., Hannappel, S. (2004): Die natürliche ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment.
110. LABO-Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlasten –ALA, Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation“ (2005): Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. Positionspapier, Entwurf vom 01.06.2005.
111. Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Herlong, H.H., Bradley, P.M. (2001): Methyl tert-butyl ether biodegradation by indigenous aquifer microorganisms under natural and artificial oxic conditions. Environmental Science & Technology 35(6): 1118-1126.
112. Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., Bradley, P.M., Pankow, J.F., Church, C.D., Tratnyek, P.G. (1998): Fate of MTBE relative to benzene in a gasoline contaminated aquifer (1993-1998). Ground Water Monitoring and Remediation 18(4): 93-102.
113. Laughlin, D. (2003): Bioremediation in Bedrock: Using Bioremediation to Treat Dissolved BTEX and MTBE in Fractured Bedrock. AEHS Magazine, Soil, Sediment, & Water, http://www.aehsmag.com/issues/2003/mar_apr/pdfs/SSWMarApr03.pdf
114. Lee, J.-Y., Cheon, J.-Y., Lee, K.-K., Lee, S.-Y., Lee, M.-H. (2001): Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 50: 139-158.
115. Lenhard, R.J., Parker, J.C. (1990): Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. Ground Water 28(1): 57-67.

Teil E: Anhang

116. LfU (Hrsg.) (1991): Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
117. Liu, C., Speitel Jr., G.E., Georgiou, G. (2001): Kinetics of Methyl *tert*-Butyl Ether cometabolism at low concentrations by pure cultures of Butane-degrading bacteria. *Applied Environmental Microbiology* 67: 2197-2201.
118. Lovley, D.R., Coates, J.D., Woodward, J.C., Phillips, E.J.P. (1995): Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction. *Applied and Environmental Microbiology* 61(3): 953-958.
119. 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.
120. Lovley, D.R., Lonergan, D.J. (1990): Anaerobic Oxidation of Toluene, Phenol, and p-Cresol by the Dissimilatory Iron-Reducing Organism, GS-15. *Applied and Environmental Microbiology* 56(6): 1858-1864.
121. LUA-Landesumweltamt Brandenburg (2005): Nr. 6: Nationale und internationale Sachstandsrecherche–Mineralölkohlenwasserstoffe
<http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/111478#Abfall>
122. LUA-Landesumweltamt Brandenburg (2004): Nr. 4: Praxiserprobte und innovative Direkt/in situ Probennahmeverfahren für Grund-, Sickerwasser und Bodenluft im Rahmen der Altlastenbearbeitung <http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/111478#Abfall>
123. Mace, R.E., Fisher, R.S., Welch, D.M., Parra, S.P. (1997): Characterisation of Benzene Plumes at Leaking Petroleum Storage Tank Sites in Texas. Texas Bureau of Economic Geology.
124. Mak, K.S., Griebler, C., Meckenstock, R.U., Liedl R., Peter, A. (2006): Combined application of conservative transport modelling and compound-specific carbon isotope analyses to assess in situ attenuation of benzene, toluene, and o-xylene. *Journal of Contaminant Hydrology* 88: 306-320. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.07.008.
125. Manes, M. (1998): Activated Carbon Sorption Fundamentals. In Meyers, R.A. (Ed.): *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley and Sons, New York.
126. Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G., Jonker, H., van Breukelen, B.M., Groen, J., Volkering, F., Sherwood Lollar, B. (2002): Hydrogen isotopic enrichment: An indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site. *Environmental Science & Technology* 36: 2464-2470.
127. Martienssen, M., Fabritius, H., Kukla, S., Balcke, G.U., Hasselwander, E., Schirmer, M. (2006): Determination of naturally occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation by-products. *Journal of Contaminant Hydrology* 87: 37-53.
128. Martus, P., Blum, P., Melzer, R. (2006): Data Acquisition and Interpretation Strategies for Monitored Natural Attenuation. *Sea to Sky Geotechnique*, Vancouver, Canada: 1625-1631.
129. Martus, P., Blesken, M., Reisinger, H., Püttmann, W. (2002): Hydrogeologische Untersuchungen bei der Anwendung von Monitored Natural Attenuation (MNA) an einem BTEX-kontaminierten Grundwasserleiter. *Grundwasser* 2: 78-86.
130. 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.
131. Meckenstock, R.U. (2006): mündl. Mitteilung
132. Meckenstock, R.U., Morasch, B., Griebler, 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.
133. Meckenstock, R.U., Morasch, B., Warthmann, R., Schink, B., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.-H. (1999): ¹³C/¹²C isotope fractionation of aromatic hydrocarbons during microbial degradation. *Environmental Microbiology* 1(5): 409-414.
134. Meredith, W., Kelland, S.J., Jones, D.M. (2000): Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. *Organic Geochemistry* 31: 1059 - 1073.

135. Michels, J., Track, T., Gehrke, U., Sell, D. (2002): Leitfaden Biologische Verfahren zur Bodensanierung. Berlin, Umweltbundesamt.
136. Morasch, B., Schink, B., Tebbe, C.C., Meckenstock, R.U. (2004a): Degradation of o-xylene and m-xylene by a novel sulfate-reducer belonging to the genus *Desulfotomaculum*. *Archives of Microbiology* 181: 407-417.
137. Morasch, B., Richnow, H.-H., Vieth, A., Schink, B., Meckenstock, R.U. (2004b): Stable Isotope Fractionation Caused by Glycyl Radical Enzymes during Bacterial Degradation of Aromatic Compounds. *Applied and Environmental Microbiology* 70(5): 2935 - 2940.
138. Morasch, B., Richnow, H.-H., Schink, B., Vieth, A., Meckenstock, R.U. (2002): Carbon and Hydrogen Stable Isotope Fractionation during Aerobic Bacterial Degradation of Aromatic Hydrocarbons. *Applied and Environmental Microbiology* 68(10): 5191 - 5194.
139. Mormile, M.R., Liu, S., Suflita, J.M. (1994): Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to multiple site and redox conditions. *Environmental Science & Technology* 28(9): 1727-1732.
140. Morrill, P.L., Sleep, B.E., Slater, G.F., Edwards, E.A., Sherwood Lollar, B. (2006): Evaluation of Isotopic Enrichment Factors for the Biodegradation of Chlorinated Ethenes Using a Parameter Estimation Model: Towards an Improved Quantification of Biodegradation. *Environmental Science & Technology* 40(12): 3886-3892.
141. Morrill, P.L., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F., Sleep, B.E., Edwards, E.A., McMaster, M.L., Major, D.W., Sherwood Lollar, B. (2005): Quantifying chlorinated ethene degradation during reductive dechlorination at Kelly AFB using stable carbon isotopes. *Journal of Contaminant Hydrogeology* 76: 279-293.
142. Morrison, R.D., Murphy, B.L. (2006): *Environmental Forensics, contaminant specific guide*, Elsevier Academic Press, London: 531 P.
143. Nales, M., Butler, B.J., Edwards, E. (1998): Anaerobic benzene biodegradation: a microcosm survey. *Bioremediation Journal* 2(2): 125-144.
144. Nanny, M.A., Suflita, J.M., Townsend, T., Prince, R. (2004): Anaerobic biodegradation of alkyl monoaromatic compounds: Prediction of relative rates and metabolite structures. ACS, Division of Environmental Chemistry - Preprints of Extended Abstracts 44(2): 1246-1249.
145. NFESC (2001): Performance comparison: direct-push wells versus drilled wells. Santa Barbara, Naval Facilities engineering command: 55.
146. NRC National Research Council (2004): *Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation (2004)*. Water Science and Technology Board <http://www.nap.edu/books/030909447X/html>
147. NRC National Research Council (2000): *Natural attenuation for groundwater remediation*. National Academy Press, Washington, USA.
148. Peter, A., Miles, B., Teutsch, G., (2008). Estimation of emission from an LNAPL contaminated zone considering groundwater recharge. *Environmental Geology*: DOI10.1007/s00254-007-0978-1.
149. Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., Teutsch, G. (2004): Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology* 71: 127-154.
150. Phelps, C.D., Young, L.Y. (1999): Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments. *Biodegradation* 10(1): 15-25.
151. 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.
152. Rabus, R., Nordhaus, R., Ludwig, W., Widdel, F. (1993): Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 59(5): 1444-1451.
153. Ran, Y., Xiao, B., Fu, J., Sheng, G. (2003): Sorption and desorption hysteresis of organic contaminants by kerogen in a sandy aquifer material. *Chemosphere* 50(10): 1365-76.

Teil E: Anhang

154. Reddi, L.N., Han, W., Banks, M.K. (1998): Mass loss from LNAPL pools under fluctuating water table conditions. *Journal of Environmental Engineering* 124(12): 1171-1177.
155. Reineke, W., Schlömann, M. (2007): *Umweltmikrobiologie*. Elsevier Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg.
156. Reisinger, H.J., Reid, B., Bartolomae, P.J. (2000): MTBE and Benzene Plume Behavior - A Comparative Perspective. *AEHS Magazine, Soil, Sediment, & Water, MTBE Special Edition*: 43-46.
157. Rice, D.W., Dooher, B.P., Cullen, S.J., Everett, L.G., Kastenber, W.E., Grose, R.D., Marino, M.A. (1995): Recommendations to improve the cleanup process for California's Leaking Underground Fuel Tanks (LUFTs).- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Environmental Protection Department/Environmental Restoration Division, Report submitted to the California State Water Resources Control Board and the Senate Bill 1764 Leaking Underground Fuel Tank Advisory Committee (UCRL-AR-121762; Oktober 16, 1995), Kalifornien, USA.
158. Richnow, H.-H., Meckenstock, R.U., Reitzel, L.A., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H. (2003): In situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology* 64(1-2): 59-72.
159. Richters, L., Bantz, I., Schellartz, G., Eckert, P., Wisotzky, F. (2006): Stimulierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse (ENA) nachfolgend zu aktiven Sanierungsmaßnahmen - Anwendbarkeit aus Sicht der Behörden und Sanierungspflichtigen. *Altlasten Spektrum* 4: 197-207.
160. Robertson, W.J., Franzmann, P.D., Mee, B.J. (2000): Spore-forming, Desulfosporosinus-like sulphate-reducing bacteria from a shallow aquifer contaminated with gasoline. *Journal of Applied Microbiology* 88(2): 248-259.
161. Rohwerder, T., Breuer, U., Benndorf, D., Lechner, U., Müller, R.H. (2006): The alkyl tert-butyl ether intermediate 2-hydroxyisobutyrate is degraded via a novel cobalamin-dependent mutase pathway. *Applied and Environmental Microbiology* 72: 4128-4135.
162. Röling, W.F.M., Larter, S.R., Head, I.M. (2003): The microbiology of hydrocarbon degradation in subsurface petroleum reservoirs: perspectives and prospects. *Research in Microbiology* 154: 321-328.
163. Röling, W.F.M., Verseveld, H.W. (2002): Natural Attenuation: "What does the subsurface have in store?" *Biodegradation* 13: 53-64.
164. Rügner, H., Wabbels, D., Teutsch, G., Bittens, M., (2004a): Rezeptororientiertes multikompartimentelles MNA-Konzept. *Altlasten Spektrum* 3: 125-132.
165. Rügner, H., Holder, T., Maier, U., Bayer-Raich, M., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2004b): Natural Attenuation Untersuchungen „ehemalige Abfalldeponie Osterhofen“. *Grundwasser* 9(2): 98-108.
166. Rügner, H., Holder, T., Ronecker, U., Schiffler, G., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2004c): Natural Attenuation Untersuchungen „Teerölproduktfabrik/ehemaliges Gaswerk Kehl“. *Grundwasser* 9(1): 43-53.
167. Rügner, H., Teutsch, G. (2002): Aktualisierung geltender Handlungsempfehlungen zur Untersuchung im Hinblick auf eine effektive Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg. Abschlussbericht der Univ. Tübingen an die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
168. Rügner, H.; Holder, T.; Bauer, S.; Teutsch, G. (2002): Quantifizierung des Schadstoffabbaues im Abstrom der Altablagerung „Untere Neue Wiesen“, Stadt Wernau. Abschlussbericht der Univ. Tübingen an die Stadtverwaltung Wernau, Ldkr. Esslingen, Baden-Württemberg.
169. Rügner, H., Teutsch, G., Grathwohl, P., Kohler, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser: Stand der Technik, Methoden zur Implementierung. Schriftenreihe des Altlastenforums Baden-Württemberg e.V., Stuttgart, Heft 5 (ISBN 3-510-39005-9), 35 S. <http://www.iws.uni-stuttgart.de/Sonstiges/ALTLASTENFORUM/ak/files/alt-05.pdf>
170. Rügner, H., Kleinedam, S., Grathwohl, P. (1999): Long-term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials. *Environmental Science & Technology* 33(10): 1645 - 1651.

171. Rügner, H., Kleineidam, S., Grathwohl, P. (1997): Sorptions- und Transportverhalten organischer Schadstoffe in heterogenen Materialien am Beispiel des Phenanthrens. *Grundwasser* 3: 133-138.
172. Sarkar, D., Ferguson, M., Datta, R., Birnbaum, S. (2005): Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution* 136: 187-195.
173. Sauter, M., Kovács, A., Geyer, T., Teutsch, G. (2006): Modellierung der Hydraulik von Karstgrundwasserleitern – Eine Übersicht. *Grundwasser* 3: 143-156.
174. Schäfer, D., Hornbruch, G., Schlenz, B., Dahmke, A. (2007): Schadstoffausbreitung unter Annahme verschiedener kinetischer Ansätze zur Modellierung mikrobiellen Abbaus. *Grundwasser* 12: 15-25.
175. Schiedek, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser- Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Universität Tübingen (im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
176. Schirmer, M., Martienssen, M. (2007): Enhanced Natural Attenuation of MTBE. In: Barcello, D. (Ed.): *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5: Water Pollution, Part 5R*, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
177. Schirmer, M., Butler, B.J., Church, C.D., Barker, J.F., Nadarajah, N. (2003): Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology* 60: 229-249.
178. Schirmer, M. (2002): Implementation of Natural Attenuation as a remediation strategy - The time factor. *European Conference on Natural Attenuation*, October 15 - 17, 2002, Heidelberg, Germany: 183 - 185.
179. Schirmer, M., Barker, J.F. (1998): A study of long-term MTBE attenuation in the Borden aquifer, Ontario, Canada. *Ground Water Monitoring and Remediation*: 113 - 122.
180. Schirmer, M. (1998): Investigation of multiscale biodegradation processes: A modelling approach. Ph.D. Dissertation. University of Waterloo, Department of Biology, Waterloo, Ontario, Canada.
181. Schmidt, T.C., Schirmer, M., Weiß, H., Haderlein, S.B. (2004a): Microbial degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) in the subsurface. *Journal of Contaminant Hydrology* 70: 173 - 203.
182. Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U., Haderlein S.B. (2004b): Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378: 283–300.
183. Schmidt, T.C., Morgenroth, E., Schirmer, M., Effenberger, M., Haderlein, S. B. (2002): Use and Occurrence of Fuel Oxygenates in Europe. *Oxygenates in Gasoline: Environmental Aspects*, ACS Symposium Series 799. A. F. Diaz, Drogos, D. L. (Eds.). Washington, DC, American Chemical Society: 58-79.
184. Schollenberger, U., Kirchholtes, H., Ufrecht, W. (2003): Field Study on the Evaluation of Natural Attenuation of Chlorinated Hydrocarbons in Fractured Media. Nesenbach Straße Stuttgart. IN-CORE Integrated Concept for Groundwater Remediation. <http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/NA%20Field%20Study%20CHC.pdf>
185. Schubert, M., Paschke, A., Lau, S., Geyer, W., Knöller, K. (2007): Radon as a Naturally Occurring Tracer for the Assessment of Residual NAPL Contamination of Aquifers. *Environmental Pollution* 145: 920-927.
186. Schubert, M., Freyer, K., Treutler, H.-C., Weiß, H. (2001): Using soil gas radon as an indicator for ground contamination by non-aqueous phase-liquids. *Journal of Soil and Sediments* 1: 217-222.
187. Schüth, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. Dissertation. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr.19.

Teil E: Anhang

188. Seagren, E.A., Becker, J.G. (2002): Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 6(3): 156-172.
189. Seth, R., Mackay, D., Muncke, J. (1999): Estimating the organic partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science & Technology* 33: 2390-2394.
190. Sikkema, J., DeBont, J.A. M., Poolman, B. (1995): Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons. *Microbiological Reviews* 59(2): 201-222.
191. Smith, C.A., O'Reilly, K.T., Hyman, M.R. (2003): Characterization of the Initial Reactions during the Cometabolic Oxidation of Methyl *tert*-Butyl Ether by Propane-Grown *Mycobacterium vaccae* JOB5. *Applied and Environmental Microbiology* 69(2): 796-804.
192. Somsamak, P., Richnow, H.-H., Häggblom, M.M. (2005): Carbon isotopic fractionation during anaerobic biotransformation of methyl *tert*-butyl ether and *tert*-amyl methyl ether. *Environmental Science & Technology* 39(1): 103-109.
193. Somsamak, P., Cowan, R.M., Häggblom, M.M. (2001): Anaerobic biotransformation of fuel oxygenates under different anoxic conditions. *FEMS Microbiology Ecology* 37: 259-264.
194. Song, D.L., Conrad, M.E., Sorenson, K.S., Alvarez-Cohen, L. (2002): Stable carbon isotope fractionation during enhanced in situ bioremediation of trichloroethene. *Environmental Science & Technology* 36(10): 2262-2268.
195. Spence, M.J., Thornton, S.F., Bottrell, S.H., Spence, K.H., Richnow, H.-H. (2005): Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 79(1-2): 67-88.
196. Spormann, A.M., Widdel, F. (2000): Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. *Biodegradation* 11: 85-105.
197. Steffan, R.J., McClay, K., Vainberg, S., Condee, C.W., Zhang, D. (1997): Biodegradation of the gasoline oxygenate methyl *tert*-butyl ether, ethyl *tert*-butyl ether, and *tert*-amyl methyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Applied Environmental Microbiology* 63(11): 4216-4222.
198. Stehmeier, L.G., Francis, M.M.D., Jack, T.R., Diegor, E., Winsor, L., Abrajano, T.A. (1999): Field and in vitro evidence for in-situ bioremediation using compound-specific $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio monitoring. *Organic Geochemistry* 30(8a): 821-833.
199. Stupp, H. D., Gass, M., Bakenhus, A., Anneser, B., Richters, L., Griebler, C. (2008): Ausbreitung von BTEX im Grundwasser - neue Aspekte zur zukünftigen Beurteilung von Natural Attenuation -. *Altlasten Spektrum* 1: 16-23.
200. Stupp, H.D. (2007): Spreading of MTBE and Chlorinated Hydrocarbons in Groundwater: Comparison of Groundwater Transport and Plume Dimensions. In: Barcello, D. (Ed.): *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5: Water Pollution*, Part 5R, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
201. Stupp, H.D., Bakenhus, A., Gass, M., Schwaar, I, Lorenz, D. (2006): Ausbreitung von CKW und MTBE im Grundwasser - Grundwassertransport und Fahnenlängen. *Altlastenspektrum* 5: 256-266.
202. Suarez, M.P., Rifai, H.S. (1999): Biodegradation Rates for Fuel Hydrocarbons and Chlorinated Solvents in Groundwater. *Bioremediation Journal* 3(4): 337-362.
203. Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998): *Organic Petrology*. Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 704 S.
204. 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.
205. UBA (2004): *Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften*. Berlin, Umweltbundesamt.
206. Ulrich, A.C., Beller, H.R., Edwards, E.A. (2005): Metabolites Detected during Biodegradation of $^{13}\text{C}_6$ -Benzene in Nitrate-Reducing and Methanogenic Enrichment Cultures. *Environmental Science & Technology* 39(17): 6681-6691.

207. US-Air Force Center for Environmental Excellence (1999): Light Nonaqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites. San Antonio, Texas. <http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/download/fuelweatheringreport.pdf> bzw. http://www.engg.ksu.edu/HSRC/JHSR/v3_no4.pdf als Summary-Artikel.
208. US-EPA (2005a): Groundwater Sampling and Monitoring with Direct Push Technologies. Solid Waster and Emergency Response. Washington, U.S. Environmental Protection Agency: 78.
209. US-EPA (2005b): Monitored Natural Attenuation of MTBE as a Risk Management Option at Leaking Underground Storage Tank Sites. Washington, DC, EPA Office of Research and Development.
210. US-EPA (2004): Treatment technologies for site clean-up: Annual Status report, eleventh edition. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency. <http://clu-in.org/asr/>
211. US-EPA (2003): The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion? Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.clu-in.org/download/remed/600R03143.pdf>
212. US-EPA (2001): Monitored Natural Attenuation: US-EPA Resarch Program - An EPA Science Advisory Board Review. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency.
213. US-EPA OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, And Underground Storage Tank Sites. Directive 9200.4-17P, Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency.
214. U.S. International Trade Commission (1999): Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE): Conditions Affecting the Domestic Industry. Table 2-2. Publication 3231. Washington, DC, September 1999.
215. 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.
216. Van Genuchten, M.T.H. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal 44: 892 - 898.
217. Vroblesky, D.A., Chapelle, F.H. (1994): Temporal and spatial changes of terminal electron-accepting processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer and the significance for contaminant biodegradation. Water Resources Research 30: 1561 - 1570.
218. Wachter, T., Schäfer, D., Grandel, S., Dahmke, A. (2005): Räumliche und zeitliche Variabilität hydrochemischer Parameter am BTEX-kontaminierten Standort in Zeitz/Sachsen-Anhalt. Grundwasser 4: 237-253.
219. Weiner, J.M., Lovley, D.R. (1998): Rapid Benzene Degradation in Methanogenic Sediments from a Petroleum-Contaminated Aquifer. Applied and Environmental Microbiology 64(5): 1937-1939.
220. Weiner, J.M., Lauck, T.S., Lovley, D.R. (1998): Enhanced Anaerobic Benzene Degradation with the Addition of Sulfate. Bioremediation Journal 2(3): 159-173.
221. Widdel, F., Rabus, R. (2001): Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. Biotechnology 12: 259-276.
222. Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc.
223. Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Hansen, J.E., Haas, P. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater. Report EPA/600/R-98/128, USA.
224. 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 and Remediation 16(3): 186-194.
225. Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N. and Hansen, J.E. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater, US Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, Texas.

Teil E: Anhang

226. Wilson, J.T., Adair, C., Kaiser, P.M., Kolhatkar, R. (2005): Anaerobic Biodegradation of MTBE at a Gasoline Spill Site. *Ground Water Monitoring and Remediation* 25(3): 103 - 115.
227. Wilson, J.T., Cho, J.S., Wilson, B.H., Vardy, J.A. (2000): Natural attenuation of MTBE in the subsurface under methanogenic conditions. National Risk Management Research Laboratory, Ada, Oklahoma. EPA/600/R-00/006. 49 pp.
228. Winderl, C., Anneser, B., Griebler, C., Meckenstock, R.U., Lueders, T. (2008): Depth-Resolved Quantification of Anaerobic Toluene Degradation and Aquifer Microbial Community Patterns in Distinct Redox Zones of a Tar Oil Contaminant Plume. *Applied and Environmental Microbiology* 74(3): 792–801.
229. Xia, G., Ball, W.P. (1999): Adsorption partitioning uptake of nine low polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental Science & Technology* 33: 262-269.
230. Zamfirescu, D., Grathwohl, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology* 53: 407-427.
231. Zhang, Y.-K., Heathcote, R.C. (2003): An Improved Method for Estimation of Biodegradation Rate with Field Data. *Ground Water Monitoring and Remediation* 23(3): 112-116.
232. Zheng, Z.P., Aagaard, P., Breedveld, G.D. (2002): Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 1. Laboratory column experiments. *Environmental Geology* 41(8): 922-932.

E3 Schadstoffinformationen

Stoffdaten (phys.-chem. Verhalten, Umweltverhalten, Toxizität), Untersuchungsverfahren, Richt- und Grenzwerte, Prüf-, Maßnahmen- und Vorsorgewerte, sowie bundesweite und länderspezifische Hintergrundwerte für MTBE, BTEX und MKW sind in der Internet-Datenbank STARS des Umweltbundesamtes verfügbar unter:

<http://www.stoffdaten-stars.de/index.php?page=start>

Parameterdatenbanken (LNAPL-Zusammensetzung, Bodenparameter), Abschätzungswerkzeuge (u.a. effektive Löslichkeiten und Sättigungskonzentrationen, Mobilität von LNAPL, Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen) und ergänzende Informationen können dem API Interactive LNAPL Guide, American Petroleum Institute, 2004, entnommen werden. Der vollständige Leitfaden kann unter <http://www.api.org/ehs/groundwater/lnapl/lnapl-guide.cfm> als Download bezogen werden.

Weitere Berechnungswerkzeuge (u.a. Temperaturanpassung von Henry-Koeffizienten, Wasserlöslichkeiten, Abschätzungen zur Schadstoffausbreitung im Grundwasser) sowie physikalisch-chemische Daten von Schadstoffen sind unter <http://www.epa.gov/athens/onsite/> zu finden.

Eine umfangreiche Stoffdatenbank, insbesondere mit physikalisch-chemischen Parametern enthält das Programmpaket „EPISuite“ der U.S. Environmental Protection Agency. Neben zahlreichen experimentellen Daten (z.B. Wasserlöslichkeit, log Kow, Henry-Koeffizienten) werden auch Werkzeuge zur Verfügung gestellt, mit denen Stoffdaten berechnet werden können. Download unter <http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedi.htm>

Informationen zur Toxizität von Mineralöl, Kraftstoffen, Additiven u.a. sind in LUA (2005) zusammengestellt.

- LUA-Landesumweltamt Brandenburg (2005): Nr. 6: Nationale und internationale Sachstandsrecherche–Mineralölkohlenwasserstoffe
<http://www.mluv.brandenburg.de/cms/detail.php/111478#Abfall>

Eine weitere Schriftenreihe, die sich mit der toxikologischen Bewertung von Mineralölen und ihren Bestandteilen befasst, wird von der Association for Environmental Health and Sciences (AEHS) herausgegeben. Die Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) hat hierzu ein Kompendium in fünf Bänden veröffentlicht, das insbesondere eine umfassende Daten- und Informationssammlung u.a. mit analytischen Verfahren, umweltrelevanten Transferparametern, Toxizitätsdaten und Bewertungsalgorithmen für Mineralölkohlenwasserstoffgemische enthält. Alle Bände sind als Download erhältlich:

<http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/tph.htm>

E4 Internationale Protokolle / Guidelines

Im Folgenden wird eine Auswahl internationaler branchenrelevanter Leitfäden und weiterführender Literatur (ohne Deutschland, siehe hierzu die Handlungsempfehlungen) gegeben.

US Environmental Protection Agency (EPA):

<http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/gwdocs/monit.htm>

- OSWER-Directive 9200.4-17P (April 1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites
- Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of chlorinated solvents in ground water, EPA/600/R-98/128 (Sept. 1998)

The US Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE):

<http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/monitorednaturalattenuation/Protocols.asp>

- Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation With Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel contamination, Volumes I and II (A324248, A324247a, A324247b), (1997, revised 1999)
- Aqueous and Mineral Intrinsic Bioremediation Assessment (AMIBA) Protocol (2000)
- Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) - It's Movement and Fate in the Environment and Potential for Natural Attenuation (October 1999)
- Light Non-aqueous-Phase Liquid Weathering at Various Fuel Release Sites (Update August 2003)
- Designing Monitoring Programs to Effectively Evaluate the Performance of Natural Attenuation (January 2000)
- Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons: Performance and Cost Results from Multiple Air Force Demonstration Sites (October 1999)
- Source Reduction Effectiveness at Fuel-Contaminated Sites (February 2000)

US National Research Council (NRC):

- Natural attenuation for groundwater remediation. National Academy Press, Washington, USA (2000). <http://www.nap.edu/books/0309069327/html/>

Amerikanische Gesellschaft für Tests und Materialien (ASTM):

- Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites.-Standard Guide E 1943-98 (2004)
<http://www.astm.org/Standards/E1943.htm>

Wisconsin Department of Natural Resources:

- Guidance On Natural Attenuation For Petroleum Releases (3/2003)
<http://www.dnr.state.wi.us/org/aw/rr/archives/pubs/RR614.pdf>

The University of Minnesota:

- Biocatalysis/Biodegradation Database
<http://umbbd.ahc.umn.edu/index.html>

U.S. Geological Survey:

- Chapelle, F.H., Robertson, J.F., Landmeyer, J.E, Bradley, P.M (2001): Methodology for Applying Monitored Natural Attenuation to Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Ground-Water Systems with Examples from South Carolina. Water-Resources Investigations Report 00-4161.

UK Environment Agency:

- Carey, M.A., Finnermore, J.R., Morrey, M.J., Marsland, P.A. (2000): Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. R & D Publication 95, Environment Agency R& D Dissemination Centre, Swindon UK
<http://publications.environment-agency.gov.uk/epages/eapublications.storefront>
Product code: SR&DPUB95-E-E
- Siehe auch (CLAIRE, SIREN)
<http://www.claire.co.uk/index.php?task=view&Itemid=51&limitstart=2>

Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie France:

- Saada, A., Nowak, C., Chartier, R., Coquereau, N. (2005): Etat des connaissances sur l'atténuation naturelle des hydrocarbures. BRGM. 4: 99p. <http://www.ademe.fr>

Teil E: Anhang

TNO Niederlande:

- NICOLE (2005): Monitored Natural Attenuation: Demonstration and review of the applicability of MNA at 8 field sites. NL-Apeldoorn.
<http://www.nicole.org/projects/DisplayProject.asp?Project=21>
- Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols (1999).

Empfehlenswerte branchenspezifische Publikationen:

- Azadpour-Keeley, A., Russell, H.H., Sewell, G.W. (1999): Microbial Processes Affecting Monitored Natural Attenuation of Contaminants in the Subsurface. EPA/540/S-99/001, U.S. EPA, Washington. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/microbial.pdf>
(Unter <http://www.epa.gov/ada/pubs/issue.html> gibt es eine allgemeine Übersicht zu NA von BTEX und LCKWs sowie eine detaillierte Darstellung mikrobieller Abbauprozesse)
- Barcelló, D. (2007): Fuel Oxygenates. Series: The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 5: Water Pollution , Part 5R, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- Davis, L.C., Erickson, L.E. (2004): A Review of Bioremediation and Natural Attenuation of MTBE. Environmental Progress 23(3): 243-252.
- Fiorenza, S., Rifai, H.S. (2003): Review of MTBE Biodegradation and Bioremediation. Bioremediation Journal 7(1): 1-35.
- Moyer, E.E., Kostecki, P.T. (2003): MTBE Remediation Handbook. Amherst, Massachusetts, Amherst Scientific Publishers.
- Rittmann, B.E. (2004): Definition, objectives, and evaluation of natural attenuation. Biodegradation 15: 349-357.
- Scow, K.M., Hicks, K.A. (2005): Natural attenuation and enhanced bioremediation of organic contaminants in groundwater. Current Opinion in Biotechnology 16: 246–253.
- Seagren, E.A., Becker, J.G. (2002): Review of natural attenuation of BTEX and MTBE in groundwater. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 6(3): 156-172.
- Stocking, A.J., Deeb, R.A., Flores, A.E., Stringfellow, W., Talley, J., Brownell, R., Kavanaugh, M.C. (2000): Bioremediation of MTBE: a review from a practical perspective. Biodegradation 11: 187-201.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc.

Daneben sind die Literaturangaben zu den Fallbeispielen in Kap. E5 zu berücksichtigen.

E5 Internationale Fallbeispiele

Nachfolgende Tab. 27 bietet eine Zusammenstellung branchentypischer internationaler Fallbeispiele (ohne KORA-Standorte), die aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Besonders interessante - insbesondere auch von den in KORA gemachten Erfahrungen her - bzw. gut dokumentierte Fälle sind **fett** hervorgehoben.

Tab. 27: Zusammenstellung branchentypischer internationaler Fallbeispiele (ohne KORA-Standorte)

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Alameda San Francisco Bay, USA	refinery, fuel storage	<p>Einarson, M.D., Cerry, J.A. (2002): A new multilevel groundwater monitoring using multichannel tubing. Groundwater Monitoring and Remediation 22: 52-65.</p> <p>Bhupathiraju, V.K., Krauter, P., et al. (2002): Assessment of In-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site. Biodegradation 13: 79-90.</p> <p>Wilson, J.T., Kolhatkar, R. (2002): Role of natural attenuation in life cycle of MTBE plumes. Journal of Environmental Engineering-Asce 128: 876-882.</p>
Bemidji Minnesota, USA	Pipelinebruch Rohöl	<p>Bekins, B.A., Cozzarelli, I.M., et al. (2001): Progression of natural attenuation processes at a crude oil spill site: II. Controls on spatial distribution of microbial populations. Journal of Contaminant Hydrology 53: 387 - 406.</p> <p>Bennett, P.C., Hiebert, F.K., et al. (2000): Microbial control of mineral-groundwater equilibria: Macroscale to micro-scale. Hydrogeology Journal 8: 47-62.</p> <p>Chaplin, B.P., Delin, G.N., et al. (2002): Long-Term Evolution of Biodegradation and Volatilization Rates in a Crude Oil-Contaminated Aquifer. Bioremediation Journal 6(3): 237-255.</p> <p>Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., et al. (2001): Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. Journal of Contaminant Hydrology 53: 369 - 385.</p> <p>Eganhouse, R.P., Dorsey, T.F., et al. (1996): Processes affecting the Fate of Monoaromatic Hydrocarbons in an Aquifer Contaminated by Crude Oil. Environmental Science & Technology 30(11): 3304-3312.</p> <p>Essaid, H.I., Cozzarelli, I.M., et al. (2003): Inverse modeling of BTEX dissolution and biodegradation at the Bemidji, MN crude-oil spill site. Journal of Contaminant Hydrology 67: 269-299.</p> <p>Godsy, E.M., Warren, E.M., et al. (1999): Determining BTEX biodegradation rates using in-situ microcosms at the Bemidji site, Minnesota-Trials and tribulations. Technical Meeting, March 8-12, 1999, Charleston, South Carolina, U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program.</p> <p>Martus, P. (2003): Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften. Frankfurt am Main, Johann Wolfgang Goethe-Universität, S. 25ff.</p> <p>http://www.uba.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/berichte/tanklager/tankan37.htm</p> <p>http://toxics.usgs.gov</p>

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Broadview Illinois, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov
Cape Fear North Carolina, USA	wood preserving	US-EPA (2001): EPA Superfund Record of Decision Amendment: CAPE FEAR WOOD PRESERVING, FAYETTEVILLE, NC. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency http://cfpub.epa.gov/superfunds/rodslist.cfm?msiteid=0402634
Charleston South Carolina, USA	Underground Storage Tank	Chapelle, F.H., et al. (2001): Methodology for applying MNA to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater-systems with examples from South Carolina. Columbia, South Carolina, US Department of the Interior. Landmeyer, J.E., Chapelle, F.H., et al. (1998): Assessment of natural attenuation of aromatic hydrocarbons in groundwater near a former manufactured-gas plant, South Carolina, USA, Environmental Geology 34(4): 279-292.
Chicago Illinois, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov
Coastal Facility USA	industrial facility	Suarez, M.P., Rifai, H.S. (2004): Modeling Natural Attenuation of Total BTEX and Benzene Plumes with Different Kinetics. Ground Water Monitoring and Remediation 24(3): 53-68. Suarez, M.P., Rifai, H.S. (2002): Evaluation of BTEX Remediation by Natural Attenuation at a Coastal Facility. Ground Water Monitoring and Remediation 22(1): 62-77.
Columbus Air ForceBase Mississippi, USA	Underground Storage Tank	Lu, G., Zheng, C. (2003): Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbon Contaminants: Correlation of Biodegradation with Hydraulic Conductivity in a Field Case Study. Lawrence Berkeley National Laboratory. Paper LBNL-54783. http://repositories.cdlib.org/lbnl/LBNL-54783
Concord Wisconsin, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/swrust1/cat/mnastudy.pdf

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
East Patchogue New York, USA	Underground Storage Tank	<p>Ellis, P. (2000): MTBE and BTEX Plume Behavior. Technical Paper Think Tank. New Castle, DE, Delaware Department of Natural Resources and Environmental Control.</p> <p>US-EPA (2000): Diving plumes and Vertical Migration at Petroleum Hydrocarbon Release Sites. Washington DC, EPA Office of Research and Development.</p> <p>http://www.dnrec.state.de.us/dnrec2000/Divisions/AWM/ust/Thinktank/PDF/pmeweb.pdf</p> <p>http://www.epa.gov/nerl/mtbe/plume_diving.pdf</p>
Elmendorf Air Force Base Alaska, USA	Underground Storage Tank	<p>Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater, Houston, U.S.EPA.</p> <p>Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency.</p> <p>US-Air Force (1999): Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons: Performance and Cost Results from Multiple Air Force Demonstration Sites. Colorado, Air Force Center for Environmental Excellence.</p> <p>Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., et al. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc.</p> <p>http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf</p> <p>http://www.afcee.brooks.af.mil/products/techtrans/MonitoredNaturalAttenuation/nafuels.pdf</p>
Elisabeth City North Carolina, USA	fuel farm site	<p>Fiorenza, S., Rifai, H.S. (2003): Review of MTBE Biodegradation and Bioremediation. Bioremediation Journal 7(1): 1-35.</p> <p>Wilson, J.T., Cho, J.S., Wilson, B.H., Vardy, J.H. (2000): Natural Attenuation of MTBE in the subsurface under Methanogenic Conditions. US-EPA EPA/600/R-00/006, Ada, Oklahoma.</p> <p>http://www.epa.gov/ada/download/reports/mtbereport.pdf</p>
Fort Devens Massachusetts, USA	Underground Storage Tank	<p>U.S. Army Corps of Hazardous, Toxic, Radioactive Waste Center of Expertise (1999): Cost and Performance Report: Intrinsic Remediation at AOCs 43G and 43J, Fort Devens, Devens, Massachusetts.</p> <p>http://costperformance.org/pdf/devensfi.pdf</p>
Garysburg North Carolina, USA	Underground Storage Tank	<p>Kao, C.M., Wang, Y.S. (2001): Field investigation of the natural attenuation and intrinsic biodegradation rates at an underground storage tank site. Environmental Geology 40(4-5): 622-631.</p>

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Grissom Air Force Base Indiana, USA	Underground Storage Tank	Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency. Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater, Houston, U.S.EPA. < http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf >
Hales Corners Wisconsin, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency. < http://www.epa.gov/swrust1/cat/mnastudy.pdf >
Highland Park Illinois, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S.Environmental Protection Agency. < http://www.epa.gov/swrust1/cat/mnastudy.pdf >
Hill Air Force Base Utah, USA	Underground Storage Tank	Lu, G., Zheng, C., Wolfsberg, A. (2005): Effect of Uncertain Hydraulic Conductivity on the Simulated Fate and Transport of BTEX Compounds at a Field Site. Journal of Environmental Engineering 131(5): 767-776. Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater, Houston, U.S.EPA. Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency. US-Air Force (1999): Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons: Performance and Cost Results from Multiple Air Force Demonstration Sites. Colorado, Air Force Center for Environmental Excellence. Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., et al. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc. Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., et al. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation With Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel contamination, Volume II. San Antonio, Texas, Air Force Center for Environmental Excellence. < http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf >
Imikpuk Lake Alaska, USA	accidental fuel spills	Braddock, J.F., McCarthy, K.A. (1996): Hydrologic and microbial factors affecting persistence and migration of petroleum hydrocarbons spilled in a continuous permafrost region. Environmental Science & Technology 30: 2626-2633.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Jackson Washington, USA	waste disposal, Underground Storage Tank	US-EPA (2000): EPA Superfund Record of Decision Amendment: JACKSON PARK HOUSING COMPLEX (US-NAVY), KITSAP COUNTY, WA. http://www.epa.gov/superfund/sites/rods/fulltext/r1000044.pdf
Keesler AFB Mississippi, USA	Underground Storage Tank	Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater, Houston, U.S.EPA. Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency. US-EPA (2000): Abstracts of Remediation Case Studies Volume 4. U.S.Environmental Protection Agency. Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., et al. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc. http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf http://www.epa.gov/tio/download/frtr/abstractsvol4.pdf
Kelly Air Force Base Texas, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (2000): Abstracts of Remediation Case Studies Volume 4. U.S.Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/tio/download/frtr/abstractsvol4.pdf
Langley Air Force Base Virginia, USA	Underground Storage Tank	Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency. US-Air Force (1999): Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons: Performance and Cost Results from Multiple Air Force Demonstration Sites. Colorado, Air Force Center for Environmental Excellence. http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf
Laurel Bay South Carolina, USA	Underground Storage Tank	Chapelle, F.H., Bradley, P.M., et al. (2002): Rapid evolution of redox processes in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. Ground Water 40(4): 353-360. Lahvis, M.A., Baehr, A.L., et al. (2004): Evaluation of Volatilization as a Natural Attenuation Pathway for MTBE. Ground Water 42(2): 258-267.
Laurens South Carolina, USA	Underground Storage Tank	Chapelle, F.H., et al. (2001): Methodology for applying MNA to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater-systems with examples from South Carolina. Columbia, South Carolina, US Department of the Interior.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Marshfield Wisconsin, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/swrust1/cat/mnastudy.pdf
Milwaukee Wisconsin, USA	Underground Storage Tank	US-EPA (1998): Natural attenuation study in Wisconsin and Illinois. Washington DC, U.S. Environmental Protection Agency. http://www.epa.gov/swrust1/cat/mnastudy.pdf
OK-City Oklahoma, USA	Underground Storage Tank	Kennedy, L.G., et al. (1999): Application of mineral iron and sulfide study analysis to evaluate natural attenuation at a fuel contaminated site. Journal of Environmental Engineering 125(1): 47-56.
Parsippany New Jersey, USA	Underground Storage Tank	Wilson, J.T., et al. (2005): Anaerobic Biodegradation of MTBE at a Gasoline Spill Site. Ground Water Monitoring and Remediation 25(3): 103 - 115.
Patrick AFB Florida, USA	Underground Storage Tank	Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater, Houston, U.S.EPA. Newell, C.J., McLeod, R. K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency. Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., et al. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation With Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel contamination, Vol. II. San Antonio, Texas, Air Force Center for Environmental Excellence. http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf
Petro-Chemical Texas, USA	waste disposal	US-EPA (1998): EPA Superfund Record of Decision Amendment: PETRO-CHEMICAL SYSTEMS, INC. (TURTLE BAYOU), LIBERTY, TX. http://cfpub.epa.gov/superrods/rodslist.cfm?msiteid=0602957
Ponca City Oklahoma, USA	refinery	Anderson, R.T., Lovley, D.R. (2000): Anaerobic bioremediation of benzene under sulfate-reducing conditions in a petroleum-contaminated aquifer. Environmental Science & Technology 34: 2261-2266.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Port Hueneme California, USA	Underground Storage Tank	<p>Smith, A.E., Hristova, K., et al. (2005): Comparison of biostimulation versus bioaugmentation with bacterial strain PM1 for treatment of groundwater contaminated with methyl tertiary butyl ether (MTBE): Environmental Health Perspectives 113: 1-9.</p> <p>Montgomery, M.T., Spargo, B.J., et al. (2002): Bacterial Production Stimulated Across The Zone of Influence of a Ground Water Circulation Well in a BTEX-Contaminated Aquifer. Ground Water Monitoring and Remediation 22(3): 144-150.</p> <p>Amerson, I. Johnson, R.L. (2002): Natural gradient tracer test to evaluate natural attenuation of MTBE under an-aerobic conditions. Ground Water Monitoring and Remediation 23: 54-61.</p> <p>Salanitro, J.P., Johnson, P.C., et al. (2000): Field-scale demonstration of enhanced MTBE bioremediation through aquifer bioaugmentation and oxygenation. Environmental Science & Technology 34: 4152-4162.</p>
Sampson County North Carolina, USA	Underground Storage Tank	Borden, C.R., Daniel, R.A., et al. (1997): Intrinsic biodegradation of MTBE and BTEX in a gasoline-contaminated aquifer. Water Resources Research 33(5): 1105-1115.
Seal Beach California, USA	Underground Storage Tank	<p>Cunningham, J.A., Rahme, H., et al. (2001): Enhanced in situ bioremediation of BTEX-contaminated groundwater by combined injection of nitrate and sulfate. Environmental Science & Technology 35: 1663-1670.</p> <p>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: 28-36.</p>
Traverse City Michigan, USA	Underground Storage Tank	<p>Fiorenza, S., Rifai, H.S. (2003): Review of MTBE Biodegradation and Bioremediation. Bioremediation Journal 7(1): 1-35.</p> <p>NRC (2000): Natural attenuation for groundwater remediation. Washington, USA, National Research Council, National Academy Press.</p> <p>http://www.nap.edu/books/0309069327/html/</p>
Travis Air Force Base California, USA	Underground Storage Tank	<p>BFSS Datenbank: http://www.epa.gov/ordntrnt/ORD/dbases/bfss.html</p> <p>Newell, C.J., McLeod, R.K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency.</p> <p>US-Air Force (1999): Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons: Performance and Cost Results from Multiple Air Force Demonstration Sites. Colorado, Air Force Center for Environmental Excellence.</p> <p>http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf</p>

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Tyndall Air Force Base Florida, USA	Underground Storage Tank	<p>Bugna, G.C., et al. (2005): Partitioning microbial respiration between jet fuel and native organic matter in an organic-rich long time-contaminated aquifer. <i>Chemosphere</i> 60: 177-178.</p> <p>Newell, C.J., Winters, J.A., et al. (1995): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: results from 7 sites. <i>Petroleum Hydrocarbons and organic chemicals in groundwater</i>, Houston, U.S.EPA.</p> <p>Newell, C.J., McLeod, R.K., et al. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual Version 1.3. Cincinnati, Ohio, U.S. Environmental Protection Agency.</p> <p>http://www.epa.gov/ada/download/models/bioscrn.pdf</p>
Vandenberg California, USA	Underground Storage Tank	<p>McKelvie, J.R., Mackay, D.M., de Sieyes, N.R., Lacrampe-Couloume, G., Sherwood Lollar, B. (2007): Quantifying MTBE biodegradation in the Vandenberg Air Force Base ethanol release study using stable carbon isotopes. <i>Journal of Contaminant Hydrology</i> 94(3-4): 157-165.</p> <p>Feris, K.P., Hristova, K., Gebreyesus, B., Mackay, D., Scow, K.M. (2004): A shallow BTEX and MTBE contaminated aquifer supports a diverse microbial community. <i>Microbial Ecology</i> 48(4): 589-600.</p> <p>Wilson, R.D., Mackay, D.M., Scow, K.M. (2002): In situ MTBE biodegradation supported by diffusive oxygen release. <i>Environmental Science & Technology</i> 36(2): 190 - 199.</p> <p>Mackay, D.M., Wilson, R.D., et al. (2001): In situ remediation of MTBE at Vandenberg Air Force Base, California. <i>Contaminated Soils, Sediments and Water</i>, Spring: 43 - 46.</p> <p>http://www.aehsmag.com/issues/2002/july_august/pdfs/19c.pdf</p>
Wagram North Carolina, USA	Underground Storage Tank	<p>Kao, C.M., Prosser, J. (2001): Evaluation of natural attenuation at a gasoline spill site. <i>Journal of Hazardous Materials</i> 82: 275 - 289.</p>
Weld County Colorado, USA	Gas condensate hydrocarbons	<p>Gieg, L.M., Kolhatkar, R.V., et al. (1999): Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in a gas condensate-contaminated aquifer. <i>Environmental Science & Technology</i> 33: 2550-2560.</p>
Westover Air Force Base Massachusetts, USA	burn pit, Underground Storage Tank	<p>Kennedy, L.G., Everett, J.W., Gonzales, J. (2004): Aqueous and Mineral Intrinsic Bioremediation Assessment: Natural Attenuation. <i>Journal of Environmental Engineering</i> 130(9): 942-950.</p> <p>US-Air Force (2000): Aqueous and Mineral Intrinsic Bioremediation Assessment (AMIBA) Protocol. Colorado, Air Force Center for Environmental Excellence.</p>
Williams AFB Arizona, USA	Underground Storage Tank	<p>Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., et al. (1999): Natural Attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. New York, John Wiley & Sons, Inc.</p>

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Wurtsmith Air Force Base Michigan, USA	waste fuels	McGuire, J.T., Long, D.T., et al. (2002): Evaluating Behavior of Oxygen, Nitrate, and Sulfate during Recharge and Quantifying Reduction Rates in a Contaminated Aquifer. Environmental Science & Technology 36: 2693-2700. Chapelle, F.H., Haack, S.K., et al. (1996): Comparison of Eh and H ₂ measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. Environmental Science & Technology 30: 3565-3569.
Borden Ontario, Canada	field test site	Schirmer, M., Butler, B. J. (2004): Transport behaviour and natural attenuation of organic contaminants at spill sites. Toxicology 205: 173-179. Schirmer, M., Butler, B. J., et al. (2003): Laboratory evidence of MTBE biodegradation in Borden aquifer material. Journal of Contaminant Hydrology 60: 229-249.
National Defence Ottawa, Canada	Tank farm	Thompson, A.M., van Geel, P.J., Parker, W.J. (2004): Evaluating the dissolution and natural attenuation of jet fuel at a former tank farm. Journal of Environmental Engineering and Science 3(2): 107-118.
Perth Australien	Underground Storage Tank	Davis, G.B., Barber, C., et al. (1999): The variability and intrinsic remediation of a BTEX plume in anaerobic sulphate-rich groundwater. Journal of Contaminant Hydrology 36: 265-290. Prommer, H., Barry, D.A., Davis, G.B. (1998): The effect of seasonal variability on intrinsic biodegradation of a BTEX plume. GQ Conf.: Rem.&Prot., Tübingen, Germany, IAHS Publ. No. 250.
Hororata / Otorohanga New Zealand	Service Station	Vidovich, M.M., McConchie, J.A., Schiess, S. (2001): The effectiveness of natural attenuation to remediate BTEX contamination in unconfined sand/gravel aquifers: an investigation of two sites. Journal of Hydrology (NZ) 40: 205-217.
Thaptong Thailand	explosion oil storage	Mahatnirunkul, V., Towprayoon, S., et al. (2002): Application of the EPA Hydrocarbon Spill Screening Model to a hydrocarbon contaminated site in Thailand. Land Contamination and Reclamation 10(1): 17-24. Mahatnirunkul, V., Towprayoon, S., et al. (2002): Natural Attenuation and the risk-based corrective action approach at a hydrocarbon contaminated site in Thailand. Land Contamination and Reclamation 10(4): 255-266.
Süd-Taiwan Taiwan	A: oil refining plant B: tank farm Kaohsiung	Chen, K.F., Kao, C. M., et al. (2005): Natural attenuation of MTBE at two petroleum-hydrocarbon spill sites. Journal of Hazardous Materials A125: 10-16.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Kaohsiung Taiwan	Underground Storage Tank	Kao, C.M., Huang, W.Y., Chang, L.J., Chen, T.Y., Chien, H.Y., Hou, F. (2006): Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site. Water Science & Technology 53(2): 321-328. Chen, K.F., Kao, C. M., et al. (2005): Natural attenuation of MTBE at two petroleum-hydrocarbon spill sites. Journal of Hazardous Materials A125: 10-16.
Seoul Korea	Underground Storage Tank	Lee, C., Lee, J., et al. (2001): Attenuation of Petroleum Hydrocarbons in Smear Zones: A Case Study. Journal of Environmental Engineering 127(7): 639-647. Lee, J.-Y., Cheon, J.-Y., et al. (2001): Factors affecting the distribution of hydrocarbon contaminants and hydrogeochemical parameters in a shallow sand aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 50: 139-158. Lee, J.Y., Lee, C.H., Lee, K.K. (2003): Evaluation of remedial alternatives for a petroleum contaminated unconfined aquifer with fluctuating groundwater level. Environmental-Geology 44(8): 968-978.
Midlands UK	oil works	Bewley, R.J.F., Webb, G. (2001): In situ bioremediation of groundwater contaminated with phenols, BTEX and PAHs using nitrate as electron acceptor. Land Contamination and Reclamation 9(4): 335-347.
Chalk Aquifer UK	Underground Storage Tank	CLAIRE (2006): Processes Controlling the Natural Attenuation of Fuel Hydrocarbons and MTBE in the UK Chalk Aquifer. Research Project report RP 3. Spence, M.J., Thornton, S., et al. (2005): Hydrochemical and isotopic effects associated with petroleum fuel biodegradation pathways in a chalk aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 79: 67-88. http://www.claire.co.uk
Menziken Schweiz	Underground Storage Tank	Hunkeler, D., Höhener, P., et al. (2002): Engineered and subsequent intrinsic in situ bioremediation of a diesel fuel contaminated aquifer. Journal of Contaminant Hydrology 59: 231-245. Hunkeler, D., Höhener, P., et al. (1999): Engineered in situ bioremediation of a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer: assessment of mineralization based on alkalinity, inorganic carbon and stable carbon isotope balance. Journal of Contaminant Hydrology 37: 201-223.
Studen Schweiz	underground pipe leaking	Bolliger, C., Schönholzer, F., et al. (2000): Characterizing Intrinsic Bioremediation in a Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Aquifer by Combined Chemical, Isotopic and Biological Analyses. Bioremediation Journal 4(4): 359-371.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
Dow Benelux Niederlande	industrial site	Mancini, S.A., Lacrampe-Couloume, G, et al. (2002): Hydrogen isotopic enrichment: An indicator of biodegradation at a petroleum hydrocarbon contaminated field site. Environmental Science & Technology 36: 2464-2470.
Vejen Dänemark	Deponie	Baun, A., Reitzel, L.A., et al. (2003): Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark): Journal of Contaminant Hydrology 65: 269-291. Richnow, H.-H., Meckenstock, R.U., et al. (2003): In situ biodegradation determined by carbon isotope fractionation of aromatic hydrocarbons in an anaerobic landfill leachate plume (Vejen, Denmark). Journal of Contaminant Hydrology 64: 59-72.
Tanklager Nienberg Deutschland	Tanklager ungesättigte Bodenzone	Kabardin, B., Hettwer, K., Warrelmann, J., Gaab, S., Püttmann, W. (2006): Natürlicher Abbau von aromatischen und Mineralölkohlenwasserstoffen in der ungesättigten Bodenzone. Altlasten Spektrum 2: 101-108. UBA (2004): Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften Band 49/04, Reihe TEXTE. < http://www.umweltbundesamt.de/altlast/web1/berichte/selma/selma.htm >
Kraftwerk-Ost Deutschland	Gaswerk	Rügner, H., Holder, T., et al. (2003): Evaluation of the field study Kraftwerk-Ost-Kohlebrandbrücke with respect to the use of NA as a remedial option for BTEX and PAK. Integrated Concept for Groundwater Remediation (INCORE) WP 6a. Tübingen, Universität Tübingen, ZAG. < http://www.umweltwirtschaft-uw.de/incore/doku/NA%20Field%20Study%20BTEX.pdf >
Wegberg-Wildenrath Deutschland	Tankstellen/-lager, Benzinabscheider	Martus, P. (2003): Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser. Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften. Frankfurt am Main, Johann Wolfgang Goethe-Universität.
(271 Standorte) Kalifornien, USA	Underground Storage Tank	Rice, D.W., Dooher, B.P., et al. (1995): Recommendations to improve the cleanup process for California's leaking underground fuel tanks (LUFTs): Lawrence Livermore National Laboratory, Environmental Protection Department.
(217 Standorte) Texas, USA	Underground Storage Tank	Mace, R.E., Fisher, R.S., et al. (1997): Extent, Mass, and Duration of Hydrocarbon Plumes from Leaking Petroleum Storage Tank Sites in Texas. Geological Circular 97-1. Austin, Texas, Bureau of Economic Geology, The University of Texas at Austin.

Name Standort	Kontaminationsquelle	Literatur <Internetverweise>
(400 Tankstellen/-lager) Deutschland	Tankstellen/-lager	Holtzmann, K. (1999): Das Ausbreitungsverhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden nach Auswertung von über 400 Gutachten zur Belastungssituation von Tankstellen und Tanklagern in Nord- und Mitteldeutschland. Altlasten Spektrum 6: 367-376.
(Diverse Mineralölfälle) Deutschland	Mineralölprodukte	Martus, P., Püttmann, W. (2003): Literaturstudie zu Natural Attenuation von Mineralölprodukten - 50 Jahre Erfahrungen in Deutschland und Österreich. Altlasten Spektrum 1: 13-21.

Siehe auch: Nicole (2005): Monitored Natural Attenuation: Demonstration and review of the applicability of MNA at 8 field sites www.nicole.org sowie **für weitere US-amerikanische Fallbeispiele Tab. 4 in DAVEE, K.W. & SANDERS, D.A. (2000):** Petroleum hydrocarbon monitored natural attenuation: Essential framework for remedial managers. Environmental Geosciences 7(4): 190-202.

Die CD enthält:

- Projektabschlussberichte TV 1 (METLEN, Brand/Niedergörsdorf, OLES Epple, VMZ Spandau, PCK Schwedt)
- Handlungsempfehlungen
- Methodensammlung
- Zusammenstellung der mikrobiologischen NA-Untersuchungsmethoden

ISBN 978-3-89746-093-9