

**Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs-
und Auswertungsprogramms zum Nachweis von
natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen
im Grundwasser**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Geowissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

von

Dipl.-Geol. Peter Martus
aus Karlsruhe

Frankfurt am Main, 2003

(DF1)

vom Fachbereichder
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Gutachter:

Datum der Disputation:.....

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu Natural Attenuation	6
2.1	Entwicklung von Schadstofffahnen	6
2.2	Schadstoff-Verminderungsprozesse bei Natural Attenuation.....	8
2.2.1	Konvektion.....	8
2.2.2	Mechanische Dispersion	9
2.2.3	Sorption.....	10
2.2.4	Verdünnung durch Grundwasserneubildung.....	13
2.2.5	Multiphasenströmung.....	13
2.2.6	Volatilisierung.....	16
2.2.7	Biologischer Abbau.....	18
2.2.7.1	Ausbildung von Redoxzonen in einer Schadstofffahne.....	19
2.2.7.2	Konzeptionelle Modelle für die Ausbildung von Redoxzonen	21
3	Anforderungen an Untersuchungs- und Auswertungsprogramme zum Nachweis von NA	23
3.1	Vor- und Nachteile von „Monitored Natural Attenuation“ MNA	23
3.2	Internationaler/nationaler Sachstand.....	25
3.3	Vorhandene Unterlagen zu MNA	32
4	Erstellung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen in der gesättigten Bodenzone	36
4.1	Grundlegende Merkmale des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms	36
4.2	Beschreibung des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms.....	37
4.2.1	Programmatischer Aufbau	37
4.2.2	Neubewertung der Gefahrenlage.....	41
4.2.3	Ausschlusskriterien für eine Anwendung von MNA	42
4.2.4	Probennahme und Analytik bei Sicker- und Grundwasser	43
4.2.4.1	Beprobung Grundwasser	43
4.2.4.2	Messstelleneinrichtung für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm/ Verlaufsmonitoring	43
4.2.4.3	Messstellenanordnung für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm/ Verlaufsmonitoring	45
4.2.4.4	Messstellenausbau und Bohrlochgeophysik.....	47
4.2.4.5	Probennahme Grundwasser	48
4.2.4.5.1	Probennahmeprovorgang	52
4.2.4.5.2	Probennahmematerialien	53
4.2.4.5.3	Behandlung der Proben nach der Probennahme.....	53
4.2.5	Parameterkatalog für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm.....	53
4.2.5.1	Erläuterung der Parameter	56
4.2.5.1.1	Vor-Ort-Parameter und Hauptinhaltsstoffe	56
4.2.5.1.2	Organische Summenparameter.....	57

4.2.5.1.3	Organische Einzelparameter	57
4.2.5.1.4	Transformationsprodukte.....	57
4.2.5.1.5	Oxygenate.....	58
4.2.6	Ermittlung der Schadstoffgehalte im Sickerwasser	58
4.2.7	Ermittlung der MKW-Gehalte im Sickerwasser	60
4.2.7.1	Messstelleneinrichtung	60
4.2.7.2	Probennahme	61
4.2.8	Ermittlung der Gehalte der leichtflüchtigen Schadstoffe BTEX im Sickerwasser	63
4.2.9	Qualitätssicherung bei der Probennahme und Analytik von Grund- und Sickerwasser	64
4.3	Auswertung des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms	65
4.4	Durchführung des Verlaufsmonitorings	66
4.4.1	Untersuchungsprogramm BTEX/MKW	69
4.4.2	Abschließende Beprobung zur Beweissicherung.....	71
4.5	Transport- und Reaktionsmodelle.....	71
4.6	Datenmanagement.....	72
5	Anwendung des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms am Standort Wegberg-Wildenrath....	74
5.1	Standortbeschreibung.....	75
5.1.1	Geologie	77
5.1.2	Hydrogeologie.....	79
5.2	Material und Methoden.....	80
5.2.1	Vorhandenes Messstellennetz	80
5.2.2	Monitoringparameter.....	81
5.2.3	Probennahme Grundwasser.....	82
5.2.4	Labormethoden	83
5.2.4.1	Standardanalytik	83
5.2.4.2	Metabolitenanalytik	83
5.2.4.2.1	Probenaufbereitung.....	83
5.2.4.2.2	Detektion/Quantifizierung.....	84
5.2.5	Bestimmung der hydraulischen Kennwerte	84
5.2.6	Ermittlung hydrologischer Parameter	85
5.3	Untersuchungsergebnisse.....	85
5.3.1	Hydraulische Kennwerte.....	85
5.3.2	Grundwasserdynamik.....	86
5.3.3	Niederschlagsentwicklung	89
5.3.4	Schadstoffe.....	90
5.3.4.1	Untersuchung des Aromatenspektrums	90
5.3.4.2	Ergebnisse der Vorerkundung	93
5.3.4.3	Verteilung von Schadstoffen und Redoxprozessen	96
5.3.5	Entwicklung der Schadstoffgehalte in Abhängigkeit von Zeit und Grundwasserstand.....	99
5.3.6	Hydrologische Abhängigkeit der Schadstoffgehalte.....	102

5.3.7	Verteilung von hydrochemischen Indikatoren	103
5.3.8	Hydrochemische Entwicklung	109
5.3.9	Metabolite (aromatische Säuren)	111
5.3.9.1	Metabolitenbildung	115
5.3.9.2	Räumliche Verteilung der Metabolite	121
5.3.9.3	Zeitliche Entwicklung der Summe der Benzoesäuren	124
5.3.9.4	Verteilungsmuster der Metabolitenspezies	127
5.3.9.5	Korrelation von TAC mit aromatischen Säuren	130
5.4	Diskussion der Ergebnisse	131
5.4.1	Grundwasserhydraulik	131
5.4.2	Hydrochemie	133
5.4.2.1	Verteilung der vorherrschenden Redoxprozesse	133
5.4.2.2	Zeitliche hydrochemische Entwicklung	136
5.4.2.3	Hydrochemisches Modell	137
5.4.2.4	Hydrodynamisches Modell	142
5.4.2.5	Zusammenfassung der konzeptionellen Modelle	148
5.4.3	Metabolitenbildung	150
5.4.3.1	Einfluss des Schadstoffspektrums auf die Metabolitenbildung	150
5.4.3.2	Einfluss der Hydrochemie auf die Metabolitenbildung	152
6	Prognostizierung des biologischen Abbaus	154
6.1	Ermittlung von Abbauraten	154
6.1.1	Untersuchung des Fahnenzustandes	154
6.1.2	Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests	156
6.1.3	Herangehensweise zur Ermittlung von Abbauraten	157
6.2	Ermittlung von Attenuationsraten nach WDNR (1999)	158
6.3	Ermittlung von Biodegradationsraten nach U.S. EPA (1998)	162
6.4	Abbauprognose	166
7	Vergleichende Bewertung des erarbeiteten/ praktischen Untersuchungs- und Auswertungsprogramms	169
8	Zusammenfassung	172
9	Literatur	176

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1-1:	Anteile von Sanierungsverfahren- bzw. methoden ermittelt aus ROD des Superfund-Programms der Jahre 1986 bis 1999: a.) Anteil von MNA; b.) Anteil von pump-and-treat-Sanierungen, abgeändert nach U.S. EPA (2002). Die Angaben beziehen sich jeweils auf das fiskalische Jahr.	4
Abbildung 2-1:	Entwicklungsphasen einer Schadstofffahne im Grundwasser nach DOLL & PÜTTMANN (1999).	6
Abbildung 2-2:	Veränderungen des Fahnenzustandes von Mineralöl-Grundwasserkontaminationen mit der Zeit. Betrachtet wurden die Fahnenlänge und die durchschnittliche Schadstoffkonzentration sowie die jeweiligen prozentualen Anteile der einzelnen Phasen an der Gesamtlebensdauer der Fahne. Die Anzahl der berücksichtigten Standorte lag bei $n = 271$. Die Bezeichnung der Phasen erfolgt nach Abbildung 2-1; abgeändert nach RICE et al. (1995).	7
Abbildung 2-3:	Verschiedene Sorptionsisothermen nach FETTER (1993).	11
Abbildung 2-4:	Dränungs- und Tränkungskurven nach DOMENICO & SCHWARTZ (1990); S_w = Sättigung der benetzenden Phase.	15
Abbildung 2-5:	Beispiele für unterschiedliche Fluidsättigung; a.) hängende Verteilung; die benetzende Phase Wasser liegt in Residualsättigung vor; b.) insulare Verteilung; die nichtbenetzenden NAPL-Phase liegt in Residualsättigung vor. Nach DOMENICO & SCHWARTZ (1990).	16
Abbildung 2-6:	Verteilungsrelevante Prozesse für Schadstoffe im Untergrund.	17
Abbildung 2-7:	Reaktionsgleichungen des aeroben und anaeroben Abbaus von Benzol; abgeändert nach PÜTTMANN et al. (2000).	19
Abbildung 2-8:	Idealisierte Abfolge der Redoxzonen in einem mit organischen Schadstoffen kontaminierten Grundwasserleiter; abgeändert nach LOVLEY et al. (1994).	21
Abbildung 2-9:	Konzeptionelles Modell für die Beziehung zwischen den Schadstoffen BTEX, den Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- , und SO_4^{2-} sowie den Transformationsprodukten Fe^{2+} und CH_4 im Grundwasser entlang der Fahnentransekte nach NEWELL et al. (1996). Im Fall a.) ist der mikrobielle Abbau durch die Biodegradationsrate limitiert; im Fall b.) liegt ein instantaner mikrobieller Abbau vor.	22
Abbildung 3-1:	Lageplan der Grundwassermessstellen am Standort Bemidji, Minnesota (USA); abgeändert nach BAEDECKER et al. (1993). Die Fahnentransekte ist mit eingetragen.	26
Abbildung 3-2:	Hydrologischer Schnitt entlang der Fahnentransekte nach Abbildung 3-1. Gezeigt ist die Verteilung von gelöstem O_2 , flüchtigen organischen Verbindungen und Fe^{2+} im Grundwasser im Vergleich der Jahre 1987 und 1992; abgeändert nach BAEDECKER et al. (1993).	28

Abbildung 4-1:	Konzeptionelles Vorgehen für die Prüfung der Anwendbarkeit und der Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse in der gesättigten Bodenzone.....	40
Abbildung 4-2:	Geeigneter Messstellentyp für Grundwasseruntersuchungen aus DVWK-Merkblatt Nr. 245/1997.	44
Abbildung 4-3:	Lage der Messstellen bei MKW/BTEX-Kontaminationen, Aufsicht. Nach WIEDEMEIER et al. (1999).....	47
Abbildung 4-4:	Lage der Messstellen bei MKW/BTEX-Kontaminationen, Vertikalschnitt. Nach WIEDEMEIER et al. (1999).	47
Abbildung 4-5:	Beispiele zur Ermittlung der Lage der Pumpe und der maximal zulässigen Absenkung nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1997).	52
Abbildung 4-6:	Verschiedene Anordnungen des Saugsondensystems aus DVWK-Merkblatt Nr. 217/1990; a.) Entnahme aus der Kerze über Saugapparatur, als Unterdruckbehälter dient ein gesondertes Gefäß. Die Probe wird aus der Kerze direkt in die Sammelflasche gesaugt. Der angelegte Unterdruck verringert sich dabei um die Höhe Δh . b) Entnahme aus dem Kerzenschaft über Saugapparatur; als Vakuumgefäß dient der Kerzenschaft und ggf. ein Vorratsgefäß. Die Bodenwasserprobe wird in der Kerze und im Schaft gesammelt. Der angelegte Unterdruck verringert sich dabei um die Höhe Δh und um einen vom Verhältnis Probevolumen zu Vakuumvorratsvolumen abhängigen Betrag. Am Ende der Probennahme wird die Probe über einen Schlauch aus der Kerze abgesaugt.	61
Abbildung 4-7:	Struktur des Datenmanagements.	73
Abbildung 5-1:	Lageplan des ehemaligen Militärflughafens Wegberg-Wildenrath mit Altlastverdachtsflächen; Maßstab ca. 1:16.000; verändert nach BLESKEN & REISINGER (1999).	76
Abbildung 5-2:	Hydrogeologischer Profilschnitt durch das Untersuchungsgebiet entlang der Fahnen transekte. Zur Lage des Schnittes siehe Abbildung 5-3.....	78
Abbildung 5-3:	Grundwassergleichenplan vom 06.10.2000. Mit eingetragen ist die Lage des Profilschnittes von Abbildung 5-2.	80
Abbildung 5-4:	Entwicklung der horizontalen hydraulischen Gradienten im Suchradius 40 m bis 50 m im Bereich von ausgewählten Grundwassermessstellen im Zeitraum von Frühjahr 1997 bis Herbst 2001 im herdnahen Bereich (GWM 5/4 und 5/7) sowie im Abstrom (GWM 5/11 und 5/12). Mit aufgeführt sind die jeweiligen Grundwasserganglinien sowie der Winkel der Fließrichtung in Grad.	87
Abbildung 5-5:	Horizontale hydraulische Gradienten in ihrem Betrag und ihrer Richtung ermittelt an den Messstellen GWM 5/4, 5/7 im herdnahen Bereich sowie 5/11 und 5/12 im Abstrombereich. Mit aufgeführt ist die maximale Schwankungsbreite der Richtungen; Legende siehe Abbildung 5-3.	88

Abbildung 5-6:	Die Entwicklung der Monats-/Halbjahres- und Jahresniederschläge von 1990 bis 2001 an der Klimastation Heinsberg-Schleiden.....	89
Abbildung 5-7:	Ausschnitt aus dem Ionenstrom der GC/MS-Analyse einer aus GWM 5/Br.1 entnommenen Grundwasserprobe. Das Retentionszeitfenster beginnt bei 3,6 min und endet bei 32,0 min. Die Peaks sind auf den größten Peak normalisiert. Der Totalionenstrom (TIC) ist zusammen mit den Massenspuren von C ₃ -Benzolen (m/e 120), C ₄ -Benzolen (m/e 134), C ₅ -Benzolen (m/e 148), C ₆ -Benzolen (m/e 162) und C ₇ -Benzolen (m/e 176) aufgetragen. Die Nummerierung der Peaks bezieht sich auf die in Tabelle 5-3 aufgeführten Verbindungen. Zu beachten ist die Vergrößerung für C ₄ -Benzole von 14,0 min bis 18,0 min.	91
Abbildung 5-8:	Verteilung der MKW (H18)-Gehalte im Boden; verändert nach INGENIEURBÜRO HYDR.O. (1999). Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 13.10.1999 sowie die Lage der Grundwassermessstellen.....	94
Abbildung 5-9:	Verteilung der BTEX-Gehalte in der Bodenluft; verändert nach INGENIEURBÜRO HYDR.O. (1999). Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 13.10.1999 sowie die Lage der Grundwassermessstellen.....	95
Abbildung 5-10:	BTEX-Gehalte im Grundwasser und Verteilung der relevanten Redoxprozesse; Daten von März 1998 und Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 25.03.1998 bzw. 06.10.2000 sowie die Fahnen transekte.....	98
Abbildung 5-11:	Entwicklung von ausgewählten Schadstoffen in der GWM 5/7 im herdnahen Bereich im Zeitraum von 1995 bis 2001.....	99
Abbildung 5-12:	BTEX-Gehalte an der Messstelle GWM 5/11 im Abstrom.....	100
Abbildung 5-13:	Die Entwicklung der Halbjahres- / Jahresniederschläge von 1990 bis 2001 an der Klimastation Heinsberg-Schleiden. Der Verlauf der BTEX-Gehalte an der GWM 5/7 ist mit aufgetragen.	103
Abbildung 5-14:	Verteilung der Gehalte an gelöstem Sauerstoff im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.....	104
Abbildung 5-15:	Verteilung der Nitratgehalte im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.....	105
Abbildung 5-16:	Verteilung der Fe ²⁺ -Gehalte im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.....	106
Abbildung 5-17:	Verteilung der Sulfatgehalte im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.....	107
Abbildung 5-18:	Verlauf der BTEX-Konzentration sowie von ausgewählten hydrochemischen Parametern entlang der Fahnen transekte; Daten vom Oktober 2000. Zur Lage der Messstellen siehe Abbildung 5-10.	108

Abbildung 5-19:	a.) Zeitliche Entwicklung des gelösten Eisens in ausgewählten Messstellen entlang der Fahnen transekte; b) Zeitliche Entwicklung der Sulfatgehalte in ausgewählten Messstellen entlang der Fahnen transekte. Zur Lage der Messstellen siehe Abbildung 5-10.	110
Abbildung 5-20:	Vorgeschlagener Abbaupfad für Toluol durch das denitrifizierende Bakterium <i>Thauera aromatica</i> ; nach BIEGERT et al. (1996).	112
Abbildung 5-21:	Anaerobe Abbaupfade von Alkylbenzolen abgeändert nach ELSHAHED et al. (2001). (1) Toluol, (2) o-Xylol, (3) m-Xylol, (4) p-Xylol, (5) Ethylbenzol, (6) Benzylbernsteinsäure, (7) 2-Methylbenzylbernsteinsäure, (8) 3-Methylbenzylbernsteinsäure, (9) 4-Methylbenzylbernsteinsäure, (10) 3-Phenyl-1,2-Butandicarboxylsäure, (11) 2-Methylbenzoesäure, (12) 3-Methylbenzoesäure, (13) 4-Methylbenzoesäure, (14) 2-Carboxybenzylbernsteinsäure, (15) 3-Carboxybenzylbernsteinsäure, (16) 4-Carboxybenzylbernsteinsäure, (17) Phthalsäure, (18) Isophthalsäure, (19) Terephthalsäure, (20) Benzoyl-CoA. Mit * gekennzeichnete Substanzen sind hypothetisch.	114
Abbildung 5-22:	Massenspektrum von a.) einem TMSH-derivatisiertem Metabolit (als Methylester dargestellt) vom Standort Wegberg-Wildenrath, identifiziert als ein Isomer einer C ₂ -BSA. Im Vergleich hierzu: b.) ein Massenspektrum des derivatisierten Metaboliten 2-Methylbenzylbernsteinsäure aus der Arbeit von BELLER et al. (1995) (ebenfalls als Methylester gezeigt). Die Identifizierung der C ₂ -BSA wurde durch Addition der Masse m/e 14 zur bekannten Verbindung durchgeführt. Die Fragmentierungsmuster decken sich.	116
Abbildung 5-23:	Verteilungsmuster von TMSH-derivatisierten aromatischen Säuren, extrahiert aus einer Grundwasserprobe aus dem Schadenszentrum (GWM 5/Br.1). Gezeigt ist der Totalionenstrom zusammen mit den Massenspuren der folgenden alkylierten Benzylbernsteinsäuren: C ₁ -BSA (m/e 250), C ₂ -BSA (m/e 264), C ₃ -BSA (m/e 278), C ₄ -BSA (m/e 292) und C ₅ -BSA (m/e 306). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 30,0 min bis 45,0 min. Die Peaks sind gegenüber dem größten Peak im Fenster normalisiert. Die GC-Retentionszeitbereiche der Metabolitengruppen sind in Tabelle 5-6 angegeben.	118
Abbildung 5-24:	Verteilungsmuster von TMSH-derivatisierten aromatischen Säuren, extrahiert aus einer Grundwasserprobe aus dem Schadenszentrum (GWM 5/Br.1). Gezeigt ist der Totalionenstrom zusammen mit den Massenspuren der folgenden alkylierten Benzoesäuren C ₁ -BA (m/e 150), C ₂ -BA (m/e 164), C ₃ -BA (m/e 178), C ₄ -BA (m/e 192), C ₅ -BA (m/e 206) und C ₆ -BA (m/e 220). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 10,0 min bis 35,0 min. Die Peaks sind gegenüber dem größten Peak im Fenster normalisiert.	

	Die GC-Retentionszeitbereiche der Metabolitengruppen sind in Tabelle 5-6 angegeben.....	119
Abbildung 5-25:	Verteilung von Gesamtaromaten (TAC), Benzoesäuren (BA) und Benzylbernsteinsäuren (BSA) und den vorherrschenden Redoxprozessen im Grundwasser im Oktober 2001. Mit aufgeführt sind die Grundwassergleichen von Oktober 2001.....	123
Abbildung 5-26:	a.) Verhältnis der TAC-Gehalte zu den BA-Gehalten entlang der Grundwasserfließrichtung; b.) Verhältnis der BA-Gehalten zu den BSA-Gehalten entlang der Grundwasserfließrichtung; Daten vom Oktober 2001.....	124
Abbildung 5-27:	Verlauf der Summe der C ₁ -C ₆ -Benzoesäuren an ausgewählten Messstellen entlang der Fahnenachse über einen Zeitraum von fünf Jahren (Oktober 1997 bis Oktober 2001). In Grundwasserfließrichtung sind dies: GWM 5/5 _{flach} , 5/4, 5/7, 5/11 und 5/14. Die Referenzmessstelle GWM 5/9 _{tief} ist ebenfalls mit aufgeführt. Mit aufgetragen sind die Gesamtaromatengehalte (TAC) bestehend aus der Summe der C ₀ -C ₃ -Benzole. Die Benzoesäuren sind auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Zur Lage der Messstellen entlang der Fahnenachse siehe Abbildung 5-10.....	126
Abbildung 5-28:	Verteilungsmuster der C ₁ -C ₆ -Benzoesäuren in Messstellen entlang der Fahnenachse über den Zeitraum von Oktober 1997 bis Oktober 2001. In Grundwasserfließrichtung sind dies: GWM 5/5 _{flach} , 5/4, 5/7, 5/11 und 5/14. Die Referenzmessstelle GWM 5/9 _{tief} ist ebenfalls mit aufgeführt. Zur Lage der Messstellen entlang der Fahnenachse siehe Abbildung 5-10.....	129
Abbildung 5-29:	Hydrochemische Modellvorstellung zum Recycling der Elektronenakzeptoren SO ₄ ²⁻ und Fe ³⁺ im Schadenszentrum.	138
Abbildung 5-30:	Verteilung der Fluidphasen im Untergrund bei a.) niedrigen Grundwasserständen und b.) hohen Grundwasserständen.....	144
Abbildung 5-31:	Verhalten der Schadstoffe BTEX bei unterschiedlichen Grundwasserständen.....	147
Abbildung 5-32:	Prinzipskizze der konzeptionellen Modellvorstellung im Untersuchungsgebiet.....	149
Abbildung 6-1:	Beispiel für das Vorgehen beim Mann-Kendall-Test nach WDNR (1999).....	155
Abbildung 6-2:	Beispiel für eine halblogarithmische Auftragung der BTEX-Konzentration entlang der Messstellen der Fahnenachse, Daten von Oktober 2000.	160

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 3-1:	Literaturwerke, die sich mit Untersuchungs- und Auswertungsprogrammen von NA befassen.....	32
Tabelle 4-1:	Übersicht über die Messungen an den verschiedenen Messstellenarten (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1997).....	51
Tabelle 4-2:	Analytische Parameter für die Grundwasseruntersuchung und ihre Bedeutung hinsichtlich natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse.....	54
Tabelle 4-3:	Ablauf des Verlaufsmonitorings.....	66
Tabelle 4-4:	Beprobungsintervalle beim Verlaufsmonitoring (2. und 3. Monitoringzyklus).....	67
Tabelle 4-5:	Analytische Parameter des Verlaufsmonitorings im Grundwasser.....	70
Tabelle 5-1:	Chemisch-analytische Parameter der Grundwasseruntersuchung.....	82
Tabelle 5-2:	Aus Pumpversuchen an VF 5 ermittelte hydraulische Kennwerte.....	85
Tabelle 5-3:	Auflistung der in Abbildung 5-7 gezeigten aromatischen Verbindungen in Abfolge ihrer Elution.....	92
Tabelle 5-4:	Konzentrationen der an GWM 5/Br.1 in November 2001 nachgewiesenen aromatische Schadstoffgruppen.....	93
Tabelle 5-5:	Korrelation von ausgewählten Schadstoffen mit dem Grundwasserstand und der Zeit am Beispiel der GWM 5/7 (herdnaher Bereich) und der GWM 5/11 (Abstrom).....	102
Tabelle 5-6:	GC/MS-Charakteristiken von TMSH-derivatisierten Metaboliten extrahiert aus Grundwasserproben vom Oktober 2000; die Probenanzahl lag bei $n = 13$. Jede Metabolitengruppe besteht aus mehreren Isomeren (2 bis maximal 6). Der jeweilige GC-Retentionszeitbereich ist mit aufgeführt, die Fragmente sind entsprechend ihrer beobachteten relativen Häufigkeit aufgeführt. Die innerhalb einer Gruppe beobachtete durchschnittliche Konzentration der Summe der Isomere sowie die Maximalkonzentration von einzelnen Isomeren ist ebenfalls mit aufgeführt.....	120
Tabelle 5-7:	Korrelation von TAC und aromatischen Säuren ermittelt aus 5 Beprobungen. Die Signifikanzschranke des t-Tests lag bei $\alpha = 0,10$. Die Anzahl der Wertepaare lag zwischen 5 und 14.....	130
Tabelle 6-1:	Mann-Kendall-Statistik mit Signifikanzschranken für $\alpha = 0,10$ bzw. $0,20$ in Abhängigkeit der Anzahl der Datensätze (aus WDNR 1999).....	155
Tabelle 6-2:	Ergebnisse des nach WDNR (1999) modifizierten Mann-Kendall-Tests für Schadstoffeinzelparameter an ausgewählten Messstellen.....	157
Tabelle 6-3:	Eingangsdaten für die Berechnung der Schadstoffgeschwindigkeit v_c für ausgewählte Schadstoffparameter.....	160
Tabelle 6-4:	Ermittelte Attenuationsraten für ausgewählte Schadstoffparameter.....	161
Tabelle 6-5:	Biodegradationsraten λ ermittelt anhand der Tracer 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB aus unterschiedlichen Messpunktpaaren: GWM 5/7 – 5/11, 5/Br.1 – 5/7 und	

5/Br.1 – 5/11. Zu beachten ist die unterschiedliche Datenlage für die einzelnen Messpunktpaare; für die jeweiligen Parameter sind die Mittelwerte aufgeführt..... 165

Tabelle 6-6: Vergleich der Zeitdauer bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes von 30 µg/l für die Mittelwerte der Attenuationsraten bzw. Biodegradationsraten. 167

ANHANGVERZEICHNIS

Anhang A-1: Analysenergebnisse polare Kohlenwasserstoffe

Anhang A-2: Massenspektren der aromatischen polaren Kohlenwasserstoffe

Anhang A-3: Kalkulationsblätter Mann-Kendall-Statistik

KURZFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst ein Vorschlag für eine Direktive zur Anwendung von Monitored Natural Attenuation (MNA) an Grundwasserschadensfällen durch Mineralölprodukte unter Berücksichtigung der in Deutschland geltenden Vorgaben für eine konkrete technische Durchführung erarbeitet. Das darin enthaltene Untersuchungs- und Auswertungsprogramm zum Nachweis von Natural Attenuation (NA) lehnt sich an U.S. EPA (1998) an und berücksichtigt die gesetzlichen Regelungen des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) und der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). Das entwickelte Untersuchungs- und Auswertungsprogramm wurde in einem weiteren Schritt an einer laufenden MNA-Maßnahme aus der Praxis überprüft. Der hierfür ausgewählte Teilbereich am Standort des ehemaligen Militärflughafens Wegberg-Wildenrath in Nordrhein-Westfalen wies bereits eine mehrjährige Bearbeitung hinsichtlich NA auf. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Teilbereich des ehemaligen Flughafens ausgewählt, welches als Untersuchungsgebiet „Verdachtsfläche VF 5“ bezeichnet wird. Im Untersuchungsgebiet wurde ein Tanklager für Kerosin betrieben. Dabei kam es im Jahr 1980 im Zuge eines tanktechnischen Defektes zum Eintrag von Mineralölkohlenwasserstoffen in den Untergrund. Vor dem Einsatz von MNA erfolgte eine weitgehende Entfernung der mutmaßlichen Schadstoffquelle durch Bodenaushub. Im Grundwasser liegt eine Kontamination überwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX und weitere alkylierte Aromaten) sowie MKW (H18) vor. Die Belastungen befinden sich in den oberen Metern des kiesig-sandigen, oberflächennahen Grundwasserleiters.

Anhand des Praxisbeispiels wurde die generelle Verwendbarkeit von bereits im Rahmen der bisherigen Altlastenbearbeitung erhobenen Daten im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms aufgezeigt. Allerdings ergaben sich bei den Voruntersuchungen sowie bei der vorhandenen Beprobungsdichte und -häufigkeit Lücken. Hydrogeologische Untersuchungen belegten eine Abhängigkeit der Konzentration von Schadstoffen im Wasser von einem bis zu +/- 1,7 m schwankenden Grundwasserstand, wodurch ein instationäres Fahrenverhalten vorlag. Bei hohem Grundwasserstand waren die BTEX-Gehalte in Herdnähe von Werte um 2500 µg/l auf ca. 1000 µg/l verringert, im Abstrom hingegen wurden bis auf ca. 1000 µg/l steigende BTEX-Konzentrationen gemessen. Die im Untersuchungsgebiet ermittelten hydraulischen

Gradienten schwankten beträchtlich (zwischen 1,5 ‰ und 15,1 ‰ in der Größe bzw. zwischen 12° und 67° in ihrer Richtung). Der geologische Untergundaufbau bedingte bei hohem Grundwasserstand im herdnahen Bereich eine Gradientenverflachung und im Abstrom eine Gradientenversteilung.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der hydrogeologischen Erkundung und der Auswertung von hydrochemischen Daten wurden für den Standort zwei konzeptionelle Modellvorstellungen bezüglich der das Fahrenverhalten steuernden Prozesse entwickelt. Beim hydrochemischen Modell erfolgt durch schwankende Grundwasserstände ein Recycling der Elektronenakzeptoren SO_4^{2-} und Fe^{3+} für den Schadstoffabbau im herdnahen Bereich. Bei hohem Grundwasserstand werden reduzierte Eisenspezies als unlösliche Eisenmonosulfide ausgefällt. Bei niedrigem Grundwasserstand werden diese Eisenmonosulfide in Folge von Belüftung zu löslichen $\text{Fe}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Mischkristallen oxidiert. Bei einem erneuten Anstieg des Grundwassers steht dieser Elektronenakzeptorpool für einen weiteren Schadstoffabbau zur Verfügung, was wiederum zur Ausfällung der reduzierten Eisenspezies führt. Beim hydrodynamischen Modell werden die beobachteten Konzentrationsänderungen im Grundwasser hauptsächlich durch Schadstoff-Phasenübergänge und der Größe der dabei zur Verfügung stehenden Grenzflächen hervorgerufen. Der Austausch von Schadstoffen aus der NAPL (**n**on-**a**queous **p**hase **l**iquids)-Phase in die Bodenluft bei niedrigen Grundwasserständen ist erheblich größer im Vergleich zum Austausch der NAPL-Phase in die (Grund)wasserphase bei hohen Grundwasserständen. Daraus resultieren höhere Schadstoffgehalte im Schadenszentrum bei niedrigen Grundwasserständen und geringere Gehalte bei hohen Grundwasserständen. Die beiden Modelle schließen sich nicht gegenseitig aus, sondern ergänzen sich eher. Denn die hydrodynamischen Wechselwirkungen können die Voraussetzungen schaffen, um die beobachteten hydrochemischen Prozesse zu beeinflussen bzw. zu steuern.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit war die Herausarbeitung der Art des Einflusses schwankender Grundwasserstände auf die Fahrendynamik. Die Ergebnisse zeigten, dass hydraulische und hydrogeologische Aspekte bei den bisher in den USA gebräuchlichen Protokollen zur Anwendung von NA (ASTM und OSWER) eine unzureichende Beachtung finden.

Anhand der Untersuchung auf aromatische Säuren (Metabolite) konnte der direkte Beweis für einen aktiven Bioabbau am Standort erbracht werden. Durch einen Ver-

gleich des Aromatenspektrums mit dem vorgefundenen Metabolitenspektrum wurden Aussagen zum Abbauverhalten von einzelnen aromatischen Schadstoffgruppen ermöglicht. Räumlich gesehen hingen erhöhte Metabolitengehalte mit erhöhten Schadstoffgehalten zusammen. Die Korrelation der Summe C₀-C₃-Benzole (TAC) mit der Summe von aromatischen Säuren ergab überwiegend enge bis sehr enge statistische Zusammenhänge. Diese Ergebnisse unterstreichen die Nutzbarkeit dieses analytischen Werkzeugs für den qualitativen direkten Nachweis des Schadstoffabbaus hinsichtlich MNA. Die Konzentrationen von einzelnen Metabolitenspezies lagen 3-4 Größenordnungen unter den Schadstoffgehalten. Zwischen der hydrochemischen Entwicklung und der Metabolitenbildung ließ sich kein direkter Zusammenhang erkennen. Darüber hinaus ließ sich kein Einfluss der Hydrochemie auf die Verteilung von unterschiedlich substituierten aromatischen Säuren erkennen.

Die Abbauprognose ist aufgrund des instationären Fahrenverhaltens mit größeren Unsicherheiten behaftet. Abbauraten wurden anhand von zwei unterschiedlichen Verfahren ermittelt. Ein Verfahren beinhaltete die Ermittlung von standortspezifischen Attenuationsraten aus Regressionsanalysen, die anhand einer halblogarithmischen Auftragung von Schadstoffgehalten entlang der Fahnentransekte durchgeführt wurden. Beim zweiten Verfahren wurden standortspezifische Biodegradationsraten anhand von normalisierten (d.h. für abiotische Rückhalte- und Verminderungseffekte korrigierte) Schadstoffkonzentrationen ermittelt. Die Datennormalisierung erfolgte durch zwei als konservative Tracer fungierende Isomere des Trimethylbenzols. Aus den Attenuationsraten wurde eine theoretische Zeitdauer von 20 Jahren (BTEX_{gesamt}) bis maximal 31 Jahren (Ethylbenzol) bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes von 30 µg/l ermittelt. Aus den Biodegradationsraten ergab sich eine Zeitdauer von 9 Jahren (Ethylbenzol) bis maximal 83 Jahren (Aromaten_{gesamt}).

VORWORT UND DANK

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung Umweltanalytik des Instituts für Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main durchgeführt. Ermöglicht wurde sie durch die Synthese der Ergebnisse von zwei Tätigkeitsbereichen: Dem Forschungsvorhaben „*Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften*“ des Umweltbundesamtes Berlin (UBA 2000) und der wissenschaftlichen Begleitung der Monitored Natural Attenuation-Maßnahme am Standort Wegberg-Wildenrath in Nordrhein-Westfalen.

Die vorliegende Arbeit stellt eine der ersten konkreten Anwendungen von Monitored Natural Attenuation in Deutschland dar und will einen Beitrag dazu leisten, den „Forschungstau“ bezüglich dieses Themas hierzulande zu verringern.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Püttmann für die Vergabe des Themas, die wissenschaftliche Betreuung und die zahlreichen wertvollen Anregungen. Herrn Prof. Dr. Sauter danke ich sehr für die Übernahme des Korreferats.

Für die Genehmigung der Durchführung des praktischen Teils der Arbeit am Standort Wegberg-Wildenrath danke ich der LEG Landesentwicklungsgesellschaft Nordrhein-Westfalen GmbH, Aachen, namentlich Herrn Dipl.-Geol. Blesken. Besonderer Dank gebührt dem Ingenieurbüro HYDR.O. Geologen und Ingenieure, Aachen, namentlich Herrn Dipl.-Geol. Reisinger und Frau Dipl.-Geol. Buß für die Zuverfügungstellung von umfangreichen Daten des Standorts Wegberg-Wildenrath und für die stete Unterstützung des praktischen Teils der Arbeit.

Weiterhin danke ich dem Labor ALA GmbH, Aachen, hier besonders Herr Dipl.-Geol. Schulz und Frau Dipl.-Chem. Sternberg, für die tatkräftige analytische Unterstützung sowie für die Durchführung eines GC/MS-Screenings.

Ohne die rege Unterstützung und dem Interesse von Frau Reppe (ehemals Umweltbundesamt Berlin) an der Erstellung des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms für Natural Attenuation wäre der theoretische Teil dieser Arbeit nicht so rasch gediehen.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik für die Zusammenarbeit, vor allem Frau Krapp für die Unterstützung bei der Laborarbeit.

Folgende Publikationen gingen bisher aus dieser Arbeit hervor:

- MARTUS, P. & PÜTTMANN, W. (2000): Grundlagen zur Erstellung einer Direktive für ‚Natural Attenuation‘ bei Grundwasserschadensfällen.- *Altlasten Spektrum* **9** (2): 87-105. (*Kapitel 4*)
- MARTUS, P., BLESKEN, M., REISINGER, H. & PÜTTMANN, W. (2002a): Anwendung von MNA an einem BTEX-kontaminierten Grundwasserleiter.- In DECHEMA e.V [Hrsg.]: Tagungsband zum 3. Symposium der "Natural Attenuation - Umsetzung, Finanzierung, Perspektiven", 4.-5. Dezember 2001; Frankfurt am Main: 97-106. (*Kapitel 5.2.2*)
- MARTUS, P., BLESKEN, M., REISINGER, H. & PÜTTMANN, W. (2002b): Hydrogeologische Untersuchungen bei der Anwendung von Monitored Natural Attenuation (MNA) an einem BTEX-kontaminierten Grundwasserleiter.- *Grundwasser* **7** (2): 78-86. (*Kapitel 5.1.1-5.3.3, Kapitel 5.3.5-5.3.6, Kapitel 5.4.1*)
- MARTUS, P. & PÜTTMANN, W. (2003): Alkylated organic acids formed in groundwater by anaerobic degradation of alkylbenzenes.- *Sci. Tot. Environ.* (im Druck). (*Kapitel 5.3.4, Kapitel 5.3.9, Kapitel 5.4.3*)

1 EINLEITUNG

Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Isomere des Xylols (BTEX) sowie Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) stellen weit verbreitete Kontaminationen auf zivil und militärisch genutzten Liegenschaften dar. Ein Eintrag dieser teilweise kanzerogenen Substanzen in den Untergrund erfolgte häufig durch Handhabungsverluste sowie über undichte Lagerbehälter und Abwasserleitungssysteme. Die Mineralölbestandteile sind lediglich teilweise wasserlöslich, so dass in den Untergrund eingetragene Mineralölprodukte über lange Zeiträume als eigenständige Phase vorliegen können. Tritt diese Phase mit dem Sicker- oder Grundwasser in Kontakt, kommt es zur Lösung von relativ gut löslichen Komponenten wie Benzol und Toluol. Diese Substanzen erfahren einen Transport mit dem Grundwasser, es bildet sich eine Schadstofffahne aus (BARTZ & KÄSS 1972, DOMENICO & SCHWARTZ 1990, FETTER 1993 und WIEDEMEIER et al. 1999).

In den achtziger Jahren wurden Grundwasserkontaminationen häufig durch Extraktionsverfahren wie pump-and-treat saniert. Diese Verfahren erwiesen sich häufig als ineffizient. Eine Studie des U.S. NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1994) unter Einbeziehung von 77 herkömmlichen pump-and-treat-Sanierungen von Mineralölschäden und Schäden durch leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) z.B. zeigte, dass bei 69 Fällen das Sanierungsziel nicht erreicht wurde. Verantwortlich hierfür waren zum einen die chemisch-physikalischen Eigenschaften der organischen Schadstoffe sowie zum anderen die Heterogenität des Grundwasserleiters, die deren Entfernung aus dem Untergrund erschweren. Hinzu kam in den neunziger Jahren die Knappheit von finanziellen Mitteln, die den Druck zur Suche nach alternativen, kostengünstigeren Sanierungsmethoden erhöhte.

Im Rahmen der Bearbeitung von Grundwasserkontaminationen wurde beobachtet, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Fahnen erheblich kleiner war als die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Hierfür wurden natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse verantwortlich gemacht. Die Erkenntnis, dass sich Schadstofffahnen durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse nur begrenzt ausbreiten sowie die teilweise unbefriedigenden Erfahrungen mit technischen Sanierungsverfahren führte letztlich in den USA zur Formulierung des Sanierungskonzeptes „Natural Attenuation – NA“ bzw. „Intrinsic Bioremediation“. Im Deutschen wird häufig der Begriff „Kontrollierter Abbau und Rückhalt von Schadstoffen“ verwendet. Bei diesem Ansatz

werden zur Schadstoffminderung die Selbstreinigungskräfte der Natur, die ohne menschliches Zutun von statten gehen, ingenieurtechnisch genutzt. Für die Überwachung dieser Prozesse im Rahmen eines Monitorings hat sich im anglo-amerikanischen Sprachraum der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ (MNA) eingebürgert.

Nach U.S. EPA, OSWER (1999) ist der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ wie folgt definiert:

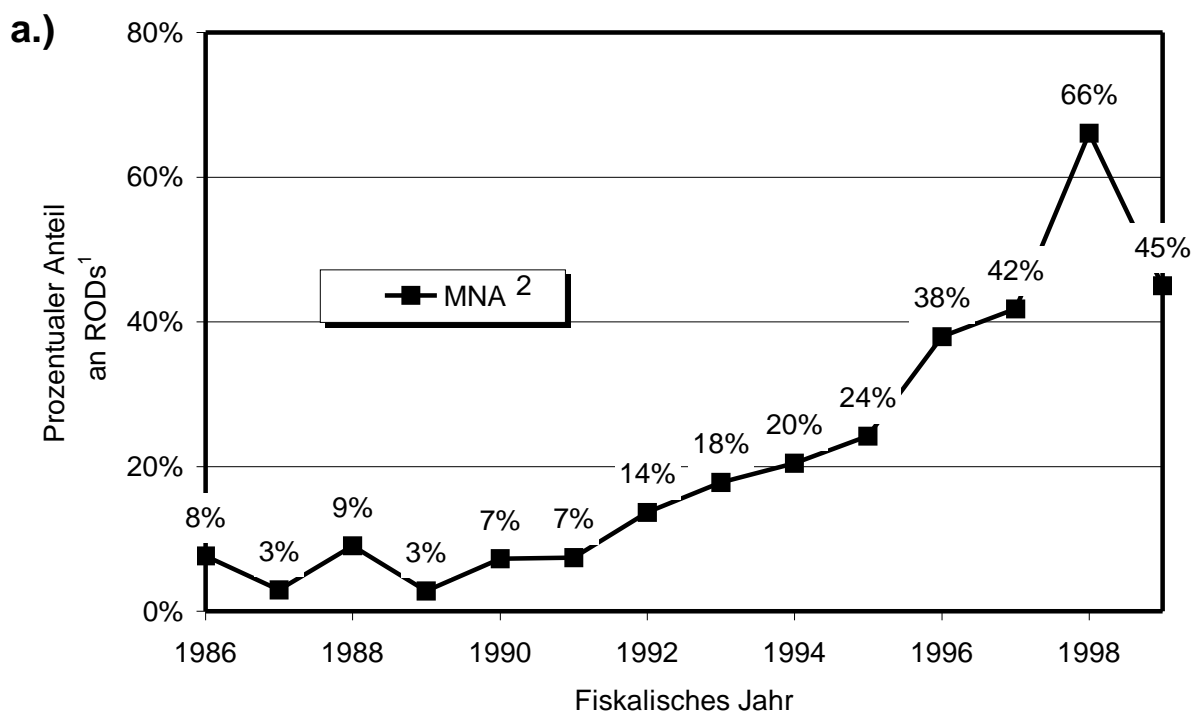
The term „monitored natural attenuation“, [...] refers to the reliance on natural attenuation processes (within the context of a carefully controlled and monitored site cleanup approach) to achieve site-specific remediation objectives within a time frame that is reasonable compared to that offered by other more active methods. The „natural attenuation processes“ that are at work in such a remediation approach include a variety of physical, chemical, or biological processes that, under favorable conditions, act without human intervention to reduce the mass, toxicity, mobility, volume, or concentration of contaminants in soil or groundwater. These in-situ processes include biodegradation; dispersion; dilution; sorption; volatilization; radioactive decay; and chemical or biological stabilization, transformation, or destruction of contaminants.

Verkürzt ausgedrückt kann in den USA NA dann als Sanierungsvariante in Betracht gezogen werden, wenn biologische, physikalische und chemische Prozesse aktiv sind, die zur Reduzierung der Menge, Toxizität und/oder Mobilität der Schadstoffe auf umwelttechnisch tolerierbare Gehalte führen und das Gefahrenpotenzial/-ausmaß für Mensch und Umwelt vermindern.

In den USA kam MNA in den letzten Jahren vermehrt zum Einsatz. Dies verdeutlicht z.B. die nachfolgend aufgeführte Studie der U.S. EPA (2002), in der über einen Zeitraum von 17 Jahren an 1451 Standorten des Superfund-Programms eingesetzte Sanierungsmethoden ausgewertet wurden. Unter diesen Standorten waren 787 Standorte, an denen insgesamt 989 „Records Of Decision“ (ROD)¹ vorlagen. Die darin aufgeführten technischen Sanierungsverfahren pump-and-treat bzw. in situ-Verfahren sowie MNA wurden in ihren Anteilen zueinander verglichen. Die Einkapselung von Schadstoffen und Nutzungsbeschränkungen wurden nicht berücksichtigt.

¹ Ein ROD stellt ein Dokument dar, in welchem kurz die am jeweiligen Standort vorgesehenen Sanierungsverfahren offengelegt sind. Der ROD bildet die Grundlage für den Sanierungsplan.

Seit 1986 nahm die Anzahl der ROD, in denen MNA als alleinige Maßnahme oder in Kombination mit einem anderen Sanierungsverfahren zum Einsatz kam, stetig zu, und zwar von 8 % bis auf ein Maximum von 66 % im Jahr 1998. Im Jahr 1999 war ein Rückgang auf 45 % zu verzeichnen (Abbildung 1-1a). Dieser Rückgang war auf das Erscheinen des Dokuments U.S. EPA, OSWER (1999) zurückzuführen, in dem die Begrifflichkeiten hinsichtlich MNA vereinheitlicht wurden. In den Jahren zuvor wurden daher Maßnahmen mit erfasst, die nicht unter diese Definition fielen. Der Anteil der reinen pump-and-treat-Sanierungen ging von 92 % in 1986 auf ein Minimum von 24 % in 1998 zurück. In 1999 war ein leichter Anstieg auf 30 % zu verzeichnen (Abbildung 1-1b). Die Studie verdeutlicht die große Bedeutung von MNA in den USA sowie das erhebliche Potenzial, welches diese Herangehensweise in Deutschland in sich bergen könnte. Hierzulande ist zur Zeit noch keine entsprechende Anleitung für die Anwendung von MNA verfügbar. Zur Zeit wird in Deutschland diskutiert, ob die Nutzung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen als Dekontaminationsmaßnahme oder als so genannte „sonstige Maßnahme“ zur Verhinderung oder Verminderung von Gefahren, erheblichen Nachteilen oder erheblichen Be-



MNA = Monitored natural attenuation

1. Beinhaltet pump-and-treat, in situ-Verfahren sowie MNA. Die Einkapselung von Schadstoffen und Nutzungsbeschränkungen wurden nicht berücksichtigt.
2. Beinhaltet RODs mit MNA als alleinige Maßnahme oder in Kombination mit anderen Sanierungsverfahren.

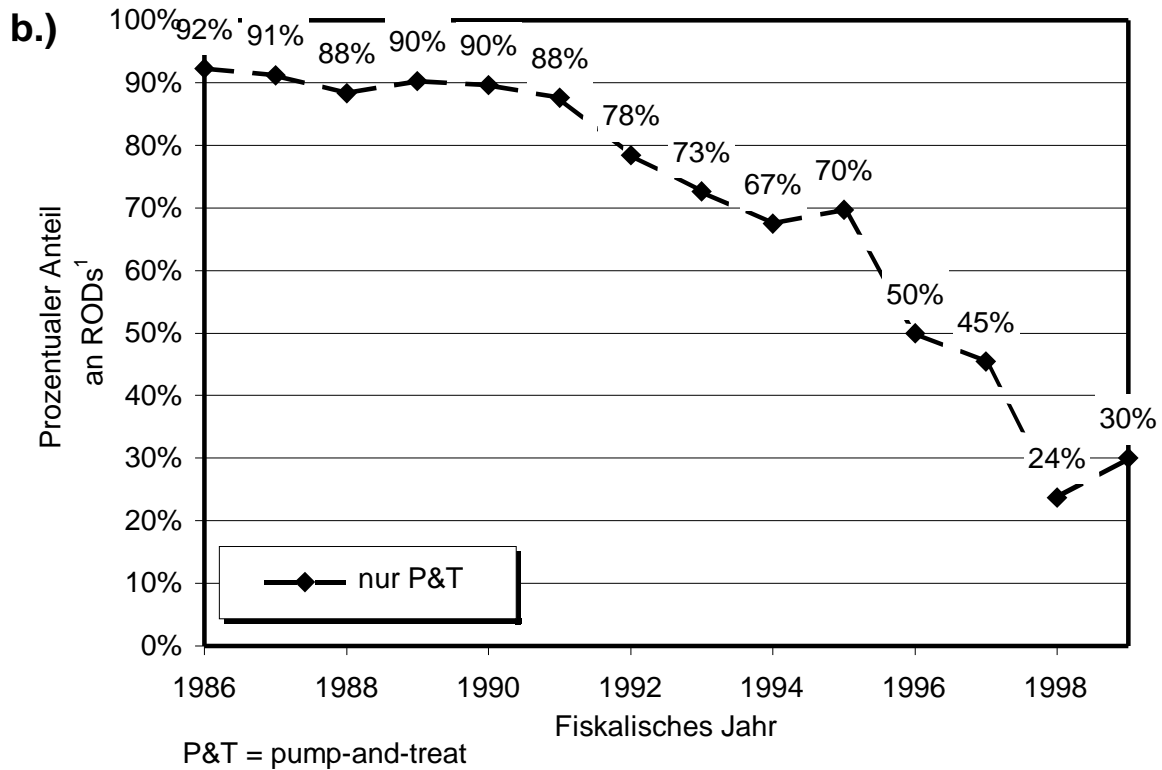


Abbildung 1-1: Anteile von Sanierungsverfahren- bzw. methoden ermittelt aus ROD des Superfund-Programms der Jahre 1986 bis 1999: a.) Anteil von MNA; b.) Anteil von pump-and-treat-Sanierungen, abgeändert nach U.S. EPA (2002). Die Angaben beziehen sich jeweils auf das fiskalische Jahr.

lästigungen für den Einzelnen oder die Allgemeinheit im Sinne des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) aufzufassen ist (SONDERMANN im Editorial des Altlastenspektrum 6/99).

Ziel dieser Arbeit war es, einen Vorschlag für ein Untersuchungs- und Auswertungsprogramm zum Nachweis von NA für Deutschland zu erarbeiten. Die Vorgaben für eine konkrete technische Durchführung sollten detailliert erarbeitet werden, so dass gleichzeitig die Grundlagen für eine spätere Umsetzung in eine nationale Direktive gegeben sein sollten. Insbesondere sollten die gesetzlichen Regelungen des BBodSchG und der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) berücksichtigt werden. Die Probennahme und Untersuchungsmethoden sollten unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Technik auf der Grundlage der einschlägigen nationalen/internationalen Normen, Regelwerke und Empfehlungen sachverständiger Fachverbände erarbeitet werden.

In einem zweiten Schritt sollte das Konzept modellhaft anhand eines Praxisbeispiels erprobt werden. Ein Schwerpunkt sollte dabei die Evaluierung der generellen Ver-

wendbarkeit bereits bestehender Datensätze im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms bilden. Weiterhin sollte die Evaluierung der im Untersuchungsprogramm aufgeführten Parameter hinsichtlich der Anwendbarkeit am Standort erfolgen. Auf die beim Aromatenabbau gebildeten Metabolite sollte dabei ein Hauptaugenmerk der Untersuchungen gelegt werden. Zur Untersuchung der Auswirkungen des Schadstoffabbaus auf die hydrochemischen Verhältnisse sollte die räumliche Verteilung sowie die zeitliche Entwicklung der redox-sensitiven Parameter O_2 , NO_3^- , Fe^{2+} und SO_4^{2-} ermittelt werden.

2 GRUNDLAGEN ZU NATURAL ATTENUATION

2.1 Entwicklung von Schadstofffahnen

Die ersten Untersuchungen zur Entwicklung von Schadstofffahnen bei Kontaminationen mit Kohlenwasserstoffen wurden in Deutschland durchgeführt. BARTZ & KÄSS (1972) führten Heizölversickerungsversuche in der Oberrheinebene aus und untersuchten deren Ausbreitung über und im Grundwasser über einen Zeitraum von 2,5 Jahren. Bereits nach vier Monaten hatte die Fahne ihre größte Ausdehnung von ca. 160 m erreicht. Nach 2,5 Jahren war sie bereits durch natürlich ablaufende Abbauvorgänge auf eine Länge von ca. 100 m geschrumpft. Bei der Entwicklung von Schadstofffahnen werden nach WIEDEMEIER et al. (1999) und DOLL & PÜTTMANN (1999) vier unterschiedliche Phasen beobachtet (siehe Abbildung 2-1).

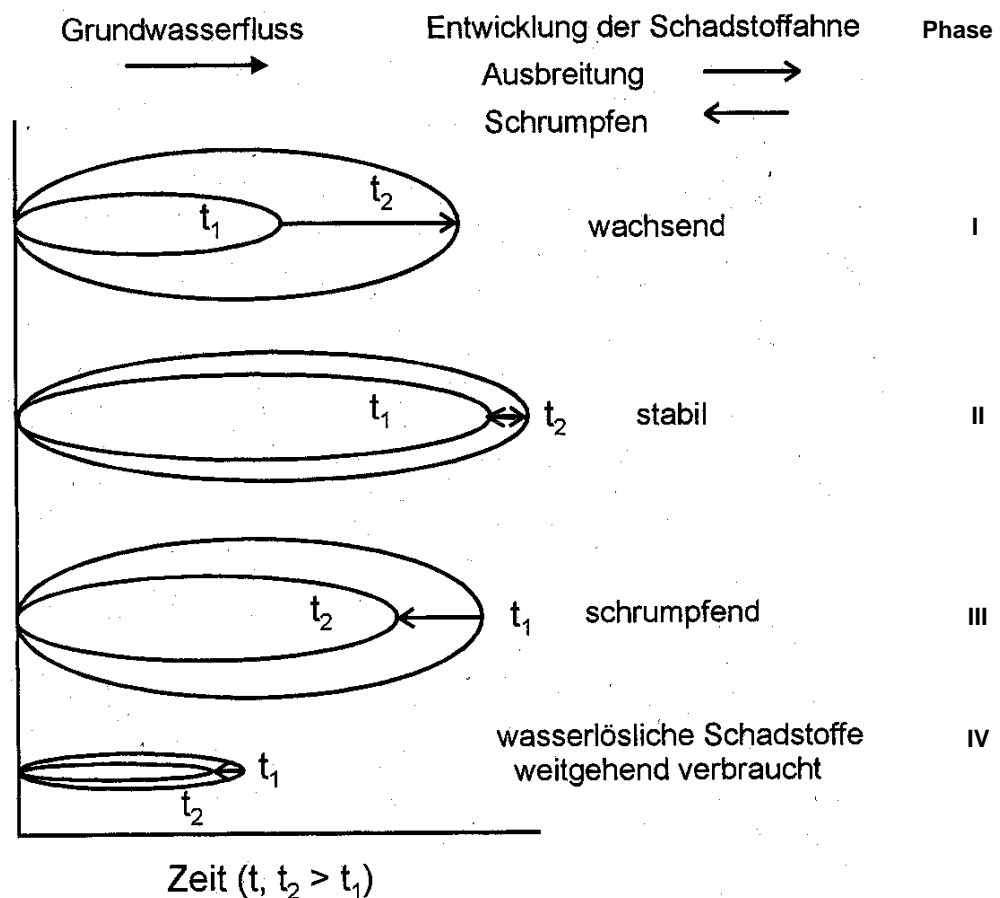


Abbildung 2-1: Entwicklungsphasen einer Schadstofffahne im Grundwasser nach DOLL & PÜTTMANN (1999).

Zunächst erfolgt eine Ausbreitung der Schadstofffahne in Grundwasserfließrichtung (Wachstumsphase). Darauf folgt eine stabile Phase, die einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Schadstoffnachlieferung ins Grundwasser und dem dortigen Abbau bzw. Rückhalt entspricht. In der dritten Phase schrumpft die Fahne zunächst langsam. In der Endphase liegen lediglich geringe Restbelastungen im Bereich des ehemaligen Schadstoffeintrags vor.

In einer Studie über Fahnencharakteristiken von Grundwasserkontaminationen durch Mineralöle in Kalifornien (RICE et al. 1995) wurden 271 Schadensstandorte betrachtet (Abbildung 2-2). Über 75 % der Schadstofffahnen befanden sich hinsichtlich ihrer Ausdehnung bzw. ihrer Schadstoffgehalte in einem stabilen bzw. schrumpfenden Zustand. Die Schadstoffgehalte waren in 59 % der Fälle rückläufig, die Fahnenlängen waren in 42 % der Fälle stabil. Nur 8 % der Fahnen wuchsen hinsichtlich ihrer

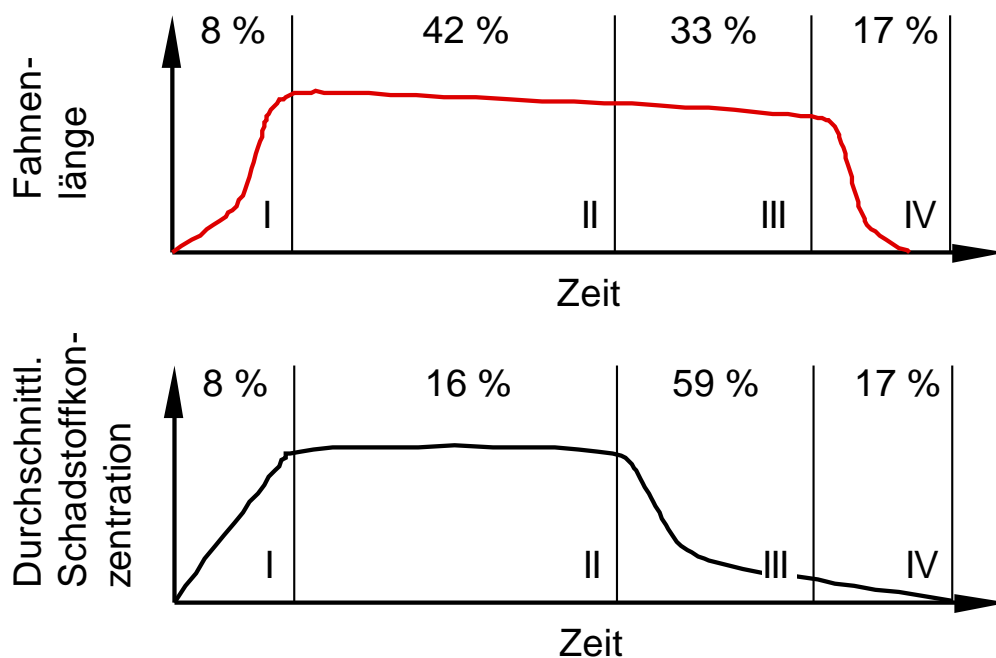


Abbildung 2-2: Veränderungen des Fahnenzustandes von Mineralöl-Grundwasserkontaminationen mit der Zeit. Betrachtet wurden die Fahnenlänge und die durchschnittliche Schadstoffkonzentration sowie die jeweiligen prozentualen Anteile der einzelnen Phasen an der Gesamtlebensdauer der Fahne. Die Anzahl der berücksichtigten Standorte lag bei $n = 271$. Die Bezeichnung der Phasen erfolgt nach Abbildung 2-1; abgeändert nach RICE et al. (1995).

Länge bzw. zeigten zunehmende Schadstoffgehalte. Immerhin 17 % der Fahnen waren in einem „verbrauchten“ Zustand. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass ein Rückgang der durchschnittlichen Schadstoffkonzentrationen schneller erfolgte als

eine Verringerung der Fahnenlänge. 90 % der Schadstofffahnen wiesen eine Länge < 75 m auf, der Median lag bei einer Länge von 30 m.

2.2 Schadstoff-Verminderungsprozesse bei Natural Attenuation

Natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse laufen bei vielen BTEX/MKW-Schadensfällen bereits ohne menschliches Zutun ab und steuern somit das Verhalten der Fahne. Das jeweilige Abbau- und Rückhaltepotenzial ist abhängig von der Art und der Konzentration der Schadstoffe, sowie den physikalisch-chemischen und biologischen Eigenschaften des Untergrundes.

Abbau- und Rückhalteprozesse können die von einem Schadensfall ausgehenden Gefahren mindern durch (U.S. EPA, OSWER 1999):

- Biologischen Abbau oder abiotische Umwandlung des Schadstoffs in weniger giftige Formen
- Konzentrationsverminderung durch Abbau, Verdünnung und Dispersion
- natürlichen Rückhalt durch Adsorption.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass die erwünschte tatsächliche Elimination von Schadstoffen lediglich durch biologischen Abbau oder eine abiotische Umwandlung zu erreichen ist. Im Folgenden werden die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse, die einen Einfluss auf den Schadstoffrückhalt, die Schadstoffverteilung und den -transport, sowie den Schadstoffabbau im Untergrund haben, kurz wiedergegeben.

2.2.1 Konvektion

Unter Konvektion – häufig auch Advektion genannt – versteht man den Transport der gelösten bzw. suspendierten Stoffe mit der Wasserströmung. Allgemein wird im Lockergesteinsaquifer von laminarem Fließen unter Gültigkeit des DARCY-Gesetzes ausgegangen. Es besagt, dass die Filtergeschwindigkeit v_f mit der eine Wasserströmung erfolgt, proportional zum hydraulischen Gradienten J ist. Bei Vorliegen eines isotropen, homogenen porösen Mediums lautet es im eindimensionalen Fall:

$$v_f = k_f \cdot J \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Den zugehörigen Proportionalitätsfaktor stellt der so genannte Durchlässigkeitsbeiwert k_f dar. Die Abstandsgeschwindigkeit v_a stellt dabei die mittlere Transportgeschwindigkeit im Grundwasserleiter zwischen zwei Punkten dar und ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit und dem durchflusswirksamen Porenvolumen n_e :

$$v_a = v_f / n_e \quad \text{Gleichung 2-2}$$

2.2.2 Mechanische Dispersion

Die mechanische Dispersion ist ein Verteilungsprozess, der durch Inhomogenitäten im Aquifer unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten, Weglängen und Fließrichtungen im Porenraum bewirkt (DOMENICO & SCHWARTZ 1990). Wasserteilchen werden dabei in Fließrichtung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit transportiert und vom mittleren Fließweg abgelenkt. Ursache für die mechanische Dispersion ist die Bewegung der Wasserteilchen, die nicht entlang geradliniger Bahnen abläuft. Vielmehr nehmen die Teilchen beim Fließen durch die Porenhohlräume unterschiedlich lange Fließwege. Durch Variationen in den Bahngeschwindigkeiten und den Transportstrecken erfahren daher einzelne Wasserteilchen unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten. Als Effekt tritt eine longitudinale, transversale und vertikale Ausbreitung und damit eine Verminderung der Konzentration der gelösten Schadstoffe auf. Der mechanische Dispersionskoeffizient D_M lässt sich näherungsweise aus der Dispersivität a und der Abstandsgeschwindigkeit v_a berechnen (FETTER 1993):

$$D_M = a \cdot v_a \quad \text{Gleichung 2-3}$$

Diese Dispersion ist richtungsabhängig. In Strömungsrichtung (longitudinale Dispersion) ist sie im allgemeinen größer als in Querrichtung (transversale Dispersion). Mit zunehmender Fließstrecke nimmt die Dispersivität a zu.

Molekulare Diffusion

Aufgrund der BROWN'schen Molekularbewegung, die eine thermische Eigenbewegung der Moleküle darstellt, erfolgt eine Ausbreitung von Schadstoffen entsprechend dem Konzentrationsgefälle. Der diffusive Stofffluss F durch eine Einheitsfläche wird durch das erste FICK'sche Gesetz beschrieben (siehe FETTER 1993):

$$F = -D_d \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

mit $F =$ diffusiver Stofffluss [$\text{mol} \times \text{cm}^{-2} / \text{d}$]
 $D_d =$ Diffusionskoeffizient [cm^2 / d]
 $dc/dx =$ Konzentrationsgradient [$\text{mol} / \text{cm}^3 / \text{m}$]
 $c =$ Konzentration in der Porenlösung [mol / cm^3].

Bei der Diffusion in porösen Medien unterliegen die Stoffteilchen einer sogenannten Tortuosität (FETTER 1993), wodurch sich eine effektive Diffusion ergibt. Durch den aus empirischen Laboruntersuchungen ermittelten Koeffizienten w wird die zusätzliche Strecke berücksichtigt, die ein Teilchen beim Diffusionstransport um ein Korn herum zurücklegen muss. Der effektive Diffusionskoeffizient D^* errechnet sich wie folgt:

$$D^* = w \cdot D_d \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Da die gelösten Stoffe bei der Diffusion spezifische Geschwindigkeiten haben, kann es infolge dieses Prozesses zu Verschiebungen der Lösungsinhalte kommen (FETTER 1993, LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ (LFU) BADEN-WÜRTTEMBERG 1995). Bei der Feldbeobachtung von Konzentrationssignalen (z.B. Tracerversuchen) wird die molekulare Diffusion verallgemeinernd mit der mechanischen Dispersion als **hydrodynamische Dispersion** D zusammengefasst, die wiederum richtungsabhängig ist:

$$D = a \cdot v_a + D^* \quad \text{Gleichung 2-6.}$$

2.2.3 Sorption

Sorptionsvorgänge beinhalten Bindung (**Adsorption**) und Freiwerden (**Desorption**) von organischen Stoffen. Adsorption ist die Bindung von Molekülen oder dissoziierten Ionen durch VAN-DER-WAALS'sche Kräfte, COULOMB-Kräfte, Wasserstoffbindung, Chemisorption (kovalente Bindung zwischen Stoffen und der Aquifermatrix) sowie Dipol-Dipol-Kräfte an die Oberfläche von mineralischer Substanz oder Kolloiden (WIEDEMEIER et al. 1999). Diese Bindungen sind teilweise schwach und reversibel, so dass unter geänderten Konzentrationen und Löslichkeitsverhältnissen eine Desorption von dissoziierten und nichtdissoziierten organischen und anorganischen Stoffen möglich ist. Die Adsorption von Stoffen an Böden kann durch verschiedene Gleichungen, den so genannten Adsorptionsisothermen nach LANGMUIR oder

FREUNDLICH beschrieben werden. Weiterhin existiert auch eine lineare Beziehung (z.B. FETTER 1993, WIEDEMEIER et al. 1999). Zur Darstellung der Sorptionsisothermen wird der am Feststoff sorbierte Stoffanteil C_s gegen die Konzentration in der Lösung C_{eq} aufgetragen (Abbildung 2-3).

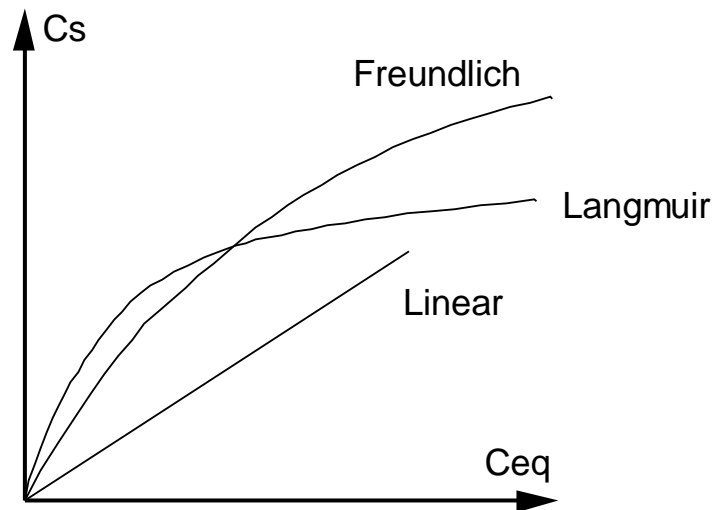


Abbildung 2-3: Verschiedene Sorptionsisothermen nach FETTER (1993).

Das Sorptionsverhalten kann je nach Verlauf der Isothermen mit verschiedenen mathematischen Modellen beschrieben werden. Die LANGMUIR-Isotherme zeigt mit zunehmender Konzentration des Sorbats in der Lösung einen Plateaubereich, d.h. eine weitergehende Sorption findet nicht statt. Dieses Verhalten ist typisch für Fälle, bei denen die Anzahl der Sorptionsplätze begrenzt ist. Die LANGMUIR-Gleichung ist wie folgt:

$$C_s = \frac{Q_0 \times b \times C_{eq}}{1 + (b \times C_{eq})} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

mit C_s = am Feststoff sorbierter Anteil

Q_0 = maximal mögliche Sorption

C_{eq} = Konzentration des Stoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen

b = Sorptionskoeffizient der LANGMUIR-Isotherme.

Bei der FREUNDLICH-Isotherme wird davon ausgegangen, dass die Anzahl an Sorptionsplätzen sehr groß gegenüber der Anzahl von Stoffteilchen ist. Dies trifft häufig zu

für verdünnte Schadstofflösungen wie z.B. in einer BTEX-Fahne im Abstrom eines Schadensherdes. Die Gleichung lautet:

$$C_S = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad \text{Gleichung 2-8}$$

mit K_F = Verteilungskoeffizient der FREUNDLICH-Isotherme
 n = empirische Konstante.

Der Wert von n ist stoffspezifisch und wird experimentell ermittelt. Häufig und besonders bei niedrigen Konzentrationen in der Lösung ist n annähernd 1 und es liegt eine lineare Sorptionsisotherme vor. In diesem Fall wird der Verteilungskoeffizient K_p als linearer Sorptionskoeffizient bezeichnet:

$$C_S = K_P \times C_{eq} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Lineare Sorption ist für gelöste Stoffe relevant, deren Konzentration weniger als die Hälfte ihrer Löslichkeit beträgt. Dies trifft z.B. ebenfalls auf gelöste BTEX im Grundwasser zu.

Nach RÜGNER et al. (1997) werden unpolare organische Verbindungen wie LCKW allerdings ausschließlich an organischem Material gebunden. An mineralischen Bodenkomponenten konnte keine nennenswerte Adsorption dieser Verbindungen beobachtet werden. Für die Adsorption polarer Verbindungen wie Aldehyde, Amine und Ketone gewinnen neben der organischen Substanz auch mineralische Bodenkomponenten zunehmend an Bedeutung (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1995). Als Effekt der Adsorptionsprozesse tritt eine augenscheinliche Verringerung der Schadstoff-Frachten bzw. Transportgeschwindigkeiten der Schadstoffe auf.

Die Verteilung einer organischen Substanz zwischen der Aquifermatrix und der wässrigen Phase wird durch den Verteilungskoeffizienten K_d beschrieben (WIEDEMEIER et al. 1999):

$$K_d = C_a / C_s \quad \text{Gleichung 2-10}$$

mit K_d = Verteilungskoeffizient [ml/g]
 C_a = im Wasser gelöster Anteil [$\mu\text{g/g}$].

Der Verteilungskoeffizient K_d lässt sich auf den organischen Kohlenstoffgehalt beziehen und wird dann als K_{OC} bezeichnet:

$$K_{OC} = K_d / f_{OC} \quad \text{Gleichung 2-11}$$

mit: K_{OC} = Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff/Wasser [ml/g]
 f_{OC} = Anteil des organischen Kohlenstoffs im Aquifermaterial [-].

Je hydrophober und lipophiler eine organische Substanz ist, desto höher ist deren Tendenz an Feststoffen mit organischem Kohlenstoffgehalt zu sorbieren (SCHWARZENBACH et al. 1983). Das Verhältnis der Konzentrationen einer organischen Substanz im Zweiphasensystem Octanol und Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen wird als K_{OW} bezeichnet (DOMENICO & SCHWARTZ 1990):

$$K_{OW} = C_{org, oct} / C_{org, w} \quad \text{Gleichung 2-12}$$

mit K_{OW} = Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser [-]
 $C_{org, oct}$ = Konzentration der Substanz in Octanol [mg/l]
 $C_{org, w}$ = Konzentration der Substanz in Wasser [mg/l].

Aus der Literatur sind verschiedene empirische Korrelationen zwischen K_{OC} und K_{OW} in der folgenden Form beschrieben worden (KARICKHOFF et al. 1979, KARICKHOFF 1981, SCHWARZENBACH & WESTALL 1981):

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b \quad \text{Gleichung 2-13}$$

mit a, b = Konstanten.

2.2.4 Verdünnung durch Grundwasserneubildung

Durch dem Grundwasser zusickerndes Bodenwasser kann eine Verdünnung der Schadstoffe erfolgen (WIEDEMEIER et al. 1999). Das Sickerwasser kann für Nachschub an Elektronenakzeptoren wie z.B. Sauerstoff sorgen. Als positiver Effekt kann sich hierbei die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe erhöhen.

2.2.5 Multiphasenströmung

Das Ausbreitungsverhalten von organischen Schadstoffen im Untergrund ist durch das Wechselspiel von mehreren Phasen und der Bodenmatrix gekennzeichnet. Or-

ganische Schadstoffe können in der **ungesättigten Bodenzone** in der Gasphase (Bodenluft mit organischen Dämpfen), in der Wasserphase (Bodenwasser mit gelösten organischen Substanzen) sowie auch als eigenständige NAPL (**non-aqueous phase liquids**)-Phase von mit Wasser nichtmischbaren Flüssigkeiten vorliegen (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1995: 61).

Die Mobilität der drei Fluide wird durch die physikalischen Eigenschaften des Schadstoffes, ihr Wechselspiel untereinander und den geologischen Aufbau des Untergrundes bestimmt. Dadurch ist eine **Dreiphasenströmung** nur in sehr eng begrenzten Fluidverhältnissen möglich (BUSCH & LUCKNER 1974, YU 1995).

In der **gesättigten Bodenzone** tritt durch das Fehlen der gasförmigen Phase eine **Zweiphasenströmung** (Grundwasser und NAPL) auf. Eine Zusammenfassung von Wechselwirkungen der Phasen untereinander und der davon abhängigen Mobilität geben DOMENICO & SCHWARTZ (1990), LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1995: 62f) und MERCER & COHEN (1990).

Folgendes ist hinsichtlich der Wechselwirkung von organischen Schadstoffen mit anderen Fluidphasen im Untergrund zu beachten:

- Wasser ist in Bezug auf die Ölphase (= NAPL-Phase) oder Luft immer die benetzende Phase gegenüber dem Gestein.
- Die Ölphasen sind benetzend, wenn sie zusammen mit Luft vorkommen, jedoch nichtbenetzend, wenn sie mit Wasser vergesellschaftet sind.
- Die Ölphase ist das benetzende Fluid in Bezug auf organische Substanzen gegenüber Wasser und/oder Luft.

Dränung und Tränkung sind die dynamischen Prozesse, mit denen verschiedene Fluidphasen sich untereinander ersetzen. Tränkung ist die Verdrängung des nichtbenetzenden Fluids durch ein benetzendes, Dränung ist die Verdrängung des benetzenden Fluids durch ein nichtbenetzendes. Zum Beispiel ist das Verdrängen von Öl durch Wasser ein Tränkungs Vorgang, während das Verdrängen von Wasser in einem Aquifer durch einen MKW einen Dränungs Vorgang darstellt. Es ist wichtig, zwischen diesen beiden Prozessen zu unterscheiden, da die physikalischen Parameter jeweils unterschiedlich sind. Der Parameter relative Durchlässigkeit k_{ri} beschreibt das Konkurrieren mehrerer zusammen auftretender Fluide um ihre Mobilität, wobei ein

Zwischen diesen beiden Endwerten sind beide Phasen in unterschiedlichen Maßen mobil. Die RS der benetzenden Phase wird auch hängende Verteilung genannt (siehe Abbildung 2-5a). Verursacht wird dies durch Kapillarkräfte, die Phase zwischen die engsten Stellen in den Hohlräumen zieht. RS der nichtbenetzenden Phase wird insulare Verteilung genannt. Abbildung 2-5b zeigt ein Beispiel für eine kleine Menge Öl, die in einem wassergesättigten Aquifer als Tropfen isoliert im Zentrum eines Porenraumes hängt.

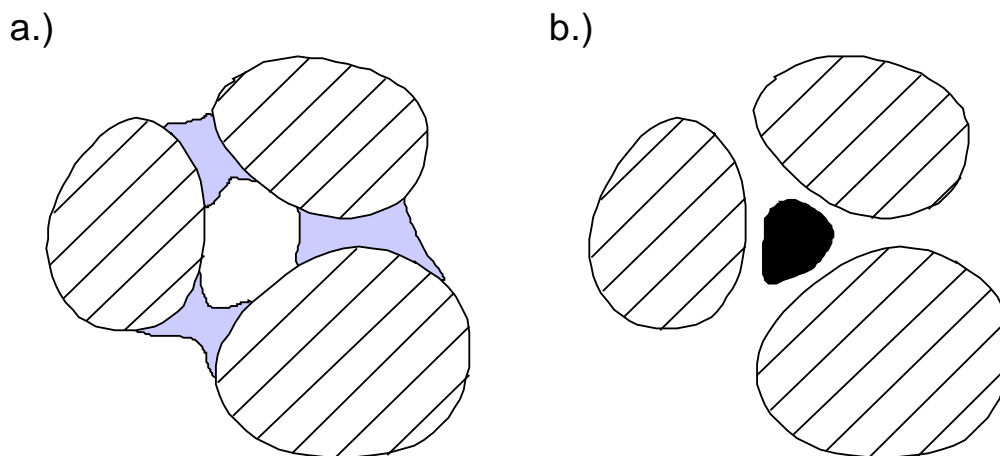


Abbildung 2-5: Beispiele für unterschiedliche Fluidsättigung; a.) hängende Verteilung; die benetzende Phase Wasser liegt in Residualsättigung vor; b.) insulare Verteilung; die nichtbenetzenden NAPL-Phase liegt in Residualsättigung vor. Nach DOMENICO & SCHWARTZ (1990).

Für die ungesättigte Zone trifft folgendes zu: Bodenfeuchte (Wasser), Öl und Luft kommen nebeneinander vor. Wasser ist die benetzende Phase, Luft ist in diesem Fall die nichtbenetzende Phase; die Benetzungseigenschaften von Öl liegt dazwischen. Gegenüber Wasser ist es nicht benetzend, gegenüber Luft ist es benetzend. Deshalb kommt Öl bei seiner RS als Tropfen in der Porenmitte und als Meniskus (= hängende Verteilung) zwischen dem Wasser in den Porenräumen vor.

2.2.6 Volatilisierung

Bei der Volatilisierung treten Phasenübergänge von der flüssigen Schadstoffphase und/oder Wasserphase in die Gasphase oder von an der Bodenmatrix adsorbierten Schadstoffen in die Gasphase auf (Yu 1995). Das Verhalten gelöster und gasförmiger Phasen wird im Wesentlichen von den Prozessen der Ad- und Desorption gesteuert. Diese bestimmen Verteilung und Transport gelöster und gasförmiger Schad-

stoffe im Dreiphasensystem des Bodens (siehe Abbildung 2-6). Bedingt durch den hohen Dampfdruck von LCKW ist ein beträchtlicher Anteil der Schadstoffe als Gasphase vorhanden. In diesem Zustand weisen sie eine sehr hohe Mobilität auf und migrieren durch Gasdiffusion viel schneller als Schadstoffe in Phase oder in gelöster Form.

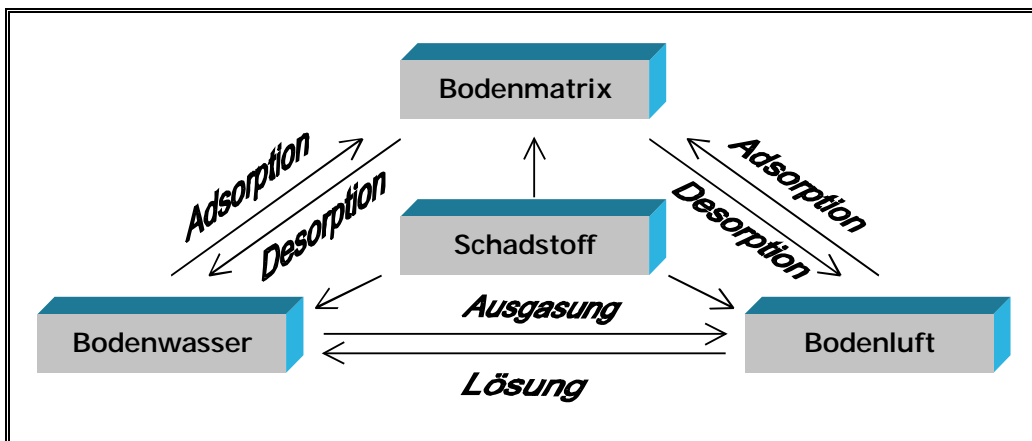


Abbildung 2-6: Verteilungsrelevante Prozesse für Schadstoffe im Untergrund.

Das RAOULT'sche Gesetz beschreibt den Gleichgewichtspartialdruck p einer flüchtigen organischen Substanz in der Atmosphäre über einem idealen Lösungsmittel (DOMENICO & SCHWARTZ 1990). Dadurch lässt sich die Verteilung von organischen Stoffen zwischen einer Schadstoffphase und der (Boden)Luft ermitteln. Nach dem RAOULT'schen Gesetz ist der Partialdruck p bei einer bestimmten Temperatur gleich dem Dampfdruck P_A der reinen Substanz, multipliziert mit ihrem Molenbruch x_A in der Lösung:

$$p = P_A \cdot x_A \quad \text{Gleichung 2-15}$$

mit p = Partialdruck [Pa]

P_A = Dampfdruck der reinen Substanz [Pa]

x_A = Molenbruch [-].

Die Volatilisierung einer in Wasser gelösten organischen Substanz wird durch das HENRY'sche Gesetz beschrieben (DOMENICO & SCHWARTZ 1990). Das Gleichgewichtsverhältnis zwischen der Sättigungskonzentration in der Bodenluft C_{BL} und der Wasserlöslichkeit C_{SH} bei gegebener Temperatur wird als HENRY-Konstante H bezeichnet (REISINGER & GRATHWOHL 1996):

$$H = C_{BL} / C_{SH} \quad \text{Gleichung 2-16}$$

mit H = Henry-Konstante [-]

C_{BL} = Sättigungskonzentration in der Bodenluft [mg/m³]

C_{SH} = Wasserlöslichkeit [mg/l].

2.2.7 Biologischer Abbau

Der biologische Abbau von BTEX und MKW unter unterschiedlichen Milieubedingungen ist aufgrund seiner Relevanz seit Jahren Gegenstand der Umweltforschung. Für eine Vielzahl von Verbindungen wurden natürlich ablaufende Abbauvorgänge im Labor so wie im Feld beschrieben. Mikroorganismen bauen organische Moleküle wie z.B. BTEX ab und decken damit ihren Bedarf an Kohlenstoff und Energie zum Lebenserhalt, zum Wachstum und zur Reproduktion (SCHLEGEL 1992, WIEDEMEIER et al. 1995, WIEDEMEIER 1999). Der erste Abbauschritt wird durch eine Reihe von enzymatisch katalysierten Redoxreaktionen bewerkstelligt, bei dem aus dem ursprünglichen organischen Molekül verschiedene Intermediate gebildet werden. Diese Intermediate gehen in einer Reihe von weiteren Abbauschritten letztlich entweder in die Biomasseproduktion ein oder sie werden vollständig zu CO₂ und Wasser oxidiert. Die oxidativen Reaktionen ergeben Elektronen, die durch eine Reihe von weiteren enzymatisch katalysierten Elektronentransportvorgängen die für die Zelle notwendige Energie für Lebenserhalt und Wachstum bereitstellen (SCHLEGEL 1992). Zur Vervollständigung dieser Elektronentransportvorgänge wird darüber hinaus noch eine „Senke“ benötigt, die umgesetzte Elektronen letztlich aufnimmt. Oft ist diese „Senke“ – Elektronenakzeptor genannt – molekularer Sauerstoff (O₂). In diesem Falle handelt es sich um aerobe Respiration. Bei Fehlen von O₂ können weitere Stoffe als anaerobe Elektronenakzeptoren fungieren. Dabei bildet sich nach STUMM & MORGAN (1970), BOUWER & MCCARTHY (1984) und CHAPELLE (2000) häufig die folgende Reihenfolge aus (in absteigender Richtung): Nitrat (NO₃⁻), dreiwertiges Eisen (Fe³⁺), Sulfat (SO₄²⁻) und CO₂. Die Reihenfolge ist durch sinkende Energieausbeuten und Redoxpotenziale von NO₃⁻ bis zu CO₂ gekennzeichnet. Beispielhaft sind in Abbildung 2-7 die Reaktionsgleichungen des vollständigen aeroben und anaeroben Abbaus von Benzol zu CO₂ unter verschiedenen Elektronenakzeptor-Prozessen aufgeführt. Es ist ersichtlich, dass der oxidierten Spezies jeweils eine reduzierte Spezies gegenübersteht. Bei der Nitratreduktion beispielsweise entsteht gasförmiger Stickstoff. Bei der

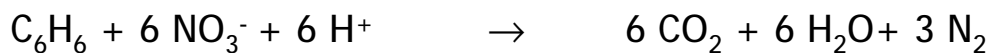
Eisenreduktion entsteht zweiwertiges Eisen (Fe^{2+}), bei der Sulfatreduktion entsteht die reduzierte Verbindung Schwefelwasserstoff (H_2S). Bei der Methanogenese wird die reduzierte Kohlenstoffverbindung Methan (CH_4) gebildet.

Die Wiedergabe des aktuellen Kenntnisstandes bezüglich des biologischen Abbaus von BTEX und MKW würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Es wird auf die zusammenfassenden Darstellungen von SPORMANN & WIDDEL (2000) und PÜTTMANN et al. (2000) verwiesen. SCHMITT (2000) und KARTHIKEYAN & BHANDARI (2001) stellen detailliert den Kenntnisstand zum anaeroben Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen dar.

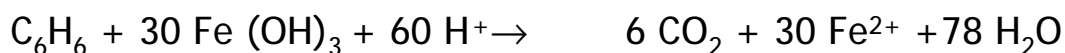
aerob:



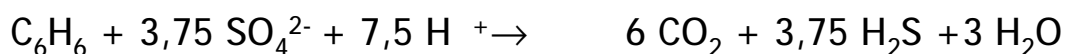
Nitrat- Reduktion:



Eisen- Reduktion:



Sulfat- Reduktion:



Methanogenese:

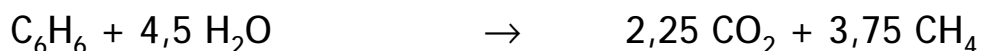


Abbildung 2-7: Reaktionsgleichungen des aeroben und anaeroben Abbaus von Benzol; abgeändert nach PÜTTMANN et al. (2000).

2.2.7.1 Ausbildung von Redoxzonen in einer Schadstofffahne

Die räumliche Abtrennung in verschiedene Redoxzonen wird neuerer Auffassung nach durch konkurrierende mikrobiologische Aktivität hervorgerufen (LOVLEY & GOODWIN 1988, CHAPPELLE & LOVLEY 1992, POSTMA & JAKOBSEN 1996, CHAPPELLE et al. 2000). Nach dieser Auffassung erfolgt eine Oxidation von organischer Substanz (natürlich wie anthropogen eingetragene Stoffe) anhand von mikrobiologischen Nahrungsketten. Am Anfang stehen dabei fermentative Mikroorganismen, die kontinuier-

lich fermentative Produkte wie Acetat und Wasserstoff produzieren. Diese Produkte werden nachfolgend von Mikroorganismen, deren Stoffwechsel terminale Elektronenakzeptor-Prozesse (TEAP) wie Eisen- und Sulfatreduktion beinhalten, genutzt. Da z.B. bei der Eisenreduktion mehr Energie pro Mol oxidierten Acetats oder Wasserstoffs freigesetzt wird als bei der Sulfatreduktion, sind die Fe^{3+} -Reduzierer in der Lage, die Umgebungskonzentrationen der Fermentationsprodukte unterhalb eines Schwellenwertes zu halten, der für die weniger effizienten Sulfatreduzierer notwendig wäre, um aktiv zu werden. Daher können bei ausreichender Verfügbarkeit von Fe^{3+} die Fe^{3+} -reduzierenden Bakterien SO_4^{2-} -reduzierende Bakterien bei ihrer Konkurrenz z.B. um den vorhandenen Wasserstoff in den Hintergrund drängen und die Mehrheit des Elektronenflusses für sich beanspruchen (CHAPELLE et al. 2000). Dies führt im Effekt zur Ausbildung von mehr oder weniger räumlich getrennten Redoxzonen (Abbildung 2-8). Durch einen undichten unterirdischen Lagerbehälter z.B. kommt es zu einer Kontamination des Untergrundes, wobei eine LNAPL (light non-aqueous phase liquids)-Linse (Schadenszentrum) auf dem Grundwasser aufschwimmt und residualer LNAPL in der ungesättigten Zone zurückbleibt. In einem einer ständigen Strömung unterliegenden kontaminierten Grundwasserleiter bildet sich im Bereich des Schadstoffeintrages nach BOUWER & MCCARTHY (1984), LOVLEY et al. (1994) und WIEDEMEIER et al. (1995) im Idealfall eine Abfolge von Redoxzonen in Fließrichtung aus. Dabei treten die niedrigsten Redoxpotenziale, d.h. die am stärksten reduzierten Milieubedingungen im Nahbereich des Schadensherdes auf. Im Schadenszentrum lässt sich häufig gelöstes Methan im Grundwasser nachweisen, welches methanogene Bedingungen anzeigt. An diesem Bereich grenzt in Abstromrichtung eine Zone mit Sulfatreduktion an, in der erniedrigte Sulfatgehalte charakteristisch sind. Darauf folgt eine Zone mit Fe^{3+} -Reduktion, in der das Transformationsprodukt Fe^{2+} erhöht ist. Zum Randbereich der Kontaminationsfahne folgt eine Zone mit Nitratreduktion, die durch erniedrigte NO_3^- -Konzentrationen gekennzeichnet ist. Im weiteren Abstrom herrscht aerobe Respiration vor, die durch verringerte Sauerstoffkonzentrationen gekennzeichnet ist.

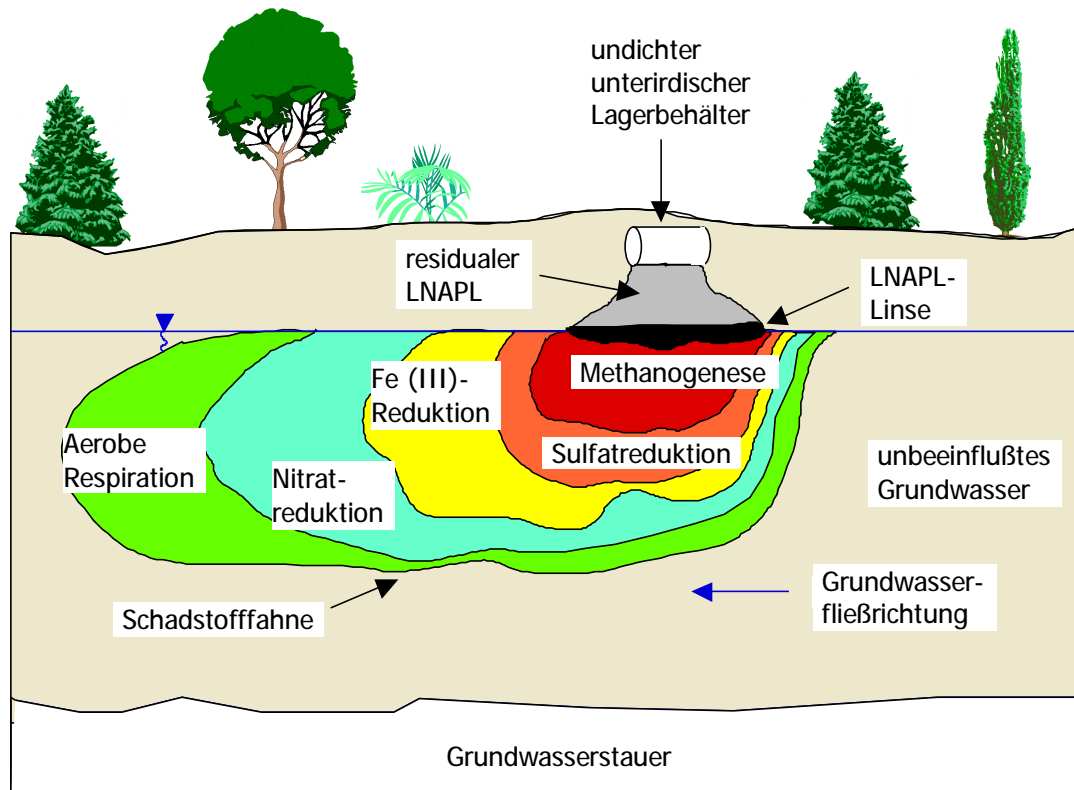


Abbildung 2-8: Idealisierte Abfolge der Redoxzonen in einem mit organischen Schadstoffen kontaminierten Grundwasserleiter; abgeändert nach LOVLEY et al. (1994).

2.2.7.2 Konzeptionelle Modelle für die Ausbildung von Redoxzonen

Für den anaeroben Abbau in Kontaminationsfahnen führen NEWELL et al. (1996) zwei konzeptionelle Modelle für die Beziehung zwischen dem Verlauf der Schadstoffe BTEX, den Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- , und SO_4^{2-} sowie den Transformationsprodukten Fe^{2+} und CH_4 entlang der Fahnentransekte auf (Abbildung 2-9). Der Verlauf der BTEX-Gehalte entlang der Fahnentransekte ist in beiden Modellen identisch. Es wird von einer raschen Zunahme der BTEX-Gehalte zum Schadenszentrum hin gefolgt von einer langsamen Abnahme im Abstrom ausgegangen. Im Fall a.) ist der mikrobielle Abbau durch die Biodegradationsrate limitiert, d.h. in Fließrichtung findet eine kontinuierliche Abnahme der Elektronenakzeptoren sowie eine kontinuierliche Zunahme von Transformationsprodukten statt. Dieser Fall kann an Standorten vertreten sein, die sehr niedrige hydraulische Verweilzeiten aufgrund von hohen Grundwasserfließgeschwindigkeiten aufweisen. Im Fall b.) liegt ein instantaner mikrobieller Abbau vor, d.h. die Biodegradationsrate ist so hoch, dass Elektronenakzeptor-beladenes Grundwasser bereits bei der Passage des Schadensherdes eine umgehende

Zehrung erfährt. Erst im weiteren Abstrom ist ein Wiederanstieg der Elektronenakzeptor-Konzentrationen zu verzeichnen. Dieser Wiederanstieg erfolgt vorwiegend durch randliche Zumischung von unkontaminiertem Grundwasser. Die Transformationsprodukte steigen bei der Passage des Schadensherdes rasch auf hohe Konzentrationen an und bleiben bis weit in den Abstrom auf einem hohen Niveau. Dieser Fall kann an Standorten vertreten sein, die höhere hydraulische Verweilzeiten aufweisen.

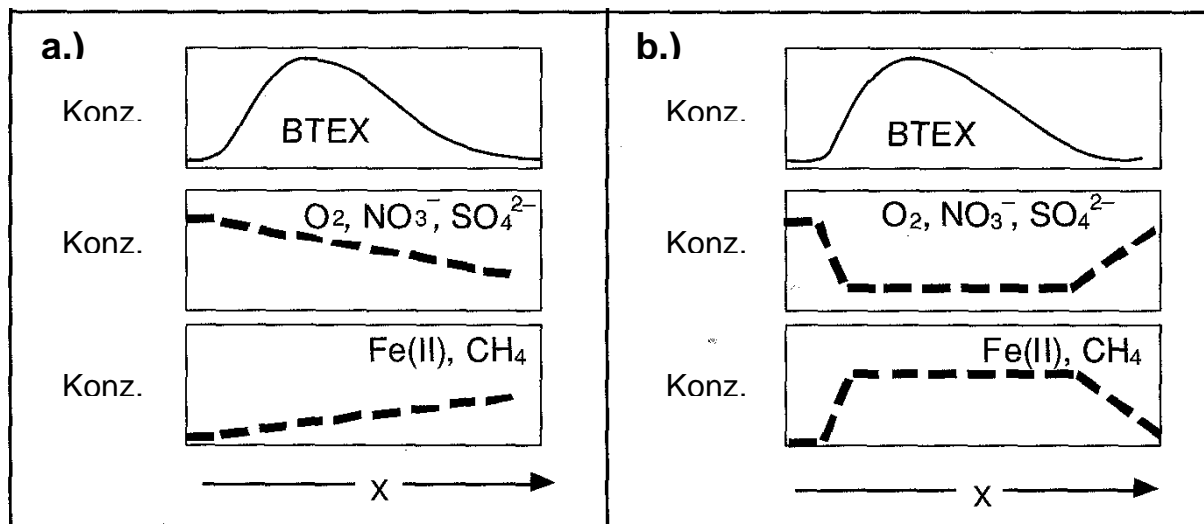


Abbildung 2-9: Konzeptionelles Modell für die Beziehung zwischen den Schadstoffen BTEX, den Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- , und SO_4^{2-} sowie den Transformationsprodukten Fe^{2+} und CH_4 im Grundwasser entlang der Fahnen transekte nach NEWELL et al. (1996). Im Fall a.) ist der mikrobielle Abbau durch die Biodegradationsrate limitiert; im Fall b.) liegt ein instantaner mikrobieller Abbau vor.

3 ANFORDERUNGEN AN UNTERSUCHUNGS- UND AUSWERTUNGSPROGRAMME ZUM NACHWEIS VON NA

Die Nutzung von NA bei der Sanierung von Grundwasserschäden ist in Deutschland in den letzten Jahren zunehmend ins Blickfeld gerückt. Dem aktuellen Kenntnisstand nach ist die Anwendbarkeit von MNA für Mineralölbestandteile wie BTEX unter passenden Randbedingungen in den USA wissenschaftlich anerkannt (NRC 2000).

3.1 Vor- und Nachteile von „Monitored Natural Attenuation“ MNA

Die Vorteile einer Sanierung von Grundwasserschäden mittels „Natural Attenuation“ nach WIEDEMEIER et al. (1999), U.S. EPA, OSWER (1999) und DOLL & PÜTTMANN (1999) können sein:

- Die Schadstoffe werden zu gesundheitlich unbedenklichen Abbauprodukten transformiert (z.B. CO₂ und Wasser), wohingegen mit anderen Sanierungsmethoden die Schadstoffe häufig in eine andere Phase gedrängt oder im Untergrund verlagert werden.
- Es fallen keine Abfallstoffe an, die entsorgt werden müssen.
- Sie führt zu keiner Nutzungsbeeinträchtigung auf dem betroffenen Grundstück; die vorhandene Infrastruktur kann bestehen bleiben.
- Es besteht kein hohes Risiko der unbeabsichtigten Emission von Schadstoffen in die Umgebung wie bei technischen Sanierungsverfahren.
- Sie kann an Standorten durchgeführt werden, die unzugänglich für ingenieurtechnische Sanierungsverfahren sind wie z.B. bei Schadensfällen unter Gebäuden.
- Sie ist erheblich kostengünstiger als herkömmliche Sanierungsverfahren, wie z.B. pump-and-treat.
- Die natürliche Lagerung des Bodens wird nicht gestört. Nach § 1 BBodSchG wichtige Bodenfunktionen wie Fruchtbarkeit werden in den meisten Fällen nicht beeinträchtigt.

- Die Ökobilanz einer Sanierung durch NA wird erheblich besser ausfallen als bei einer herkömmlichen Sanierung mit hohem, über Jahre zu betreibenden Energieaufwand.

Dem stehen folgende Nachteile gegenüber:

- Höhere Unsicherheiten über die Ausbreitung und den Austrag von Schadstoffen sowie über die Produktion von Metaboliten.
- Die Abhängigkeit von natürlichen und anthropogenen Veränderungen der hydrogeologischen, chemischen und biologischen Bedingungen wie z.B. dem Grundwassergradienten und der Fließgeschwindigkeiten, dem pH-Wert, den Elektronenakzeptoren- und Donatoren-Konzentrationen.
- Aquiferheterogenitäten im Allgemeinen können eine Quantifizierung der Abbauprozesse erschweren und damit eine Gefährdungsabschätzung sehr unsicher machen.
- Falls NA als alleinige Maßnahme zur Gefahrenabwehr nicht ausreichen sollte, ist eine Kombination mit aktiven Maßnahmen erforderlich.
- Der Zeitraum bis zum Erreichen des Sanierungsziels kann zu lang sein.
- Wegen der langen Laufzeit einer NA-Maßnahme müssen seitens des Sanierungspflichtigen entsprechende Verpflichtungen eingegangen sowie finanzielle Rückstellungen vorgenommen werden.
- Sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen zur Flankierung einer NA-Maßnahme über längere Zeiträume können erforderlich sein. Eine höherwertige Folgenutzung kann dadurch womöglich nicht umgesetzt werden.
- Zum Verständnis der in situ-Abbauprozesse ist ein höherer qualitativer und finanzieller Untersuchungsbedarf erforderlich.
- Zwischenprodukte des natürlichen biologischen Abbaus können eine größere Toxizität als deren Ausgangsprodukte aufweisen.

- Die Gefahr besteht, dass sich Sanierungspflichtige unter Hinweis auf NA ihrer Verpflichtung entziehen.

3.2 Internationaler/nationaler Sachstand

Eine Vielzahl von wissenschaftlichen Untersuchungen zu NA wurden vorwiegend in den USA durchgeführt. Aus der existierenden Literatur sind hier einige Arbeiten stellvertretend aufgeführt.

Bei dem Mineralölschadensfall in der Nähe von Bemidji, Minnesota handelt es sich um den weltweit am umfangreichsten dokumentierten NA-Standort. Dieser entstand im Jahr 1979 und wurde durch den Bruch einer Pipeline hervorgerufen (BAEDECKER et al. 1993 und COZZARELLI et al. 1994). Dabei traten 1670 m³ Rohöl aus, wurden über einen großen Bereich versprüht und versickerten teilweise in den Untergrund. In der Folge bildete sich ein Ölkörper im Untergrund aus, der die Grundwasseroberfläche erreichte. In der darauffolgenden Zeit wurde ein umfangreiches Grundwassermessstellennetz am Standort installiert (siehe Abbildung 3-1). Leichtflüchtige Ölbestandteile evaporierten in die ungesättigte Bodenzone, lösliche Ölbestandteile traten in das Grundwasser über, es bildete sich eine Kontaminationsfahne aus. Kurze Zeit nach dem Schadensereignis kam Sauerstoffzehrung in Gang, die zum weitgehenden Verbrauch dieses Elektronenakzeptors führte. Danach bildete sich eine anaerobe Zone mit Eisen- und Manganreduktion sowie methanogenen Bedingungen aus (BAEDECKER et al. 1993). In Laborexperimenten wurde gezeigt, dass diese hydrochemischen Phänomene durch mikrobiell bewirkte Abbauvorgänge, die zu einer anaeroben bzw. anoxischen Oxidation von Schadstoffen führten, hervorgerufen wurden (LOVLEY et al. 1989 und GRBIC-GALIC & VOGEL 1987). Zusätzliche Belege für Biodegradation wurden mit dem Nachweis von aromatischen Säuren, die Zwischenprodukte des Aromatenabbaus darstellen, von COZZARELLI et al. (1989) erbracht. Im Grundwasser spielte die aerobe Oxidation weiterhin in den Randbereichen der Fahne eine Rolle.

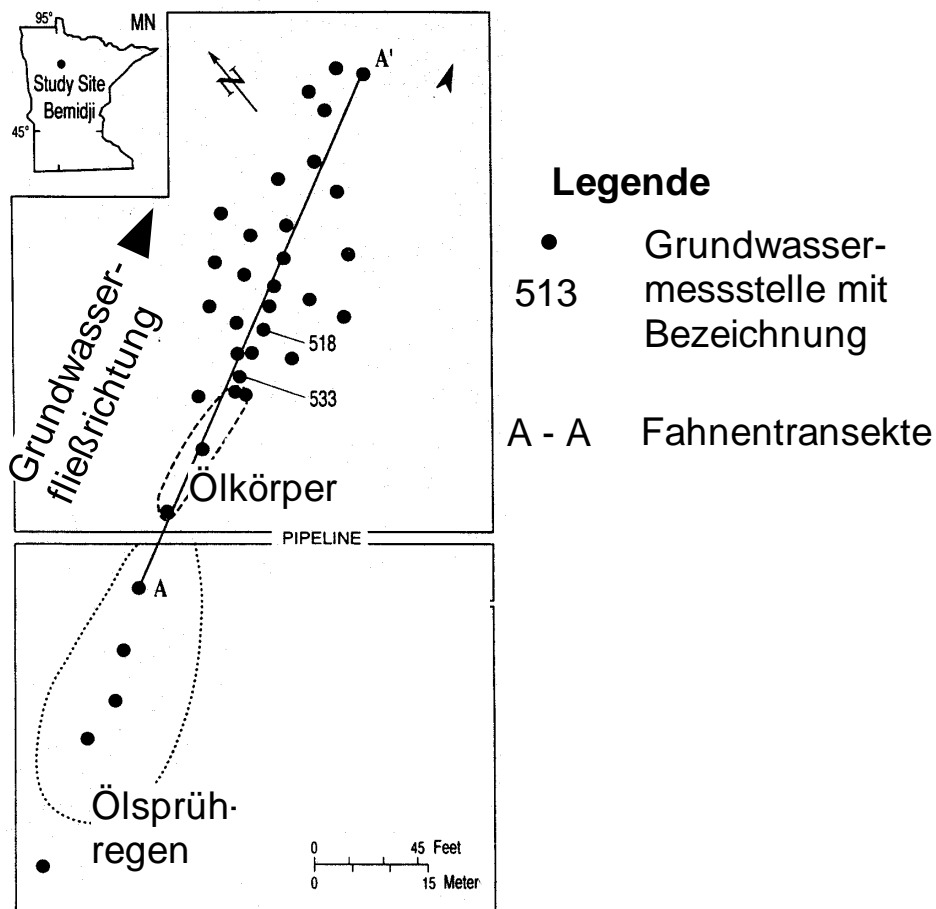
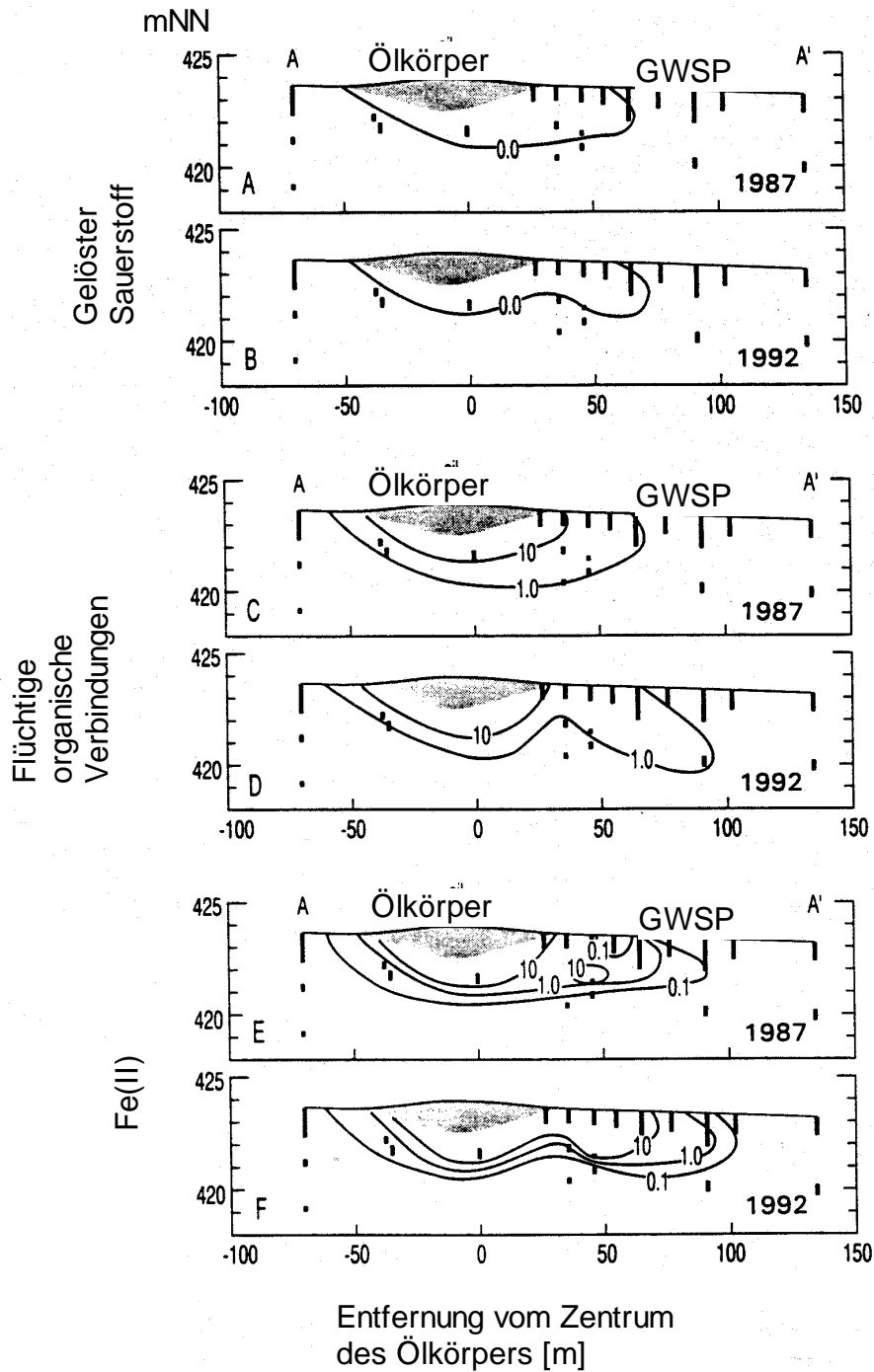


Abbildung 3-1: Lageplan der Grundwassermessstellen am Standort Bemidji, Minnesota (USA); abgeändert nach BAEDECKER et al. (1993). Die Fahnentransekte ist mit eingetragen.

Die in den 80er und 90er Jahren durchgeführten intensiven Untersuchungen belegten eine überwiegende Stationarität der Boden- und Grundwasserkontamination seit 1985. Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 3-2 die Verteilung von gelöstem Sauerstoff, dem Schadstoff-Summenparameter „flüchtige organische Verbindungen“ und Fe^{2+} im Grundwasser entlang der Fahnentransekte im Vergleich der Jahre 1987 und 1992 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass sich die hydrochemischen Anomalien ausgehend vom Ölkörper im oberen Bereich des Grundwassers in Abstromrichtung ausgebreitet hatten. Die Zone der Sauerstoffzehrung besaß in den beiden betrachteten Jahren die gleiche Ausdehnung. Die Ausdehnung der flüchtigen organischen Verbindungen allerdings war 1992 in Abstromrichtung um ca. 25 m größer als 1987. Auch die Zone mit erhöhten Fe^{2+} -Gehalten hatte sich 1992 um ca. 10 m weiter in Abstromrichtung ausgedehnt. Trotz dieser Variationen war die Fahne seit Mitte der neunziger Jahre quasi stationär. Es hatte sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt, bei dem die

Nachlieferung von löslichen Schadstoffen aus dem Ölkörper ins Grundwasser den aeroben und anaeroben Abbauprozessen entsprach. Dadurch waren die Sanierungsschwellenwerte bereits in einer Entfernung von ca. 140 m vom Ölkörper unterschritten (BAEDECKER et al. 1993). Dieser Zustand lässt sich mit dem theoretisch am Standort vorhandenen rein advektiven Schadstofftransport vergleichen. Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit lag bei 55 m bis 180 m pro Jahr (BENNETT et al. 1993); daraus würde sich für den Zeitraum von 1979 bis 1992 ohne Abbau- und Rückhalteprozesse eine Schadstoff-Fahnenlänge von ca. 770 m bis ca. 2520 m ergeben. Anhand der umfangreichen Untersuchungen konnte demonstriert werden, dass Natural Attenuation als wirksamer Prozess eine weitere Ausbreitung der Schadstoffe verhinderte. Eine Quantifizierung dieser Prozesse wurde anhand von numerischen Modellierungen vorgenommen (ESSAID et al. 1995). Neuere Untersuchungen ergaben allerdings, dass sich aromatische Einzelsubstanzen wie o-Xylol in Dezimeter mächtigen Zonen langsam in Abstromrichtung ausbreiten (COZZARELLI et al. 2001).



Legende

- | | | | |
|--|---------------|----|---|
| | Filterstrecke | 10 | Linien gleicher
Konzentration [mg/l] |
|--|---------------|----|---|

GWSP = Grundwasserspiegel

Abbildung 3-2: Hydrologischer Schnitt entlang der Fahnentransekte nach Abbildung 3-1. Gezeigt ist die Verteilung von gelöstem O_2 , flüchtigen organischen Verbindungen und Fe^{2+} im Grundwasser im Vergleich der Jahre 1987 und 1992; abgeändert nach BAEDCKER et al. (1993).

BARKER et al. (1987) prägten den Begriff „natural attenuation“. In einem Feldexperiment wurde ein oberflächennaher, sandiger Aquifer gezielt mit organischen Schadstoffen kontaminiert. Innerhalb eines Jahres wurde ein starker Rückgang der gelösten Schadstoffe Benzol, Toluol und Xylol beobachtet. Dafür wurden die Prozesse der Biodegradation, Verdünnung, Dispersion und Sorption verantwortlich gemacht. An einem Gaswerksstandort beschrieben CHIANG et al. (1989) einen signifikanten Rückgang von Benzol in einem Zeitraum von drei Jahren. Dafür wurden ebenfalls NA-Prozesse verantwortlich gemacht.

Erste in einem weit größeren Rahmen durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass NA-Prozesse weit verbreitet waren. Von HADLEY & ARMSTRONG (1991) wurden 7167 städtische Trinkwasserversorgungsbrunnen in Kalifornien mit dem Ziel untersucht, die Beeinflussung durch Untergrundverunreinigungen mit Vergaserkraftstoff zu ermitteln. Benzol wurde lediglich in 10 Brunnen nachgewiesen. Dieses Ergebnis ließ die Autoren zu dem Schluss kommen, dass Abbauprozesse im Gang waren, die BTEX zehrten und dadurch die Mehrzahl von Trinkwasserversorgungsbrunnen vor einer weitreichenden Kontamination schützten. NA-Prozesse schienen eher die Regel als die Ausnahme zu sein, so dass rasch die Frage aufkam, wie diese ingenieurtechnisch genutzt werden könnten. Daher war die Entwicklung von Methoden zur Ermittlung der Wirksamkeit und der Quantifizierung von NA (= NA-Potenzial) gefordert. SALANITRO (1993) stellten die Bedeutung einer hydrologischen und mikrobiologischen Standortbewertung in den Vordergrund. MCALLISTER & CHIANG (1994) wiesen auf die Bedeutung der Ermittlung von verfügbaren Elektronenakzeptoren, besonders von gelöstem Sauerstoff, hin.

WIEDEMEIER et al. (1995) publizierten ein technisches Protokoll zur Anwendung von NA. Das so genannte „Air Force-Protokoll“ war eines der ersten verfügbaren Dokumente mit konkreten technischen Vorgaben und berücksichtigt ausschließlich Mineralölkohlenwasserstoffe. Darin werden zur Ermittlung des NA-Potenzials am Standort drei so genannte Beweislinien empfohlen:

- die Dokumentation des Schadstoffrückgangs anhand von Zeitreihen aus chemisch-analytischen Untersuchungen
- die Ermittlung von geochemischen Belegen eines biologischen Schadstoffabbaus und
- die Durchführung von begleitenden Abbaustudien im Labor.

Darüber hinaus soll eine Quantifizierung von Abbauprozessen vorgenommen werden. Anhand der verfügbaren Mengen von Elektronenakzeptoren wie O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} und SO_4^{2-} , wird die „Abbaukapazität“ im Aquifer ermittelt. Dies wird mittels stöchiometrischer Berechnungen basierend auf den Reaktionsgleichungen von aeroben und anaeroben Abbauprozessen bewerkstelligt. In der technischen Anleitung der ASTM (1998a) hingegen wird zur Quantifizierung des NA-Potenzials vorgeschlagen, die Schadstofftransportraten mit Biodegradationsraten zu vergleichen. Hierzu ist die Ermittlung von hydrogeologischen Daten wie Strömungsgeschwindigkeit und Dispersion, von geochemischen Daten wie z.B. Sorptionseigenschaften und von mikrobiellen Abbauraten erforderlich. Diese Daten gehen in ein Schadstoffströmungs- und Transportmodell ein, anhand dessen unterschiedliche Transport- und Abbaubedingungen simuliert werden können.

In der Folge zeigte sich bei der Anwendung von MNA, dass eine Anzahl von Prozessen und Wechselwirkungen, die zu einer Beeinflussung von NA führen können, noch unzureichend verstanden wird. COZZARELLI et al. (1999) z.B. wiesen auf die kleinräumige geologische Heterogenität in einem Porenaquifer hin, die eine ebenfalls kleinräumige Heterogenität der vorherrschenden Abbauprozesse bedingte. Dieser Zustand erschwerte die Betrachtung der Abbaubedingungen für die Gesamtfahne.

DAVIS et al. (1999) zeigten anhand eines Langzeit-Monitorings die Variabilität des natürlichen Abbaus von BTEX im Grundwasser in Abhängigkeit von saisonalen Grundwasserschwankungen. Es zeigten sich zunehmende BTEX-Konzentrationen bei steigendem Grundwasserstand und umgekehrt. Dafür wurden saisonale Grundwasserfließrichtungs-Schwankungen und Wasserstandsschwankungen verantwortlich gemacht. Auch in NRC (2000) werden die bisherigen Herangehensweisen kritisch gewürdigt. Es wird anerkannt, dass zumindest für Mineralölkontaminationen MNA weit verbreitet und wissenschaftlich begründet ist. Allerdings wird vorausgesetzt, dass ein weitreichendes Prozessverständnis im Einzelfall vorliegt, welches Ursache-Wirkung-Beziehungen hinreichend genau beschreibt. Dies bedeutet, dass ein Schadstoffschwund mit den dafür verantwortlichen NA-Prozessen in Verbindung gebracht werden muss.

Von Standorten im deutschsprachigen Raum liegen ebenfalls erste Erfahrungen hinsichtlich NA vor. EISWIRTH & HÖTZL (1998) berichten über Untersuchungen zu NA von organischen Schadstoffen an drei Standorten mit unterschiedlichen hydrogeologischen Gegebenheiten. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass die Hydrogeolo-

gie, die Schadstoffgehalte, die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren und die Geochemie des Untergrundes die Prozesse bei NA steuern. BOCKELMANN et al. (2000) beschrieben die Quantifizierung des natürlichen Abbau- und Rückhaltepotenzials am Beispiel des so genannten Testfelds Süd. Dabei wurden anhand der integralen Erfassung des Abstroms und der Bestimmung von Gesamtschadstofffrachten und mittleren Schadstoffkonzentrationen NA-Raten im Feldmaßstab quantifiziert.

WISOTZKY & ECKERT (1997) beschrieben den Sulfat-dominierten BTEX-Abbau im Grundwasser eines Gaswerkstandortes und wiesen gleichzeitig reduzierte Schwefelverbindungen im Sediment nach. Eine Quantifizierung des Abbaus wurde anhand von Oxidationsmittelbilanzen vorgenommen, dadurch sollte eine Trennung von Sorptions- bzw. Verdünnungseffekten erfolgen. SCHMITT et al. (1998) untersuchten am selben Standort die Beeinflussung einer Boden- und Grundwassersanierung auf den Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Metabolitenbildung. Bei den Metaboliten handelte es sich vorwiegend um aromatische Säuren. Zu Beginn der Sanierung fand ein Schadstoffabbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen statt. Aufgrund von Sauerstoffeintrag im Zuge einer Bodenauskoffnung wurde der Schadstoffabbau gestört. In der Folge wurden deutlich ansteigende Schadstoffgehalte nachgewiesen. Die Metabolitenbildung zeigte ebenfalls spezifische Veränderungen der Abbauvorgänge an.

ZEYER et al. (1999) führten eine NA-Feldstudie an einem Mineralölschadensfall im Grundwasser in der Schweiz durch. Nach einer detaillierten hydrogeologischen Erkundung des Standortes wurde ein hydrochemisches Monitoringprogramm durchgeführt. Das beim biologischen Abbau gebildete CO_2 führte neben der Karbonatauflösung zu einer Erhöhung des dissolved inorganic carbon (DIC) im Grundwasser. Anhand von stöchiometrischen Berechnungen wurde der theoretische Umsatz von Elektronenakzeptoren und der jeweils gebildete DIC berechnet und mit dem analytischen Befund anhand von DIC-Bilanzen verglichen. Dabei zeigte sich, dass die gemessene DIC-Erhöpfung doppelt so hoch lag wie die berechnete. Diese Diskrepanz wurde auf eine unzureichende Erfassung von sulfatreduzierenden und methanogenen Abbauprozessen am Standort zurückgeführt.

3.3 Vorhandene Unterlagen zu MNA

Die U.S. Air Force publizierte im Jahr 1995 einen Leitfaden, wie NA bei Altlastenerkundungen im Hinblick auf MKW-Verunreinigungen erkannt und bei Sanierungsplanungen berücksichtigt werden kann (WIEDEMEIER et al. 1995). In der darauffolgenden Zeit wurde eine Vielzahl von Dokumenten veröffentlicht, die sich mit den Anforderungen an Untersuchungs- und Auswertungsprogrammen von NA auseinandersetzen. So ist z.B. die Erhebung und Auswertung von Felddaten in der technischen Anleitung der ASTM (1998a) und der Direktive der OSWER (1999) festgeschrieben. In Tabelle 3-1 sind diese sowie weitere Dokumente kurz beschrieben und bewertet.

Tabelle 3-1: Literaturwerke, die sich mit Untersuchungs- und Auswertungsprogrammen von NA befassen

Dokument	Beschreibung/Bewertung
ASTM (1998a): Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites (E 1943-98); West Conshohocken, Pennsylvania.	<p>Das Dokument bezieht sich auf NA von Mineralölkohlenwasserstoffen und verfolgt eine praxisorientierte Herangehensweise. Beschrieben werden verschiedene Methoden zur Bestimmung von NA-Raten aus Felddaten. Angaben zur technischen Durchführung des Monitorings werden nicht gemacht. Ein Fließschema erläutert die konzeptionelle Vorgehensweise bei NA.</p> <p><i>Das Dokument umreißt die bei NA zu untersuchenden Parameter und macht konkrete Angaben zur konzeptionellen Vorgehensweise.</i></p>
Carey, M.A., Finnamore, J.R., Morrey, M.J. & Marsland, P.A. (2000): Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. (Ed. Environmental Agency Bristol U.K); R&D Publication No. 95.	<p>Die vorgeschlagene Herangehensweise passt die Methodik der U.S.-amerikanischen „Technical Protocols“ an britische hydrogeologische Verhältnisse (geklüftete Festgesteinsaquifere) an. Es wird eine vierstufige Bewertung von NA empfohlen. Die Vorgehensweise wird anhand von ausführlichen Fließschemata erläutert.</p> <p><i>Das Dokument gibt Anhaltspunkte für vergleichbare Fallgestaltungen von NA in Festgesteinsaquiferen.</i></p>
NRC – National Research Council (2000): Natural Attenuation for Groundwater Remediation.- Commission on Geosciences, Environment and Resources; National Academy Press, Washington, D.C.	<p>Der Report stellt eine Zusammenfassung des aktuellen Wissensstandes hinsichtlich NA für eine Vielzahl von Grundwasser-relevanten Schadstoffen dar. Wissenschaftliche Grundlagen, Herangehensweisen und eine Bewertung von U.S.-amerikanischen „Technical Protocols“ sind aufgeführt. Der Report kommt zu dem Schluss, dass unter den richtigen Voraussetzungen NA zur Anwendung kommen kann. Der höchste Wissensstand existiert für BTEX, daraus ergibt sich die bevorzugte Anwendung von NA bei dieser Schadstoffgruppe. Es wird die Erarbeitung von Ursache-Wirkung-Beziehungen empfohlen, die anhand von so genannten „Footprints“ einen Schadstoffschwund mit den</p>

	<p>dafür verantwortlichen NA-Prozessen in Verbindung bringen soll.</p> <p><i>Der Report stellt ein Kompendium des aktuellen Wissens über NA für eine Vielzahl von Schadstoffen dar und gibt Empfehlungen für die zukünftige Herangehensweise ab.</i></p>
<p>TNO – Netherlands Organization for Applied Scientific Research (1999): Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols.- 69 S. + XXXIV S.; Apeldoorn, The Netherlands.</p>	<p>Der Report fasst die zum bis zum Jahr 1998 verfügbaren „Technical Protocols“ und Anleitungen zusammen. Er berücksichtigt Mineralölkohlenwasserstoffe und BTEX. Im Anhang sind die Hauptmerkmale der beschriebenen Literatur wiedergegeben.</p> <p><i>Der Report weist lediglich einen geringen Informationsgehalt auf.</i></p>
<p>U.S. EPA (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water (EPA/600/R-98/128).- 78 S.; (September 1998); Washington, D.C.</p>	<p>Ein Schwerpunkt des Dokuments liegt in der Anwendung von NA bei den Schadstoffgemischen BTEX und LCKW im Grundwasser. Das Protokoll beinhaltet ein Punktesystem zur Ermittlung des NA-Potenzials hinsichtlich der reduktiven Dechlorierung von LCKW. Darüber hinaus wird die Verwendung der Modelle BIOSCREEN und BIOPLUME III empfohlen. Es werden keine Angaben zur Durchführung eines Langzeit-Monitorings gemacht.</p> <p><i>Das Protokoll führt teilweise sehr detailliert die Grundlagen der verschiedenen NA-Prozesse auf. Das empfohlene Punktesystem wurde mittlerweile von NRC (2000) abgelehnt.</i></p>
<p>U.S. EPA, - OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites (OSWER Directive 9200.4-17P).- 32 S.; (April 1999); Washington, D.C.</p>	<p>Dieses Dokument beschreibt die Herangehensweise an NA vom Standpunkt der U.S. EPA aus. Der Anwendungsbereich ist für Altlastenprogramme unter der Zuständigkeit der U.S. EPA gegeben. Die Schadstoffgruppe der BTEX weist den höchsten Wissensstand hinsichtlich NA-Prozessen auf. Grundlegend für die Anwendung von NA sind eine Kontrolle der Schadensquelle sowie ein Langzeit-Monitoring.</p> <p><i>Es stehen allgemeine Angaben zur Anwendung von NA im Vordergrund, Angaben zur technischen Durchführung werden lediglich untergeordnet gemacht.</i></p>
<p>Wiedemeier, T.H., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Miller, R.N. & Hansen, J.E. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater.- [2 Bde.], Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE); San Antonio, Texas.</p>	<p>Das Air Force-Protokoll war eines der ersten verfügbaren Dokumente hinsichtlich der Anwendung von NA. Es berücksichtigt ausschließlich Mineralölkohlenwasserstoffe. Detailliert werden Untersuchungsmethoden beschrieben und Fallbeispiele gezeigt. Ein Fließschema zur Durchführung von NA ist aufgeführt. Kraftstoffadditive wie das MTBE werden nicht berücksichtigt.</p> <p><i>Das Protokoll erläutert fundiert das bei der Anwendung von NA relevante Wissen in übersichtlicher Form.</i></p>

<p>Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J. & Wilson, J.T., (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Hydrocarbons in the Subsurface.- 617 S.; New York (John Wiley & Sons).</p>	<p>Dieses Werk stellt das erste „Lehrbuch“ über NA von Mineralölprodukten und LCKW dar. Es fasst angefangen von den relevanten physikalischen und chemischen Grundlagen über die unterschiedlichen Abbaubedingungen, Untersuchungsmethoden, der Modellierung von NA-Prozessen bis hin zu Fragen des Monitorings den Stand bis dato zusammen. Am Ende eines jeden Kapitels finden sich umfangreiche Literaturzitate.</p> <p><i>Für die Praxis stellt es ein umfangreiches Nachschlagewerk dar.</i></p>
<p>Wisconsin Department of Natural Resources (WDNR) (1999): Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases (Pub-RR-614).- Bureau for Remediation and Redevelopment.</p>	<p>Das Dokument bezieht sich auf NA von Mineralölkohlenwasserstoffen und verfolgt eine praxisorientierte Herangehensweise. Es werden Methoden zur Standortcharakterisierung, Datenauswertung und zum Monitoring von NA aufgeführt. In einem umfangreichen Anhang werden sämtliche Methoden vertieft erläutert. Generell wird eine Kontrolle der Schadensquelle gefordert.</p> <p><i>Durch seine Praxisnähe ist das Dokument eine sinnvolle Arbeitshilfe.</i></p>
<p>Minnesota Pollution Control Agency (2000): Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water (Draft).- 49 S.</p>	<p>Das Dokument bezieht sich auf NA von chlorierten Kohlenwasserstoffen und lehnt sich an U.S. EPA (1998) an. In einer Screening-Phase werden Standortdaten erhoben. Die Erkenntnisse werden in einer nachfolgenden Phase vertieft. Das Protokoll beinhaltet ein Punktesystem zur Ermittlung des NA-Potenzials hinsichtlich der reduktiven Dechlorierung von LCKW. Im Anhang ist ein Arbeitsplan für die unterschiedlichen Phasen aufgeführt.</p> <p><i>Das Dokument nimmt Bezug auf U.S. EPA (1998), worin detailliertere Informationen zu finden sind.</i></p>

Bis Ende der Neunziger Jahre hatte sich das amerikanische NA-Konzept und die begleitende Diskussion in Deutschland geringe Beachtung gefunden. Vereinzelt erschienen Arbeiten, bei denen auf natürlich ablaufende Abbauprozesse verwiesen wurde.

In Deutschland existieren bislang drei Vorschläge für detaillierte Untersuchungs- und Auswertungsprogramme von NA. LÜHR (2000) gibt Vorschläge für ein systematisches Monitoringprogramm. Anhand einer dreistufigen Vorgehensweise soll ermittelt werden, ob NA am jeweiligen Standort eingesetzt werden kann. Hierzu sind Prognosen zum Verlauf von NA zu erstellen, die nachfolgend zu verifizieren sind. Es werden konkrete Vorschläge zur Messstellenanordnung gemacht. MARTUS & PÜTTMANN

(2000) schlagen eine detaillierte Herangehensweise vor, welche anhand von Felddaten die Ermittlung von Abbauraten zur Schadensprognose beinhaltet. Die Felduntersuchungen werden anhand eines auf die jeweils am Standort vorhandenen Schadstoffe angepaßten Monitoringkonzeptes durchgeführt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf der hydrochemischen Charakterisierung der Kontaminationsfahne, der sie beeinflussenden Parameter und der zeitlichen Entwicklung der Fahne. Mit den erhobenen Daten werden Prognosen hinsichtlich des Schadstoffverhaltens unter Zuhilfenahme von analytischen bzw. numerischen Modellen erstellt. Es ist der Nachweis zu erbringen, dass am Schadensstandort natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse in ausreichendem Maße ablaufen, so dass in einem vertretbaren Zeitrahmen die Sanierungszielwerte erreicht werden können. RÜGNER et al. (2001) geben eine Übersicht über Methoden zur Implementierung von NA sowie eine mögliche Entscheidungsstruktur für eine Bewertung von NA an. Bei der Auswahl der Methoden steht die Nutzbarkeit für die Ermittlung des NA-Potenzials im Vordergrund. Diese Publikation beinhaltet weniger konkrete technische Angaben bezüglich des strukturellen Aufbaus eines Monitoringprogramms als vielmehr eine Sammlung von bekannten und innovativen Methoden wie z.B. direct push-Verfahren zur schnellen Schadenserkundung.

Seit 1999 richtet die DECHEMA e.V. im jährlichen Turnus ein Symposium zu Natural Attenuation aus. Im Rahmen dieses Forums findet ein reger Austausch von Konzeptionen für eine deutsche Herangehensweise an diesen Themenkomplex statt. In Deutschland fehlen Erfahrungen mit Daten aus Felduntersuchungen mit mehrjähriger Laufzeit bislang völlig. Daraus resultiert unter anderem ein Defizit hinsichtlich eines Prozessverständnisses für die am jeweiligen Standort ablaufenden Vorgänge. Dies hat auch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) erkannt und deshalb ein Forschungsverbundvorhaben mit dem Titel „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer“ ausgeschrieben, welches 2002/2003 beginnt. Mit Ergebnissen ist allerdings nicht vor 2005 zu rechnen.

4 ERSTELLUNG EINES UNTERSUCHUNGS- UND AUSWERTUNGSPROGRAMMS ZUM NACHWEIS VON NATÜRLICHEN ABBAU- UND RÜCKHALTEPROZESSEN IN DER GESÄTTIGTEN BODENZONE

4.1 Grundlegende Merkmale des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms

Bei der Sichtung der in Kapitel 3.3 aufgeführten Literatur wurde deutlich, dass diese programmatisch ähnliche Merkmale aufweist. Diesen Merkmalen sollte bei der Erstellung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms Rechnung getragen werden. Sie werden im Folgenden kurz erläutert.

Es zeigte sich, dass bei MNA konventionelle Vorgehensweisen der Altlastenerkundung angewendet werden, um die Nutzbarkeit des NA als Alternative oder Ergänzung zu technischen Sanierungsverfahren bewerten zu können. Die Planung einer MNA-Maßnahme wird in abgestufter Vorgehensweise in verschiedene Phasen unterteilt, die sukzessiv zu einer Bewertung des Standortes führen.

Im Allgemeinen ist der Nachweis zu erbringen, dass am Schadensstandort bereits natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse in ausreichendem Maße ablaufen. Nach der gängigen deutschen Sichtweise sind dabei Prozesse, die zu einer tatsächlichen **Schadstoffeliminierung** führen, von vorrangigem Interesse (siehe hierzu das Positionspapier zu MNA in Deutschland von BEITINGER et al. 1999). Hierzu können folgende Belege herangezogen werden:

- Erfassung von detaillierten geologischen, hydrogeologischen, geochemischen und biochemischen Standortdaten und deren räumliche und zeitliche Änderung.
- Erstellung von Trendanalysen der zeitlichen Veränderung der Schadstoffkonzentration aus Daten früherer Untersuchungen.
- Optional die Bestimmung der standorttypischen Mikrobiologie und deren Schadstoffabbauvermögen durch Laboruntersuchungen.

4.2 Beschreibung des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms

Die folgenden Ausführungen bezüglich des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms basieren auf der Publikation von MARTUS & PÜTTMANN (2000).

4.2.1 Programmatischer Aufbau

Die im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Vorgehensweise für ein Untersuchungs- und Auswertungsprogramm lehnt sich an das in Kapitel 3.3 aufgeführte Dokument zur Nutzung von NA bei LCKW/BTEX-Schäden (U.S. EPA 1998) an und berücksichtigt die gesetzlichen Regelungen des BBodSchG und der BBodSchV. Die Themenbereiche Probennahme und Analytik wurden unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Technik auf der Grundlage der einschlägigen Normen, Regelwerke und Empfehlungen sachverständiger Fachverbände erarbeitet. Der Anwendungsbereich im Sinne dieser Arbeit bezieht sich auf Verunreinigungen mit den Mineralölprodukten BTEX und MKW. Grundsätzlich kann der Anwendungsbereich auch auf andere organische Schadstoffe mit ähnlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften ausgedehnt werden.

Grundlage für eine Prüfung der Nutzbarkeit von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen auf einem Standort sollte eine Detailuntersuchung zur abschließenden Gefährdungsabschätzung bilden. Im Rahmen einer Bewertung aller gefahrenrelevanten Umstände des konkreten Einzelfalles sowie bei der vergleichenden Betrachtung der zur Gefahrenbeseitigung geeigneten, erforderlichen und angemessenen Maßnahmen kann geprüft werden, ob bei der Sanierung von Untergrundverunreinigungen oder zur Verminderung von Gefahren natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse genutzt werden können.

Zur vertieften Untersuchung der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse wird im Weiteren eine abgestufte Vorgehensweise empfohlen, die in Abbildung 4-1 aufgeführt ist. Zunächst ist eine **Bestandsaufnahme und Auswertung** der bei der orientierenden Untersuchung/Detailuntersuchung ermittelten Daten vorzunehmen, um die Lage und Ausbreitung der Kontamination in der ungesättigten Zone und Erstreckung der Schadstofffahne im Grundwasser zu ermitteln. Bestehende Datenlücken hinsichtlich der Eingrenzung bzw. der Beschreibung der Kontamination sind dabei herauszuarbeiten, um deren Schließung in den nachfolgenden Untersuchungsschritten zu ermöglichen.

Die erfassten Daten finden Eingang in ein vorläufiges **konzeptionelles Arbeitsmodell** zur Beschreibung des Standortes. Es dient dazu, Aussagen über die hydrogeologischen und hydrochemischen Verteilungsmuster in Bezug auf Grundwasserfließrichtung sowie auf Transport und Abbau der Schadstoffe im Untergrund zu treffen.

Anschließend erfolgt eine **erste Einschätzung** der grundsätzlichen Eignung des Standorts hinsichtlich der Nutzbarkeit natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse. Zur Ermittlung des Fahnenzustandes erfolgt, soweit bekannt, eine Dokumentation des historischen Verhaltens des Schadens in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone unter Annahme von konstanten Randbedingungen.

Zeigt sich bei der ersten Einschätzung, dass der Standort für die Anwendung des natürlichen Abbaus und Rückhaltes für eine Sanierung ungeeignet ist, sollte eine Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen Maßnahmen erfolgen.

Nachdem hinsichtlich der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse eine hinreichende Datenlage erarbeitet und eine grundsätzliche Standorteignung aufgezeigt wurde, erfolgt die Erstellung und Durchführung eines **vertieften Standort-Untersuchungsprogramms** für das Grundwasser. Dabei erfolgt eine sukzessive Schließung der Datenlücken anhand zusätzlich eingerichteter Messstellen bzw. Bohrpunkte. Die dabei untersuchten Parameter dienen zur Durchführung einer „Fahnenkartierung“, bei der eine Bestimmung der hydrogeochemischen Eigenschaften und eine Beschreibung der Redoxzonen im Bereich der Fahne vorgenommen wird. Anhand einer Ergebnisauswertung von Transport und Reaktionen werden Aussagen zum Abbau- und Rückhaltepotenzial und dem Langzeitverhalten der Schadstofffahne getroffen. Der Schadstoffaustrag über das Grundwasser (progressive/stabile/schrumpfende Fahne) ist anhand von Grundwasserbeprobungen zu erkunden. Darauf aufbauend wird eine vorläufige Prognose des zukünftigen Schadstoffverhaltens getroffen. Weiterhin erfolgt die Erstellung einer Kostenprognose.

Sollte sich im Rahmen des vertieften Standortuntersuchungsprogramms anhand der neu erhobenen Daten (z.B. bislang undetektierte Fahnenausbreitung) zeigen, dass der Standort für eine Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse ungeeignet ist, kann auf der gewonnenen, breiten Datengrundlage eine **Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen Maßnahmen** erfolgen.

Aufgrund der beim vertieften Standortuntersuchungsprogramm gewonnenen Kenntnisse wird – falls erforderlich – anschließend eine **Kontrolle der Kontaminations-**

quelle (z.B. die Entfernung der Kontaminationsquelle, die Stilllegung und der Ausbau von undichten Lagerbehältern und das Abpumpen von aufschwimmender freier Ölphase) durchgeführt. Damit soll die Schadstoffnachlieferung unterbunden und die Dauer für die Sanierung des Standortes durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse verkürzt werden. Nach Abschluss dieser Maßnahmen erfolgt die Durchführung der **Fahnenkartierung**, wie oben erläutert. Die bei der Kontrolle der Kontaminationsquelle gewonnenen Erkenntnisse können eine Nutzbarkeit der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse in Frage stellen. Dies ist z.B. der Fall bei komplexen geologischen Verhältnissen im Bereich der Kontaminationsquelle, die keine sichere Ermittlung des Schadstoffaustrags ins Grundwasser zulässt. In solchen Fällen wird eine Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen Maßnahmen erfolgen.

Im Rahmen der vertieften Standortuntersuchung wird eine Bestimmung der Schadstoffgehalte im Sickerwasser der ungesättigten Zone durchgeführt. Die dabei gewonnenen Kenntnisse dienen zur Erfassung und Bilanzierung des Schadstoffaustrags von der ungesättigten in die gesättigte Zone.

Die Bewertung der Ergebnisse der Fahnenkartierung dient der zuständigen Fachbehörde als Grundlage für eine Entscheidung, ob die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse am jeweiligen Standort zur Schadstoffverminderung oder bei der Sanierung genutzt werden können. Im Falle einer positiven Entscheidung sollte die Durchführung eines **Verlaufsmonitorings** des Grundwassers unter Berücksichtigung der standortspezifischen Randbedingungen erfolgen.

Das Verlaufsmonitoring wird in einer abgestuften Vorgehensweise den Standortverhältnissen angepasst. Dabei sind drei Monitoringzyklen zu unterscheiden, die in Kapitel 4.4 näher erläutert werden:

- 1. Monitoringzyklus (Orientierende Phase)
- 2. Monitoringzyklus (Validierungsphase)
- 3. Monitoringzyklus (Langzeitmonitoring).

Das Verlaufsmonitoring stellt eine fachtechnische Kontrolle dar, mit der ein natürlicher Schadstoffabbau zeitlich differenziert dokumentiert und bewertet werden kann.

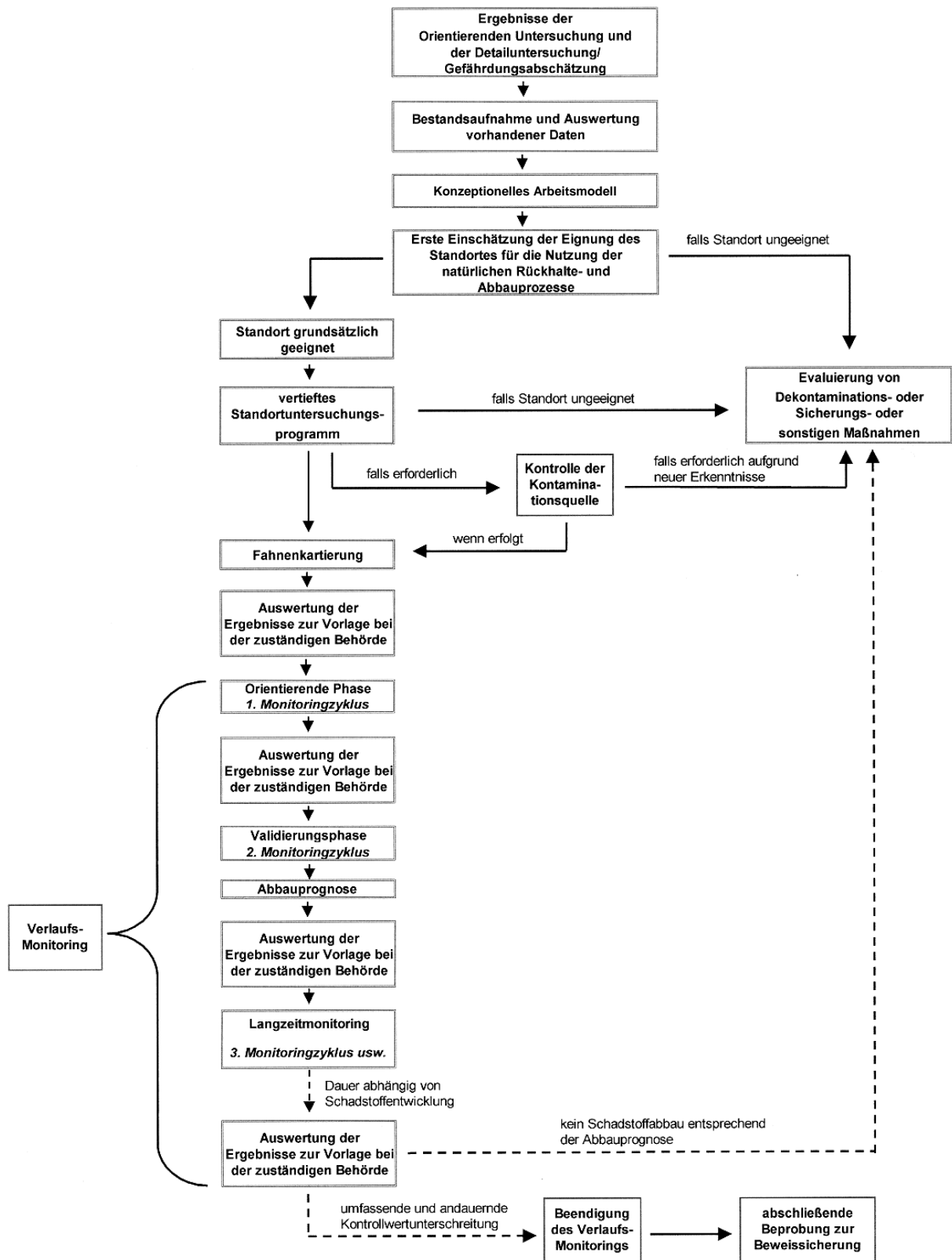


Abbildung 4-1: Konzeptionelles Vorgehen für die Prüfung der Anwendbarkeit und der Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse in der gesättigten Bodenzone.

Sollten sich während des Verlaufsmonitorings negative Veränderungen am Standort wie z.B. kontinuierlicher Anstieg von Schadstoffgehalten in einem Teilbereich und Expandieren der Fahne zeigen, wird gegebenenfalls der zuständigen Behörde die Empfehlung zur Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen Maßnahmen gegeben. Am Ende eines jeden Monitoringzyklus erfolgt eine Auswertung der Ergebnisse mit Handlungsempfehlungen, die der zuständigen Behörde zur Entscheidung über das weitere Vorgehen vorzulegen sind.

Der Untersuchungszeitraum für die Validierungsphase (2. Monitoringzyklus) ist auf vier Jahre festgelegt. An dessen Ende wird auf Grundlage der bis dahin aus den Zeitreihen gewonnenen Erkenntnisse eine abschließende **Prognostizierung** des weiteren Fahnen- und Abbauverhaltens sowie der Abbauleistung über den gesamten Zeitraum der Überwachung der Schadstofffahne durchgeführt. In diesem Rahmen erfolgt auch eine abschließende Einschätzung der Eignung des Standortes hinsichtlich der Nutzbarkeit der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Sanierung.

Die Dauer des nachfolgenden Langzeitmonitorings ist abhängig vom Fortgang der Schadstoffentwicklung. Dem auf die Dauer von fünf Jahren angelegten 3. Monitoringzyklus werden gegebenenfalls gleichartige weitere Zyklen nachgeschaltet, an deren Ende jeweils eine Auswertung der Ergebnisse zur Vorlage bei der zuständigen Behörde steht. Zeigt sich während des Langzeitmonitorings eine umfassende und andauernde Kontrollwertunterschreitung entsprechend der Abbauprognose, wird das Verlaufsmonitoring beendet und eine abschließende Beprobung zur Beweissicherung durchgeführt (siehe Kapitel 4.4).

Sollte kein Schadstoffabbau entsprechend der Abbauprognose stattfinden, wird gegebenenfalls der zuständigen Behörde die Empfehlung zur Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen Maßnahmen gegeben.

4.2.2 Neubewertung der Gefahrenlage

Sollten sich im Verlauf des vertieften Standortuntersuchungsprogramms, bei der Kontrolle der Kontaminationsquelle oder während des Verlaufsmonitorings frühere Gefahrenverdachtsmomente bestätigen oder neue ergeben, ist eine Neubewertung der Gefahrenlage vorzunehmen. Diese ist analog der Gefährdungsabschätzung gemäß den gesetzlichen Regelungen durchzuführen.

4.2.3 Ausschlusskriterien für eine Anwendung von MNA

Generell sind bei der Prüfung der Nutzbarkeit natürlicher Selbstreinigungsprozesse alle gefahrenrelevanten Umstände des jeweiligen Einzelfalls zu berücksichtigen. Dennoch gibt es eine Reihe von Kriterien, die eine Eignung der Methode ausschließen oder einschränken:

- sensible aktuelle oder planungsrechtlich zulässige Nutzungen am Standort oder in seinem Umfeld
- komplexe Schadensfälle
- Karst- und Kluftgrundwasserleiter
- mögliche Ausbreitung von Schadstoffen in bislang nicht kontaminierte Umweltmedien oder Bereiche („cross media transfer“; z.B. bei progressivem Fahnenzustand)
- unverhältnismäßig langer Zeitraum bis zum Erreichen des Sanierungsziels im Vergleich zu herkömmlichen technischen Sanierungsverfahren.

Werden ausschließlich stoffliche Kriterien zugrunde gelegt, besteht keine oder eine eingeschränkte Eignung bei:

- Schadensfällen mit nicht eindeutig identifizierten Schadstoffen
- Stoffen, deren Eigenschaften und Wirkungen noch nicht hinreichend erforscht sind
- Stoffen, die biologisch nicht oder nur schwer abbaubar sind
- gut löslichen bzw. mobilen Stoffen
- bakteriziden, ökotoxischen und karzinogenen Stoffen
- Stoffen, bei deren Abbau sich gut lösliche, mobile, schwer abbaubare, bakterizide, ökotoxische und karzinogene Metaboliten bilden können.

4.2.4 Probennahme und Analytik bei Sicker- und Grundwasser

4.2.4.1 Beprobung Grundwasser

Wurde bereits eine Detailuntersuchung durchgeführt, sind die Schadstoffbelastungen und ihre räumliche Verteilung im Untergrund im Wesentlichen bekannt. In solchen Fällen ist lediglich der Bedarf zur Einrichtung neuer Messstellen für das Verlaufsmonitoring zu ermitteln. Weiterhin ist die Eignung bestehender Messstellen zu überprüfen.

An Standorten, für die noch keine ausreichenden Kenntnisse der Schadstoffverteilung vorliegen, sind im Rahmen des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms weitergehende Untersuchungen zur horizontalen und vertikalen Eingrenzung der Schadstoffbelastungen durchzuführen und bestehende Datenlücken zu schließen.

Die folgenden Kapitel beschreiben die Anforderungen an die Einrichtung und Anordnung von Messstellen, die dem vertieften Standort-Untersuchungsprogramm und dem Verlaufsmonitoring dienen. Qualitätssichernde Maßnahmen bei der Probenahme und Analytik von Sicker- und Grundwasser sind in Kapitel 4.2.9 aufgeführt.

4.2.4.2 Messstelleneinrichtung für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm/ Verlaufsmonitoring

Grundsätzlich sind Grundwassermessstellen einzurichten, die eine tiefenorientierte Beprobung ermöglichen (Multilevel-Messstellen). Hierzu sind zur Erfassung von unterschiedlichen Grundwasserleitern bzw. -horizonten nach DVWK-Merkblatt Nr. 245/1997 und ALA AG QS (2000) bevorzugt Messstellengruppen einzurichten. Messstellengruppen bestehen aus einzelnen, tiefenorientiert eingebauten Messstellen (siehe Abbildung 4-2). Von der Einrichtung von Messstellenbündeln, d.h. aus mehreren, in unterschiedlichen Tiefen verfilterten und in einer Bohrung installierten Messstellen ist abzuraten, da ein ordnungsgemäßes Abdichten der Messstellen gegeneinander technisch schwierig ist.

Der Ausbaudurchmesser der Einzelmessstellen sollte mindestens DN 125 betragen. Die Länge und Lage des Filters ist auf den zu beprobenden Tiefenbereich abzustimmen, die Länge der Filterstrecke sollte 1,5 m nicht überschreiten. Der Filter darf nicht im Bereich geologischer Schichtwechsel oder Inhomogenitäten liegen. Es ist eine möglichst große Filterfläche anzustreben. Nach DVWK-Regel 128/1992 ist bei Untersuchungen auf aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe PTFE-Material

oder Edelstahl zu verwenden, um eine Sorption von organischen Schadstoffen zu vermeiden. Bei Untersuchungen auf chlorierte Kohlenwasserstoffe ist Edelstahl eindeutig das zu bevorzugende Material. Aus Kostengründen kommt dieser Werkstoff allerdings seltener zum Einsatz. Als Alternative hierzu könnte HDPE-Material eingesetzt werden.

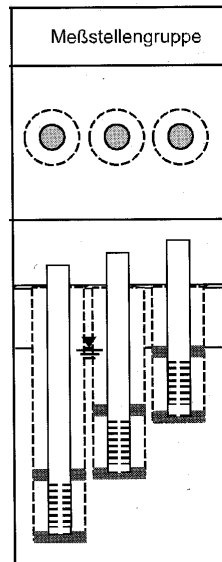


Abbildung 4-2: Geeigneter Messstellentyp für Grundwasseruntersuchungen aus DVWK-Merkblatt Nr. 245/1997.

Der Bohrdurchmesser ist an den Rohrdurchmesser anzupassen, wobei der Abstand zwischen Bohrlochwand und Messstellenrohr entsprechend DVGW-Merkblatt W 121 in jeder Richtung mindestens 80 mm betragen sollte. Die Verfüllung des Ringraumes im Filterbereich erfolgt nach DIN 4924 mit gewaschenem Quarzkies bzw. -sand. Der Schüttkorndurchmesser muss mindestens das Zweifache der Schlitzweite betragen. Zur Vermeidung von hydraulischen Kurzschlüssen sind die verschiedenen Beprobungshorizonte durch geeignete Tondichtungen zu trennen. Weitere Belange des Messstellenausbaus sind in ALA AG QS (2000) aufgeführt.

Häufig sind aus früheren Untersuchungen bereits Messstellen vorhanden. Ist vorgesehen, solche Messstellen in das Untersuchungsprogramm mit aufzunehmen, sollte ein Eignungstest nach DVWK-Merkblatt Nr. 245/1997 erfolgen.

Durchgängig verfilterte Messstellen erlauben mit herkömmlichen Entnahmemethoden keine tiefenorientierte Probennahme. In solchen Fällen ist mittels Packerbeprobung mit gleichzeitiger Schutzabpumpung bzw. „Simultaner Pumpratenmethode“ nach MANNHEIMER VERSORGUNGS- UND VERKEHRSGESELLSCHAFT MBH (1997) eine tiefenorientierte Beprobung möglich, sofern der Innendurchmesser der Messstelle >100 mm

beträgt. Die gleichen Verfahren müssen auch bei der Nutzung von bestehenden mehrfach verfilterten Messstellen zum Einsatz gelangen, weil sonst die Gefahr von induzierten Austauschströmungen im Nahbereich der Messstelle besteht, die zu falschen Ergebnissen führen können.

4.2.4.3 *Messstellenanordnung für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm/ Verlaufsmonitoring*

Die im Folgenden beschriebene Messstellenanordnung dient der vertieften Standortuntersuchung und dem nachfolgenden Verlaufsmonitoring. Die Anforderungen an die Messstellen und deren Ausbau sind identisch mit den im obigen Kapitel beschriebenen. Lediglich für die Lage und Länge der Filterstrecken sind nachfolgend einige Besonderheiten zu beachten.

Beim Messstellenbau sind die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffgruppen MKW und BTEX zu berücksichtigen. Die Art der Messstelleneinrichtung hat diesen Gegebenheiten Rechnung zu tragen. Aufgrund der im Vergleich zu Wasser geringeren Dichte der LNAPL ist ein Aufschwimmen der Schadstoffe auf dem Grundwasserkörper zu erwarten. Die Lösungsfahne wird sich in mächtigeren Aquifere häufig auf deren oberen Teil beschränken; die maximale Einbindetiefe sollte ungefähr die Hälfte der Mächtigkeit des Grundwasserraumes betragen. In Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 sind schematisch die Messstellenanordnungen bei LNAPL-Schadensfällen aufgeführt. Die tatsächliche Messstellenanzahl kann sich bedingt durch die Geometrie der jeweiligen Fahne erhöhen. Wenn möglich, sollten bereits bestehende Messstellen der Voruntersuchungen verwendet werden.

Messstellenanordnung

Die Messstelle 1 im Oberstrom dient zur Ermittlung der Hintergrundwerte und sollte im oberen Bereich des Aquifers verfiltert sein. Die im Schadenszentrum gelegene Messstelle 2 dient zur Ermittlung der maximalen Belastungen. Generell ist bei der Einrichtung von Messstellengruppen auf eine geeignete Platzierung der Filterstrecken zu achten, so dass eine Erfassung und spätere Beprobung von kontaminationsrelevanten Bereichen gegeben ist. In der Messstelle 2 muss bei Kontaminationen mit einer größeren vertikalen Erstreckung zu deren Erfassung die Einrichtung von weiteren Filterbereichen erfolgen.

Daneben ist eine laterale Eingrenzung der Grundwasserbelastungen vorzunehmen. Hierzu sind an MKW/BTEX-Standorten zur Erfassung der Redoxzonierung mindestens drei Messstellen (Nr. 3) senkrecht zur Fahnenachse auf Höhe der mutmaßlich größten Fahnenbreite einzurichten (Abbildung 4-3). Bei breiteren Fahnen sind basierend auf Erfahrungswerten pro 50 lfm senkrecht zu deren Achse Messstellen zu plazieren.

Die Lage und Anzahl der im vorderen Teil der Fahne liegenden Messstellen (Nr. 4) sind von ihrer Längserstreckung abhängig. Generell ist pro 50 lfm eine Messstelle niederzubringen; bei sehr großen Flurabständen, Fließgeschwindigkeiten bzw. Aquifermächtigkeiten kann ein Abstand von 100 m gewählt werden.

Ungefähr 50 m vor der Front im Abstrombereich ist eine Messstelle (Nr. 5 in Abbildung 4-3) vorzusehen, die zur Untersuchung des unter dem Einfluss der Fahne stehenden Grundwassers (Metabolite, hydrochemische Veränderungen) dient. Die Verfilterung ist in der gleichen hydrogeologischen Einheit, in der die Fahne liegt, vorzunehmen.

Im weiteren Abstrom sind zur Überwachung bzw. Eigenkontrolle mindestens drei durchgehend verfilterte Beweissicherungs-Messstellen senkrecht zur Fließrichtung niederzubringen (Nr. 6), wobei die Einbindetiefe bei LNAPL-Verunreinigungen maximal der halben Mächtigkeit des Grundwasserraumes entsprechen sollte. Die Beweissicherungs-Messstellen sind ca. 150 m im Abstrom der Vorderfront der Fahne oder in der Entfernung, die das Grundwasser innerhalb von zwei Jahren zurücklegt, niederzubringen. Dabei ist der größere Abstand zu wählen. An Standorten mit stark wechselnder Grundwasserfließrichtung ist eine Aufweitung der Fahne in Abstromrichtung zu erwarten. Die Lozierung der Beweissicherungs-Messstellen hat diesen Gegebenheiten Rechnung zu tragen. Weist das Betrachtungsgebiet einen überwiegend homogenen geologischen Aufbau auf, sollte die Verwendung der Beweissicherungs-Messstellen, einen entsprechenden Ausbaudurchmesser von mindestens DN 125 vorausgesetzt, zur Durchführung von Pumpversuchen in Erwägung gezogen werden. Diese Vorgehensweise besitzt den Vorteil, am Standort im unbelasteten Aquifer in genügend langen Zeiträumen Pumpversuche ohne Entsorgungsproblematik durchführen zu können.

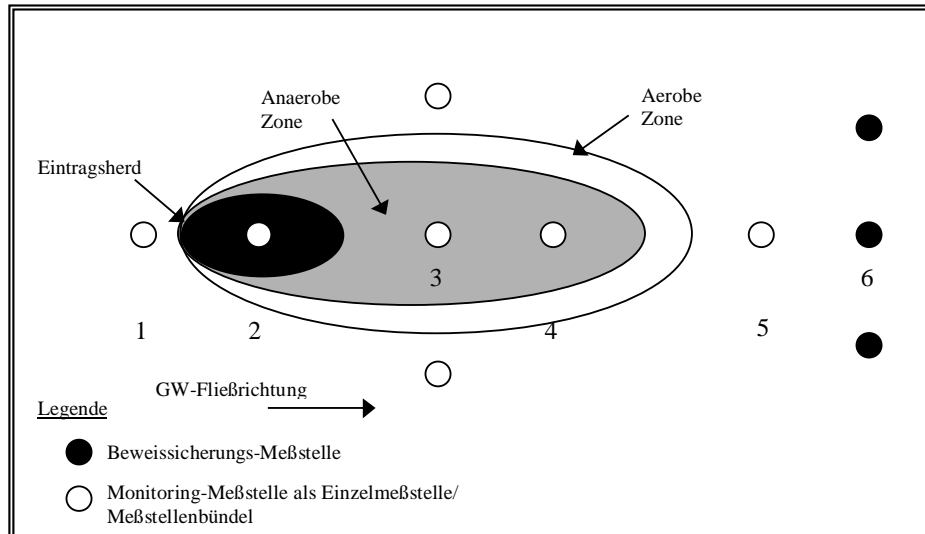


Abbildung 4-3: Lage der Messstellen bei MKW/BTEX-Kontaminationen, Aufsicht. Nach WIEDEMEIER et al. (1999).

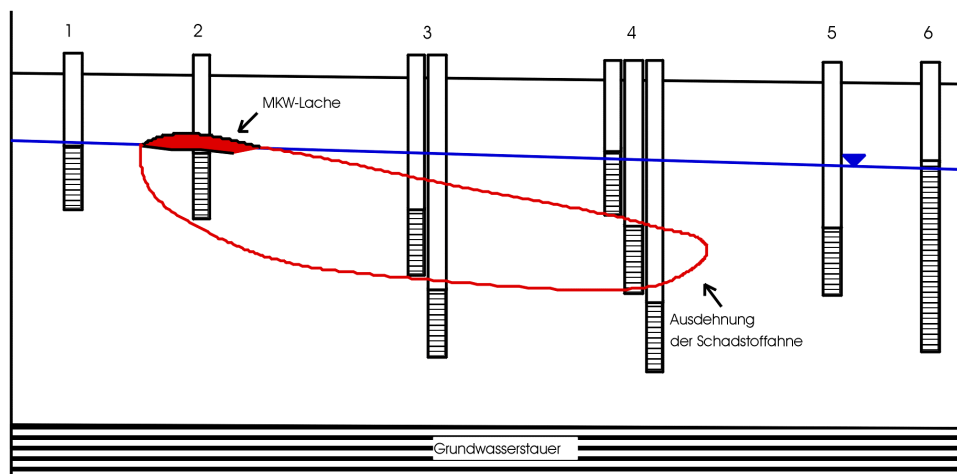


Abbildung 4-4: Lage der Messstellen bei MKW/BTEX-Kontaminationen, Vertikalschnitt. Nach WIEDEMEIER et al. (1999).

4.2.4.4 Messstellenausbau und Bohrlochgeophysik

Die in diesem Kapitel beschriebene Vorgehensweise lehnt sich an die Empfehlungen des ALA AG QS (2000) bzw. LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996: 44-46) an. Bohrungen zum Messstellenbau sind bevorzugt im Trockenbohrverfahren durchzuführen, um Grundwasserzutritte beim Bohrvorgang feststellen zu können. Sollte eine Spülung notwendig sein, ist Wasser mit Trinkwasserqualität zu verwenden. Der Ausbau der Messstellen muss abgestimmt sein auf Wasserstand, Wasserzutritte, vertikale Kontaminationsverteilung und Untergrundaufbau. Bei gespannten Grund-

wasserverhältnissen bleibt die Filterstrecke auf den Bereich des Grundwasserleiters beschränkt. Ansonsten ist bei nicht zur tiefenorientierten Beprobung genutzten Messstellen wie z.B. im Oberstrom die Filterstrecke 1 m bis 2 m über den höchsten zu erwartenden Grundwasserstand zu führen. Liegen schwebende Grundwasserleiter oder schichtgebundene Zuflüsse vor, ist ein Ausbau in getrennte Messstellen vorzunehmen. Eine Aufnahme des Bohrprofils ist entsprechend DIN 4022/4023 durchzuführen. Im Festgestein hat die Aufnahme der Bohrungen gebirgsspezifisch zu erfolgen.

Ein bohrlochgeophysikalisches Standardprogramm ist grundsätzlich bei einer aufgeschlossenen Grundwassermächtigkeit >15 m im unverrohrten Bohrloch auszuführen. Es sollten Flowmeter-, Temperaturmeter-, Salinometer-, Gamma-Ray-, Kaliberlog-, und Elektriklogmessungen durchgeführt werden. Bei tiefen Messstellen >15 m sollte eine Überprüfung des Ausbaus nach Fertigstellung durch ein entsprechendes Untersuchungsprogramm erfolgen. Bei sehr homogen ausgebildeten Grundwasserleitern können die bohrlochgeophysikalischen Untersuchungen auf ausgewählte Bohrungen beschränkt werden.

Bestimmung von hydrogeologischen Parametern in Feldversuchen

Die Ermittlung von hydrogeologischen Parametern in Feldversuchen erfolgt nach DVGW-Regel W 111/1997 mittels Pumpversuchen. Im Rahmen der Messstelleneinrichtung kann hierzu begleitend anhand von Korngrößenbestimmungen nach DIN 18123 eine rechnerische Ermittlung von hydrogeologischen Parametern aus charakteristischen Bodenhorizonten nach DVGW-Merkblatt W 113/1983 erfolgen.

4.2.4.5 Probennahme Grundwasser

Die Repräsentativität und damit Aussagekraft einer Grundwasserprobe hängt im starken Maße von der Probennahme ab. Daneben üben der Messstellenausbau, d.h. die Wahl des Filtermaterials, Tiefe und Lage des Filters, Probennahmegeräte sowie der Abpump- und Probennahmevergange einen entscheidenden Einfluss aus.

Qualitätssicherungsmaßnahmen bei der Probennahme von Grundwasser sind in Kapitel 4.2.9 aufgeführt.

Vorbereitung der Probennahme

Zur Durchführung der Probennahme muss nach ALA AG QS (2000) das Probenahmepersonal über aktuelle Akten verfügen, aus denen Informationen ersichtlich sind wie:

- Ortsbeschreibung
- Lageplan der Grundwassermessstellen
- Messstellenkennung
- vorgesehener Analysenumfang etc.

Als Probennahmegeräte sollten Tauchpumpen zum Einsatz kommen. Diese erlauben gegenüber herkömmlichen Saugpumpen eine Entnahme aus größeren Tiefenbereichen. Eine Entgasung von Wasserinhaltsstoffen ist im Allgemeinen nicht zu befürchten, da das geförderte Wasser bis zum Auslauf unter höherem als dem Atmosphärendruck steht. Schöpfgeräte, die eigentlich zur Beprobung von Oberflächenwasser (Flüsse, Seen, Quellen) eingesetzt werden, sollten lediglich in Ausnahmefällen bei der Grundwasserentnahme Verwendung finden, wie z.B. bei:

- gezielter Beprobung von Standwasser
- geringem Wasserstand in der Messstelle
- Messstellen mit kleinen Durchmessern, bei denen keine Pumpenentnahme möglich ist.

Zur Probennahme wird in die Messstelle eine Tauchpumpe eingebaut. Der Zeitpunkt für die repräsentative Probennahme ist dann erreicht, wenn:

- der pH-Wert auf $\pm 0,1$
- die Temperatur auf $\pm 0,1$ °C
- die elektrische Leitfähigkeit auf ± 10 %
- der Sauerstoffgehalt auf $\pm 0,2$ mg/l

während einer Messzeit von 10 Minuten innerhalb dieser Schwankungsbereiche konstant sind. Hierbei sollte der 2- bis 5-fache Messstelleninhalt abgepumpt werden.

Die Ermittlung des Messstelleninhalts errechnet sich nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996) mit

$$V = p \cdot d^2 \cdot h/40 \quad \text{Gleichung 4-1}$$

mit V = Rohrvolumen [l]
 d = Innendurchmesser Messstelle [cm]
 h = Höhe Wassersäule [m].

Die Förderleistung sollte im Bereich von 0,5 l/min bis 5,0 l/min liegen. Bei großen Ausbaudurchmessern sind entsprechend höhere Förderraten zu fahren. Das abgepumpte Wasser ist in ausreichend großer Entfernung zur bepumpte Messstelle im Unterstrom abzuleiten. Bei kontaminiertem Grundwasser sind außerdem entsprechende wasserrechtliche Vorschriften zu beachten. Die Probennahme an mehreren Messstellen eines Standorts ist an einem Tag durchzuführen (Stichtagsmessung). Zur Dokumentation der Probennahme ist ein Protokoll vor Ort zu erstellen, welches mindestens folgende Informationen enthalten muss:

- Probennehmer und Institution
- Ort und Zeitpunkt der Probennahme
- Wasserstand
- freie Schadstoffphase und ihre Mächtigkeit
- Abpumpvolumenstrom und Abpumpdauer
- Einbautiefe der Pumpe
- Start- und Endwert der Leitkennwerte
- organoleptische Prüfung auf Färbung, Geruch, Trübung
- Probennahmevervolumenstrom
- vor Ort gemessene Leitkennwerte.

Die Probennahme an Quellen, Sickeranlagen, Brunnen und Schächten ist gemäß DVWK-Regel 128/1992 bzw. LAWA (1993) durchzuführen.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Messungen an den verschiedenen Messstellenarten ist in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1: Übersicht über die Messungen an den verschiedenen Messstellenarten (LFU BADEN-WÜRTTEMBERG 1997).

Meßstellenart	PN-Bedingung	Organoleptische Parameter	Physikalisch-chemische Vor-Ort-Parameter	Angaben zu Probenahme und PN-Geräten gemäß PN-Protokoll	Sohltiefe	Wsp. vor Entnahme	Wsp. bei Entnahme	Entnahmetiefe	Pumpdauer vor Probenahme	Förderstrom (gesamt) beim Abpumpen (Entnahmepumpe + ggf. Zusatzpumpe!)	gesamte Förderzeit	gesamtes abgepumptes Wasservolumen	Wsp.-Kontrolle beim Abpumpen	Schüttung
Quellen und Stollen	freier Auslauf	X	X	X										X
Brunnen mit eingebaute Pumpe	AP mit eingebaute Pumpe, PN am Entnahmehahn während des Förderbetriebs	X	X	X	X				X					
Brunnen ohne eingebaute Pumpe und Beobachtungsrohre	AP mit mobiler Pumpe, PN mit mobiler Pumpe (auch mehrere Pumpen)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	

Abkürzungen: AP = Abpumpen, PN = Probenahme, WSP = Wasserspiegel

Nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1997) soll die Absenkung des Wasserspiegels während des Abpumpvorgangs maximal 1/3 der Wassersäule, jedoch nicht mehr als 2 m betragen. Die Einhängtiefe der Pumpe sollte ca. 1 m bis 2 m Tiefe unter dem berechneten maximalen Absenkungsbetrag des Wasserspiegels und mindestens 1 m oberhalb des Messstellensumpfes (soweit vorhanden) liegen (siehe Abbildung 4-5). Die Vor-Ort-Parameter wie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt, Redoxspannung und Temperatur werden entsprechend der DVWK-Regel 128/1992 mittels mobiler, batteriebetriebener elektronischer Vor-Ort-Messgeräte in einer Durchflusszelle bestimmt. Für jede Messgröße ist festzulegen, wie häufig Funktionsprüfungen sowie die Kalibrierung der Geräte zu erfolgen hat. Daneben ist eine qualitative Untersuchung der Wasserprobe auf Färbung, Trübung und Geruch vorzunehmen.

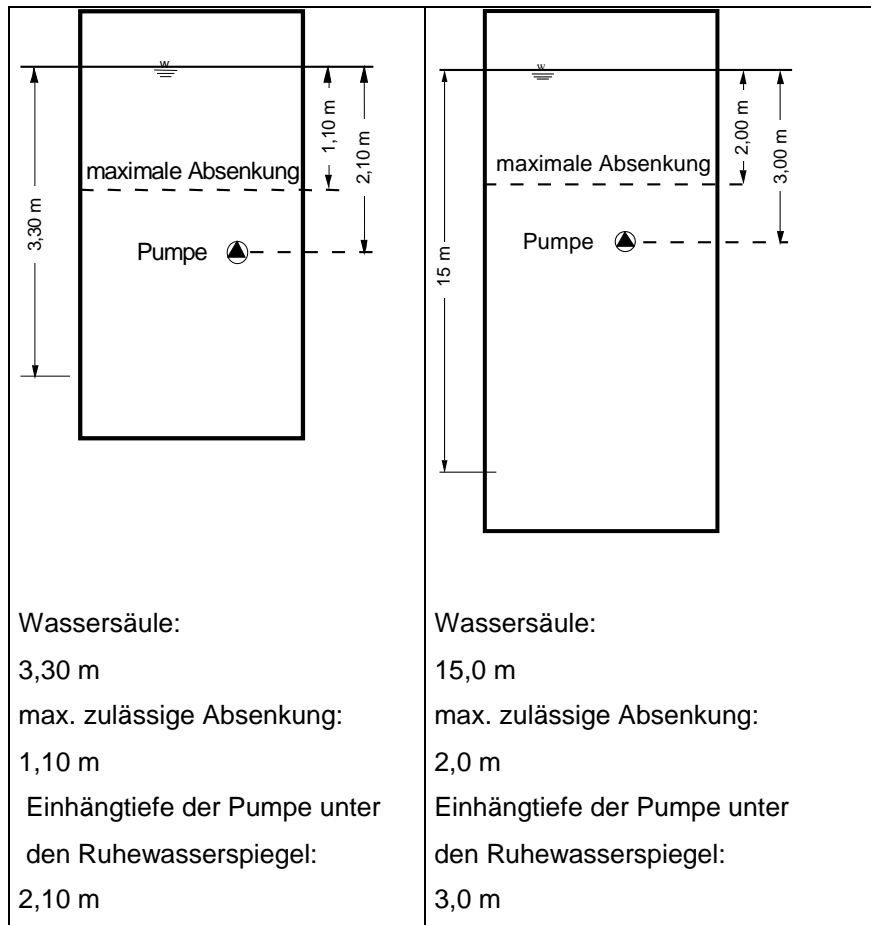


Abbildung 4-5: Beispiele zur Ermittlung der Lage der Pumpe und der maximal zulässigen Absenkung nach LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1997).

4.2.4.5.1 Probennahmevergung

Der eigentliche Probennahmevergung soll zur Minimierung des Gaseintrags aus der Atmosphäre bzw. der Ausgasung von Inhaltsstoffen bei einem Förderstrom von 0,1 l/min bis 1,0 l/min erfolgen. Die Entnahme der Proben sollte aus einem kurzen Bypass-Schlauch erfolgen. Probennahmegefäße sowie deren Verschlüsse sind vor dem Befüllen mehrfach mit Probenwasser zu spülen.

Das Befüllen der Probennahmegefäße ohne Stabilisierungsmittel sollte mit tief in die Flasche eingetauchtem Schlauch bzw. Rohr und Überlaufenlassen der Probe ohne Turbulenzen und Blasenbildung durchgeführt werden. Dabei sollte ein Überlaufenlassen von mindestens einem Probennahmevergung erfolgen. Nach der Befüllung ist der Probennahmeschlauch langsam herauszuziehen, damit das Überlaufen kontinuierlich weiterhin erfolgen kann. Die Probennahmegefäße sind „kopfgasfrei“ zu verschließen. Beim Befüllen von Probennahmegefäßen mit Stabilisierungsmittel ist der

Kontakt des Einfüllschlauches mit dem Stabilisierungsmittel bzw. Flascheninhalt zu vermeiden. Ein Vorspülen des Probenglases entfällt.

Bei der Untersuchung auf die leichtflüchtigen Schadstoffe BTEX und LCKW sind die Proben vor Ort in Headspacegefäße zu füllen.

4.2.4.5.2 Probennahmematerialien

Bei der Probennahme sollten aufgrund ihrer relativ geringen Sorptionseigenschaften Schlauchmaterialien aus Teflon oder Polyethylen verwendet werden. Zur Verhinderung der Verschleppung von Kontaminationen von Messstelle zu Messstelle sollten für die Beprobung von kontaminiertem und unkontaminiertem Wasser verschiedene Garnituren von Probennahmegeräten verwendet werden. Alle Geräte, insbesondere Pumpen und Steigrohre, sind nach jeder Probennahme gründlich mit destilliertem Wasser zu säubern. Als Probennahmegefäße sind Braunglasflaschen, insbesondere Glasschliff-Flaschen bzw. Glasflaschen mit Teflonverschluss zu verwenden.

4.2.4.5.3 Behandlung der Proben nach der Probennahme

Die Analyse der Proben sollte möglichst umgehend erfolgen, daher ist eine Konservierung durch Kühlung in vielen Fällen ausreichend. Dabei sollte bei dunkler Lagerung eine Temperatur von 4 °C eingehalten werden. Die auf diese Art konservierten Proben sind im Allgemeinen für ca. 24 h bis 48 h lagerungsfähig.

Zur Untersuchung ist bei einigen Parametern wie Nitrat, Phosphat und Eisen darüber hinaus eine Stabilisierung durch Ansäuern auf pH < 2 z.B. mit HNO₃ durchzuführen.

Ist eine Aufbewahrung der Proben über einen Zeitraum >48 h erforderlich, muss eine Konservierung durch Tiefgefrieren bei ca. –20°C oder chemisch vorgenommen werden. Die Erläuterung bei der chemischen Konservierung zur Anwendung kommenden Methoden würde weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Diese Methoden sind in DEV, DIN EN ISO 5667-3 und in LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996:36f) aufgeführt.

4.2.5 Parameterkatalog für das vertiefte Standort-Untersuchungsprogramm

Zur Durchführung des Standort-Untersuchungsprogramms ist eine Beprobung an den in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 aufgeführten Messstellen durchzuführen. Die

dabei untersuchten Parameter dienen zum einen zur Bestimmung der hydrogeochemischen Eigenschaften und der Redoxzonierung des Grundwassers. Die Parameter und ihre spezielle Bedeutung für natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Analytische Parameter für die Grundwasseruntersuchung und ihre Bedeutung hinsichtlich natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse.

Parameter	Bedeutung	Verfahren
Vor-Ort-Parameter		
Temperatur	Erhöhte Grundwassertemperaturen weisen auf biologische Abbauvorgänge hin	DIN 38 404 T4
pH-Wert	Biologische Abbauvorgänge sind pH-sensitiv, bevorzugter Bereich von $5 < \text{pH} < 9$	DIN 38 404 T5
Elektrische Leitfähigkeit	Erhöhte Leitfähigkeit kann qualitativen Hinweis auf die Schadstoffbelastung liefern.	DIN 38 404 T8
Sauerstoffgehalt	Anzeiger der biologischen Aktivität - O_2 -Gehalte $< 1 \text{ mg/l}$ deuten auf anaerobe Verhältnisse hin	DIN EN 25 814
Redoxspannung	Gibt Hinweis auf das biologische Abbaumilieu	DIN 38 404 T6
Wasserstoff*	Zur Bestimmung des terminalen Elektronenakzeptor-Prozesses, gibt Hinweis auf reduktive Dechlorierungsvorgänge	Gasreduktor
Hauptinhaltsstoffe		
Säure- bzw. Basekapazität	Parameter zur Beschreibung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichts	DIN 38 409 T7-1-2
Karbonathärte	Erhöhte Werte deuten auf vermehrte Lösung durch während des biologischen Schadstoffabbaus gebildeten CO_2 hin.	DIN 38 409 T6
Sulfat	Substrat für anaeroben Metabolismus, Nährstoff für biologischen Abbau	DIN 38 405 T19
Nitrat	Substrat für Metabolismus, nachdem O_2 verbraucht ist	DIN 38 405 T19
Ammonium	Anzeiger für anthropogene Belastung	DIN 38 406 T5-1
Mangan	Anzeiger für Metabolismus, nachdem O_2 und Nitrat verbraucht sind	DIN 38 406 T22
Eisen	Anzeiger für Metabolismus, nachdem O_2 , Nitrat und Mangan verbraucht sind	DIN 38 406 T22
Organische Summenparameter		
Kohlenwasserstoffe	Charakterisierung der Belastungssituation, Cokontaminante, die als Primärsubstrat für cometabolischen LCKW-Abbau dienen kann	DIN EN ISO 9377-2 (H 53)

Parameter	Bedeutung	Verfahren
Lipophile Stoffe	Charakterisierung der Belastungssituation (Anzeiger für schwerflüchtige (Schmier)-Öle und Fette), Cokontaminante, die als Primärsubstrat für cometabolischen LCKW-Abbau dienen kann. Anzeiger für Metabolitenbildung bei MKW-Schadensfällen	DIN EN ISO 9377-1
TOC	Kann in Abwesenheit von anthropogenem Kohlenstoff als Substrat für anaeroben Cometabolismus der LCKW dienen; erhöhte Werte deuten auf organische Belastungen hin.	DIN 38 409 H3
DOC	Kann in Abwesenheit von anthropogenem Kohlenstoff als Substrat für anaeroben Cometabolismus der LCKW dienen; erhöhte Werte deuten auf organische Belastungen hin	DIN 38 409 H3
Organische Einzelparameter		
BTEX = Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (o/m/p)	Charakterisierung der Belastungssituation, Cokontaminante, die als Primärsubstrat für cometabolischen LCKW-Abbau dienen kann.	GC-FID/ DIN 38 407 F9
Transformationsprodukte		
Methan	Anzeiger für Metabolismus unter methanogenen Bedingungen	KAMPBELL et al. (1989) und (1998)
Benzoessäure	Wird z.B. beim anaeroben Abbau von Toluol gebildet.	SCHMITT et al. (1996)
Schwefelwasserstoff	Wird bei der Sulfatreduktion gebildet.	Detektor
Oxygenate*		
Methyl- <i>tertiär</i> -butylether (MTBE)	Beimengungen in Vergaserkraftstoffen	U.S. EPA -Method 524.2
Aceton	Beimengungen in Vergaserkraftstoffen	U.S. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical and Chemical Methods 8260/8015
Methanol	Beimengungen in Vergaserkraftstoffen	U.S. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical and Chemical Methods 8260/8015

*optionaler Parameter

4.2.5.1 Erläuterung der Parameter

4.2.5.1.1 Vor-Ort-Parameter und Hauptinhaltsstoffe

Die Vor-Ort-Parameter (direkt bei der Probennahme zu bestimmende Untersuchungen) und die Hauptinhaltsstoffe dienen zur Erfassung der chemischen Eigenschaften des Grundwassers und dessen Redoxzonierung. Eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit weist auf einen erhöhten Lösungsinhalt hin, eine erhöhte Grundwassertemperatur zeigt erhöhte biologische Aktivität an. Darüber hinaus besitzen die Bestandteile Sauerstoff, Nitrat, Mangan, Eisen, Sulfat und Kohlendioxid (erfasst durch die Säure- bzw. Basekapazität) Bedeutung als Elektronenakzeptoren bei biologischen Abbauvorgängen (siehe Kapitel 2.2.7). Aufgrund des jeweils vorherrschenden hydro(bio)chemischen Milieus bilden sich charakteristische Redoxpaare heraus, deren Messung als indirekter Beleg für biologische Abbauvorgänge dient und eine relative Gewichtung des vorherrschenden TEAP erlaubt. Aus Kostengründen sollte nur die Bestimmung jeweils eines Redoxpartners vorgenommen werden, um einen Eindruck über die vorherrschenden Redoxprozesse zu erlangen. Einer Verminderung des Elektronenakzeptors (oxidierte Spezies) sollte eine Erhöhung der reduzierten Spezies gegenüber stehen wie z.B. der bei der Sulfatzehrung erniedrigte Sulfatgehalt bei gleichzeitig erhöhtem Sulfidgehalt. Eine Untersuchung der häufig oxidisch gebundenen, schwer löslichen Fe^{3+} - bzw. Mn^{2+} - und Mn^{4+} -Verbindungen ist aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens wenig aussagekräftig. Für biologische Abbauprozesse relevanter wäre die Untersuchung auf bioverfügbare Fe^{3+} -Verbindungen, deren Nachweis wegen eines größeren Analysenaufwandes anspruchsvoller ist.

Die Säurekapazität (m-Wert – in neutralen Grundwassersystemen dem Hydrogencarbonatgehalt näherungsweise gleichzusetzen) ist als indirekter Beleg für die Respiration zu betrachten, denn das bei der Bakterienatmung gebildete CO_2 wird sich entsprechend dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht im Grundwasser lösen und somit zu einer Aufhärtung führen. Beim gelösten Eisen ist zu beachten, dass ein Teil der Ionen mit Sulfiden reagieren, als Eisensulfide ausfallen und somit der wässrigen Phase entzogen werden. Daher ist beim gelösten Eisen oftmals von einem Minderbefund auszugehen. Die Konzentration an gelöstem Wasserstoff dient ebenfalls zur Ermittlung des TEAP. Dieser Parameter ist von Bedeutung, weil hierdurch eine genauere Festlegung der für Abbau- und Rückhaltevorgänge wichtigen Redoxbedingungen

erfolgen kann. Aufgrund des noch großen technischen Aufwandes und der damit verbundenen Kosten ist die Untersuchung dieses Parameters optional vorzusehen.

4.2.5.1.2 *Organische Summenparameter*

Die Ermittlung von organischen Summenparametern dient zur Auffindung, Abgrenzung und Beurteilung von anthropogenen Beeinflussungen durch Schadstoffe. Während der Parameter Kohlenwasserstoffe (H 53) direkt zur Charakterisierung der Belastungssituation dient, stellen der DOC sowie der TOC Übersichtsparameter dar, bei deren auffälliger Erhöhung gegenüber den standortspezifischen Hintergrundwerten anthropogene Veränderungen zu erwarten sind. Der Parameter Lipophile Stoffe dient einerseits zur Charakterisierung der Belastungssituation (Anzeiger für schwerflüchtige (Schmier)-Öle und Fette), darüber hinaus dient er bei MKW-Verunreinigungen durch Vergleich mit dem Parameter Kohlenwasserstoffe als Anzeiger für Metabolitenbildung. Bei Verdacht auf andere Schadstoffe wie z.B. LCKW sind diese in das Untersuchungsprogramm mit aufzunehmen.

4.2.5.1.3 *Organische Einzelparameter*

Anhand der organischen Einzelparameter erfolgt die Charakterisierung der Belastungssituation. Darüber hinaus können anhand der Konzentrationen der Einzelverbindungen Aussagen über den Fortgang des natürlichen Schadstoffabbaus getroffen werden. Ein GC/MS-Screening ist durchzuführen, um das potenzielle Aromatenspektrum $>C_3$ -Benzole zu erfassen. Bei einem anfangs bekannten Schadstoffinventar wie z.B. BTEX wird durch das Fehlen von Toluol bzw. Ethylbenzol ein am Standort ablaufender bevorzugter Abbau belegt.

4.2.5.1.4 *Transformationsprodukte*

Transformationsprodukte stellen hydrochemische Stoffe dar, die bei Redoxprozessen gebildet werden wie z.B. Fe^{2+} bei der Fe^{3+} -Reduktion. Darüber hinaus werden unter Transformationsprodukten Metabolite verstanden, die intermediäre Abbauprodukte von Schadstoffen darstellen. Diese bestehen aus aromatischen Säuren (benzoide Säuren), die häufig instabil sind und weiter umgesetzt werden. Sie dienen als direkter Beweis für einen zur Zeit der Probennahme aktiven Bioabbau (z.B. COZZARELLI et al. 1989, BELLER et al. 1995, GIEG et al. 1999). Sie geben Hinweise auf die Art des Schadstoffabbaus: Bei BTEX-Kontaminationen ist beispielhaft der Parameter Ben-

zoesäure aufgeführt, der einen Anzeiger für den anaeroben Toluol-Abbau darstellt (z.B. GRBIC-GALIC & VOGEL 1987, BIEGERT et al. 1996). Die Auswahl geeigneter Metabolite ist bei dieser Schadstoffgruppe einzelfallspezifisch vorzunehmen. Weiterhin geben Transformationsprodukte Hinweise auf die am Standort ablaufenden TEAP (z.B. Methanbildung bei der Methanogenese nach WIEDEMEIER et al. 1995).

4.2.5.1.5 *Oxygenate*

Oxygenate werden seit Mitte der 80er Jahre Vergaserkraftstoffen zur Erhöhung der Oktanzahl hinzugesetzt. Diese Stoffgruppe findet zunehmend Beachtung in der Umweltforschung, denn vor allem Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE) besitzt sehr konservative Eigenschaften in der Umwelt und gilt z.B. gegenüber BTEX als schlecht abbaubar (SUFLITA & MORMILE 1993, HUBBARD et al. 1994, SCHIRMER & WEIß 1999). Nach einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA 1999a) zum Stand der Technik in den USA wird bei Anwesenheit von MTBE eine Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse als Alternative zu herkömmlichen Sanierungsverfahren grundsätzlich in Frage gestellt. Eine Untersuchung auf Oxygenate ist in begründeten Verdachtsfällen in Erwägung zu ziehen.

4.2.6 **Ermittlung der Schadstoffgehalte im Sickerwasser**

Die im Rahmen des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms durchzuführende Ermittlung von Schadstoffgehalten im Sickerwasser dient nach BBodSchV zur Erfassung und Bilanzierung der Schadstoffkonzentrationen und -frachten beim Übergang von der ungesättigten in die gesättigte Zone. Dabei ist im Rahmen des Forschungsvorhabens eine **direkte** Beprobung von Sickerwasser am Ort der Beurteilung, d.h. nach BBodSchV im Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone, anzustreben. Die Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen für organische Bestandteile im Sickerwasser ist nach den in der BBodSchV Anh. 1 Nr. 3.1.3 genannten Methoden durchzuführen. Ist eine Möglichkeit der direkten Beprobung am Ort der Beurteilung nicht gegeben, können alternativ hierzu die Konzentrationen organischer Schadstoffe im Sickerwasser an einem beliebigen Ort der Probennahme aus Säulenversuchen abgeschätzt werden. Die Abbau- und Rückhaltewirkung der ungesättigten Zone ist unter Berücksichtigung von folgenden Kriterien mit einzubeziehen:

- Grundwasserflurabstand
- Bodenart
- Gehalt an organischer Substanz
- pH-Wert
- Grundwasserneubildungsrate/Sickerwasserrate
- Mobilität und Abbaubarkeit der Stoffe.

Eine Sickerwasserbeprobung mittels Saugsonden wird seit Jahrzehnten häufig bei Fragestellungen der Forst- und Agrarwissenschaft eingesetzt. Für Untersuchungen auf z.T. flüchtige, organische Schadstoffe im Altlastenbereich sind in der Bundesrepublik Deutschland keine allgemeingültigen Vorgehensweisen bekannt. In Anbetracht dieser Tatsache wird im Folgenden für die Stoffgruppe der BTEX, die leichtflüchtige Eigenschaften besitzen, eine alternative Herangehensweise zur Ermittlung ihrer Gehalte im Sickerwasser aufgeführt.

Aufgrund der extremen räumlichen und zeitlichen Schwankungen des Sickerwasseraufkommens ist vor einer geplanten Messstelleninstallation die zu erwartende Sickerwassermenge und ihre Signifikanz für den Schadstofftransport im Untergrund standortbezogen zu evaluieren. Dies kann überschlägig anhand der klimatischen Wasserbilanz oder durch Wasserspannungsmessungen erfolgen. Die Beprobung des Sickerwassers in der ungesättigten Zone dient zur Bestimmung der Schadstoffgehalte, die mit der Bodenlösung dem Kapillarsaum und schließlich dem Grundwasser zusickern. Qualitätssicherungsmaßnahmen bei der Probennahme von Sickerwasser sind in Kapitel 4.2.9 aufgeführt.

Zur Ermittlung der Gehalte ist eine getrennte Vorgehensweise für leichtflüchtige Schadstoffe wie BTEX einerseits und weniger flüchtige Schadstoffe wie MKW andererseits zu beachten.

4.2.7 Ermittlung der MKW-Gehalte im Sickerwasser

4.2.7.1 Messstelleneinrichtung

Für MKW sollte eine direkte Untersuchung des Sickerwassers mittels poröser Saugkerzen nach DVWK-Merkblatt Nr. 217/1990 durchgeführt werden. Aufgrund der geringeren Flüchtigkeit sind kleinere Verluste bei der Probennahme, die durch das Anlegen eines Unterdrucks zwangsläufig auftreten, zu erwarten. Die Saugsonden, das Schlauchmaterial sowie die Auffanggefäße dürfen bezüglich der zu untersuchenden Schadstoffe weder sorptiv sein noch gelöste Stoffe an die gewonnene Bodenlösung abgeben. Es sollten Edelstahl- bzw. Teflonmaterialien zum Einsatz gelangen. Beim Zusammenbau der Saugsondenanlagen müssen die Saugkerzen mit Kapillaren aus Edelstahl verbunden werden; alternativ ist der Einsatz von bereits vorinstallierten Saugsonden in Betracht zu ziehen. Zum Einbau der Saugsonden in den Boden muss eine Bohrung durchgeführt werden, die einen dem Umfang der Kerze angepassten Durchmesser besitzt. Bei geringen Tiefen kann manuell mittels Bohrstock gebohrt werden, bei größeren Tiefen sind entsprechend den Standortverhältnissen geeignete Bohrverfahren zu wählen. Die Sonde ist in das Bohrloch einzudrücken. Auf einen engen Kontakt mit dem umgebenden Bodenmaterial ist zu achten, damit eine gute hydraulische Verbindung zwischen Kerze und der Umgebung vorhanden ist. Zwei verschiedene Anordnungen des Saugsondensystems, die sich in der Art der Sammlung des Sickerwassers unterscheiden, sind in Abbildung 4-6 wiedergegeben.

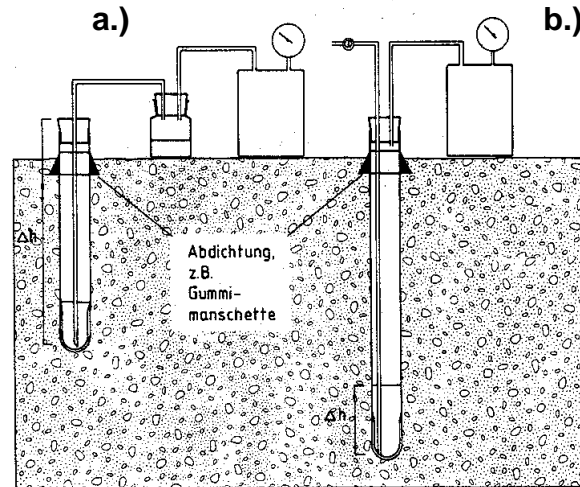


Abbildung 4-6: Verschiedene Anordnungen des Saugsondensystems aus DVWK-Merkblatt Nr. 217/1990; a.) Entnahme aus der Kerze über Saugapparat, als Unterdruckbehälter dient ein gesondertes Gefäß. Die Probe wird aus der Kerze direkt in die Sammelflasche gesaugt. Der angelegte Unterdruck verringert sich dabei um die Höhe Δh . b.) Entnahme aus dem Kerzenschaft über Saugapparat; als Vakuumgefäß dient der Kerzenschaft und ggf. ein Vorratsgefäß. Die Bodenwasserprobe wird in der Kerze und im Schaft gesammelt. Der angelegte Unterdruck verringert sich dabei um die Höhe Δh und um einen vom Verhältnis Probevolumen zu Vakuumvorratsvolumen abhängigen Betrag. Am Ende der Probennahme wird die Probe über einen Schlauch aus der Kerze abgesaugt.

Die Saugsonde sollte mit Bodenmaterial aus dem jeweiligen Tiefenbereich oder mit gereinigtem Quarzmehl eingeschlämmt werden. Das Bohrloch muss gegen Niederschlagswasser z.B. durch Gummimanschetten oder Ton abgedichtet werden. Der Einbau der Saugsonden sollte tiefenorientiert erfolgen. Die Platzierung richtet sich nach den Untergrundgegebenheiten bzw. der Schadstoffverteilung. Da die Beeinflussung des Grundwassers durch Sickerwasser untersucht werden soll, sind die Saugsonden unterhalb des effektiven Wurzelraumes einzurichten (siehe ARBEITSGRUPPE BODENKUNDE 1994). Eine Saugsonde gibt punktuelle Informationen über den Untergrund wieder. Daher sind mehrere Sonden innerhalb eines Messplatzes in gleicher Tiefe zu installieren. Die oberirdischen Anlagenteile wie Vorratsbehälter (Braunglas) und Unterdruckapparat sind licht- und temperaturgeschützt einzurichten.

4.2.7.2 Probennahme

Zum Absaugen des Bodenwassers wird ein Unterdruck im Bereich von 0,3 bar bis 0,7 bar angelegt. Dieser ist mit Hilfe eines Unterdruckmanometers zu kontrollieren. Die Größe des Unterdrucks richtet sich nach der Bodenart, der zu erzielenden Pro-

benmenge, dem Wassergehalt sowie der Ansaugzeit. Da der Unterdruck mit Zunahme der Probenmenge fällt, ist dieser, wenn möglich, nachzuregulieren. Die Abstände der Saugsonden untereinander in vertikaler wie in horizontaler Richtung sind so zu wählen, dass eine gegenseitige Beeinflussung des Bodenwasserstromes nicht gegeben ist. Bei der Beprobung ist zunächst das Standwasser abzupumpen; die Menge richtet sich nach dem Totvolumen der Saugsonde. Die erste Beprobung sollte frühestens ca. 4 bis 6 Wochen nach dem Einbau der Saugsonden erfolgen. Zur Dokumentation der Probennahme ist ein Protokoll vor Ort zu erstellen, welches mindestens folgende Informationen enthalten sollte:

- Probennehmer und Institution
- Ort und Zeitpunkt der Probennahme
- Unterdruck
- Entnahmemenge und Entnahmedauer
- Start- und Endwert der Leitkennwerte pH-Wert, Sauerstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit
- allgemeine Kenndaten wie Datum des Einbaus der Saugsonde, Kerzenmaterial, Größe der Kerze, Schlauchmaterial, Porendurchmesser, Schlauchlänge, Einbautiefe, Anzahl der Sonden pro Einbautiefe
- effektive Durchwurzelungstiefe
- mittlerer Grundwasserstand
- Bodennutzung.

Die Vor-Ort-Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Temperatur werden entsprechend der DVWK-Regel 128/1992 mittels mobiler, batteriebetriebener elektronischer Messgeräte bestimmt. Daneben ist eine qualitative Untersuchung der Wasserprobe auf Färbung, Trübung und Geruch vorzunehmen. Laboruntersuchungen sind nach dem Parameterumfang des 2. und 3. Monitoringzyklus der Tabelle 4-2 durchzuführen. Die Behandlung der Proben nach der Probennahme sowie eine eventuell erforderliche Konservierung wird analog zur Grundwasserbepro-

bung (siehe Kapitel 4.2.4.5.3) durchgeführt. Mit der Sickerwasserbeprobung sind die unterschiedlichen hydraulischen Verhältnisse der ungesättigten Zone und die dadurch bedingte Austragsdynamik zu erfassen. Dabei ist für die Dauer von drei Jahren im Jahresrhythmus jeweils eine Beprobung in der Zeit des höchsten sowie des geringsten erwarteten Sickerwasseraufkommens durchzuführen.

4.2.8 Ermittlung der Gehalte der leichtflüchtigen Schadstoffe BTEX im Sickerwasser

Aufgrund der Leichtflüchtigkeit von BTEX wird im Folgenden eine alternative Herangehensweise zur Ermittlung ihrer Gehalte im Sickerwasser nach REISINGER & GRATHWOHL (1997) aufgeführt. Die Leichtflüchtigkeit führt zu unvermeidlichen Verlusten bei der Sickerwasserprobennahme. Daneben treten Fehlbefunde auf, die im Zusammenhang mit Schweb- und Trübstoffen entstehen. Diese Unwägbarkeiten werden durch das oben zitierte Verfahren umgangen. Nach REISINGER & GRATHWOHL (1997) weisen die Bodenteilchen einen Haftwasserfilm auf, in dem kurze Diffusionsstrecken vorliegen. Die Diffusionsgeschwindigkeit von flüchtigen Schadstoffen in der Gasphase ist gegenüber der Diffusion in der Wasserphase nach REISINGER & GRATHWOHL (1997) und SLEEP & SYKES (1989) bis zu 10^5 -mal schneller. Dies führt dazu, dass sich zwischen dem Schadstoffgehalt in der Bodenluft und dem perkolierenden Bodenwasser rasch Gleichgewichtsverhältnisse einstellen. Bei längeren Verweilzeiten im Boden (z.B. bei einem Grundwasserflurabstand von einigen Metern) ist von einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung auszugehen. Die Schadstoffgehalte im Sicker- und Kapillarwasser (C_{SH}) lassen sich in diesem Fall aus der Bodenluftkonzentration (C_{BL}) mit Hilfe der stoffspezifischen Henry-Konstante H ermitteln (siehe Kapitel 2.2.6). Die Henry-Konstante H ist für viele Substanzen bestimmt und publiziert worden. Unter Feldbedingungen ist lediglich der Temperatureinfluss auf die Henry-Konstante zu berücksichtigen, andere Einflüsse sind vernachlässigbar (REISINGER & GRATHWOHL 1997). Aus den über die Bodenluftkonzentration berechneten Schadstoffgehalten im Sickerwasser ist schließlich eine Quantifizierung des Schadstoffeintrages über das Bodenwasser ins Grundwasser möglich. Voraussetzung dafür ist, dass der Schadstoffeintrag in der ungesättigten Zone erfolgte. Die Beprobung der Bodenluft ist nach VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI) Richtlinie 3897/1997 durchzuführen. Es sind temporäre oder stationäre Messstellen tiefenorientiert einzurichten. Mit dieser Art der Beprobung werden die Gehalte im Sickerwas-

ser am Ort der Bodenluftentnahme ermittelt. Die oben genannten Publikationen enthalten tabellarisch aufgeführte Werte für Henry-Konstanten der gängigen Schadstoffe sowie Berechnungsbeispiele für das Sickerwasser und der Quantifizierung des Schadstoffaustrags in das Grundwasser.

4.2.9 Qualitätssicherung bei der Probennahme und Analytik von Grund- und Sickerwasser

Mit Hilfe der Qualitätssicherung sollen Aussagen über die Qualitätserfordernisse der Untersuchungsmethoden, -befunde und -ergebnisse sowie mögliche Fehlerquellen getroffen werden. Die Vorgehensweise und die Ausführung bei der Probennahme und Analytik von Grund- und Sickerwasser sind in Projektpläne oder -Anweisungen (QM-Pläne) zu integrieren. Bezogen auf das Arbeitspaket „Untersuchung von Grund- und Sickerwasser“ sind Maßnahmen zur Qualitätssicherung in den nachfolgend aufgeführten Teilbereichen anzuwenden nach UBA (1999b) und ALA AG QS (2000):

- Definition der Zielstellung bei der Probennahme und Analytik
- Bestandsaufnahme der für die Planung und Organisation der Probennahme und Analytik erforderlichen Daten.

Eine Veränderung der hydrochemischen, biologischen und physikalischen Beschaffenheit der Proben ist durch eine entsprechende Probennahme, Konservierung, Transport, Kennzeichnung und Lagerung zu vermeiden. Diese Belange finden ihren Ausdruck in

- der Planung und Durchführung der Probennahme für Grund- und Sickerwasser
 - *Probennahmestrategie*
- Festlegen der Messpunkte/Probennahmeplan
 - *Probennahme*
 - *Proben(vor)behandlung, Konservierung, Transport, Kennzeichnung und Lagerung*
 - *vor-Ort-Analytik*
- der Laboranalytik entsprechend BBodSchV bzw. den jeweils gültigen DIN-Vorschriften.

Qualitätssichernde Maßnahmen sollten bei der nachfolgenden Auswertung, Aufbereitung, Ergebnisbeurteilung und -darstellung Anwendung finden.

Chemisch-analytische Untersuchungen

Ziel der Qualitätssicherung in der Vor-Ort-sowie der Laboranalytik sind die Verbesserung der Güte, die Vergleichbarkeit und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Bei chemisch-analytischen Untersuchungen sollte sowohl eine **interne Qualitätssicherung** durch:

- Kalibrierung der Mess- und Prüfmittel
- Mehrfachbestimmungen

erfolgen. Durch zertifizierte und/oder hauseigene Qualitätskontrollen hat eine Prüfung der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit (Mehrfachproben, Blindproben, Plausibilitätsuntersuchungen u.a.) zu erfolgen. Bei Plausibilitätsuntersuchungen spielen z.B. Ionenbilanzen und Vergleiche des Mineralstoffgehaltes mit der elektrischen Leitfähigkeit eine wichtige Rolle. In HEMPFLING et al. (1997) und DVWK-Regel Nr. 128/1992 sind für die Plausibilitätsprüfung Konzentrationsbereiche für unterschiedliche Parameter aufgeführt, die sich im Normalfall gegenseitig ausschließen.

Eine **externe Qualitätssicherung** sollte erfolgen durch:

- Einbeziehung notifizierter Untersuchungsstellen
- Teilnahme an Laborvergleichstests oder Ringversuchen
- Akkreditierung des Labors für die angewendeten Verfahren
- Auditing nach DIN EN ISO/IEC 17025 (2000).

4.3 Auswertung des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms

Im Rahmen der Auswertung des vertieften Standort- Untersuchungsprogramms wird eine „Fahnenkartierung“ durchgeführt, bei der eine Bestimmung der hydrogeochemischen Eigenschaften und eine Beschreibung der Redoxzonen vorgenommen wird. Anhand dieser Daten wird ein konzeptionelles Modell des Standortes erarbeitet, das dazu dient, Aussagen über das natürliche Abbau- und Rückhaltepotenzial und das Langzeitverhalten der Schadstofffahne zu treffen. Hierzu werden die erhobenen Daten wie z.B. hydrogeologische Parameter, horizontale und vertikale Verteilung von

Elektronenakzeptoren und Metaboliten im Grundwasser sowie Redoxzonen kartographisch dargestellt. Darüber hinaus erfolgt eine Bestimmung von Abbaukonstanten aus Felddaten mittels Regressionsanalysen. Das konzeptionelle Modell dient dazu, das Programm zur Durchführung des Verlaufsmonitorings zu erstellen. Dabei erfolgt eine Reduzierung der zu untersuchenden Messstellen bzw. Analysenparameter gegenüber dem vertieften Standort- Untersuchungsprogramm und eine Ermittlung der zeitlichen Modalitäten des Monitorings.

4.4 Durchführung des Verlaufsmonitorings

Die drei Monitoringzyklen des Verlaufsmonitorings werden im Folgenden näher erläutert (siehe Tabelle 4-3). Sind keine jahreszeitlich differenzierten bzw. mehrjährigen Daten zur Erfassung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse vorhanden, müssen die jahreszeitlichen Änderungen der Grundwasserverhältnisse und ihre Auswirkungen auf die Schadstoffausbreitung untersucht werden.

Tabelle 4-3: Ablauf des Verlaufsmonitorings.

Zyklus	Jahr	Beprobungen	Analysenparameter
1. Monitoringzyklus	1.	4	Parameter siehe Tabelle 4-2
2. Monitoringzyklus	2. – 4.	jährlich + Indikatorprogramm im halbjährlichen Wechsel	Parameter siehe Tabelle 4-5
<i>Kontrolluntersuchung (Abschluss des Zyklus)</i>	5.	1 + Indikatorprogramm im halbjährlichen Wechsel	Parameter siehe Tabelle 4-5
3. Monitoringzyklus	6. – 10.	jährlich + Indikatorprogramm im halbjährlichen Wechsel	Parameter siehe Tabelle 4-5
<i>Kontrolluntersuchung (Abschluss des Zyklus)</i>	11.	1 + Indikatorprogramm im halbjährlichen Wechsel	Parameter siehe Tabelle 4-5
Weitere Monitoringzyklen wie 3. Monitoringzyklus			

In diesem **1. Monitoringzyklus** sind ein Jahr lang im dreimonatigem Rhythmus Untersuchungen entsprechend dem vertieften Standort-Untersuchungsprogramm durchzuführen (siehe Tabelle 4-2).

Aufbauend auf den Erkenntnissen des 1. Monitoringzyklus sind standortbezogen die Modalitäten der nachfolgenden Monitoringzyklen festzulegen. Das Hauptkriterium stellt der Rhythmus der Messstellenbeprobung dar. In Tabelle 4-4 sind die Beprobungsintervalle in Abhängigkeit der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit aufgeführt. Für Abstandsgeschwindigkeiten von 0,3 m/d bis 5 m/d ist ein jährlicher Beprobungsrythmus beizubehalten. Bei Abstandsgeschwindigkeiten < 0,3 m/d ist im zwei- bis vierjährigen Rhythmus und bei Abstandsgeschwindigkeiten > 5 m/d zwei- bis dreimal jährlich zu beproben. Daneben sind weitere Einflussfaktoren aufgeführt, die zu einer Erhöhung bzw. Verringerung der Beprobungsfrequenz an der jeweiligen Messstelle führen. Generell ist eine Beprobung in der Jahreszeit der größten Ausdehnung der Schadstofffahne beizubehalten.

Tabelle 4-4: Beprobungsintervalle beim Verlaufsmonitoring (2. und 3. Monitoringzyklus)

Grundwasserabstandsgeschwindigkeit	< 0,3 m/d	0,3 – 5 m/d	> 5 m/d
Beprobungsintervall	jedes 2. – 4. Jahr	jedes Jahr	2 – 3-mal jährlich

Kürzere Beprobungsintervalle sollen eingehalten werden bei:

- großen Fluktuationen des Grundwasserspiegels
- Lage in Rezeptornähe (z.B. Wasserwerk)
- Beeinflussung durch Oberflächengewässer
- jahreszeitlich wechselnden Grundwasserfließrichtungen
- stark schwankenden Messwerten
- rasch ansteigenden Schadstoffgehalten (expandierende Fahne)
- anthropogen bedingten Änderungen der hydrogeologischen Rahmenbedingungen (z.B. verstärkte Grundwassernutzung).

Längere Beprobungsintervalle sollen eingehalten werden bei:

- geringen Fluktuationen des Grundwasserspiegels
- mächtigen undurchlässigen Deckschichten
- Rezeptorferne
- schrumpfender Fahne
- letzte Beprobung erbrachte keine Schadstoffgehalte
- gleichmäßigem Schadstoffaustrag.

Im **2. Monitoringzyklus** erfolgt die Kontrolle und Validierung der im 1. Monitoringzyklus gewonnenen Kenntnisse. Die Zeitdauer dieses Zyklus sollte ca. vier Jahre betragen. Die Dokumentation des Schadstoffverhaltens und die Beschreibung der Bedingungen im Abstrom und Seitenstrom wird anhand von Zeitreihen durchgeführt. Eine Beprobung ist entsprechend dem in der Abbildung 4-3 aufgeführten Messstellenschema vorzunehmen. Dabei ist ein spezifisches **reduziertes Untersuchungsprogramm** nach Tabelle 4-5 durchzuführen. Am Ende des 2. Monitoringzyklus liegt eine mindestens vierjährige Untersuchungs-Zeitreihe vor, deren Ergebnisse zusammen mit den Erkenntnissen des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms in eine abschließende Prognose bezüglich des Langzeitverhaltens und des Abbau- und Rückhaltepotenzials am Standort münden.

Zeigt sich während des Verlaufsmonitorings, dass die Abreinigung am Standort weit fortgeschritten ist und relevante Schadstoffgehalte lediglich noch in einem Teilbereich wie z.B. dem Schadenszentrum vorliegen, ist eine entsprechende Eingrenzung der zu untersuchenden Messstellen vorzunehmen. Die Herausnahme einer Messstelle aus dem Monitoring sollte allgemein nach einer in zwei aufeinanderfolgenden Beprobungen nachgewiesenen Schadstofffreiheit erfolgen. Diese Vorgehensweise kann mit Beginn des 2. Monitoringzyklus angewendet werden.

Sollten sich während des Verlaufsmonitorings negative Veränderungen am Standort wie z.B. kontinuierlicher Anstieg der Schadstoffgehalte in einem Teilbereich und Expandieren der Fahne zeigen, sind zunächst zusätzliche Messstellen in der Umge-

bung, die bis dahin nicht beprobt wurden, mit in das Untersuchungsprogramm einzu-
beziehen. Sollte sich eine relevante Erhöhung des Gefährdungspotenzials ergeben
oder kein Schadstoffabbau entsprechend der Abbauprognose stattfinden, ist gege-
benenfalls die Evaluierung von Sicherungs- oder Dekontaminations- oder sonstigen
Maßnahmen in Betracht zu ziehen. Dabei dienen die Ergebnisse der Vorun-
tersuchungen und des Verlaufsmonitorings als Grundlage.

Im **3. Monitoringzyklus** (Langzeitmonitoring) erfolgt weiterhin eine Beprobung im
Jahresrhythmus. Die Dauer der Durchführung hängt vom Fortschritt des Schad-
stoffabbaus ab. Dabei erfolgt primär die Dokumentation der Schadstoffabnahme mit
der Entfernung vom Schadensherd an Messstellen entlang der Fahnenachse. Die
Einbeziehung weiterer Messstellen ist einzelfallspezifisch vorzunehmen. Darüber
hinaus ist eine Untersuchung an den Beweissicherungs-Messstellen durchzuführen.

4.4.1 Untersuchungsprogramm BTEX/MKW

Bei BTEX/MKW-Kontaminationen sind neben den Vor-Ort-Parametern ebenfalls die
Säurekapazität, Karbonathärte und Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Mangan, ge-
löstes Eisen und Sulfat sowie die relevanten Einzelsubstanzen zu bestimmen (siehe
Tabelle 4-5).

Bei den Einzelsubstanzen ist eine Analytik entsprechend der Art des eingetragenen
Schadstoffs durchzuführen. Bei einem Eintrag von BTEX, z.B. aus Vergaserkraftstoff,
sind lediglich die Einzelsubstanzen dieser Gruppe, bei einem Eintrag von MKW, z.B.
aus Dieselmotorkraftstoff, ist eine Untersuchung auf Kohlenwasserstoffe und BTEX vorzu-
nehmen. Daneben wird der DOC bestimmt, der als allgemeiner Anzeiger für Metabo-
lite dient. Sollten die DOC-Werte erhöht sein, ist eine gezielte Untersuchung auf
Metabolite durchzuführen.

Darüber hinaus ist bei BTEX/MKW-Schadensfällen eine regelmäßige Analytik auf
repräsentative Metabolite wie z.B. Benzoesäure durchzuführen. Sollten die Untersu-
chungsergebnisse erniedrigte Sulfatwerte ergeben, ist zum Beleg einer Sulfatreduk-
tion eine Analytik auf den Parameter H_2S durchzuführen. Wurde im 1. Monitoringzy-
klus die Bildung von Methan nachgewiesen, ist dieser Parameter weiterhin zu analy-
sieren.

Ab dem Ende des 2. Monitoringzyklus ist als dessen Abschluss wie nachfolgend alle
sechs Jahre eine **Kontrolluntersuchung** durchzuführen, welche die in Tabelle 4-5
aufgeführten Untersuchungen beinhaltet. Dieser Untersuchungsabschnitt umfasst

zusätzliche Parameter und dient zur Kontrolle und zum Vergleich der hydrogeochemischen Verhältnisse gegenüber den Ausgangsbedingungen. Bei den Hauptinhaltsstoffen wird zusätzlich Ammonium bestimmt. Die Kontrolluntersuchung wird an sämtlichen Langzeitmonitoring-Messstellen entsprechend dem in der Abbildung 4-3 aufgeführten Messstellenschema vorgenommen.

Tabelle 4-5: Analytische Parameter des Verlaufsmonitorings im Grundwasser.

Parameter	Erläuterung	Parameter	Erläuterung
Vor-Ort-Parameter		Hauptinhaltsstoffe	
Temperatur	X, °	Säurekapazität bis pH 4,3	X, °
pH-Wert	X, °	Karbonathärte	X, †, °
Elektrische Leitfähigkeit	X, °	Sulfat	X, †, °
Sauerstoffgehalt	X, °	Nitrat	X, †, °
Redoxspannung	X, °	Ammonium	°
Wasserstoff*		Mangan	X, †, °
		Eisen	X, †, °
Organische Summenparameter		Organische Einzelparameter	
Kohlenwasserstoffe	X ¹	BTEX	
DOC	X, °	- Benzol	X ¹
		- Toluol	X ¹
Transformationsprodukte		- Ethylbenzol	X ¹
Methan	X ¹	- Xylol (o/m/p)	X ¹
Benzoessäure	X, °		
Schwefelwasserstoff	*		
Oxygenate*			
Methyl- <i>tertiär</i> -butylether			
Aceton			
Methanol			

X = Monitoringprogramm 2. und 3. Zyklus;

X¹ = Untersuchung abhängig vom Schadstoffeintrag (Erläuterung siehe Text)

° = Kontrolluntersuchungsprogramm im sechsjährigen Rhythmus

† = Indikatorprogramm im halbjährlichen Wechsel mit Monitoringprogramm ab dem 2. Zyklus

* = optionaler Parameter

Mit Beginn des 2. Monitoringzyklus wird zudem im halbjährlichen Wechsel mit dem Monitoring- bzw. Kontrolluntersuchungsprogramm eine Beprobung an den Messstellen des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms durchgeführt. Im Rahmen dieses **Indikatorprogramms** erfolgt eine Überwachung der hydrogeochemischen Milieuverhältnisse anhand weniger Hauptinhaltsstoffe.

4.4.2 Abschließende Beprobung zur Beweissicherung

Der 3. Monitoringzyklus ist solange fortzuführen, bis an allen untersuchten Messstellen eine umfassende Kontrollwertunterschreitung entsprechend der Abbauproggnose nachgewiesen ist. Daraufhin ist an Messstellen, für die eine Kontrollwertunterschreitung dokumentiert ist, eine Untersuchung nach dem Programm des 2. und 3. Monitoringzyklus vorzunehmen. Zeigt sich an allen beprobten Messstellen wiederum eine Kontrollwertunterschreitung, ist im darauffolgenden Jahr eine Untersuchungskampagne nach dem gleichen Schema vorzunehmen. Wird dadurch eine umfassende dauerhafte Kontrollwertunterschreitung belegt, ist das Verlaufsmonitoring zu beenden und als Beweissicherung für die Wirksamkeit der Abbau- und Rückhalteprozesse eine abschließende Beprobung in Abstimmung mit der zuständigen Behörde vorzunehmen. Diese Untersuchung muss sich auf die Umweltmedien Boden, Bodenluft und Grundwasser beziehen.

4.5 Transport- und Reaktionsmodelle

Anhand von Transport- und Reaktionsmodellen werden die bei NA ablaufenden Vorgänge wie Biodegradation, Sorption, Advektion und Dispersion nachgebildet. Hierzu gehen die am Standort erhobenen Daten ein. Eine Zielstellung ist die Prognose der Schadstoffausbreitung und des Schadstoffverhaltens (Abbau), anhand derer Aussagen zum erwarteten zeitlichen Verlauf sowie zur Leistung und Dauer der überwachten Abbau- und Rückhalteprozesse getroffen werden. Daneben erfolgt eine Kontrolle des Beprobungsplanes, der gegebenenfalls den prognostizierten Verhältnissen anzupassen ist. Die Ergebnisse der Modellierung sind für die Bewertung des Emissionsverhaltens und damit für eine Gefährdungsabschätzung von großer Bedeutung; daher sind Eingabeparameter eher konservativ zu wählen. Es steht eine Vielzahl von Computermodellen zur Verfügung. **Analytische Modelle** sind in solchen Fällen geeignet, in denen lediglich wenige Felddaten zur Verfügung stehen und/oder sich der Standort durch einfache hydrogeologische Parameter beschreiben lässt. Bei umfang-

reicheren Fragestellungen sollten **numerische Modelle** eingesetzt werden, die in der Lage sind, eine komplexere Realität nachzubilden.

Für eine Simulation natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse stehen je nach Fragestellung verschiedene ein-, zwei- und dreidimensionale Modelle zur Verfügung, wie z.B.:

- BIOSCREEN – analytisches Transportmodell zur Simulation von NA bei einfachen MKW-kontaminierten Standorten im Spreadsheet-Format. Es berücksichtigt Biodegradation, Advektion, Sorption, Dispersion und Retardation.
- BIOCHLOR – analytisches Transportmodell zur Simulation von NA von LCKW im Spreadsheet-Format. Es berücksichtigt Schadstoffdegradation als sequentiellen Abbau der einzelnen Schadstoffspezies sowie Advektion, Sorption, Dispersion und Retardation.
- ASM – zweidimensionales Grundwasserströmungs- und Transportmodell. Es verwendet die Random-Walk-Methode zur Berechnung des Schadstofftransports. Ermöglicht die Berücksichtigung von Advektion, Sorption, Dispersion und Abbau.
- MODFLOW/MT3D – dreidimensionales Finite-Differenzen-Modell zur Berechnung von stationären und instationären Grundwasserströmungen. Es ermöglicht die Berücksichtigung von Advektion, Dispersion, linearer und nichtlinearer Sorption sowie den Abbau von Einzelsubstanzen.

Die Auswahl eines geeigneten Modells hängt von den Anforderungen des Anwenders, den zu verarbeitenden Daten und den Ansprüchen an die Modellaussagen ab. Eine ausführliche Zusammenstellung und Beschreibung von in den USA gebräuchlichen Transportmodellen ist in ASTM (1998b) aufgeführt.

4.6 Datenmanagement

Die erfolgreiche Durchführung des Langzeit-Monitorings hängt in starkem Maße von der Erfassung, Auswertung und Dokumentation der ermittelten Daten ab. Im Rahmen der Dokumentation hat eine Aufbereitung stattzufinden, die einheitlich aufgebaut, klar strukturiert, eindeutig nachvollziehbar und überprüfbar ist. Die Dokumentation sollte aus einem ausführlichen Textteil mit Diagrammen, Tabellen und Karten bestehen und zeitnah nach Beendigung des festgelegten Untersuchungszyklus der zustän-

digen Fachbehörde vorgelegt werden. Falls erforderlich, sind Zwischenberichte zu erstellen. Die Fülle der erfassten Daten ist in einem abgestimmten Management mittels Datenbanken zu verwalten. Ein Datenbanksystem erlaubt eine kosteneffiziente Nutzung und Bearbeitung der erhobenen Daten. Das Datenbanksystem muss folgende Belange berücksichtigen:

- Daten-Input (Datenformate der Eingangsdaten, Art der Datenablage wie Tabelle, Text und Bild)
- Daten-Processing (Verknüpfungen, Zugriffssteuerungen, Struktur der Datenablage, Speicherung der Daten und Speichermedien hinsichtlich Langzeitverfügbarkeit)
- Daten-Output (Auswertung, Datenkonversion, Berichterstellung, textliche und graphische Ausgabe).

Es sind sämtliche Daten der einzelnen Projektphasen in die Datenbank mit einzubinden, um so eine digitale Verfügbarkeit zu gewährleisten. Die schematische Struktur des Datenmanagements ist in Abbildung 4-7 aufgeführt.

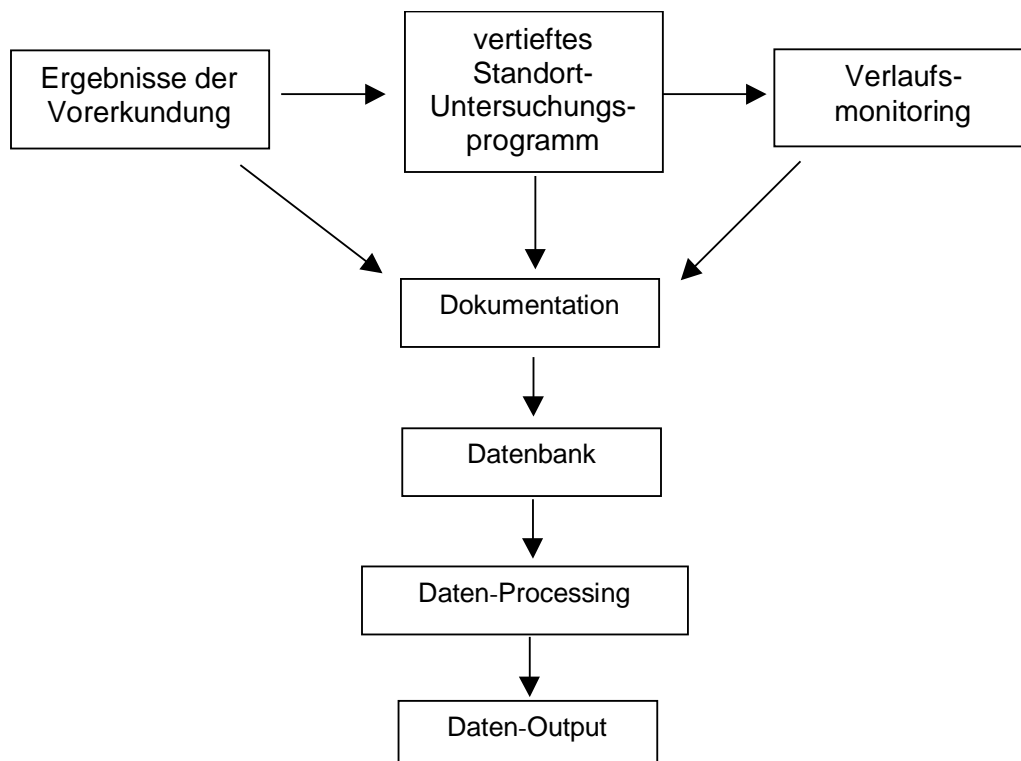


Abbildung 4-7: Struktur des Datenmanagements.

5 ANWENDUNG DES UNTERSUCHUNGS- UND AUSWERTUNGS-PROGRAMMS AM STANDORT WEGBERG-WILDENRATH

Das in den vorherigen Kapiteln beschriebene Untersuchungs- und Auswertungsprogramm sollte modellhaft an einem Standort in der Praxis erprobt werden. Es wurde der Standort Wegberg-Wildenrath in Nordrhein-Westfalen ausgewählt. Für diesen Standort lagen bereits ein entsprechendes Arbeitsprogramm, eine mehrjährige Bearbeitung und umfangreiche Datensätze hinsichtlich NA vor.

Bis Anfang der 90er Jahre wurde am Standort ein NATO-Militärflughafen betrieben, der aufgrund der veränderten politischen Verhältnisse aufgegeben wurde. Im Zuge der geplanten Umnutzung wurden bereits orientierende Untersuchungen bzw. Detailuntersuchungen mit anschließender Gefährdungsabschätzung durchgeführt. Eine Sanierungsuntersuchung wurde ebenfalls durchgeführt. Aufgrund der vertraglichen Gestaltung bezüglich der Umnutzung waren enge zeitliche Vorgaben einzuhalten (BLESKEN & REISINGER 1999). Daher wurde auf die förmliche Erstellung eines Sanierungsplanes als eigenständiges Dokument verzichtet. Statt dessen wurden die Abläufe bei der Altlastensanierung anhand von protokollierten Baustellenbesprechungen festgelegt. Dabei diente das Konzept aus der Sanierungsuntersuchung als Grundlage für den Sanierungsplan. Die Protokolle der Baustellenbesprechungen stellten die Fortschreibung des Sanierungsplans dar (BLESKEN & REISINGER 1999). Seit Herbst 1995 wurde ein (Verlaufs)monitoring im Grundwasser durchgeführt. Auf dessen Grundlage ist eine erste Einschätzung der Nutzbarkeit von NA bereits erfolgt. NA wurde gegenüber einer aktiven Grundwassersanierung der Vorrang gegeben, da belegt werden konnte, dass

- die Grundwasserbelastungen ortsfest sind
- ein mikrobiologischer Abbau stattfindet
- die Abbauprodukte weniger toxisch sind
- die Elektronenakzeptoren für den biologischen Abbau vorhanden sind und auch genutzt werden (INGENIEURBÜRO HYDR.O. 1997).

Auf Grundlage der bis Herbst 1997 bestehenden Erkenntnisse wurde ein Monitoringprogramm zur Kontrolle der Grundwasserbelastungen fortgeschrieben (INGE-

INGENIEURBÜRO HYDR.O. 1997). Seit 1998 erfolgt im halbjährlichen Turnus eine Berichterstellung zum Zustand der Grundwasserverhältnisse. Aufgrund der Bedeutung des Verlaufsmonitorings für MNA wird im Folgenden ein Schwerpunkt auf die Beschreibung der dabei erzielten Ergebnisse sowie auf die Evaluierung der generellen Verwendbarkeit bereits erhobener Datensätze im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms gelegt. Weiterhin sollte die Evaluierung der im Untersuchungsprogramm aufgeführten Parameter hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit am Standort erfolgen. Ein Hauptaugenmerk bei den chemisch-analytischen Untersuchungen lag dabei auf den beim Aromatenabbau gebildeten Metaboliten. Weiterhin wurde die räumliche Verteilung sowie die zeitliche Entwicklung der redox-sensitiven Parameter O_2 , NO_3^- , Fe^{2+} und SO_4^{2-} untersucht.

5.1 Standortbeschreibung

Der Standort Wegberg-Wildenrath liegt im Bundesland Nordrhein-Westfalen wenige Kilometer entfernt von der Grenze zu den Niederlanden (Abbildung 5-1). Im Rahmen der umwelttechnischen Untersuchungen ergaben sich ca. 100 Altlastverdachtsflächen, unter denen 40 Bereiche identifiziert wurden, bei denen erhöhte Gehalte vor allem an Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden und im Grundwasser vorlagen (BLESKEN & REISINGER 1999). Insbesondere ehemalige Werkstätten, Tanklager, Tankstellen und Benzinabscheider waren davon betroffen. Es lagen hauptsächlich Kontaminationen mit Kerosin und untergeordnet Dieselkraftstoff vor. Bedingt durch die Zusammensetzung des vorwiegend eingesetzten Flugzeugtreibstoffs waren im Grundwasserbereich Belastungen durch Alkane und BTEX-Aromaten vorhanden (BLESKEN & REISINGER 1999). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Teilbereich des ehemaligen Flughafens ausgewählt, welches als Untersuchungsgebiet „Verdachtsfläche VF 5“ bezeichnet wird. Die Konzentrierung auf eine Verdachtsfläche sollte eine intensivere Bearbeitung ermöglichen. Die Auswahl erfolgte unter den Gesichtspunkten der Datenlage bzw. dem Grad der Grundwasserbelastung. Weitere Kriterien waren das Vorhandensein eines möglichst umfangreichen Schadstoff- bzw. Messstelleninventars sowie der Intensität von Voruntersuchungen.

Auf der VF 5 wurde ein Tanklager für Kerosin betrieben. Dabei kam es im Jahr 1980 im Zuge eines tanktechnischen Defektes zum Eintrag von Mineralölkohlenwasserstoffen in den Untergrund (INGENIEURBÜRO HYDR.O. 1997).

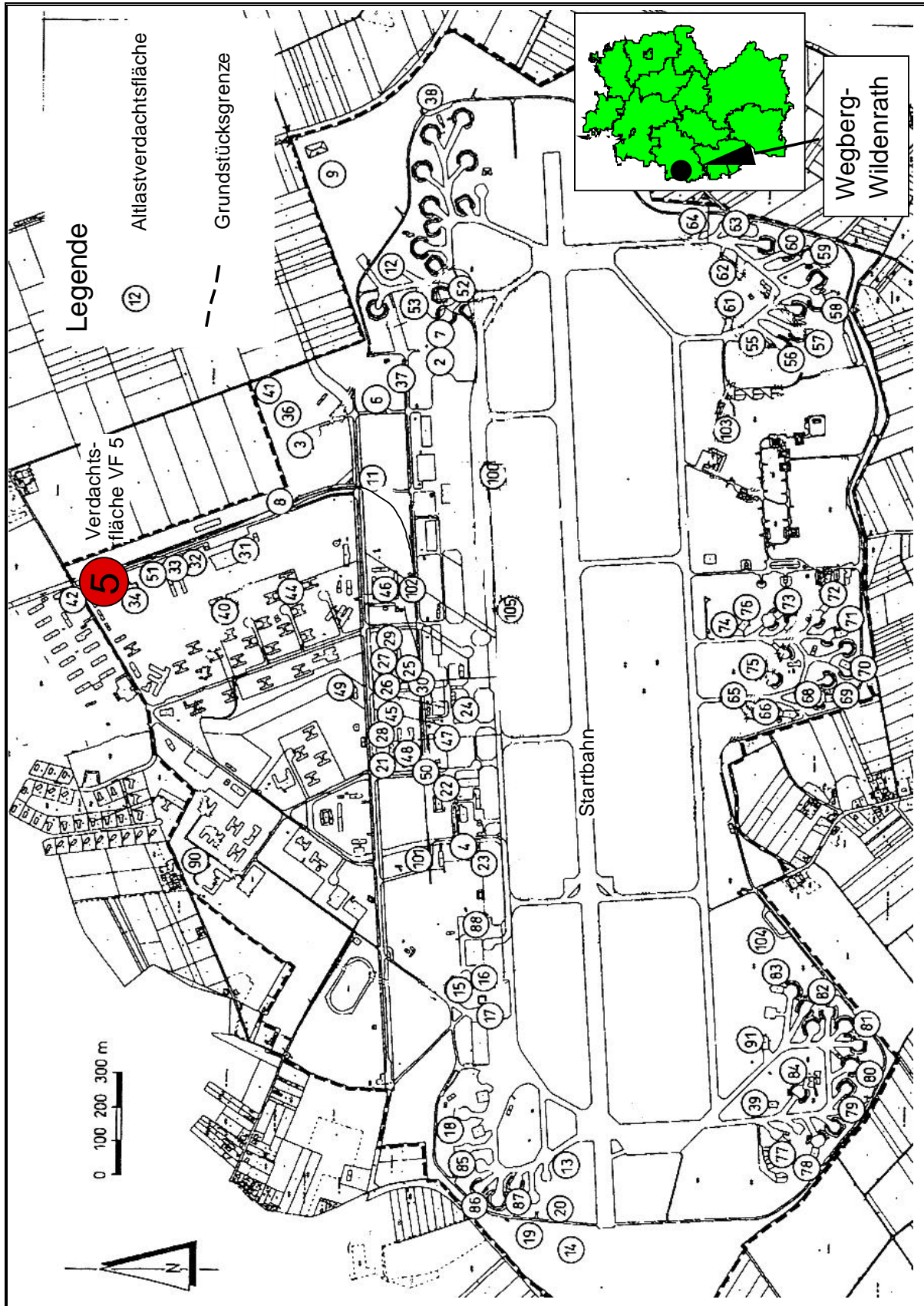


Abbildung 5-1: Lageplan des ehemaligen Militärlughafens Wegberg-Wildenrath mit Altlastverdachtsflächen; Maßstab ca. 1:16.000; verändert nach BLESKEN & REISINGER (1999).

Vor dem Einsatz von MNA erfolgte eine weitgehende Entfernung der mutmaßlichen Schadstoffquelle durch Bodenaushub im Jahr 1997 (BLESKEN & REISINGER 1999 und SCHMITT et al. 2000). Allerdings wurden im Zuge dieser Arbeiten keine sanierungsbedürftigen Belastungen oberhalb des Grundwassers festgestellt. Die im Grundwasser verbliebene Kontamination besteht überwiegend aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX und weitere alkylierte Aromaten) sowie MKW (H18). Die Belastungen befinden sich in den oberen Metern des kiesig-sandigen, oberflächennahen Grundwasserleiters.

5.1.1 Geologie

Der ehemalige Militärflughafen Wegberg-Wildenrath liegt am Westrand der Venloer Scholle. Unter einer geringmächtigen Sandlössbedeckung liegen im Untersuchungsgebiet quartäre Lockergesteine der jüngeren Hauptterrasse des Rheins vor, die von tertiären Ablagerungen unterlagert werden. Die quartären Sedimente bestehen aus 5 m bis >25 m mächtigen Sanden und Kiesen mit teilweise ca. 1 m bis 2 m mächtigen Schluffeinschaltungen an der Basis. Darunter folgen ca. 300 m mächtige tertiären Tone, Schluffe und Sande. Für die nachfolgenden Ausführungen werden die quartären Sande und Kiese und die oberen Tertiärsedimente betrachtet.

In Abbildung 5-2 ist der Untergrundaufbau im Bereich der VF 5 anhand eines Profilschnitts durch die oberflächennahen Sedimente dargestellt. Die Lage der Profillinie sowie der Bohrpunkte ist in Abbildung 5-3 aufgeführt. Das Profil in Längsrichtung der Schadstofffahne verläuft in SW-NE-Richtung durch die Bohrungen der Grundwassermessstellen 5/5, 5/Br.1, 5/7, 5/11, 5/14 und 5/15. Erkennbar ist, dass in Bohrung 5/Br.1 und 5/7 unter einer teilweise vorhandenen maximal 1,0 m mächtigen Sandlössbedeckung Sande und Kiese bis in eine maximale Tiefe von 11,0 m u. GOK folgen. Bohrung 5/5 erfasst im Teufenbereich von 6,6 - 8,8 m die o.g. basale Schluffschicht. Die Bohrung 5/Br.1 weist ab einer Tiefe von 11,0 m u. GOK bis zur Endteufe von 20,0 m u. GOK feinsandig-schluffige Partien auf, die vermutlich bereits der tertiären Schichtenfolge zuzuordnen sind. In den nordöstlich gelegenen Bohrungen 5/7, 5/11, 5/14 und 5/15 steigen diese feinkörnigen Partien bis auf 6,5 - 7,8 m u. GOK an. Damit ist im Profil eine zunehmende Kornverfeinerung in Abstromrichtung erkennbar.

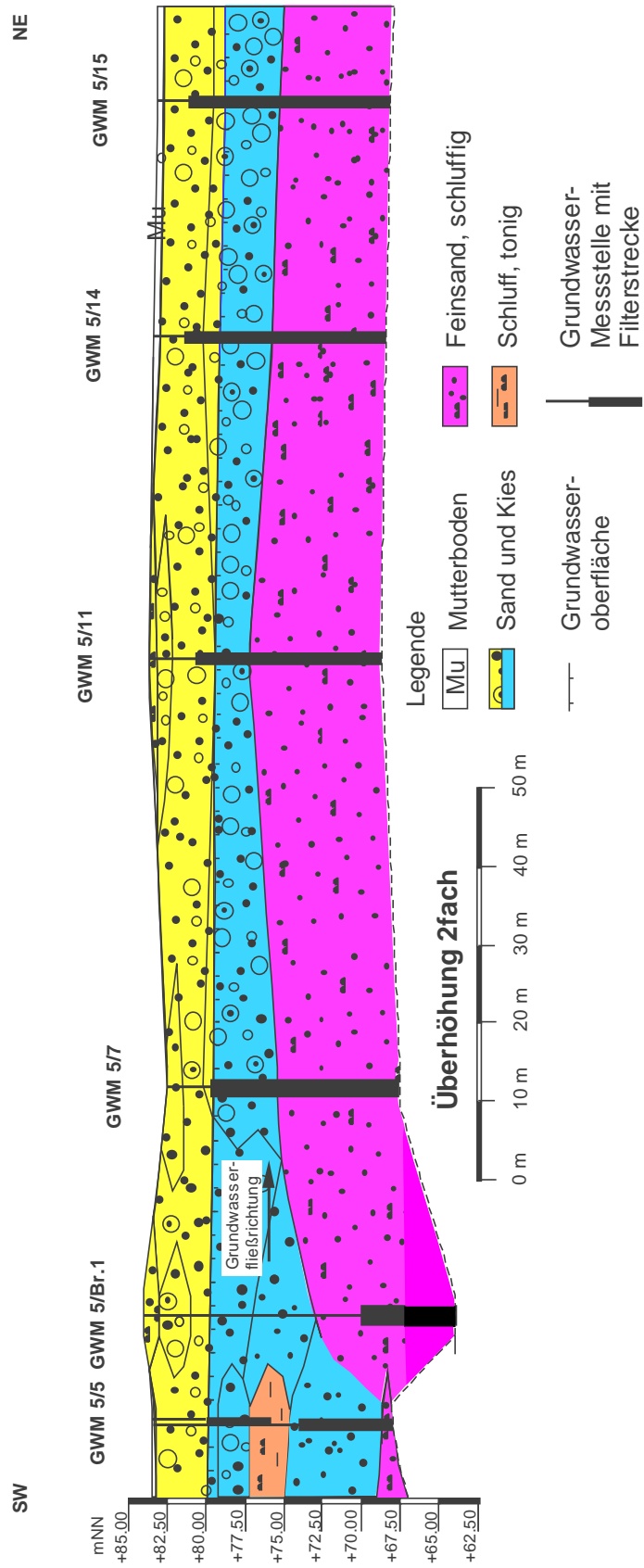


Abbildung 5-2: Hydrogeologischer Profilschnitt durch das Untersuchungsgebiet entlang der Fahnen transekte. Zur Lage des Schnittes siehe Abbildung 5-3.

5.1.2 Hydrogeologie

Der für diese Arbeit relevante obere Grundwasserleiter umfasst die quartären und hangenden Partien der tertiären Sedimente. Innerhalb dieses ersten Grundwasserstockwerks können bei Vorhandensein der o.g. Schluffschicht zwei Teilstockwerke unterschieden werden: Ein sandig-kiesig ausgebildetes, oberes freies Teilstockwerk (siehe Abbildung 5-2) sowie ein feinsandiges, unteres gespanntes Teilstockwerk. Der Grundwasserflurabstand des oberen Grundwasserleiters lag im Oktober 2001 zwischen ca. 4,0 m und 5,0 m u. GOK. Die im Untersuchungsgebiet gemessenen Amplituden der Grundwasserstände lagen bei ca. 1,7 m (Beobachtungszeitraum 1993 bis 2001). Die langjährige Grundwasserfließrichtung ist nach Nordosten und Osten gerichtet. Pumpversuche ergaben Durchlässigkeitsbeiwerte von $4,5E-05$ m/s bis $9,0E-04$ m/s und Transmissivitäten von $2,7E-04$ m²/s bis $4,4E-03$ m²/s (siehe Tabelle 5-2). Auffällig sind die stark unterschiedlichen hydraulischen Gradienten, die zwischen 1,5 ‰ und 15,1 ‰ betragen. Im Oktober 2000 existierte ein Bereich mit geringfügigem Grundwassergefälle um das Schadenszentrum, der nach Nordosten und Osten in Bereiche mit deutlich höherem Grundwassergefälle überging (Abbildung 5-3). Das Untersuchungsgebiet VF 5 liegt im Einzugsgebiet der Wassergewinnungsanlage Wildenrath, die ca. 800 m entfernt in nördlicher Abstromrichtung liegt. Der mittlere Jahresniederschlag im Zeitraum von 1990 bis 2001 lag bei 672 mm.

Das Untersuchungsgebiet ist zurzeit mit Grasvegetation bestandenes Brachland und wird von einer Straße und einer Gleistrasse durchquert. Weiter östlich im Abstrom (Grundwassermessstellen 5/14 und 5/15) schließen sich landwirtschaftlich genutzte Flächen an.

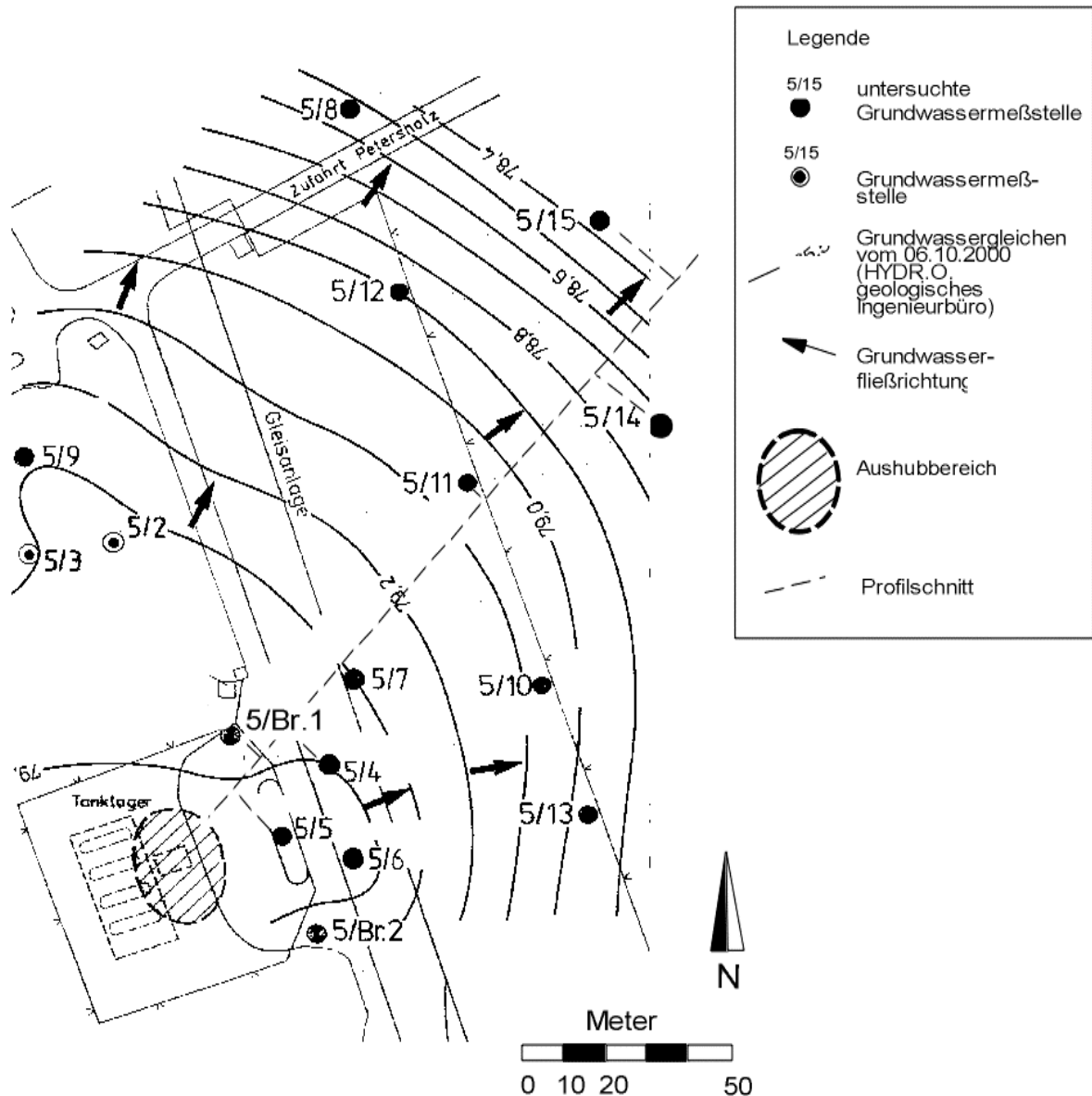


Abbildung 5-3: Grundwassergleichenplan vom 06.10.2000. Mit eingetragen ist die Lage des Profilschnittes von Abbildung 5-2.

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Vorhandenes Messstellennetz

Das in Abbildung 5-3 dargestellte Messstellennetz wurde im Laufe der Jahre sukzessive verdichtet. Derzeit sind im Bereich von VF 5 insgesamt 16 Messstellen vorhanden, die zur Erkundung und Eingrenzung der Schadstofffahne sowie als potentielle Grundwasser-Förderanlagen eingerichtet wurden. Die im Rahmen des Monitorings verwendeten Messstellen besitzen zumeist Ausbautiefen von 15 m. Die Messstellen

sind voll verfiltert von ca. 3 m u. GOK bis zur Endteufe. Die Messstellen GWM 5/5, 5/9 und 5/10 wurden zur Erkundung der vertikalen Verteilung von Schadstoffen und Elektronenakzeptoren als Multilevel-Grundwassermessstellen mit zwei unterschiedlichen Filterstrecken oberhalb und unterhalb einer erbohrten Schluffschicht ausgebaut (flach: von ca. 3,2 m bis 7,5 m u. GOK und tief: Von ca. 7,5 m bis 15,5 m u. GOK; lediglich GWM 5/9_{tief} besaß eine maximal Ausbautiefe von 29,8 m u. GOK).

Die von April bis September 2000 eingerichteten GWM 5/Br.1 und 5/Br.2 sollten bei Bedarf zur hydraulischen Sicherung der Fahne dienen. Es war ein so genanntes inaktives Verfahren vorgesehen, bei dem möglichst unbelastetes Wasser aus tieferen Aquiferbereichen gefördert werden sollte (REISINGER 2002). Daher wurde die GWM 5/Br.1 von 14,0 m bis 20,0 m u. GOK und die GWM 5/Br.2 von 13,0 m bis 19,0 m u. GOK verfiltert.

Die Grundwasseruntersuchungen wurden seit Oktober 1995 im halbjährlichen Rhythmus durchgeführt. Im Rahmen der halbjährlichen Beprobung im März und Oktober wurden die GWM 5/4, 5/5_{tief}, 5/7, 5/9_{tief}, 5/10_{tief}, 5/11, 5/12, 5/14 und 5/15 (seit Oktober 2000 zusätzlich unter Einbeziehung der zuletzt eingerichteten GWM 5/Br.1 und 5/Br.2) untersucht, bei der jährlichen Beprobung im Oktober zusätzlich die GWM 5/5_{flach}, 5/6, 5/8_{flach}, 5/8_{tief}, 5/9_{flach}, 5/10_{flach} und 5/13. Seit einem Anstieg des Grundwassers Anfang 1999 wurden die GWM 5/11, 5/12, 5/14 und 5/15 von Juni 1999 bis einschließlich April 2001 zusätzlich monatlich beprobt.

5.2.2 Monitoringparameter

Im Grundwasser wurde eine Vielzahl von Parametern erfasst, deren Bedeutung hinsichtlich natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse in Kapitel 4.2.5.1 beschrieben ist. Die ausgewählten Parameter stammen überwiegend aus der chemischen Standardanalytik. Sie lassen sich in vier Gruppen einteilen (Tabelle 5-1):

1. Vor-Ort-Parameter
2. Elektronenakzeptoren
3. Schadstoffe
4. Transformationsprodukte (direkt – indirekt).

Anzumerken ist, dass es bei einigen Gruppen zu sinngemäßen Überschneidungen kommt. Zum Beispiel ist der Parameter gelöster Sauerstoff aufgrund seiner Bedeu-

tung für biologische Abbauvorgänge bei den Elektronenakzeptoren aufgeführt, obwohl er ein Vor-Ort-Parameter darstellt. Bei den Metaboliten werden C₀-C₆-Benzoessäuren analysiert. Bei den Schadstoffen erfolgt neben der Bestimmung der Hauptkontaminanten BTEX weiterhin eine Untersuchung auf die Aromaten Trimethylbenzole und Propylbenzole. Darüber hinaus werden Kohlenwasserstoffe (H18) sowie Naphthalin und die Isomere des Methylnaphthalins analysiert.

Tabelle 5-1: Chemisch-analytische Parameter der Grundwasseruntersuchung.

Vor-Ort-Parameter	Elektronen-akzeptoren	Transformations- produkte (direkt- indirekt)	Schadstoffe
pH	gelöster Sauerstoff	Säurekapazität	BTEX
Temperatur	Nitrat	Hydrogencarbonat	Aromaten
elektrische Leitfähigkeit	Sulfat	gelöstes Eisen	Kohlenwasserstoffe (H18)
Redoxpotenzial		Metabolite	Naphthaline

5.2.3 Probennahme Grundwasser

Die Beprobung des Grundwassers wurde gemäß DVWK-Regel 128/1992 und LAWA (1993) durch das zertifizierte Unternehmen ALA GmbH, Aachen durchgeführt. Grundwasserproben wurden mit der Tauchpumpe MP1 entnommen (Grundfos GmbH, Wahlstedt/Deutschland). Hierzu wurde zuvor mindestens das dreifache Messstellenvolumen ausgetauscht. Die Vor-Ort-Parameter elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert sowie der gelöste Sauerstoff wurden mit tragbaren Multifunktionsgeräten (WTW Multiline P4, WTW, Weilheim/Deutschland) bestimmt. Diese Geräte waren mit Sonden ausgestattet, die in einer mit der Tauchpumpe verbundenen Durchflusszelle eingebracht waren. Die Probennahme erfolgte nach Erreichen der Konstanz der Vor-Ort-Parameter gemäß DVWK-Merkblatt 245/1997.

Proben für die Analytik auf aromatische Schadstoffe wurden im Doppel in 0,25-l-Braunglasflaschen abgefüllt. Proben für die Untersuchung auf Kohlenwasserstoffe bzw. Metabolite wurden jeweils in 1-l-Braunglasflaschen abgefüllt. Proben für die Analytik auf Fe²⁺ wurden vor Ort filtriert, in 0,5-l-Flaschen abgefüllt und mit HNO₃ auf einen pH-Wert <2 angesäuert. Sämtliche Proben wurden bei 4 °C gekühlt und innerhalb von 24 h bearbeitet.

5.2.4 Labormethoden

5.2.4.1 *Standardanalytik*

Die Laboruntersuchungen wurden durch das zertifizierte Unternehmen ALA GmbH, Aachen nach Standardmethoden durchgeführt. Nitrat und Sulfat wurden nach EN ISO 10304-1, Hydrogencarbonat nach DIN 38409-H7-1-2, und Fe^{2+} nach EN ISO 11885 bestimmt. Die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen wurden nach DIN 38409-H18, die Bestimmung von BTEX und weiteren Aromaten nach DIN 38407-F9-1 vorgenommen.

5.2.4.2 *Metabolitenanalytik*

Die dargestellte Verfahrensbeschreibung diene zur Untersuchung auf Metabolite (polare Kohlenwasserstoffe) in der wässrigen Phase. Die Analytik wurde in der Abteilung Umweltanalytik des Instituts für Mineralogie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main durchgeführt.

5.2.4.2.1 *Probenaufbereitung*

Zunächst wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion durchgeführt. Hierzu wurde 0,5 l einer Wasserprobe in einen 1-l-Scheidetrichter gegeben und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von ≥ 12 eingestellt. Anschließend wurde die Probe zweimal mit jeweils 60 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, wobei die Kohlenwasserstoffe aus der Probe entfernt wurden. Nachfolgend wurde die Probe mit 10 %iger Salzsäure auf einen pH-Wert von ≤ 2 angesäuert und einer dreimaligen Schüttelextraktion mit jeweils 50 ml Diethylether unterzogen. Die zusammengeführten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum-Rotationsverdampfer auf etwa 2-4 ml eingeeengt und anschließend eingedampft.

Das getrocknete Extrakt wurde nachfolgend mit 1 ml Dichlormethan angelöst, für die Derivatisierung wurde eine Teilmenge entnommen, die ungefähr 1 mg Extrakt enthält. Die Derivatisierung wurde mit einer auf die Extraktausbeute abgestimmten Menge Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) durchgeführt (pro mg Extrakt wurden 33 μl TMSH hinzugegeben). Als Katalysator wurde darüber hinaus Pyridin hinzugegeben (pro mg Extrakt 7 μl Pyridin). Anschließend wurde der Extrakt eine Stunde lang bei 60°C erwärmt. Dabei erfolgte eine Konvertierung der organischen Säuren zu

Methylester. Danach wurde der interne Standard Squalan hinzugegeben (ca. 5 µg Squalan pro mg Extrakt).

5.2.4.2.2 *Detektion/Quantifizierung*

Die Detektion/Quantifizierung erfolgte mittels GC/MS. Die Probe wurde auf einer FS-Supreme-5 „fused silica“ Kapillarsäule (30 m; Ø 0,25 mm) analysiert. Das Ofentemperaturprogramm des Gaschromatographen wurde von 40 °C bis 300 °C mit einer Steigerungsrate von 4 °C/min gefahren und für 30 min gehalten.

Die Identifikation der Metabolite sollte eigentlich anhand eines Vergleich der GC Retentionszeiten mit denen von Standardverbindungen erfolgen. Für die meisten Substanzen waren keine Standardverbindungen erhältlich, daher erfolgte eine Identifikation anhand der Massenspektren. Die Bestimmung der Gehalte der Einzelverbindungen wurde daher semiquantitativ mit dem internen Standard Squalan durchgeführt, wobei ein Responsefaktor von 1 angenommen wurde.

5.2.5 **Bestimmung der hydraulischen Kennwerte**

Die Bestimmung der hydraulischen Kennwerte erfolgte durch das Ingenieurbüro HYDR.O., Aachen vom 02.08.2000 bis 10.08.2000 anhand von Kurzpumpversuchen. Diese wurden an den GWM 5/Br.1 und 5/Br.2 mit unterschiedlicher Pumpdauer von 4 h bis 24 h mit Messung der Absenkung und anschließender Messung des Wiederanstiegs gefahren. Bei den verschiedenen Pumpversuchen wurden neben den Entnahmebrunnen Wasserstandsmessungen in den relevanten GWM durchgeführt, so dass insgesamt Kennwerte aus folgenden Messstellen ermittelt werden konnten (siehe Tabelle 5-2): GWM 5/Br.1, 5/Br.2, 5/3, 5/4, 5/5_{flach}, 5/5_{tief}, 5/7 und 5/9_{tief}. Die Förderraten lagen zwischen 4,9 m³/h und 7,6 m³/h.

Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung folgender Randbedingungen: Die Entnahmebrunnen und die Messstellen sind unvollkommen ausgebaut, der Grundwasserleiter besitzt eine freie Oberfläche, es kann zu Brunneneintrittsverlusten kommen. Die berechneten Kennwerte stellen über die gesamte erfasste Mächtigkeit gemittelte Werte dar. Die Absenkungsphasen der Pumpversuche wurden mit dem Geradlinienverfahren von COOPER & JACOB (1946) unter Berücksichtigung der Korrektur für freie Grundwasserleiter ausgewertet. Die späten Werte der Wiederanstiegsphasen wurden nach THEIS (1935) ausgewertet.

5.2.6 Ermittlung hydrologischer Parameter

Hydrologische Parameter wurden anhand von Niederschlagsdaten aus dem Zeitraum 1990 bis 2001 ermittelt. Es wurden Monatsniederschläge, Halbjahres- und Jahresniederschläge berücksichtigt. Die Niederschlagsdaten wurden vom Deutschen Wetterdienst, Offenbach am Main von der zum Untersuchungsgebiet ca. 13 km entfernt liegenden Klimastation Heinsberg-Schleiden bezogen.

5.3 Untersuchungsergebnisse

5.3.1 Hydraulische Kennwerte

Anhand der bei den Pumpversuchen durchgeführten Messungen konnten hydraulische Kennwerte für den undifferenzierten oberflächennahen Aquiferbereich bis ca. 15 m u. GOK ermittelt werden. Dieser umfasst quartäre, kiesig-sandige Sedimente sowie Anteile der tertiären, feinsandigen Sedimente. Für die Bereiche, die an der Basis der kiesig-sandigen Sedimente eine Schluffschicht und damit eine Gliederung in zwei Teilstockwerke aufweisen, konnten darüber hinaus hydraulische Kennwerte für den darunterliegenden feinkörnigeren Aquiferbereich bestimmt werden. Für den undifferenzierten, oberflächennahen Aquiferbereich lassen sich anhand der Messungen an den in diesem Teufenbereich verfilterten GWM 5/4, 5/5_{flach} und 5/7 mittlere Transmissivitäten von 1,9E-03 m²/s bis 4,4E-03 m²/s und mittlere Durchlässigkeitsbeiwerte von 2,8E-4 m/s bis 9,0E-04 m/s berechnen. Die GWM 5/5_{tief} liefert Werte für das gespannte untere Teilstockwerk. Es wurden Transmissivitäten von 2,7E-04 m²/s bis 4,6E-04 m²/s, mittlere Durchlässigkeitsbeiwerte von 4,5E-5 m/s bis 7,7E-05 m/s und Speicherkoeffizienten von 8,1E-04 bzw. 8,5E-05 berechnet (siehe Tabelle 5-2).

Tabelle 5-2: Aus Pumpversuchen an VF 5 ermittelte hydraulische Kennwerte

Bereich	Transmissivität [m ² /s]	Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]	Speicherkoeffizient [-]
oberer undifferenzierter Aquiferbereich	1,9E-03 bis 4,4E-03	2,8E-4 bis 9,0E-04	-
unteres Teilstockwerk	2,7E-04 bis 4,6E-04	4,5E-5 bis 7,7E-05	8,1E-04 bis 8,5E-05

5.3.2 Grundwasserdynamik

Die Entwicklung der Grundwasserdynamik wurde anhand der mehrjährigen Grundwasserstandsmessungen ermittelt. Zunächst wurden Grundwassergleichenpläne zu jeder Probennahme erstellt. Die im Untersuchungsgebiet gemessenen Amplituden der Grundwasserstände lagen im Beobachtungszeitraum 1993 bis 2001 bei ca. 1,7 m. Die langjährige Grundwasserfließrichtung ist nach Nordosten und Osten gerichtet. Für jeden Grundwassergleichenplan wurden an ausgewählten Messstellen (GWM 5/4 und 5/7 im herdnahen Bereich, GWM 5/11 und 5/12 im Abstrom) die horizontalen hydraulischen Gradienten und ihre Richtung im Suchradius 40 m bis 50 m um die Messstelle berechnet bzw. grafisch ermittelt (siehe Abbildung 5-4). Mit aufgeführt sind die jeweiligen Grundwasserganglinien sowie die Zahlenwerte der Fließrichtung in Grad. Es zeigte sich, dass sich die Entwicklung der hydraulischen Gradienten im herdnahen Bereich vom Abstrom unterscheidet. Im herdnahen Bereich herrschten bis Herbst 1998 bei niedrigen Grundwasserständen hydraulische Gradienten von 9,3 ‰ bis 15,1 ‰ vor; nach dem Anstieg des Grundwassers im Herbst 1998 war ein deutlicher Rückgang auf 1,5 ‰ bis 6,0 ‰ festzustellen.

In den Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/12 hingegen herrschten bis Frühjahr 1998 bei niedrigen Grundwasserständen hydraulische Gradienten von 5,1 ‰ bis 7,1 ‰ vor; nach dem Anstieg des Grundwassers im Herbst 1998 war ein deutlicher Anstieg auf 7,7 ‰ bis 12,5 ‰ zu verzeichnen.

Die Fließrichtungen der herdnahen Messstellen wiesen die höhere Variabilität auf: Die maximalen Richtungsschwankungen lagen in GWM 5/4 und 5/7 bei 67° bzw. 50°, die Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/12 wiesen lediglich eine Variabilität von 20° bzw. 12° auf. Die Fließrichtungsschwankungen zwischen zwei Stichtagsmessungen waren in den herdnahen Messstellen erheblich (in GWM 5/4 z.B. zwischen Juni 1999 und Oktober 1999 wurden 37° ermittelt). In den Abstrommessstellen wurden zwischen zwei Stichtagsmessungen geringere Fließrichtungsschwankungen zwischen 1° und 11° ermittelt.

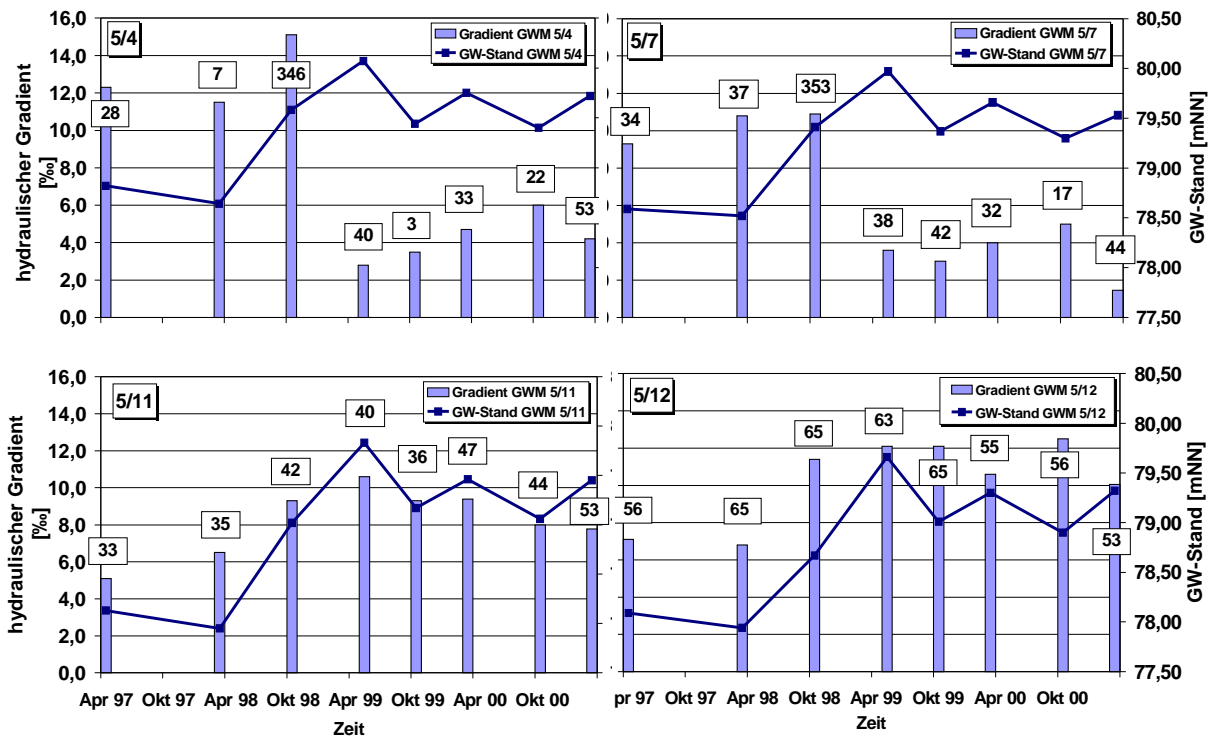


Abbildung 5-4: Entwicklung der horizontalen hydraulischen Gradienten im Suchradius 40 m bis 50 m im Bereich von ausgewählten Grundwassermessstellen im Zeitraum von Frühjahr 1997 bis Herbst 2001 im herdnahen Bereich (GWM 5/4 und 5/7) sowie im Abstrom (GWM 5/11 und 5/12). Mit aufgeführt sind die jeweiligen Grundwasserganglinien sowie der Winkel der Fließrichtung in Grad.

In Abbildung 5-5 sind die horizontalen hydraulischen Gradienten mit ihrem Betrag und ihrer Richtung in Polardiagramm-Darstellung aufgetragen. Die Richtung der hydraulischen Gradienten ist im Mittel nach ENE gerichtet; im weiteren Abstrom (Bereich GWM 5/12) zeigt sich eine NNE-gerichtete Fließrichtung. Neben den oben beschriebenen Änderungen in ihrem Betrag wird die Gesamtvariabilität ihrer Richtungen im Beobachtungszeitraum deutlich: Im herdnahen Bereich (GWM 5/4 und 5/7) lagen diese Schwankungen 67° bzw. 50° , im Abstrom (GWM 5/11 und GWM 5/12) wurden Variabilitäten von 20° bzw. 12° ermittelt. Besonders die schadensnahen Bereiche zeichneten sich durch die größten Variabilitäten aus.

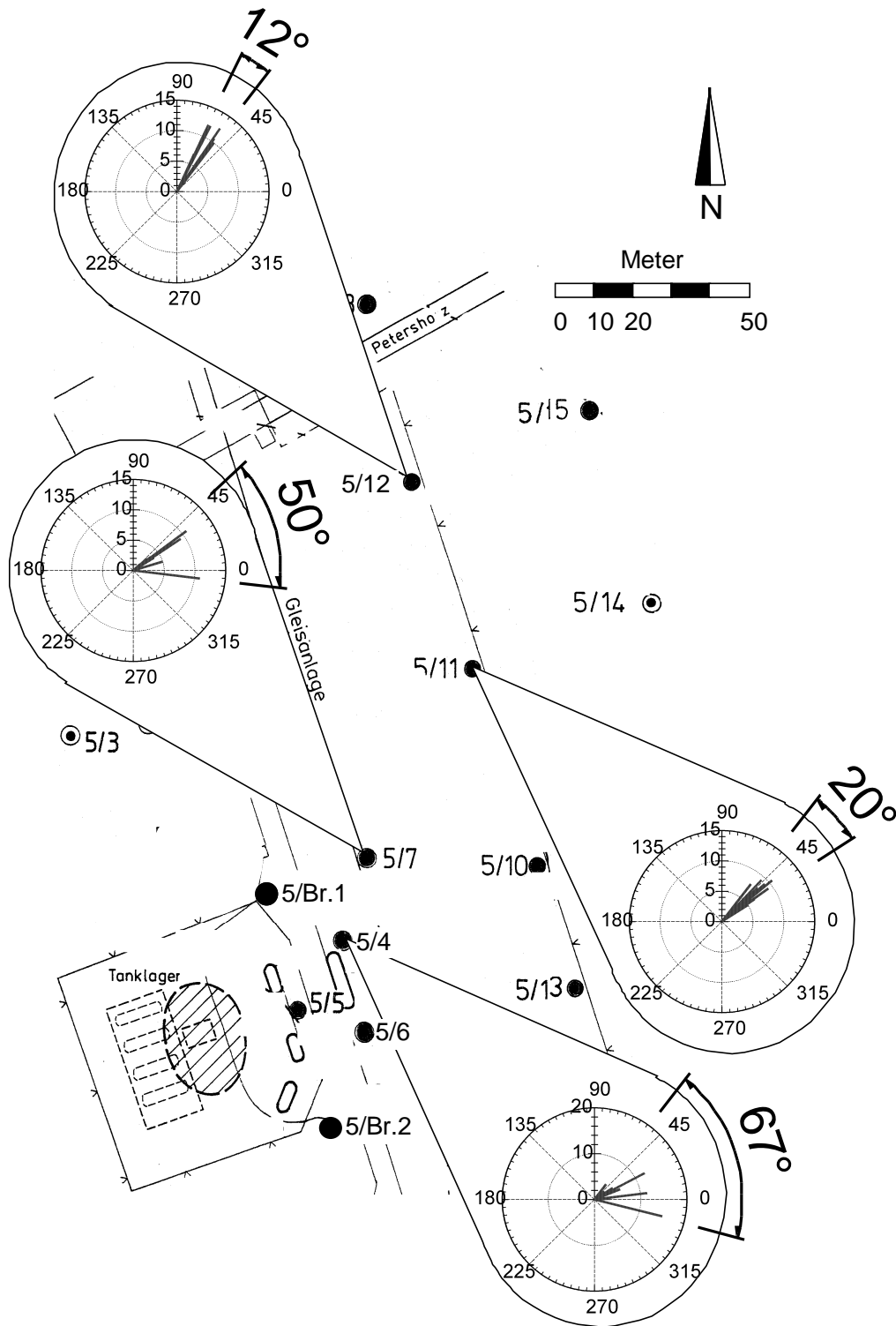


Abbildung 5-5: Horizontale hydraulische Gradienten in ihrem Betrag und ihrer Richtung ermittelt an den Messstellen GWM 5/4, 5/7 im herdnahen Bereich sowie 5/11 und 5/12 im Abstrombereich. Mit aufgeführt ist die maximale Schwankungsbreite der Richtungen; Legende siehe Abbildung 5-3.

5.3.3 Niederschlagsentwicklung

Die Niederschlagsentwicklung von 1990 bis 2001 wurde anhand der ca. 13 km entfernt liegenden Klimastation Heinsberg-Schleiden untersucht (Abbildung 5-6). Die Monatsniederschläge schwankten zwischen 4 mm im Januar 1997 und 165 mm im September 1993. Der mittlere Monatsniederschlag im Beobachtungszeitraum lag bei 56 mm. Es wurden Perioden mit vergleichsweise erhöhten Monatsniederschlägen beobachtet wie z.B. von Januar 1990 bis Dezember 1993, von Mai 1993 bis Januar 1994 und von Juni 1998 bis Oktober 1998. Perioden mit geringem Niederschlag waren April 1995 bis Juli 1996 und Juni 1997 bis Februar 1998. Der durchschnittliche über den Beobachtungszeitraum ermittelte Halbjahresniederschlag lag bei 339 mm, der Jahresniederschlag bei 672 mm. Die Halbjahresniederschläge schwankten im Beobachtungszeitraum zwischen 174 mm im Winterhalbjahr 1996 und 484 mm im Sommerhalbjahr 1993, die Jahresniederschläge bewegten sich zwischen 528 mm im Jahr 1996 und 841 mm im Jahr 1993. Perioden mit erhöhten Halbjahresniederschlägen waren die beiden Halbjahre von April 1993 bis März 1994 mit maximal 484 mm, das Halbjahr von Oktober 1994 bis März 1995 (451 mm), und die Halbjahre April 1998 bis März 1999 (460 mm, bzw. 422 mm).

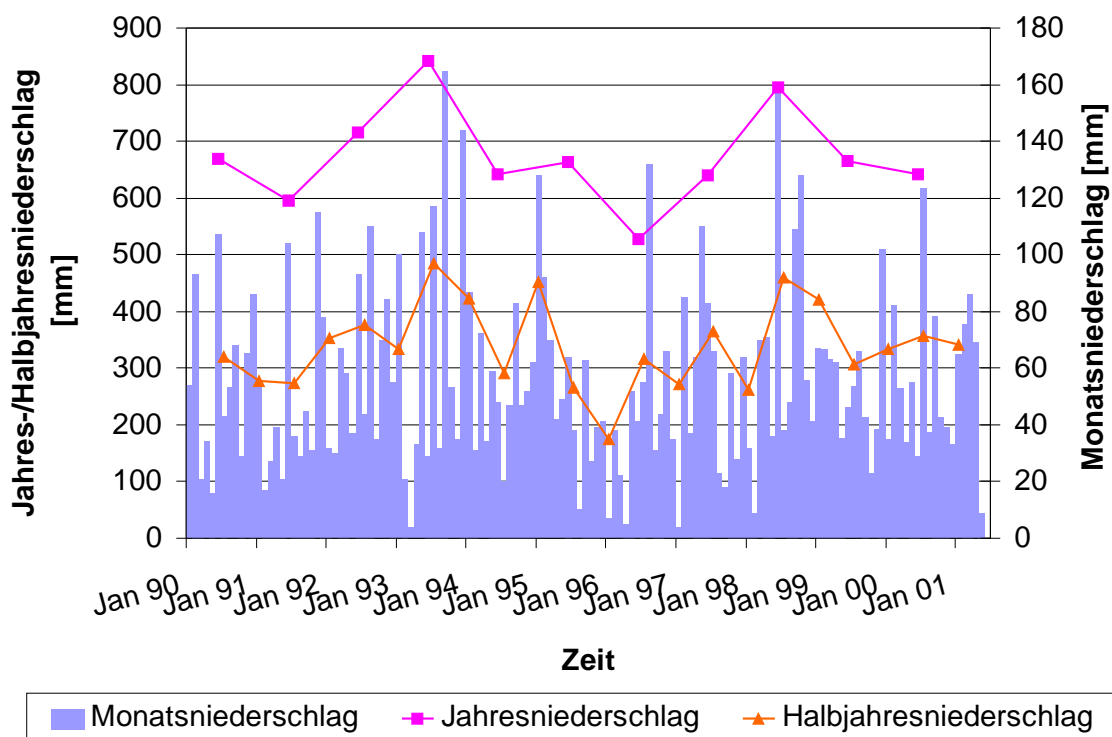


Abbildung 5-6: Die Entwicklung der Monats-/Halbjahres- und Jahresniederschläge von 1990 bis 2001 an der Klimastation Heinsberg-Schleiden.

Perioden mit geringen Halbjahresniederschlägen waren das Halbjahr von Oktober 1995 bis März 1996 (174 mm), das Halbjahr von Oktober 1996 bis März 1997 (271 mm) sowie das Halbjahr von Oktober 1997 bis März 1998 (261 mm).

5.3.4 Schadstoffe

5.3.4.1 Untersuchung des Aromatenspektrums

Das Aromatenspektrum wurde an einer im November 2001 entnommenen Grundwasserprobe aus GWM 5/Br.1 (Schadenszentrum) untersucht. Hierzu wurde eine zweigeteilte Analytik durchgeführt: BTEX sowie C₃-Benzole wurden nach DIN 38407-F9-1 untersucht, während für C₄-C₇-Benzole ein GC/MS-Screening durchgeführt wurde. Zur Semiquantifizierung wurde der interne Standard 2,2'-Binaphthalin hinzugegeben.

Die gaschromatographische Auftrennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist in Abbildung 5-7 aufgeführt. Die Nummerierung der Peaks bezieht sich auf die in Tabelle 5-3 aufgeführten Verbindungen. Die Identifikation der Verbindungen wurde durch Analyse der Massenspektren und durch Vergleich mit gaschromatographischen Daten von aromatischen Kohlenwasserstoffen, die von HAMPTON et al. (1982) und EGANHOUSE et al. (1993) publiziert wurden, durchgeführt. Einige mutmaßliche Verbindungen, für die keine eindeutige Identifizierung vorgenommen werden konnte, sind ebenfalls mit aufgeführt. Neben Ethylbenzol und m/p-Xylol wurden Isomere des C₃-Benzols nachgewiesen (Massenspur m/e 120). Darüber hinaus wurden Isomere von C₄- und C₅-Benzolen nachgewiesen (Massenspur m/e 134 bzw. 148). C₆- und C₇-Benzole wurden im Ionenchromatogramm nachgewiesen (Massenspur m/e 162 bzw. 176), konnten aber aufgrund der Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze nicht quantifiziert werden.

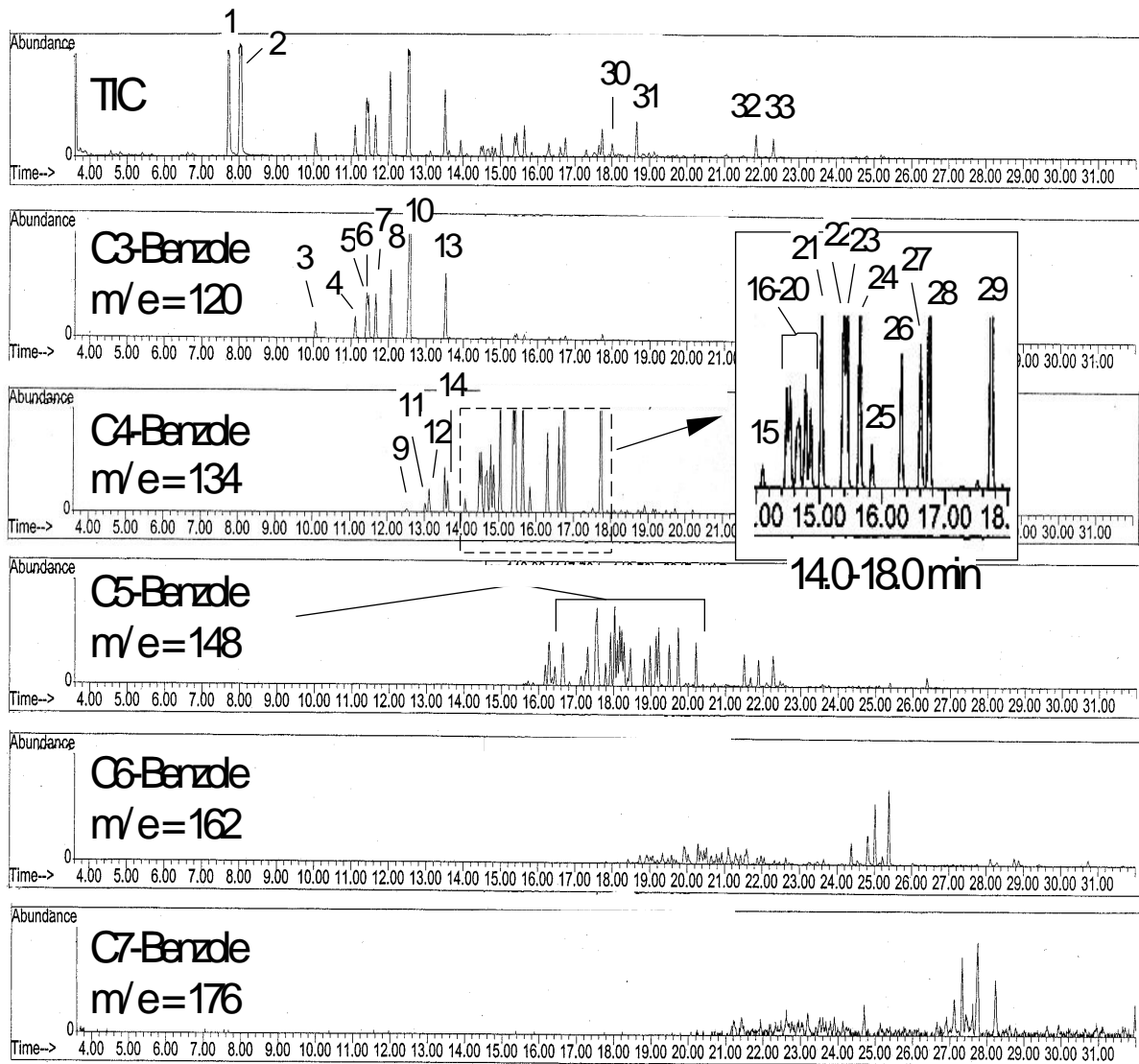


Abbildung 5-7: Ausschnitt aus dem Ionenstrom der GC/MS-Analyse einer aus GWM 5/Br.1 entnommenen Grundwasserprobe. Das Retentionszeitfenster beginnt bei 3,6 min und endet bei 32,0 min. Die Peaks sind auf den größten Peak normalisiert. Der Totalionenstrom (TIC) ist zusammen mit den Massenspuren von C₃-Benzolen (m/e 120), C₄-Benzolen (m/e 134), C₅-Benzolen (m/e 148), C₆-Benzolen (m/e 162) und C₇-Benzolen (m/e 176) aufgetragen. Die Nummerierung der Peaks bezieht sich auf die in Tabelle 5-3 aufgeführten Verbindungen. Zu beachten ist die Vergrößerung für C₄-Benzole von 14,0 min bis 18,0 min.

Tabelle 5-3 zeigt die Auflistung der in Abbildung 5-7 gezeigten aromatischen Verbindungen in Abfolge ihrer Elution. Ersichtlich ist eine Abfolge von C₂-Benzolen (No. 1-2), C₃-Benzolen (No. 3-8) und C₄-Benzolen (No. 9-29). Daran schließen sich C₅-C₇-Benzole (nicht aufgeführt wegen fehlender Bestimmung der Isomerie) sowie Tetrahydronaphthalin, Naphthalin und die Isomere des Methylnaphthalins an (No. 30-33). Aus Gründen der grafischen Darstellung ist das Benzol in diesem Retentions-

zeitfenster nicht erfasst, wurde aber ebenfalls positiv identifiziert; lediglich das Toluol war nicht nachweisbar.

Tabelle 5-3: Auflistung der in Abbildung 5-7 gezeigten aromatischen Verbindungen in Abfolge ihrer Elution

No.	Verbindung	No.	Verbindung
1	Ethylbenzol	18	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)
2	<i>m/p</i> -Xylol	19	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)
3	Isopropylbenzol	20	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)
4	Propylbenzol	21	1-Methyl-2-iprotylbenzol
5	1-Methyl-3-ethylbenzol	22	1,4-Dimethyl-2-ethylbenzol?
6	1-Methyl-4-ethylbenzol	23	1,3-Dimethyl-4-ethylbenzol
7	1,3,5-Trimethylbenzol	24	1,2-Dimethyl-4-ethylbenzol
8	1-Methyl-2-ethylbenzol	25	1,3-Dimethyl-2-ethylbenzol
9	<i>tert</i> -Butylbenzol	26	1,2-Dimethyl-3-ethylbenzol
10	1,2,4-Trimethylbenzol	27	1,2,4,5-Tetramethylbenzol
11	Isobutylbenzol	28	1,2,3,5-Tetramethylbenzol
12	<i>sec</i> -Butylbenzol	29	1,2,3,4-Tetramethylbenzol
13	1,2,3-Trimethylbenzol	30	Tetrahydronaphthalin
14	1-Methyl-4-isopropylbenzol	31	Naphthalin
15	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)	32	2-Methylnaphthalin
16	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)	33	1-Methylnaphthalin
17	C4-Benzol (unbekanntes Isomer)		

Tabelle 5-4 gibt die an GWM 5/Br.1 nach DIN 38407-F9-1 und dem GC/MS-Screening nachgewiesenen aromatischen Schadstoffgruppen zusammengefasst wieder. Aus der Gruppe der BTEX konnten alle Substanzen bis auf das Toluol nachgewiesen werden. Benzol lag bei 9 µg/l, die C₂-Benzole in der Summe bei 1828 µg/l. C₃-Benzole lagen in der Summe bei 2217 µg/l, C₄-Benzole lediglich bei 109 µg/l, gefolgt von C₅-Benzolen mit 11 µg/l. Die Konzentration der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Naphthaline) lag bei 441 µg/l.

Tabelle 5-4: Konzentrationen der an GWM 5/Br.1 in November 2001 nachgewiesenen aromatische Schadstoffgruppen

Schadstoffgruppe	Parameter	Konzentration [µg/l]	Gruppen- konzentration [µg/l]
C₀-Benzol	Benzol	19	9
C₁-Benzol	Toluol	n.n.	n.n.
C₂-Benzole	Ethylbenzol	710	1828
	m+p-Xylol	1100	
	o-Xylol	18	
C₃-Benzole	Isopropylbenzol	97	2217
	Propylbenzol	96	
	1-Methyl-3-ethylbenzol	308	
	1-Methyl-4-ethylbenzol	217	
	1,3,5-Trimethylbenzol	120	
	1-Methyl-2-ethylbenzol	419	
	1,2,4-Trimethylbenzol	690	
	1,2,3-Trimethylbenzol	270	
C₄-Benzole	-	-	109
C₅-Benzole	-	-	11
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	1,2,3,4- Tetrahydronaphthalin	78	441
	Naphthalin	157	
	2-Methylnaphthalin	118	
	1-Methylnaphthalin	88	

n.n. = nicht nachweisbar

5.3.4.2 Ergebnisse der Vorerkundung

Die Ergebnisse der Vorerkundung wurden im Rahmen der Sanierungsuntersuchung dargestellt (INGENIEURBÜRO HYDR.O. 1997). Es wurden insgesamt 13 Sondierbohrungen bis maximal in den Grundwasserschwankungsbereich niedergebracht und fünf davon als temporäre Bodenluftmessstellen ausgebaut. MKW wurden nach H18 bis zu 26400 mg/kg in RKS 1 im oberflächennahen Bereich bis 1,1 m u. GOK sowie bis zu 24000 mg/kg in der Tiefe von 5,0 m - 5,8 m u. GOK nachgewiesen (siehe Abbildung 5-8). Im Bereich der ehemaligen Lagerbehälter ist das Areal eingetragen,

welches wahrscheinlich den Belastungsschwerpunkt darstellt. Im Zuge der Rückbaumaßnahmen der tanktechnischen Anlagen wurden Kontaminationen in der ungesättigten Zone festgestellt, die jedoch zu diesem Zeitpunkt nicht sanierungswürdig, d.h. <1000 mg/kg an MKW (H18) waren. Eine BTEX-Analytik im Feststoff wurde im Rahmen der Aushubmaßnahme nicht durchgeführt, so dass bezüglich des Eintrags von BTEX keine gesicherten Aussagen getroffen werden können.

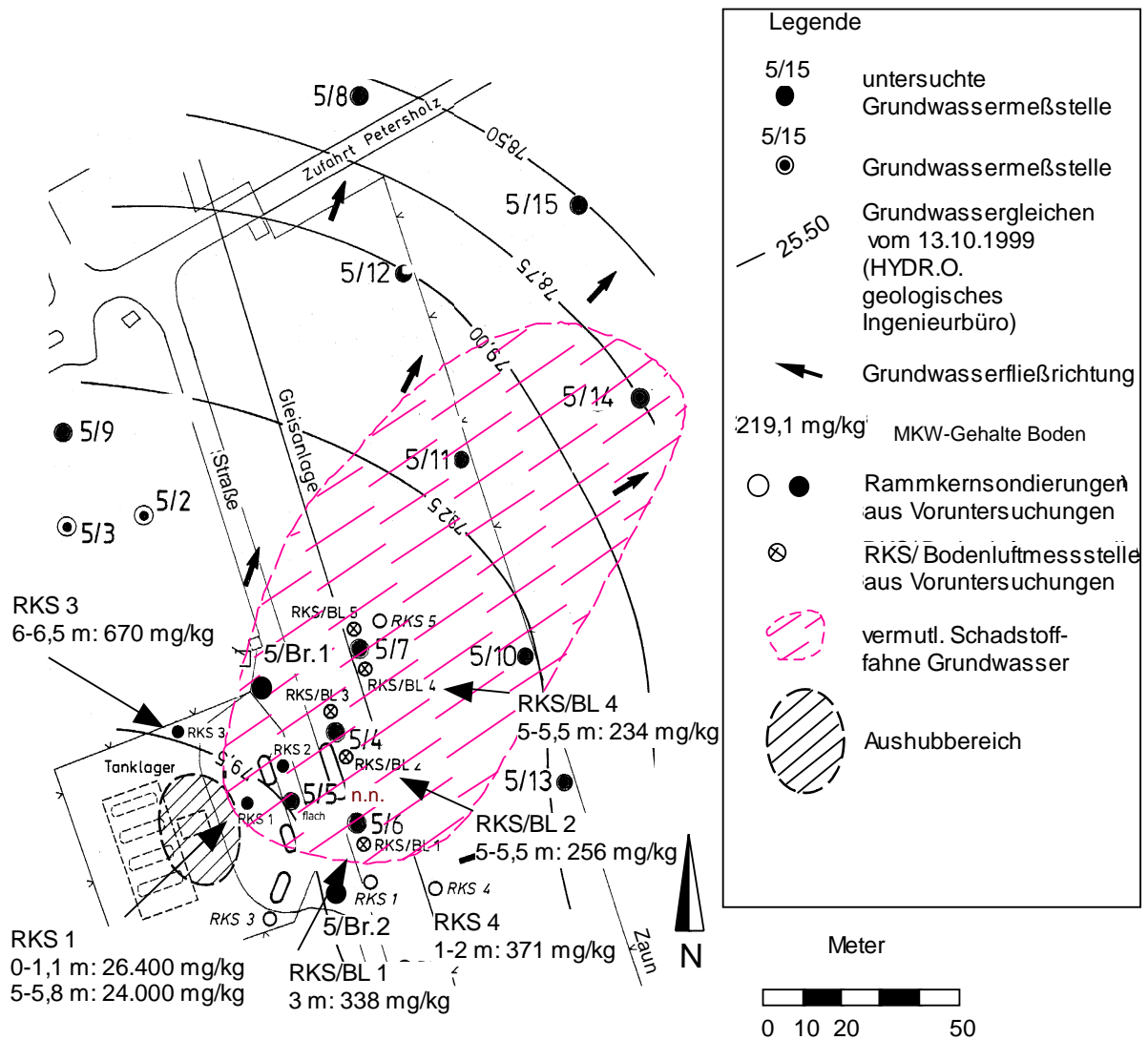


Abbildung 5-8: Verteilung der MKW (H18)-Gehalte im Boden; verändert nach INGENIEUR-BÜRO HYDR.O. (1999). Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 13.10.1999 sowie die Lage der Grundwassermessstellen.

Allerdings wies die in Nachbarschaft zum Schadenszentrum gelegene GWM 5/Br.1 die höchsten BTEX-Gehalte auf, so dass im Bereich der Lagerbehälter auch von einem BTEX-Eintrag auszugehen ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird GWM

5/Br.1 im Folgenden als zum Schadensherd zugehörig betrachtet. Entweder lag im Bereich der Lagerbehälter ein Altschaden vor, der oberhalb des Grundwassers einen erheblichen Abbau widerfahren hatte, oder der eigentliche Haupteintragsherd konnte im Rahmen der Auskofferungsmaßnahmen nicht lokalisiert werden. BTEX wurden in der Bodenluft mit Konzentrationen bis zu bis zu 347 mg/m³ nachgewiesen, wobei der Belastungsschwerpunkt für die aromatischen Schadstoffe im Bereich der GWM 5/7, 5/4 und 5/6 mit einer Fläche von ca. 1400 m² zwischen der ehemaligen Gleisstrasse und der Straße lag (siehe Abbildung 5-9). In der unmittelbaren Umgebung der GWM 5/4 wurde im Bereich einer ehemaligen Kesselwagenbefüllereinrichtung ein deutlicher Dieselgeruch sowie eine Schwarzfärbung des Bodens festgestellt.

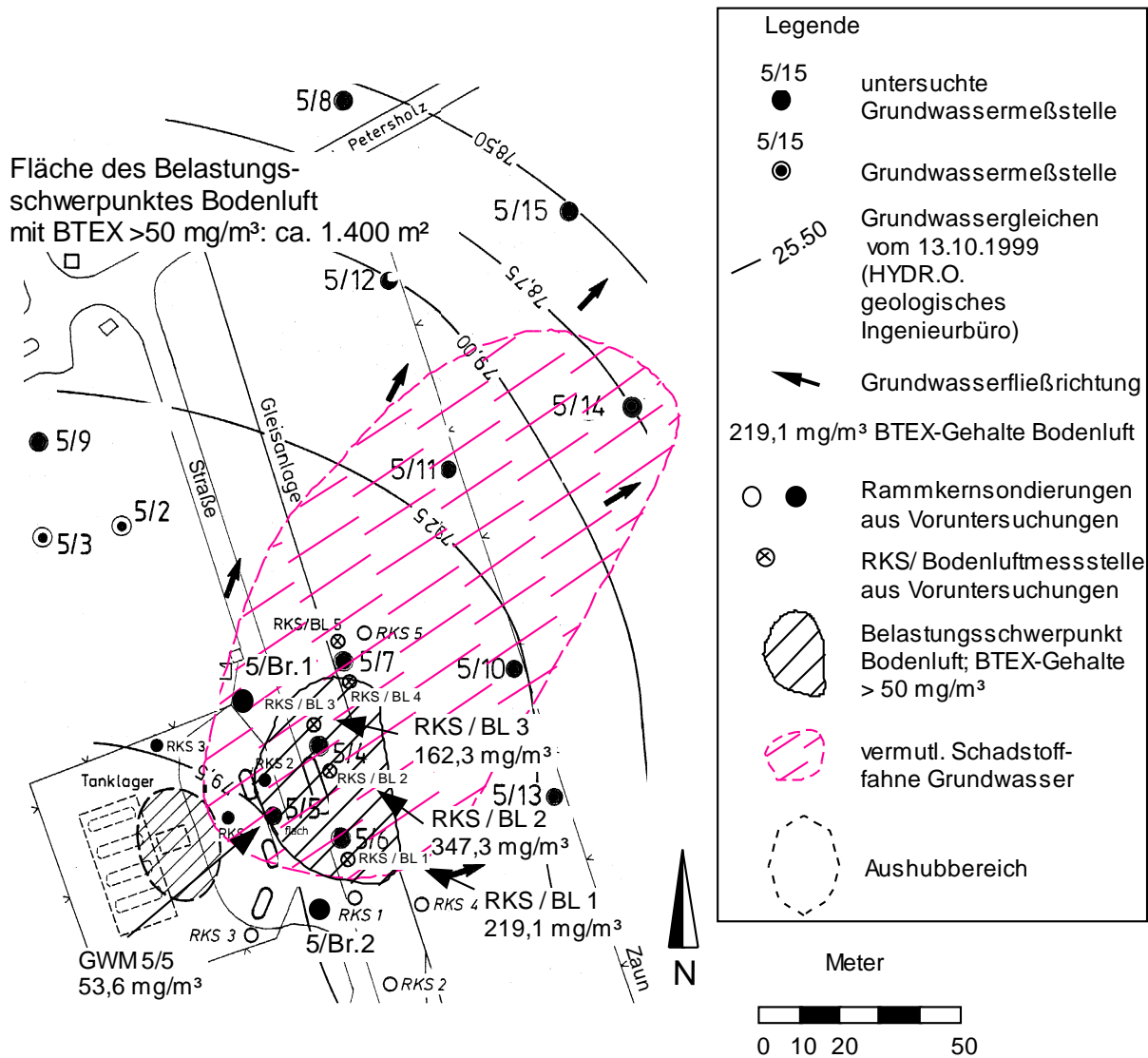


Abbildung 5-9: Verteilung der BTEX-Gehalte in der Bodenluft; verändert nach INGENIEUR-BÜRO HYDR.O. (1999). Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 13.10.1999 sowie die Lage der Grundwassermessstellen.

Dieser Belastungsbereich stellt womöglich eine weitere Quelle für die Grundwasserkontamination dar.

5.3.4.3 Verteilung von Schadstoffen und Redoxprozessen

Die Schadstoffverteilung im Untersuchungsgebiet im Grundwasser und die Verteilung der relevanten Redoxprozesse ist beispielhaft anhand zweier Probennahmetermine (März 1998 und Oktober 2000) in Abbildung 5-10 wiedergegeben. Aufgrund der Datenlage wurden stellvertretend für alle nachgewiesenen Schadstoffe die BTEX ausgewählt. Die angegebenen Gehalte repräsentieren über die gesamte Filterstrecke gemittelte Werte. Tiefenorientierte Werte wurden an den Multilevel-Messstellen GWM 5/5 und 5/10 ermittelt: „flach“ mit einem Aquiferbereich von 3 m bzw. 4 m Mächtigkeit sowie „tief“ mit einem Aquiferbereich von 6 m bzw. 8 m Mächtigkeit.

Es zeigte sich eine deutliche Variabilität der Fahnenstreckung mit der Zeit. Die Verteilung der vorherrschenden Redoxprozesse ist anhand der Erhöhung bzw. Verminderung der redox-sensitiven Parameter O_2 , NO_3^- , Fe^{2+} und SO_4^{2-} im Vergleich zur unbelasteten Hintergrundmessstelle GWM 5/9_{flach} bzw. GWM 5/Br.2 wiedergegeben. Die räumliche Erstreckung der Redoxzonen wurde für Bereiche ohne Messstellenbeleg interpoliert. Darüber hinaus ist die Lage des in Abbildung 5-2 dargestellten geologischen Profilschnittes eingezeichnet.

Im **März 1998** zeigten sich erhöhte BTEX-Gehalte lediglich in der GWM 5/7 (2946 µg/l) und in GWM 5/4 (315 µg/l) entlang der ehemaligen Gleistrasse. Die Abstrommessstelle 5/11 war schadstofffrei. Es muss betont werden, dass für diesen Zeitpunkt das Messstellennetz noch einen unbefriedigenden Ausbauzustand besonders im weiteren Abstrom aufwies, so dass sich erhebliche Unsicherheiten bezüglich der Fahnengeometrie ergaben. Anzeichen für Sulfatreduktion wurden lediglich in der höherbelasteten GWM 5/7 vorgefunden. In den Messstellen 5/5_{tief}, 5/4 und 5/10_{tief} fanden sich Anzeichen für Nitrat- und Eisenreduktion. Aerobe Respiration zeigte sich in der GWM 5/10_{tief}. Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 25.03.1998, die eine nach Nordosten und Osten gerichtete Grundwasserströmung anzeigen. Der Grundwasserspiegel im Untersuchungsgebiet lag zwischen 77,70 mNN und 78,60 mNN.

Im **Oktober 2000** standen zusätzliche Messstellen zur Verfügung (siehe Kapitel 5.2.1): GWM 5/Br.2 (Anstrom), 5/Br.1 (Schadenszentrum) sowie die GWM 5/14 und 5/15 im weiteren Abstrom. Damit wurde eine bessere Eingrenzung der Fahne er-

reicht; lediglich der weitere Abstrombereich im Nordosten wies noch Unsicherheiten auf. Die höchsten Schadstoffgehalte im Grundwasser wurden im nahen Abstrom der ehemaligen Lagerbehälter für Kerosin, in dem der Bodenaushub in der ungesättigten Zone stattgefunden hat, vorgefunden (GWM 5/Br.1 mit 2160 µg/l BTEX). Weitere Maxima der Schadstoffbelastung zeigten sich entlang der ehemaligen Gleisanlagen (GWM 5/7 und 5/6 mit 1670 µg/l BTEX bzw. 1218 µg/l BTEX). Die Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/14 wiesen deutlich geringere Schadstoffgehalte von 100 µg/l BTEX bzw. 92 µg/l BTEX auf. Mit aufgetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000, die eine nach Nordosten und Osten gerichtete Grundwasserströmung anzeigen. Anzeichen für Sulfatreduktion zeigten sich in weiten Fahnenbereichen (GWM 5/Br.1, 5/4, 5/5, 5/6, 5/7 und 5/11). In den Messstellen 5/10_{flach} und 5/14 fanden sich Anzeichen für Nitrat- und Eisenreduktion. Die Ausweisung der durch aerobe Respiration gekennzeichneten Randzone erfolgte durch Interpolation mit benachbarten Messstellen. Obwohl die GWM 5/5 im Oktober 2000 schadstofffrei war, wurde sie als Fahnenmessstelle betrachtet, denn sie wies in früheren Jahren BTEX-Gehalte bis 259 µg/l und Gesamtaromatengehalte bis 785 µg/l auf. Zudem zeigten die hydrochemischen Parameter Fahneneigenschaften an (siehe Kapitel 5.3.7). Im Oktober 2000 war gelöster Sauerstoff in GWM 5/5 stark erniedrigt (flach: 0,5 mg/l bzw. tief: 0,2 mg/l). Nitrat war nicht nachweisbar, Sulfat war mit 18,7 mg/l bzw. 18,3 mg/l ebenfalls erniedrigt; Fe²⁺ hingegen war erhöht (4,0 mg/l bzw. 12,0 mg/l). Möglicherweise ist diese Messstelle durch ihre anstromige Randlage nicht durch die Versorgung mit Elektronenakzeptoren limitiert, wodurch der Schadstoffabbau aufrechterhalten wird. Infolgedessen werden im Grundwasser keine Schadstoffe nachgewiesen, gleichzeitig sind aber die Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat und Sulfat erniedrigt und gelöstes Eisen erhöht. Der Grundwasserspiegel im Untersuchungsgebiet lag zwischen 78,40 mNN und 79,40 mNN. Beim Vergleich der beiden zeitlich unterschiedlichen Beprobungen fällt Folgendes auf:

- Die Schadstoffgehalte im Grundwasser zeigten extreme zeitliche und räumliche Fluktuationen, wobei die Fahne zu gewissen Zeiten stark in Abstromrichtung expandierte.
- Der Grundwasserstand lag im März 1998 gegenüber Oktober 2000 um ca. 0,8 m niedriger.

- Die Redoxverhältnisse im Grundwasser zeigten ebenfalls zeitliche und räumliche Fluktuationen, wobei im Oktober 2000 besonders die Zone mit vorherrschender Sulfatreduktion eine größere Ausdehnung besaß.

Diese Beobachtungen waren der Ausgangspunkt für eine eingehende Untersuchung von räumlichen und zeitlichen hydrochemischen Änderungen in der Fahne, die letztlich zur Formulierung von konzeptionellen Standortmodellen führten.

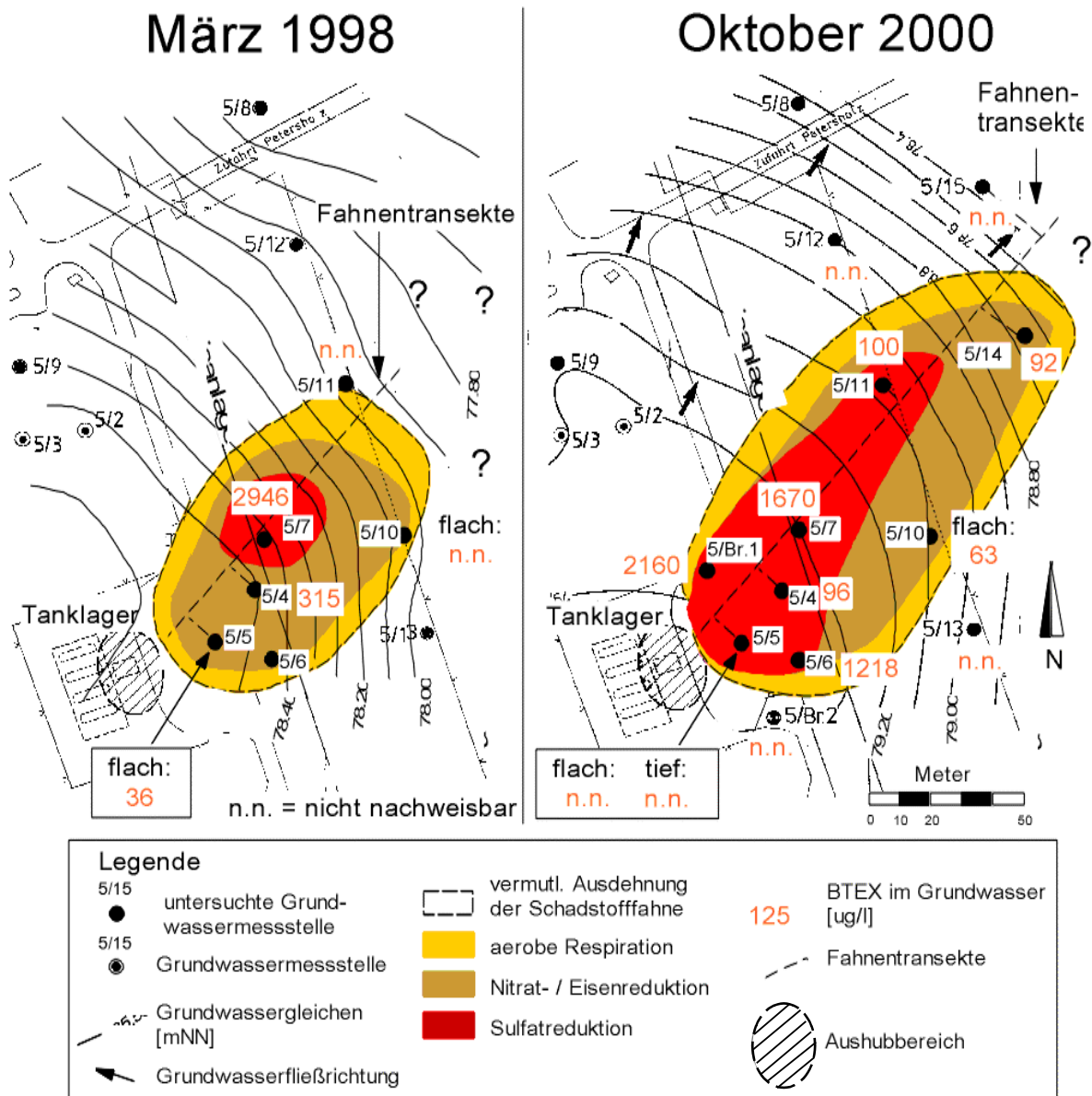


Abbildung 5-10: BTEX-Gehalte im Grundwasser und Verteilung der relevanten Redoxprozesse; Daten von März 1998 und Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 25.03.1998 bzw. 06.10.2000 sowie die Fahnentransekte.

5.3.5 Entwicklung der Schadstoffgehalte in Abhängigkeit von Zeit und Grundwasserstand

In einem weiteren Arbeitsschritt wurde die zeitliche Entwicklung der Schadstoffgehalte von Messstellen im Bereich der Fahne untersucht. Beispielhaft für den herdnahen Bereich sind in Abbildung 5-11 die Konzentrationen von BTEX, 1,2,3-Trimethylbenzol (1,2,3-TMB) und 1,2,4-Trimethylbenzol (1,2,4-TMB) aus GWM 5/7 für den Zeitraum von Oktober 1995 bis Oktober 2001 zusammen mit dem Grundwasserstand aufgetragen. Erkennbar ist, dass die BTEX-Gehalte von 1512 µg/l im Herbst 1995 bis auf maximal 3167 µg/l im Frühjahr 1997 anstiegen, um danach im Herbst 1998 unter 1000 µg/l zu fallen. Bis Oktober 2001 schwankten die BTEX-Konzentrationen um diesen geringeren Wert.

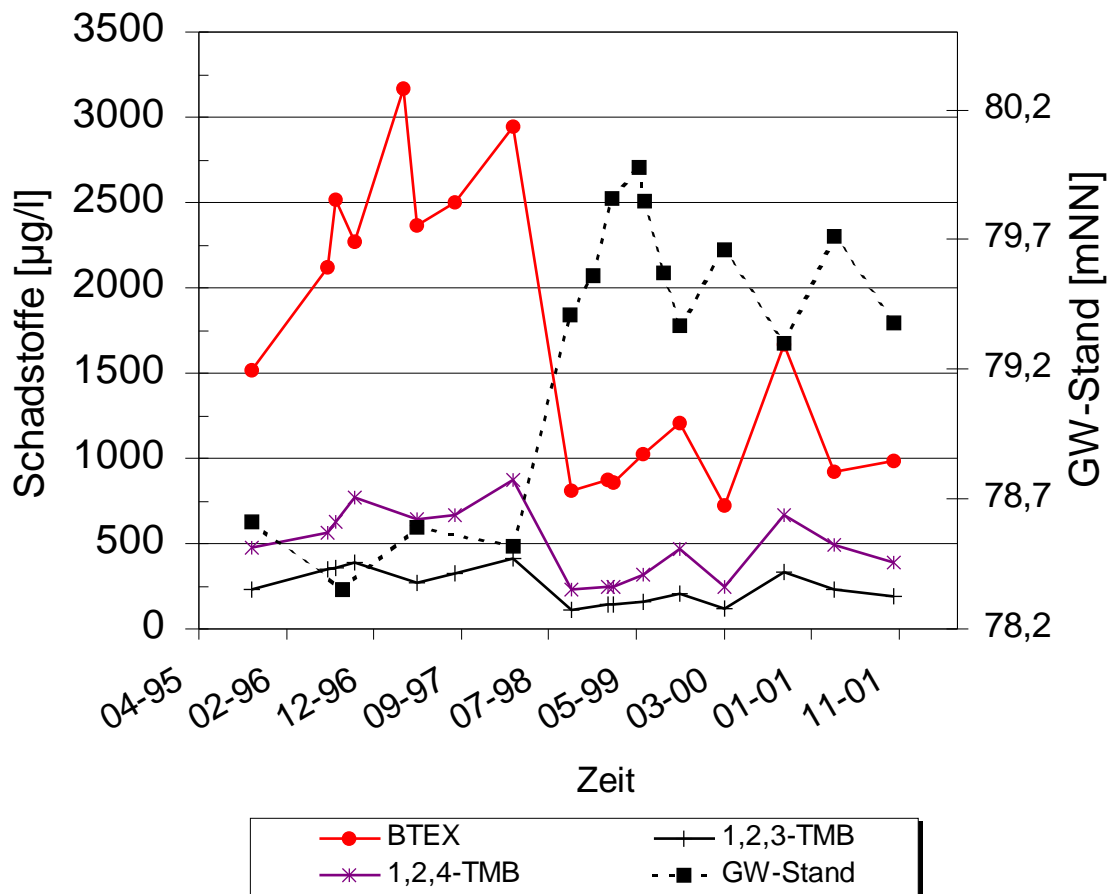


Abbildung 5-11: Entwicklung von ausgewählten Schadstoffen in der GWM 5/7 im herdnahen Bereich im Zeitraum von 1995 bis 2001.

Seit Juli 1996 stieg der Grundwasserspiegel von 78,30 mNN – zwischen März 1998 und Oktober 1998 sogar beschleunigt – bis auf 79,90 mNN im Mai 1999 an. Dies entspricht einer Amplitude von ca. 1,6 m. Aktuell ist keine eindeutige Tendenz fest-

zustellen. Es wird deutlich, dass sich die Ganglinien der BTEX-Konzentration und des Grundwasserstandes nahezu detailgenau spiegeln. Damit liegt vordergründig die Vermutung einer primären Steuerung der Schadstoffgehalte direkt oder indirekt durch den Grundwasserstand und nicht durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse nahe.

Als weiteres Indiz für diese Abhängigkeit ist der synchrone Gang der Schadstoffeinzelparameter 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB in Abbildung 5-11 zu sehen. Diese Parameter wiesen niedrigere Konzentrationen gegenüber dem Summenparameter BTEX auf. Bei 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB wurden gegenüber den BTEX 7,0- bzw. 1,5 fach geringere Konzentrationen gemessen. In den Abstrommessstellen hingegen ist bei hohen Grundwasserständen eine Ausdehnung der Fahne in Abstromrichtung belegt (siehe Abbildung 5-12). Beispielhaft ist für GWM 5/11 die Entwicklung der BTEX-Gehalte aufgeführt. Die Messstelle wurde erstmalig im September 1997 beprobt. Von September 1997 bis März 1999 waren BTEX lediglich in geringen Konzentrationen zwischen 28 $\mu\text{g/l}$ und 170 $\mu\text{g/l}$ nachweisbar. Von August 1999 an stiegen die Gehalte bis auf maximal 1013 $\mu\text{g/l}$ im Oktober 2000 an. Der Grundwasserstand wies einen signifikanten Anstieg von 78,20 mNN im April 1997 bis zu maximal 79,80 mNN im März 1999 auf. Danach folgte ein Rückgang bis auf 79,00 mNN im November 1999. Darauf folgte eine Oszillation um 79,30 mNN bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes.

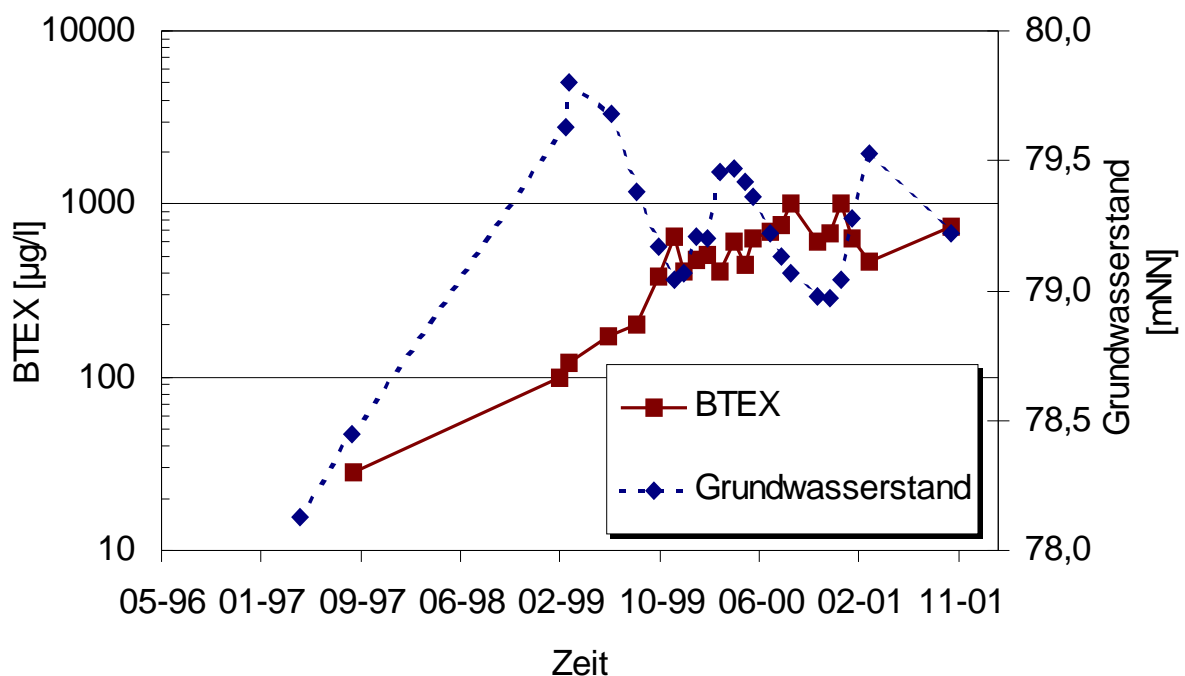


Abbildung 5-12: BTEX-Gehalte an der Messstelle GWM 5/11 im Abstrom.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Schadstoffgehalte vom Grundwasserstand bzw. der Zeit wurde an ausgewählten Schadstoffparametern der Korrelationskoeffizient r mittels t-Test auf Signifikanz geprüft (siehe Tabelle 5-5). Beim t-Test geht der unterschiedliche Stichprobenumfang mit ein, wodurch eine wertepaarabhängige Interpretation des Korrelationskoeffizienten ermöglicht wird. Nach dem numerischen Wert des Korrelationskoeffizienten r wurde die Stärke des statistischen Zusammenhanges in Worten im Folgenden nach LANGGUTH & VOIGT (1980) angegeben. Neben den Hauptkontaminanten BTEX, die einem biologischen Abbau relativ gut zugänglich sein können, wurde das 1,2,3-TMB und das 1,2,4-TMB ausgewählt. Diese beiden Isomere stellen Vertreter der schlechter abbaubaren Aromaten dar, was sie bei vergleichbaren physikalischen Eigenschaften gegenüber den BTEX nach WIEDEMEIER et al. (1999) zu potenziellen in situ-Tracern für die Abbauprognose macht (siehe Kapitel 6.3). Das Vertrauensintervall lag bei 95 %, d.h. $\alpha = 0,05$. Bei der ersten Beprobung im Jahr 1995 wurden lediglich BTEX-Aromaten analysiert. Daher lag die Anzahl der Wertepaare für GW 5/7 bei 15 für 1,2,3-TMB/1,2,4-TMB bzw. 16 für BTEX. Die Anzahl der Wertepaare für GW 5/11 lag aufgrund des verkürzten Beprobungsintervalls für alle Schadstoffparameter in dieser Abstrommessstelle bei 23.

Die Aromaten der GWM 5/7 wiesen einen engen Zusammenhang mit dem Grundwasserstand (-0,76 bis -0,89) und einen mäßigen bzw. deutlichen Zusammenhang mit der Zeit auf (0,38 bis 0,63). Dies kommt auch bei den Ergebnissen des t-Tests zum Ausdruck. Dabei fiel auf, dass die Isomere der Trimethylbenzole gegenüber den BTEX im Allgemeinen schlechter mit dem Grundwasser bzw. der Zeit korrelierten.

Die Aromaten der GWM 5/11 wiesen keinen bzw. einen mäßigen Zusammenhang mit dem Grundwasserstand (-0,44 bis 0,17), sowie einen engen Zusammenhang mit der Zeit auf (0,77 bis 0,80). Dies rührte daher, dass die Schadstoffgehalte mit ansteigendem Grundwasser ebenfalls kontinuierlich anstiegen. Das Fehlen einer Korrelation der Schadstoffe mit dem Grundwasserstand ist in der zum Grundwasseranstieg zeitversetzten Zunahme der Schadstoffgehalte in den Abstrommessstellen begründet. Dies kommt ebenfalls bei den Ergebnissen des t-Tests zum Ausdruck. Es zeigte sich keine Signifikanz mit dem Grundwasserstand, jedoch eine Signifikanz mit der Zeit.

Tabelle 5-5: Korrelation von ausgewählten Schadstoffen mit dem Grundwasserstand und der Zeit am Beispiel der GWM 5/7 (herdnaher Bereich) und der GWM 5/11 (Abstrom)

	Schadstoff	Grundwasserstand		Zeit		Anzahl der Wertepaare
		t-Test Signifikanz	Irl	t-Test Signifikanz	Irl	
Herdnähe	GW 5/7 BTEX	ja	-0,89	ja	0,63	16
	GW 5/7 1,2,4-TMB	ja	-0,79	nein	0,38	15
	GW 5/7 1,2,3-TMB	ja	-0,76	nein	0,47	15
Abstrom	GW 5/11 BTEX	nein	0,17	ja	0,79	23
	GW 5/11 1,2,4-TMB	nein	-0,15	ja	0,80	23
	GW 5/11 1,2,3-TMB	nein	-0,44	ja	0,77	23

5.3.6 Hydrologische Abhängigkeit der Schadstoffgehalte

In Abbildung 5-13 ist die Niederschlagsentwicklung von 1990 bis 2001 der Klimastation Heinsberg-Schleiden mit der Entwicklung der BTEX-Gehalte an GWM 5/7 im herdnahen Bereich aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass sich die Schadstoffgehalte gegensinnig zu den Halbjahres- bzw. Jahresniederschlägen verhalten: Niedrige Halbjahresniederschläge gehen mit erhöhten Schadstoffgehalten einher. Während der feuchten Periode 1998/1999 mit höheren Niederschlägen gingen die Schadstoffgehalte dann stark zurück. Aus dem Zeitraum von Frühjahr 1990 bis Sommer 1995 liegen keine entsprechenden Schadstoffdaten vor, da die GWM 5/7 noch nicht existierte.

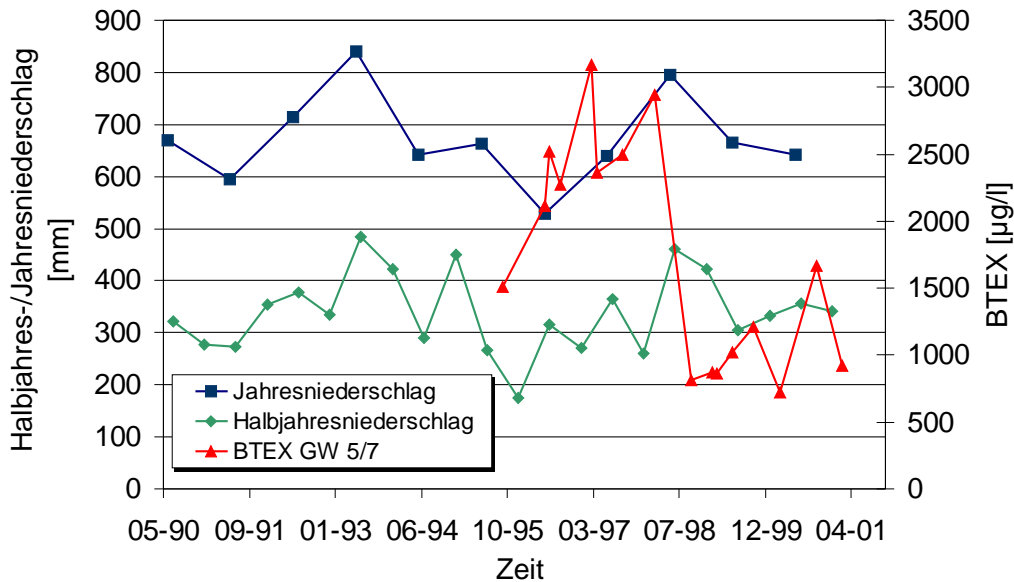


Abbildung 5-13: Die Entwicklung der Halbjahres- / Jahresniederschläge von 1990 bis 2001 an der Klimastation Heinsberg-Schleiden. Der Verlauf der BTEX-Gehalte an der GWM 5/7 ist mit aufgetragen.

5.3.7 Verteilung von hydrochemischen Indikatoren

Beispielhaft für den Beobachtungszeitraum sind die Verteilungen der Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- und SO_4^{2-} sowie des Transformationsproduktes Fe^{2+} im Grundwasser für die Probenahme von Oktober 2000 im Untersuchungsgebiet in Abbildung 5-14 bis Abbildung 5-18 dargestellt. In Abbildung 5-14 ist die Verteilung des gelösten Sauerstoffs aufgeführt. Deutlich sind die von der Fahne beeinflussten Bereiche erkennbar, die erniedrigte Sauerstoffkonzentrationen $<1,0$ mg/l zeigen wie z.B. GWM 5/Br.1 mit 0,3 mg/l und 5/11 mit 0,1 mg/l. Im Vergleich hierzu lag der Sauerstoffgehalt in der Anstrommessstelle 5/Br.2 bei 2,8 mg/l. In GWM 5/7 war Sauerstoff nicht nachweisbar. Eine tiefenorientierte Verteilung innerhalb der Fahne wurde nicht festgestellt. Auffällig ist, dass die ausserhalb der Kontaminationsfahne im nordwestlichen Abstrom liegenden GWM 5/12 und GWM 5/15 ebenfalls geringere Sauerstoffkonzentrationen von 0,6 mg/l bzw. 0,4 mg/l aufwiesen, was auf eine gewisse Beeinflussung des Grundwassers durch die Fahne in diesem Bereich hinweist. Ansonsten lagen die Sauerstoffkonzentrationen ausserhalb der Fahne zwischen 3,4 mg/l in GWM 5/13 und 7,4 mg/l in GWM 5/9_{flach}. Lediglich in GWM 5/8_{tief} wurden 0,1 mg/l gemessen.

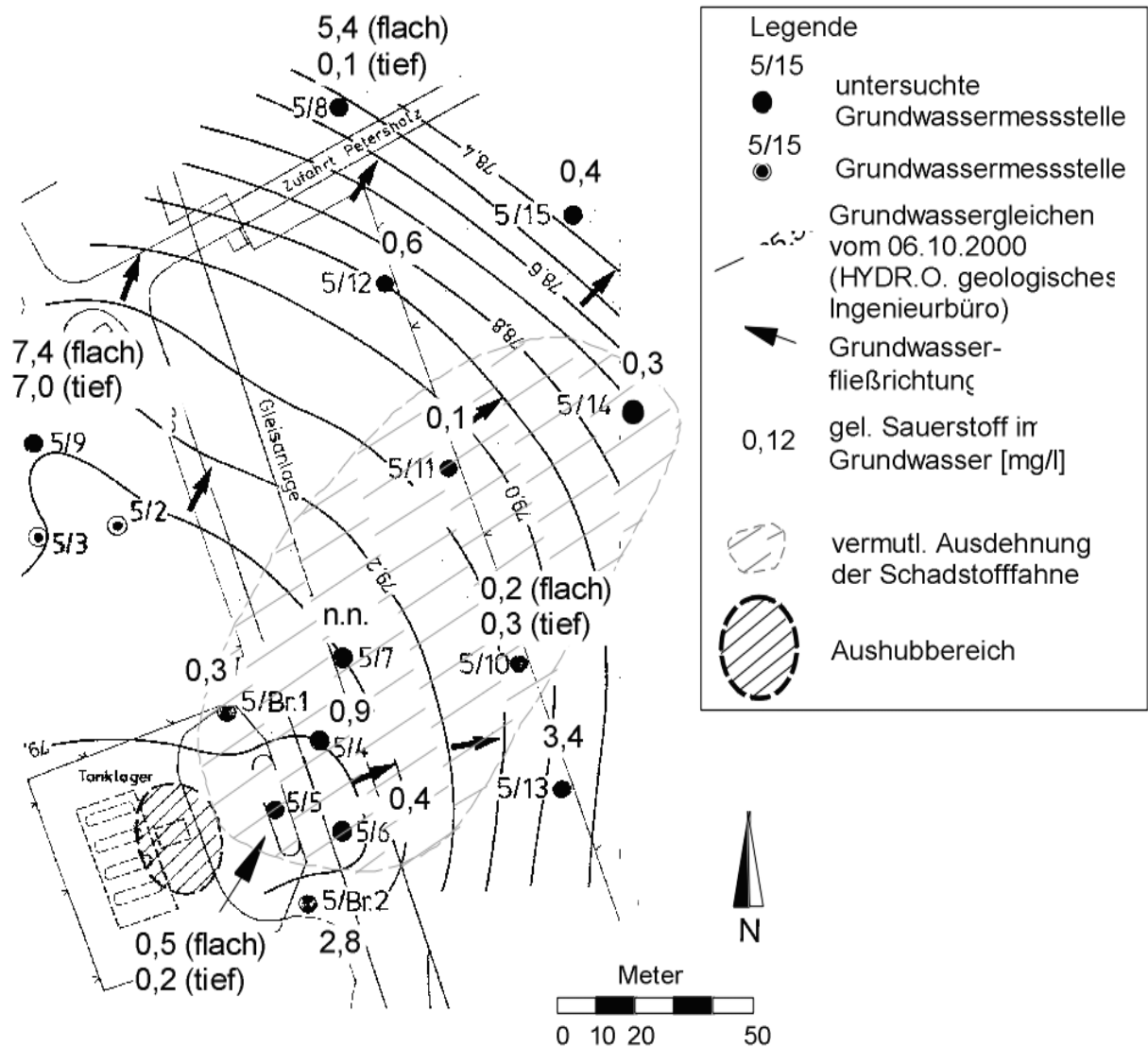


Abbildung 5-14: Verteilung der Gehalte an gelöstem Sauerstoff im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.

In Abbildung 5-15 ist für die im Oktober 2000 durchgeführte Beprobung die Verteilung der Nitratgehalte aufgeführt. In den von der Fahne beeinflussten Bereichen war Nitrat teilweise nicht nachweisbar (GWM 5/4, 5/5, 5/6 und 5/11). Im Vergleich hierzu zeigte die Anstrommessstelle 5/Br.2 einen Nitratgehalt von 13,5 mg/l. In den Messstellen 5/Br.1 und 5/7 waren lediglich 1,1 mg/l bzw. 2,2 mg/l nachweisbar. In den abstromigen Randbereichen der Fahne, die durch GWM 5/10 und 5/14 erschlossen werden, zeigten sich ähnliche Nitratgehalte (5,4 mg/l bis 24,3 mg/l) wie in der Anstrommessstelle 5/Br.2. Die Hintergrundgehalte im Seitenstrom der Fahne lagen mit 10,7 mg/l in GWM 5/13 deutlich unter den Werten im nordwestlichen Seitenstrom.

Dort wurden Nitratgehalte von 28,5 mg/l in GWM 5/8_{flach} bis 81,2 mg/l in GWM 5/9_{flach} gemessen. Lediglich in GWM 5/8_{tief} wurden 1,3 mg/l gemessen.

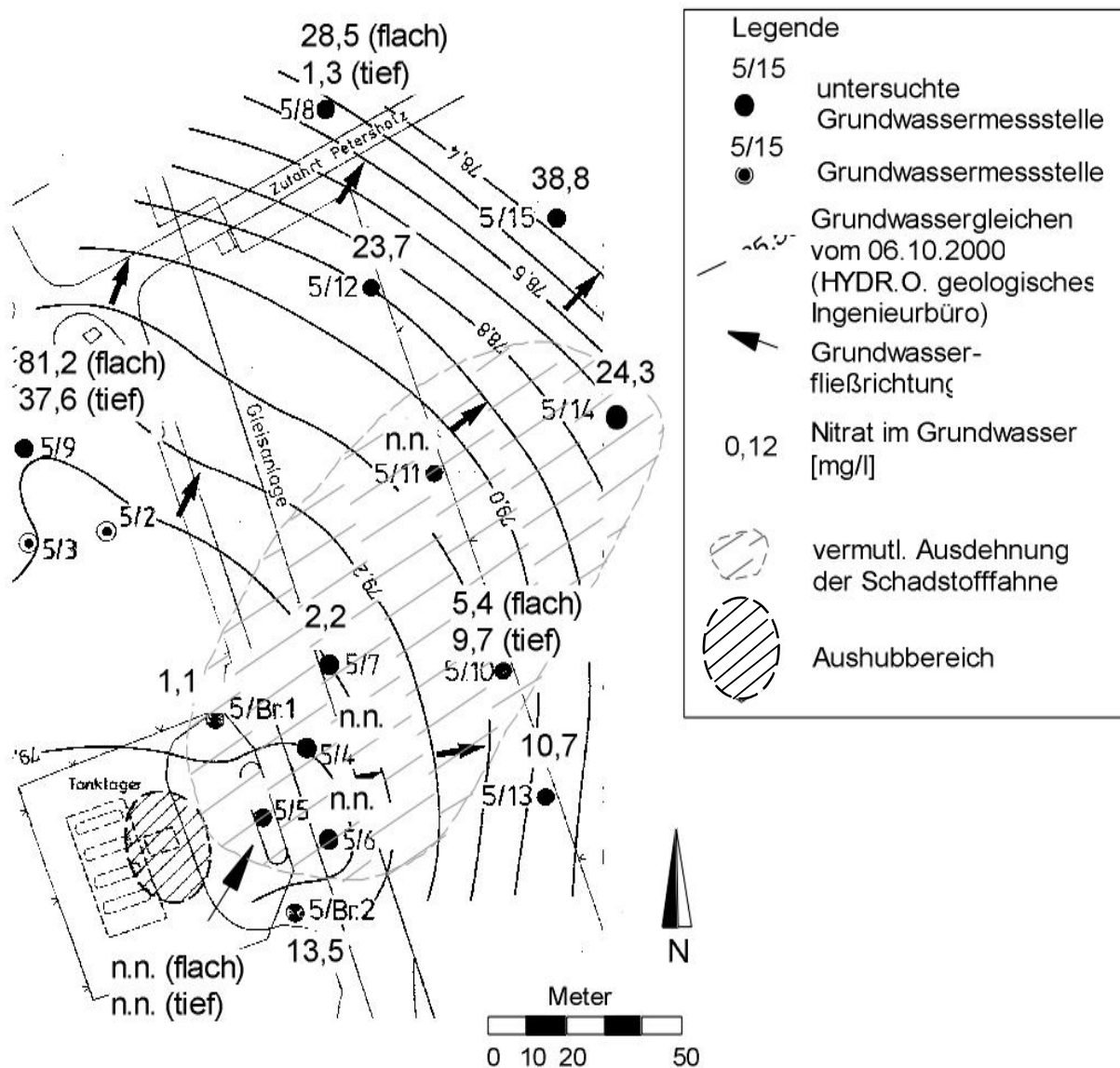


Abbildung 5-15: Verteilung der Nitratgehalte im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.

Die Fe^{2+} -Konzentrationen im Grundwasser sind in Abbildung 5-16 aufgeführt. Deutlich sind die von der Fahne beeinflussten Bereiche erkennbar, die erhöhte Fe^{2+} -Konzentrationen zeigen wie z.B. GWM 5/Br.1 mit 39 mg/l und 5/11 mit 31 mg/l. Darüber hinaus deutet sich eine tiefenorientierte Verteilung an: In der am Fahnenrand gelegenen GWM 5/10 wurde Fe^{2+} in der flachen Messstelle in einer Konzentration von 22 mg/l gemessen, wohingegen in der tiefen Messstelle kein gelöstes Eisen nachweisbar war. In GWM 5/5 zeigte die flache Messstelle 4 mg/l, während die tiefe

Messstelle höhere Konzentrationen von 12 mg/l aufwies. GWM 5/14 im weiteren Abstrom zeigte geringere Konzentrationen von 6,3 mg/l. Ausserhalb der Fahne war gelöstes Eisen nicht bzw. lediglich untergeordnet nachweisbar wie z.B. in der Anstrommessstelle GWM 5/Br.2 (n.n.) oder in GWM 5/13 (0,2 mg/l).

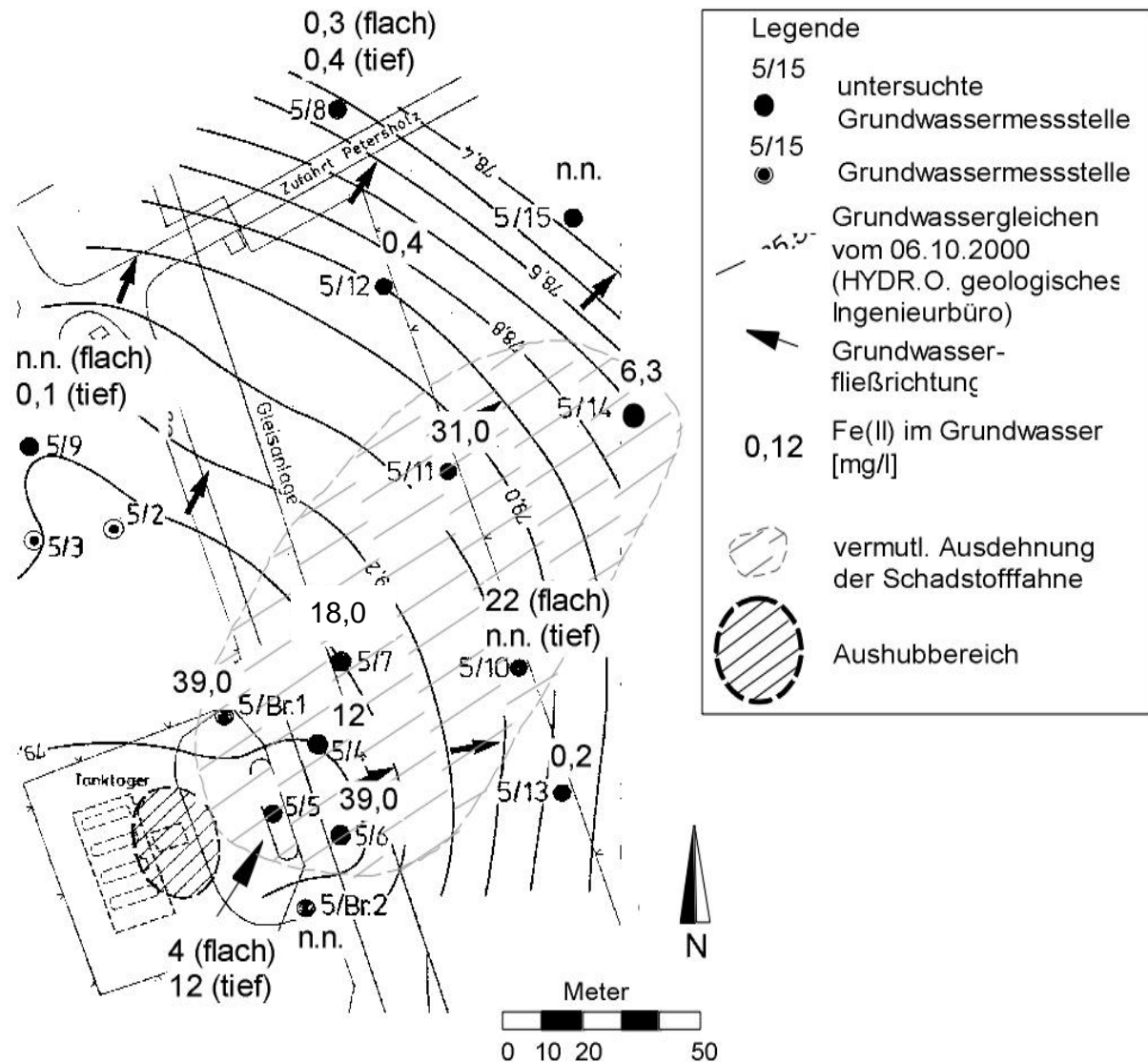


Abbildung 5-16: Verteilung der Fe^{2+} -Gehalte im Grundwasser im Oktober 2000. Mit eingetragen sind die Grundwassergleichen vom 06.10.2000.

In Abbildung 5-17 ist für die im Oktober 2000 durchgeführte Beprobung die Verteilung der Sulfatgehalte aufgeführt. In den herdnahen Bereichen der Fahne waren stark erniedrigte Sulfatgehalte zwischen 3,7 mg/l in GWM 5/6 und 18,7 mg/l in GWM 5/5_{flach} nachweisbar. Im Vergleich hierzu wies die Anstrommessstelle 5/Br.2 eine Sulfatkonzentration von 41,2 mg/l auf. In GWM 5/11 im Abstrom wurden ebenfalls

Anhand der Daten vom Oktober 2000 ist in Abbildung 5-18 der Verlauf der BTEX-Konzentrationen und der Verlauf von ausgewählten hydrochemischen Parametern entlang der Fahnen transekte wiedergegeben. Die BTEX-Konzentrationen stiegen von der Anstrommessstelle GWM 5/Br.2 bis zur GWM 5/Br.1 von nicht nachweisbar bis auf 2160 µg/l an, um danach in Abstromrichtung in 5/7, 5/11 und 5/14 wieder zurückzugehen. GWM 5/15 war schadstofffrei. Sauerstoff ging von 2,8 mg/l in GWM 5/Br.2 auf Werte <1 mg/l zurück. Selbst in der Abstrommessstelle 5/15 wurden lediglich 0,4 mg/l nachgewiesen. Die Nitratgehalte gingen von GWM 5/Br.2 bis 5/Br.1 drastisch zurück von 13,5 mg/l auf 1,1 mg/l. Ein Anstieg war erst in GWM 5/14 (24,3 mg/l) zu verzeichnen, der sich in GWM 5/15 fortsetzte (38,8 mg/l). Dieser Wert liegt über den in der Anstrommessstelle 5/Br.2 gemessenen. Fe²⁺ war in 5/Br.2 nicht nachweisbar, in 5/Br.1 wurden 39 mg/l gemessen. Einen ebenfalls stark erhöhten Wert von 31 mg/l Fe²⁺ wies die Messstelle 5/11 auf. Erst in 5/14 war ein Rückgang auf 6,3 mg/l zu verzeichnen. In GWM 5/15 war Fe²⁺ nicht nachweisbar.

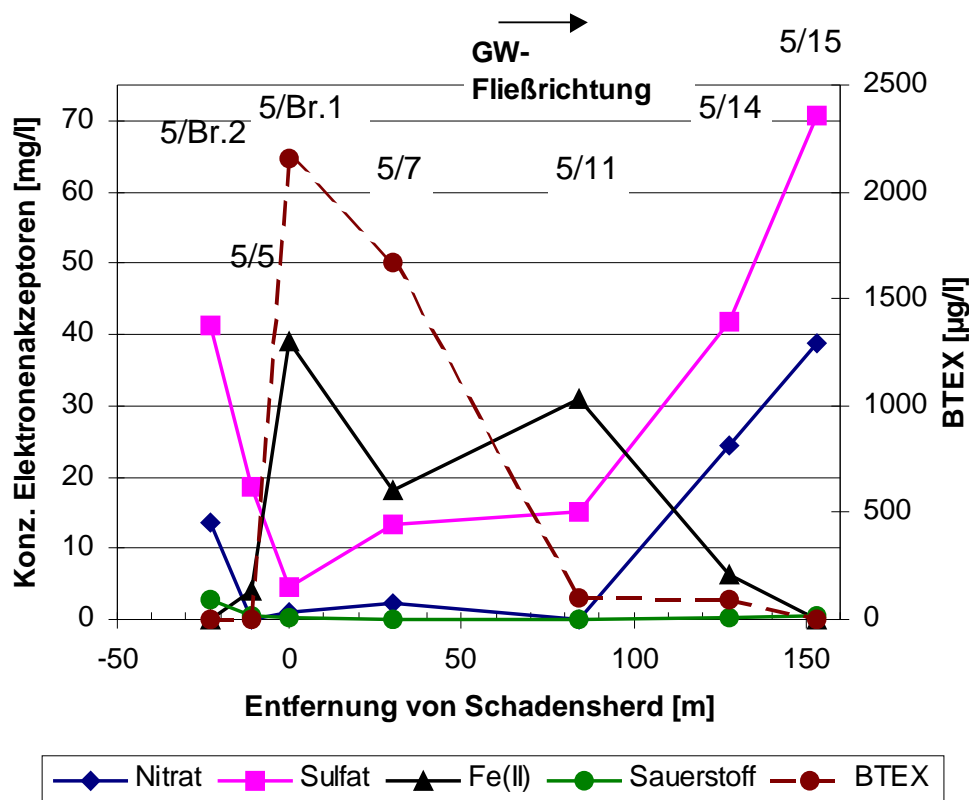


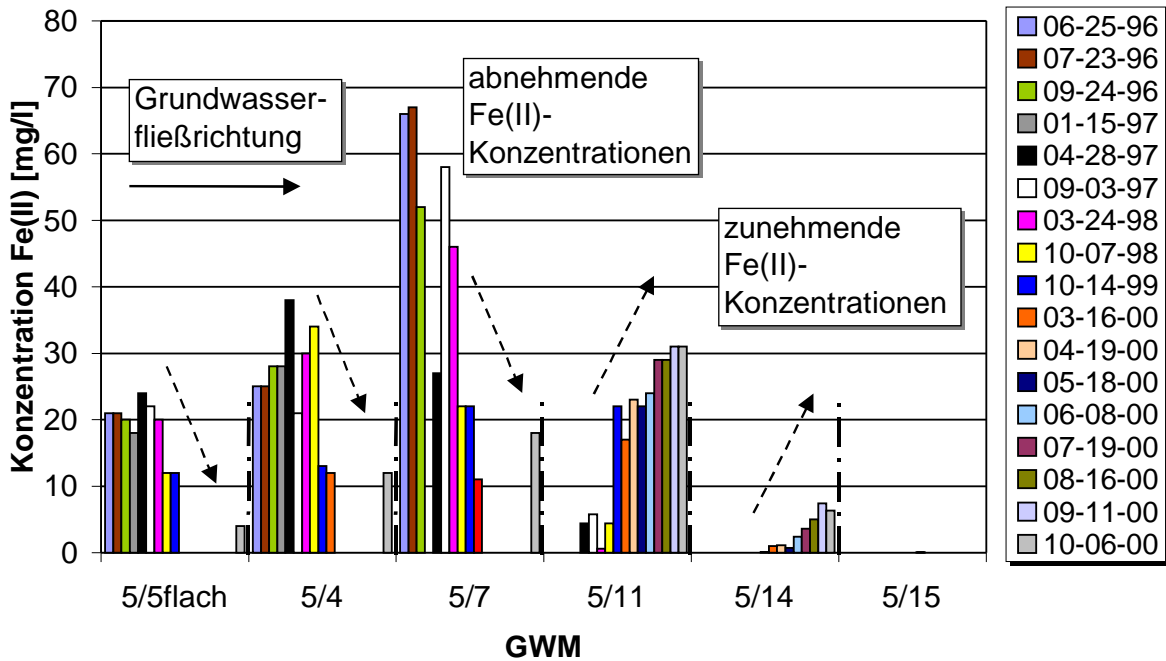
Abbildung 5-18: Verlauf der BTEX-Konzentration sowie von ausgewählten hydrochemischen Parametern entlang der Fahnen transekte; Daten vom Oktober 2000. Zur Lage der Messstellen siehe Abbildung 5-10.

Die Sulfatgehalte gingen drastisch von 41,2 mg/l in GWM 5/Br.2 auf 4,6 mg/l in 5/Br.1 zurück. Erst in GWM 5/14 wurden Sulfatgehalte nachgewiesen, die auf dem Niveau der Anstrommessstelle lagen (41,9 mg/l). In GWM 5/15 lag der Sulfatgehalt bei 70,7 mg/l und damit deutlich über der Konzentration der Anstrommessstelle.

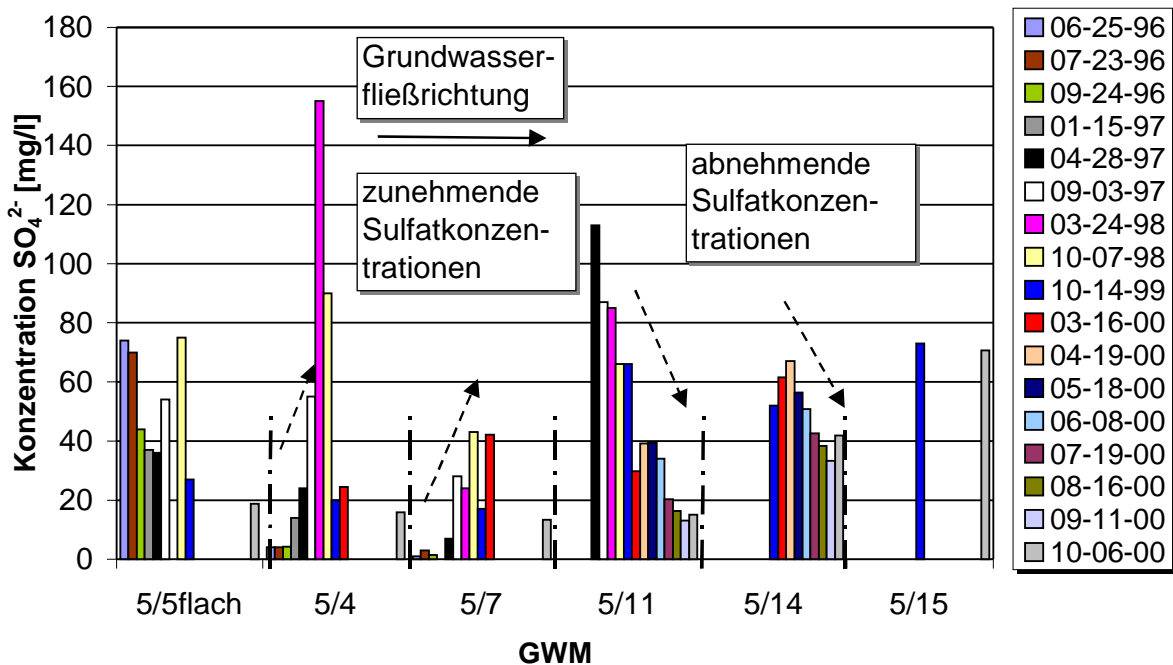
5.3.8 Hydrochemische Entwicklung

Die hydrochemische Entwicklung im herdnahen Bereich unterscheidet sich vom Abstrom. Abbildung 5-19 zeigt den Verlauf des Elektronenakzeptors Sulfat und des Transformationsproduktes gelöstes Eisen in ausgewählten Messstellen (GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7, 5/11, 5/14 und 5/15) entlang der Fahnen transekte mit der Zeit. In den herdnahen Messstellen erfolgte die Erstuntersuchung dieser hydrochemischen Parameter im Juni 1996. Gelöstes Eisen ging im Beobachtungszeitraum in den herdnahen Messstellen deutlich zurück (Abbildung 5-19a). In GWM 5/4 wurde ein Rückgang von 38 mg/l im April 1997 bis auf 12 mg/l im Oktober 2000 nachgewiesen. In GWM 5/7 gingen die Gehalte von 67 mg/l im Juli 1996 bis auf 11 mg/l im März 2000 zurück. Diese Tendenz zeigte sich auch an GWM 5/5_{flach}. Die Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/14 zeigten hierzu gegenläufige Trends. Gelöstes Eisen stieg in GWM 5/11 von 0,6 mg/l in März 1998 bis auf 32 mg/l in Oktober 2000 an. In GWM 5/14 nahm gelöstes Eisen von nicht nachweisbar bis auf 7 mg/l zu. GWM 5/15 blieb unbeeinflusst von der Schadstofffahne, gelöstes Eisen war lediglich in Spuren nachweisbar. Anzumerken ist, dass GWM 5/14 und 5/15 erstmalig im Oktober 1999 untersucht wurden. Darüber hinaus war die Beprobungshäufigkeit in GWM 5/15 geringer.

Sulfat wurde in den herdnahen Messstellen GWM 5/4 und 5/7 lediglich in geringen Konzentrationen von 1 mg/l bis 5 mg/l nachgewiesen. Danach war ein Anstieg der Gehalte von Januar 1997, bzw. April 1997 zu verzeichnen. In GWM 5/4 wurden nachfolgend maximale Sulfatkonzentrationen von 155 mg/l im März 1998 nachgewiesen (Abbildung 5-19b). In GWM 5/7 wurden maximale Sulfatgehalte von 42 mg/l im Oktober 1998 und März 2000 (43 mg/l) analysiert. In GWM 5/5_{flach} konnte keine eindeutige Tendenz der Sulfatgehalte festgestellt werden. In GWM 5/11 ging Sulfat von anfänglich 113 mg/l bis auf 15 mg/l, in GWM 5/14 von 67 mg/l bis auf 35 mg/l zurück. GWM 5/15 blieb unbeeinflusst von der Schadstofffahne, was sich in den konstant hohen Sulfatgehalten von 70 mg/l widerspiegelt.



a.)



b.)

Abbildung 5-19: a.) Zeitliche Entwicklung des gelösten Eisens in ausgewählten Messstellen entlang der Fahnen transekte; b) Zeitliche Entwicklung der Sulfatgehalte in ausgewählten Messstellen entlang der Fahnen transekte. Zur Lage der Messstellen siehe Abbildung 5-10.

5.3.9 Metabolite (aromatische Säuren)

Eine wachsende Anzahl von Literatur liegt zum anaeroben Abbau von Alkylbenzolen zu aromatischen Säuren im Grundwasser vor, wie z.B. BELLER et al. (1995), BELLER & SPORMANN (1998), COZZARELLI et al. (1995), SCHMITT et al. (1996), HEIDER & FUCHS (1997) und ELSHAHED et al. (2001). Die aromatischen Säuren entstehen durch die biochemische Oxidation der Alkylbenzol-Seitenketten.

Häufig wurden Untersuchungen mit Toluol durchgeführt, welches als gut abbaubar unter Feld- und Laborbedingungen gilt. Es zeigte sich, dass die Aktivierung von Toluol durch eine Reaktion der Methylgruppe mit der Doppelbindung von Fumarat erfolgt, welche nach BIEGERT et al. (1996), BELLER & SPORMANN (1997) und ELSHAHED et al. (2001) zur Bildung von Benzylbernsteinsäure (BSA) bzw. Benzylsuccinyl-CoA führt (siehe Abbildung 5-20). Dadurch kommt der Kohlenstoff der Toluol-Methylgruppe in β -Position zum Thioester der Benzylsuccinyl-CoA, wodurch eine nachfolgende anaerobe Oxidation durch konventionelle β -Oxidation ermöglicht wird. Diese Reaktion wird von einem Enzym, der Benzylsuccinat-Synthase, katalysiert (HEIDER & FUCHS 1997, SPORMANN & WIDDEL 2000). Der weitere Abbau verläuft über Benzoyl-CoA zu Benzoessäure; diese wird schließlich über Ringspaltung und zahlreiche Zwischenprodukte vollständig mineralisiert bzw. in Biomasse überführt.

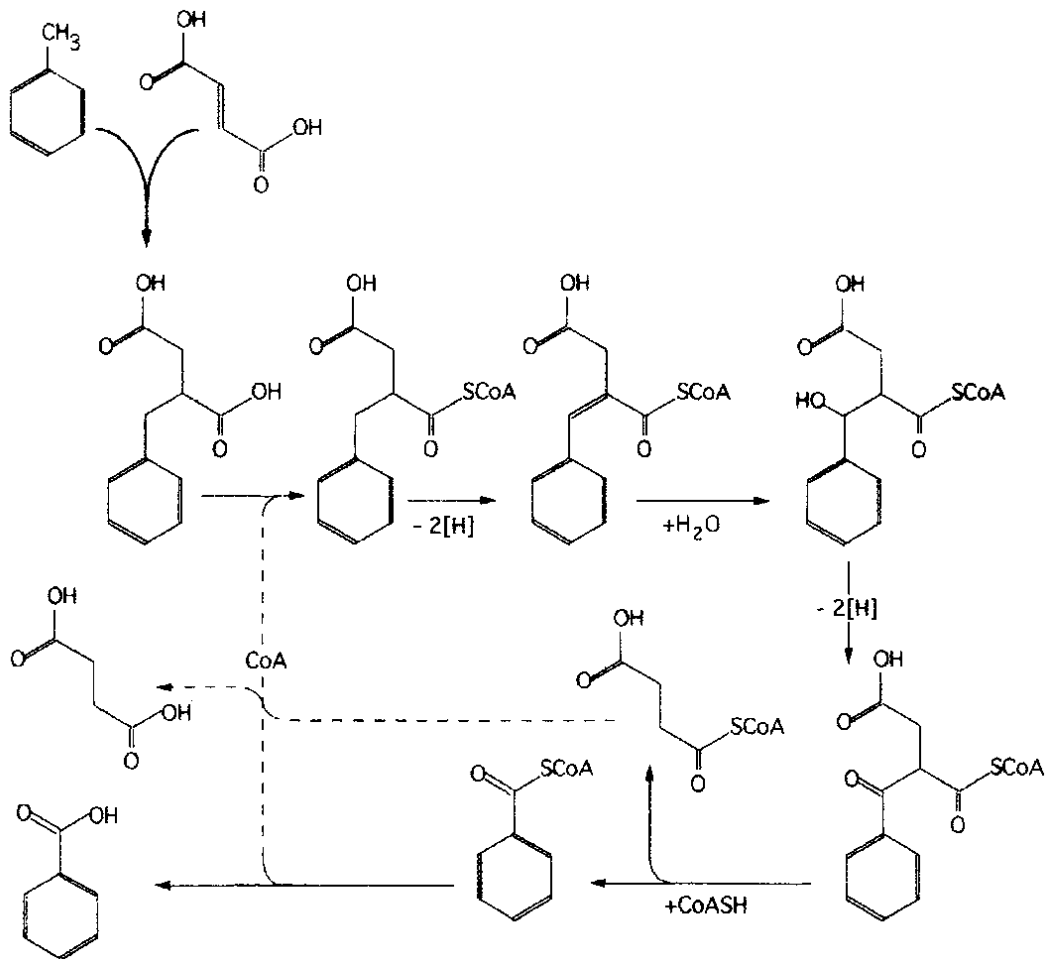


Abbildung 5-20: Vorgeschlagener Abbaupfad für Toluol durch das denitrifizierende Bakterium *Thauera aromatica*; nach BIEGERT et al. (1996).

Auf gleiche Art und Weise erfolgt die Aktivierung der Xylol-Isomere, welche zur Bildung von strukturell korrespondierenden Methylbenzoesäuren via Methylbenzylbernsteinsäuren führt. Die Abbaupfade sind zusammengefasst in Abbildung 5-21 dargestellt. Von ELSHAHED et al. (2001) konnte darüber hinaus 3-Carboxybenzylbernsteinsäure beobachtet werden (Nr. 15), die sich aus 3-Methylbenzoesäure (Nr. 12) bildete. Somit konnte belegt werden, dass nicht nur methylierte Aromaten durch eine Vier-Kohlenstoffverbindung aktiviert werden, sondern auch die korrespondierenden Metabolite. 2-Carboxybenzylbernsteinsäure (Nr. 14) sowie 4-Carboxybenzylbernsteinsäure (Nr. 16) konnten nicht nachgewiesen werden und sind daher als hypothetische Metabolite gekennzeichnet. Allerdings wurden die Isomere der Phthalsäure (Nr. 17-19) nachgewiesen, wodurch eine Carboxylierung aller Methylbenzoesäuren belegt ist. Die Phthalsäuren werden wahrscheinlich decarboxyliert, um Benzoyl-CoA (Nr. 20) bzw. Benzoesäure zu ergeben.

Der Abbau von Ethylbenzol verläuft ähnlich zum anaeroben Toluolabbau. Auch hier wurde eine Bildung von Benzoyl-CoA als Zwischenprodukt nachgewiesen (RABUS & WIDDEL 1995, BALL et al. 1996). Allerdings wurde als initialer Abbauschritt eine Dehydrogenierung und keine Addition einer Vier-Kohlenstoffverbindung wie Fumarsäure beobachtet. Vielmehr entstand als Zwischenprodukt zunächst Benzoylacetat. ELSHAHED et al. (2001) hingegen wiesen nach, dass bei der Aktivierung von Ethylbenzol 3-Phenyl-1,2-Butandicarboxylsäure entsteht (Nr. 10). In Labor- und in Feldstudien konnte von diesen Autoren eine weitergehende Transformation zu Benzoesäure nachgewiesen werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von 3-Phenyl-1,2-Butandicarboxylsäure zu den aus Toluol und den Isomeren des Xylols gebildeten BSA (Nr. 6-9) schlossen sie, dass dem Ethylbenzolabbau ebenfalls die Addition einer Vier-Kohlenstoffverbindung zugrunde liegt. Weitere zur Benzoyl-CoA führende Zwischenprodukte konnten allerdings nicht nachgewiesen werden. Nach ELSHAHED et al. (2001) bestehen die Abbaupfade aus zwei Kategorien: So genannte „periphere Abbaupfade“ und einen „Stammabbaupfad“. Zahlreiche anaerobe aromatische periphere Abbaupfade wie die Metabolisierung von Toluol münden in den Benzoyl-CoA-Stammabbaupfad, der letztendlich zu CO₂ und Wasser führt (Abbildung 5-21). Die Bedeutung der enzymatischen Aktivierung von Benzoesäure zu Benzoyl-CoA und deren Stellung als zentrales Zwischenprodukt war bereits von HEIDER & FUCHS (1997), HARWOOD & GIBSON (1999) und KRIEGER et al. (1999) festgestellt worden. Neben diesen Abbauprodukten wurden in Feldstudien weitere benzoide Säuren nachgewiesen. COZZARELLI et al. (1989) fanden Isomere der Methylbenzoesäuren, 3,4-Dimethylbenzoesäure und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure in mineralölkontaminiertem Grundwasser unter methanogenen und eisenreduzierenden Bedingungen. Die Metabolite stellten Abbauprodukte von strukturell korrespondierenden C₁-C₄-Benzolen dar.

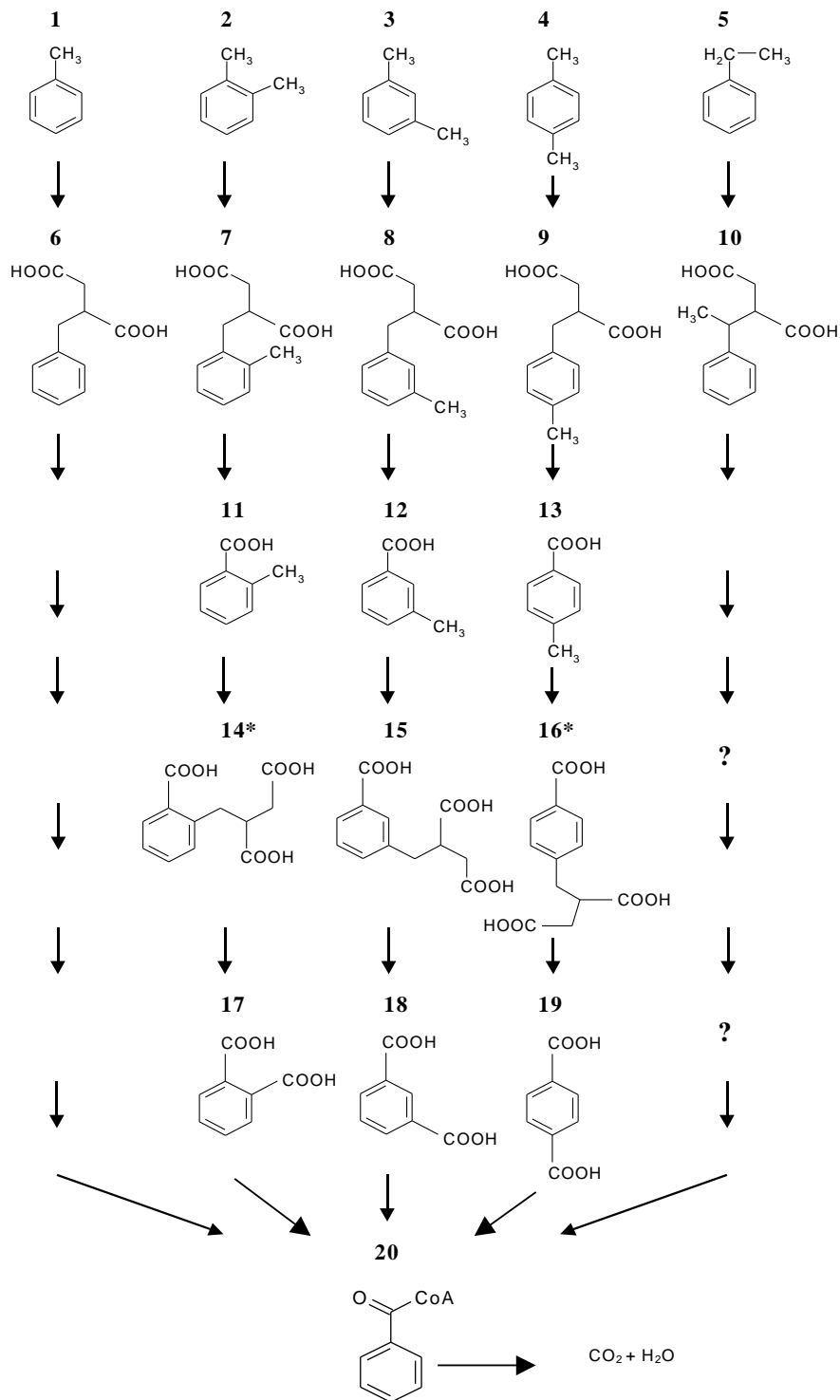


Abbildung 5-21: Anaerobe Abbaupfade von Alkylbenzolen abgeändert nach ELSHAHED et al. (2001). (1) Toluol, (2) o-Xylol, (3) m-Xylol, (4) p-Xylol, (5) Ethylbenzol, (6) Benzylbernsteinsäure, (7) 2-Methylbenzylbernsteinsäure, (8) 3-Methylbenzylbernsteinsäure, (9) 4-Methylbenzylbernsteinsäure, (10) 3-Phenyl-1,2-Butandicarboxylsäure, (11) 2-Methylbenzoesäure, (12) 3-Methylbenzoesäure, (13) 4-Methylbenzoesäure, (14) 2-Carboxybenzylbernsteinsäure, (15) 3-Carboxybenzylbernsteinsäure, (16) 4-Carboxybenzylbernsteinsäure, (17) Phthalsäure, (18) Isophthalsäure, (19) Terephthalsäure, (20) Benzoyl-CoA. Mit * gekennzeichnete Substanzen sind hypothetisch.

Im Allgemeinen wurde eine enge strukturelle Beziehung zwischen Ausgangsverbindungen und Transformationsprodukten festgestellt. Beispielsweise korrespondiert die Ausgangsverbindung p-Xylol (1,4-Dimethylbenzol) mit dem Transformationsprodukt 4-Methylbenzylbernsteinsäure (BELLER et al. 1996). GIEG et al. (1999) berichteten ebenfalls über C₀-C₃-Benzoessäuren (C₀-C₃-BA), die durch Bioabbau an einem kontaminierten Gaswerksstandort gebildet wurden. SCHMITT (2000) beschrieb die Bildung von Benzylbernsteinsäuren, Methylbenzylbernsteinsäuren, Methylbenzoessäuren und Dimethylbenzoessäuren unter verschiedenen Redoxbedingungen im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandorts.

Die Metabolite werden über weitere Zwischenprodukte letztlich zu CO₂ und Wasser umgesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten bislang nicht in diesem Zusammenhang bekannte höher alkylierte aromatische Säuren mit einem Substitutionsgrad zwischen C₄ und C₆ in Grundwasserextrakten nachgewiesen werden. Das in Kapitel 5.3.4.1 beschriebene Aromatenspektrum machte es möglich, Ausgangsverbindungen mit nachgewiesenen Transformationsprodukten in Verbindung zu bringen.

5.3.9.1 *Metabolitenbildung*

Im Oktober 2000 und Oktober 2001 wurden Grundwasserproben zusätzlich zu den C₀-C₆-Benzoessäuren auf das Vorhandensein von BSA hin untersucht. Diese zusätzliche Untersuchung wurde durch eine Modifikation der in Kapitel 5.2.4.2 aufgeführten Metabolitenanalytik ermöglicht: Seit Oktober 2000 wurde eine Derivatisierung mittels TMSH durchgeführt. Die Derivatisierung war in den Jahren davor mit BSFTA [Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid] durchgeführt worden, wodurch eine analytische Erfassung von Benzylbernsteinsäuren wahrscheinlich nicht gegeben war. In Anhang A-1 sind die Ergebnisse der vom Bearbeiter durchgeführten Analytik auf polare Kohlenwasserstoffe von Oktober 2000 und Oktober 2001 aufgeführt.

Neben dem Nachweis der in Kapitel 5.3.9 erwähnten aromatischen Säuren wie z.B. der Methylbenzoessäure (C₁-BA), der Dimethylbenzoessäure (C₂-BA), der Trimethylbenzoessäure (C₃-BA) sowie der Methylbenzylbernsteinsäure (C₁-BSA), konnten am Standort Wegberg-Wildenrath weitere, höher alkylierte aromatische Säuren nachgewiesen werden. Dabei handelte es sich um C₂-C₅-BSA sowie um C₄-C₆-BA. Die Identifizierung dieser Verbindungen wurde anhand der Analyse von Massenspektren durchgeführt. Dabei wurden Vielfache von m/e 14, welches die effektive Masse des Methylfragmentes darstellt, zu den Massen von C₁-BSA (m/e 250), bzw. C₂-BA

(m/e 164) hinzuaddiert. Beispielhaft ist in Abbildung 5-22 das Massenspektrum einer C_2 -BSA im Vergleich zum Massenspektrum einer C_1 -BSA (2-Methylbenzylbernsteinsäure) nach BELLER et al. (1995) dargestellt. Die Fragmentierungsmuster decken sich bei Berücksichtigung der zusätzlichen Methylgruppe (m/e 14). Die Basisfragmente m/e 77 und m/e 91 (Tropyliumion) treten in beiden Spektren auf. Die schwereren

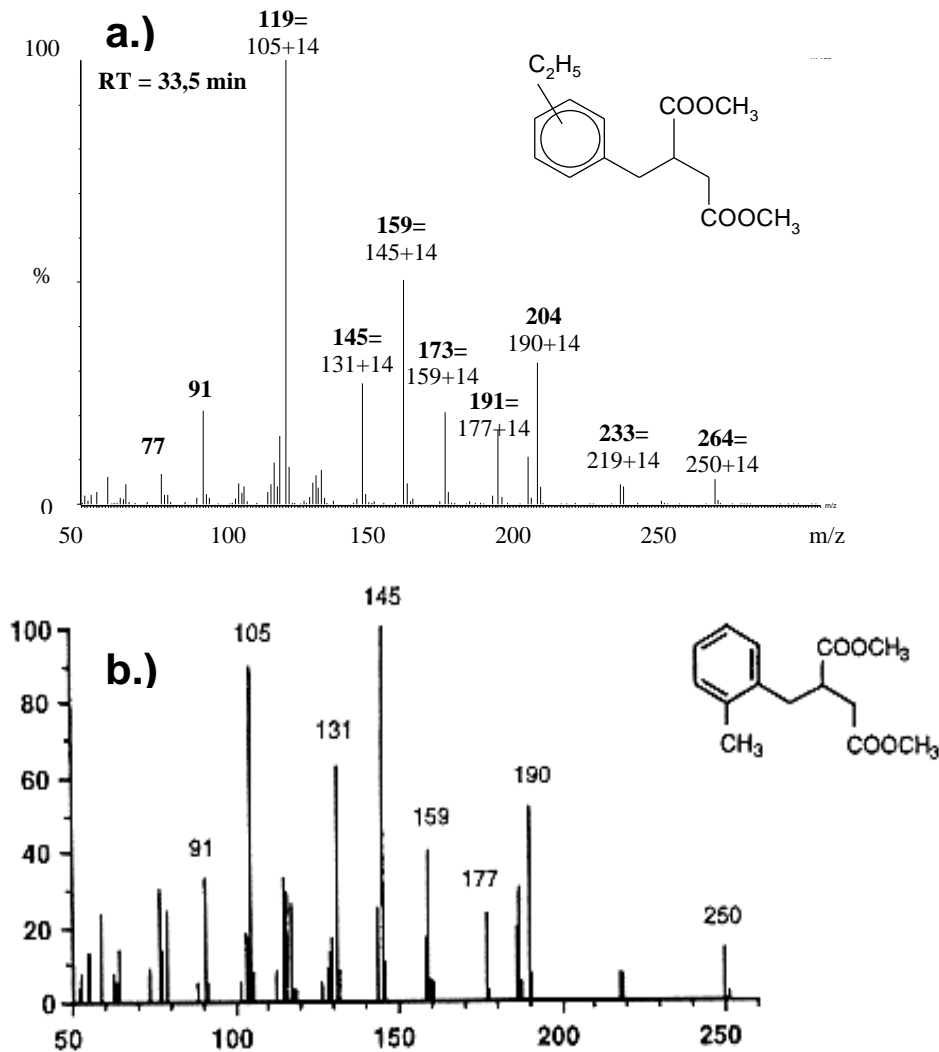


Abbildung 5-22: Massenspektrum von a.) einem TMSH-derivatisiertem Metabolit (als Methylester dargestellt) vom Standort Wegberg-Wildenrath, identifiziert als ein Isomer einer C_2 -BSA. Im Vergleich hierzu: b.) ein Massenspektrum des derivatisierten Metaboliten 2-Methylbenzylbernsteinsäure aus der Arbeit von BELLER et al. (1995) (ebenfalls als Methylester gezeigt). Die Identifizierung der C_2 -BSA wurde durch Addition der Masse m/e 14 zur bekannten Verbindung durchgeführt. Die Fragmentierungsmuster decken sich.

Fragmente der C_2 -BSA besitzen Massen von m/e +14 im Vergleich zur gezeigten C_1 -BSA. Bei einigen Fragmenten von höher alkylierten Säuren wurde eine Abweichung

von diesem Schema beobachtet, welche wahrscheinlich durch eine bevorzugte Bildung von beständigeren Seitenkettenfragmenten während der Ionisation hervorgerufen wurde. Die Massenspektren aller aromatischen polaren Kohlenwasserstoffe sind in Anhang A-2 aufgeführt.

In Abbildung 5-23 sind die Verteilungsmuster von bislang unveröffentlichten mit TMSH derivatisierten alkylierten Benzylbernsteinsäuren, die im Oktober 2000 aus GWM 5/Br.1 im Bereich des Schadenszentrums extrahiert wurden, aufgeführt. Die aromatischen Säuren wiesen eine zum Teil ausgeprägte Isomerenvielfalt auf, wie durch zahlreiche Peaks in den jeweiligen Massenspektren angezeigt wird. Bei den gezeigten BSA handelt es sich um: C₁-BSA (m/e 250), C₂-BSA (m/e 264), C₃-BSA (m/e 278), C₄-BSA (m/e 292), und C₅-BSA (m/e 306). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 30,0 min bis 45,0 min.

Im Analogieschluss zu den von ELSHAHED et al. (2001) und KRIEGER et al. (1999) gemachten Beobachtungen für C₀-BSA/C₀-BA bzw. C₁-BSA/C₁-BA folgt, dass die hier gezeigten alkylierten BSA wahrscheinlich Vorläufersubstanzen von alkylierten BA darstellen. Die BA sind in Abbildung 5-24 gezeigt. Bei den aufgeführten Benzoesäuren handelt es sich um: C₁-BA (m/e 150), C₂-BA (m/e 164), C₃-BA (m/e 178), C₄-BA (m/e 192), C₅-BA (m/e 206) und C₆-BA (m/e 220). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 10,0 min bis 35,0 min.

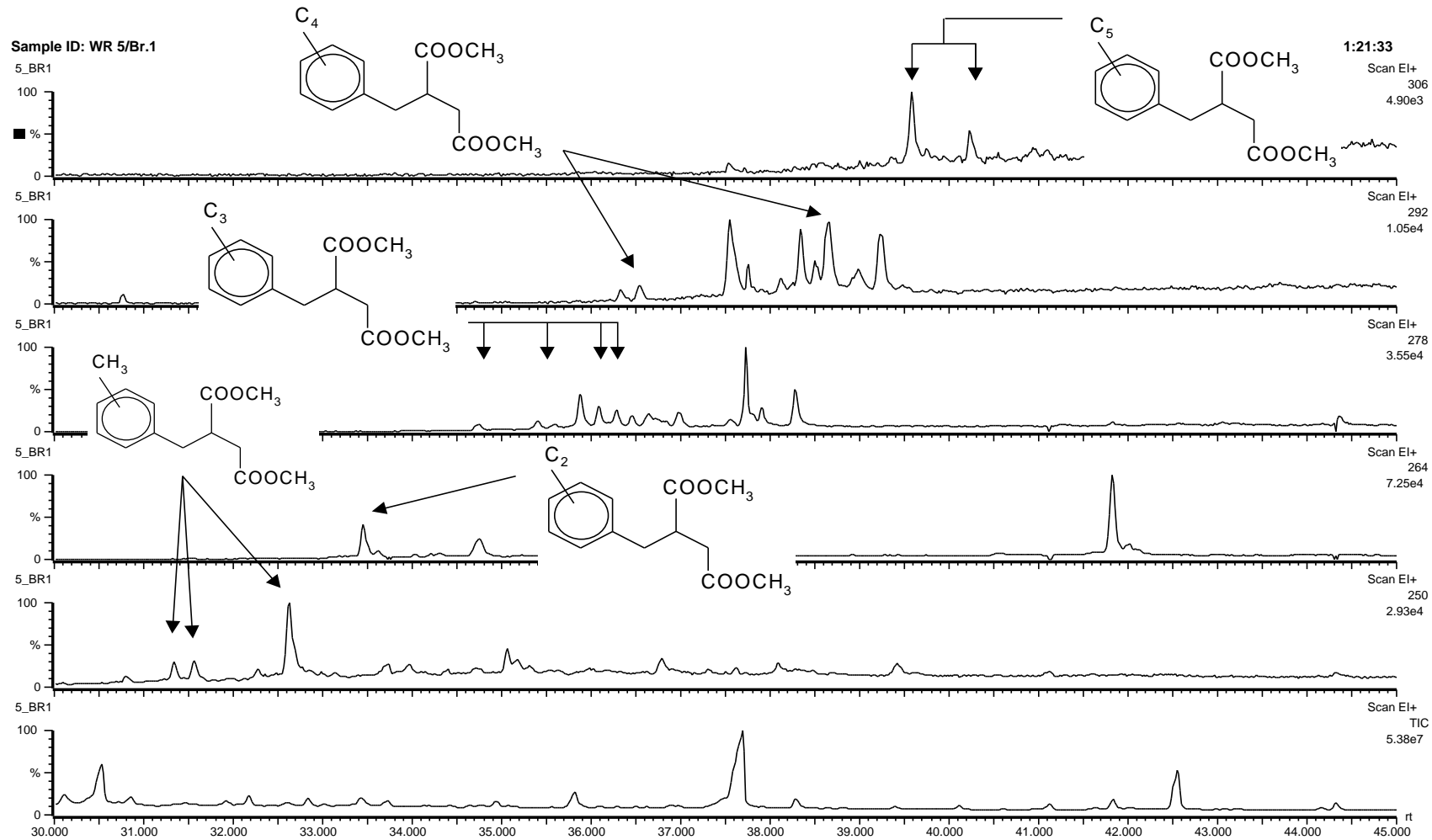


Abbildung 5-23: Verteilungsmuster von TMSH-derivatisierten aromatischen Säuren, extrahiert aus einer Grundwasserprobe aus dem Schadenszentrum (GWM 5/Br.1). Gezeigt ist der Totalionenstrom zusammen mit den Massenspuren der folgenden alkylierten Benzylbernsteinsäuren: C₁-BSA (m/e 250), C₂-BSA (m/e 264), C₃-BSA (m/e 278), C₄-BSA (m/e 292) und C₅-BSA (m/e 306). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 30,0 min bis 45,0 min. Die Peaks sind gegenüber dem größten Peak im Fenster normalisiert. Die GC-Retentionszeitbereiche der Metabolitengruppen sind in Tabelle 5-6 angegeben.

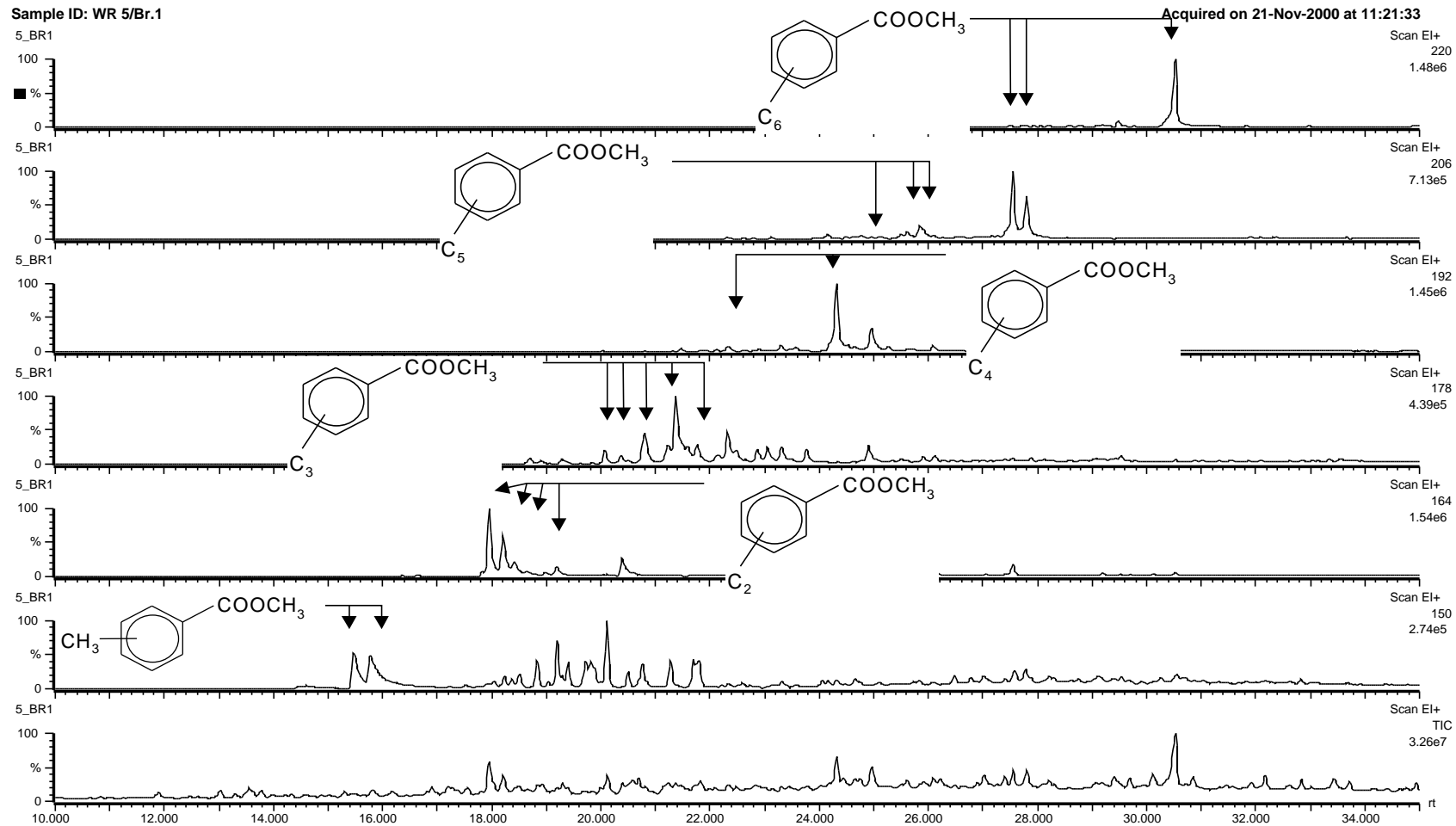


Abbildung 5-24: Verteilungsmuster von TMSH-derivatisierten aromatischen Säuren, extrahiert aus einer Grundwasserprobe aus dem Schadenszentrum (GWM 5/Br.1). Gezeigt ist der Totalionenstrom zusammen mit den Massenspuren der folgenden alkylierten Benzoesäuren C₁-BA (m/e 150), C₂-BA (m/e 164), C₃-BA (m/e 178), C₄-BA (m/e 192), C₅-BA (m/e 206) und C₆-BA (m/e 220). Das Retentionszeitfenster umfasst den Bereich von 10,0 min bis 35,0 min. Die Peaks sind gegenüber dem größten Peak im Fenster normalisiert. Die GC-Retentionszeitbereiche der Metabolitengruppen sind in Tabelle 5-6 angegeben.

Die GC-Retentionszeitbereiche der verschiedenen Metabolitengruppen sind in Tabelle 5-6 angegeben. Sie bewegen sich von 14,4 min bis 30,5 min für BA und von 31,3 min bis 41,1 min für BSA. Jede Metabolitengruppe besteht aus mehreren Isomeren (2 bis maximal 6). Die BA wiesen im Allgemeinen mehr Isomere auf als die BSA. Benzoesäure (m/e 136) und Benzylbernsteinsäure (m/e 236) konnten in keiner der Proben nachgewiesen werden. Benzoesäure wurde aber an anderen Probenahmeterminen gefunden (siehe Kapitel 5.3.9.4).

Die innerhalb einer Gruppe beobachtete durchschnittliche Konzentration der Summe der Isomere sowie die Maximalkonzentration von einzelnen Isomeren sind ebenfalls mit aufgeführt. Die Gehalte an alkylierten BSA waren niedriger als die Gehalte an alkylierten BA. Mit zunehmendem Grad der Alkylierung nahm die durchschnittliche Konzentration deutlich ab. Die C₁-BSA zeigten Durchschnittsgehalte von 0,71 µg/l, die C₂-BSA und die C₃-BSA zeigten ähnliche Durchschnittsgehalte von 0,69 µg/l bzw. 0,55 µg/l. C₄-C₅-BSA waren lediglich in Durchschnittsgehalten von 0,23 µg/l bzw. 0,07 µg/l nachzuweisen. Bei den BSA lag die höchste nachgewiesene Einzelkonzentration eines Isomers bei 1,93 µg/l. Durchschnittliche alkylierte BA-Gehalte lagen unabhängig vom Grad der Alkylierung zwischen 0,19 µg/l (C₁-BA) und 1,92 µg/l (C₂-BA), die höchste Einzelkonzentration wurde bei den C₆-BA nachgewiesen mit 10,59 µg/l. Ansonsten bewegten sich die Einzelkonzentrationen zwischen 2,00 µg/l (C₁-BA) und 7,10 µg/l (C₄-BA). Bei den BSA wurden folgende häufig auftretende Fragmente beobachtet: m/e 145, 105, 91 und 159. Die jeweiligen Molekülionen wurden ebenfalls nachgewiesen. Bei den BA waren die Fragmente m/e 105, 91 und 133 häufig vertreten. Die jeweiligen Molekülionen waren ebenfalls nachweisbar.

Tabelle 5-6: GC/MS-Charakteristiken von TMSH-derivatisierten Metaboliten extrahiert aus Grundwasserproben vom Oktober 2000; die Probenanzahl lag bei n = 13. Jede Metabolitengruppe besteht aus mehreren Isomeren (2 bis maximal 6). Der jeweilige GC-Retentionszeitbereich ist mit aufgeführt, die Fragmente sind entsprechend ihrer beobachteten relativen Häufigkeit aufgeführt. Die innerhalb einer Gruppe beobachtete durchschnittliche Konzentration der Summe der Isomere sowie die Maximalkonzentration von einzelnen Isomeren ist ebenfalls mit aufgeführt.

Metaboliten- gruppe	nachgewiesene Anzahl von Isomeren innerhalb einer Gruppe	GC Retentions- zeitbereich [min]	Fragmente [m/e]	durch- schnittliche Konzentration der Summe der Isomere [$\mu\text{g/l}$]	Maximal- konzentration von einzelnen Isomeren [$\mu\text{g/l}$]
BSA	-	-	-	-	n.n.
C ₁ -BSA	3	31.3 - 32.6	145, 131, 77, 190, 105, 91, 159, 177, 250	0.71	1.30
C ₂ -BSA	2	33.5 - 34.2	119, 159, 204, 145, 173, 191, 233, 264	0.69	1.93
C ₃ -BSA	6	34.8 - 36.5	133, 105, 173, 218, 159, 187, 205, 247, 278	0.55	0.84
C ₄ -BSA	2	36.6 - 38.7	188, 147, 132, 105, 77, 201, 229, 261, 292	0.23	0.65
C ₅ -BSA	3	39.1 - 41.1	246, 145, 91, 161, 201, 233, 215, 173, 275, 306	0.07	0.14
BA	-	-	-	-	n.n.
C ₁ -BA	2	14.4 - 16.2	119, 91, 150	0.19	2.00
C ₂ -BA	5	18.0 - 19.2	105, 79, 164, 133	1.92	5.78
C ₃ -BA	5	20.1 - 21.8	119, 91, 178, 105, 163	1.14	4.30
C ₄ -BA	5	22.1 - 24.3	133, 163, 91, 192, 105, 77	0.84	7.10
C ₅ -BA	3	24.7 - 25.8	163, 147, 105, 91, 121, 175, 206	0.55	2.06
C ₆ -BA	4	25.9 - 30.5	146, 117, 91, 220, 133, 103, 189, 163, 177	1.39	10.59

n.n. = nicht nachweisbar

5.3.9.2 Räumliche Verteilung der Metabolite

Die räumliche Verteilung der Metabolite sollte in Relation zu den aromatischen Schadstoffen in der Kontaminationsfahne gesetzt werden. Aufgrund der Datenlage war lediglich eine Darstellung der Verbreitung von C₀-C₃-Benzolen – d.h. BTEX plus die drei Isomere des Trimethylbenzols, sowie Isopropylbenzol und Propylbenzol –

möglich. Die Summe dieser Benzole wird im Folgenden als Gesamtaromaten (TAC) angegeben.

Die Verteilung von TAC, BA und BSA im Grundwasser ist für die Untersuchungsergebnisse von Oktober 2001 zusammen mit den vorherrschenden Redoxprozessen in Abbildung 5-25 aufgeführt. Die Zusammenstellung der Analysenergebnisse der vom Bearbeiter durchgeführten Analytik auf polare Kohlenwasserstoffe von Oktober 2000 und Oktober 2001 ist in Anhang A-1 aufgeführt. Die angegebenen Gehalte repräsentieren über die gesamte Filterstrecke gemittelte Werte. Darüber hinaus wurden wiederum tiefenorientierte Werte an den Multilevel-Messstellen GWM 5/5, 5/9 und 5/10 ermittelt.

Zum überwiegenden Teil waren die Messstellen durch sulfatreduzierenden Bedingungen dominiert, lediglich GWM 5/10 und 5/14 wiesen vorherrschende Nitrat- und Eisenreduktion auf. Entlang der Grundwasserfließrichtung zeigte sich ein drastischer Rückgang von TAC. In GWM 5/Br.1 im Bereich des Schadenszentrums wurden 4059 µg/l ermittelt, gefolgt von 1731 µg/l in 5/7, 1585 µg/l in 5/11 und 436 µg/l in 5/14. Die Verteilung der TAC ist im Bereich der GWM 5/4, 5/5 und 5/6 komplexer. Hierauf wurde bereits in Kapitel 5.3.4 im Rahmen der BTEX-Verteilung eingegangen. Im Allgemeinen spiegelt die Verteilung der Metabolite die Schadstoffverteilung wieder. erhöhte Metabolitengehalte traten lediglich im Wasser aus kontaminierten Messstellen auf. Die höchsten Metabolitengehalte wurden in GWM 5/Br.1 festgestellt (53,19 µg/l für BA bzw. 3,10 µg/l für BSA). Diese korrelierten mit den dort nachgewiesenen höchsten TAC-Gehalten. Die Metabolite blieben zunächst mit zunehmender Entfernung vom Herdbereich konstant bis zu GWM 5/11, die 50,73 µg/l an BA bzw. 3,25 µg/l an BSA aufwies. Erst die am weitesten entfernte Fahnenmessstelle GWM 5/14 zeigte verringerte Metabolitengehalte von 27,10 µg/l für BA, bzw. 1,67 µg/l für BSA. In den außerhalb der Fahne gelegenen Messstellen GWM 5/Br.2, 5/15 und 5/9_{tief} konnten keine TAC und nur untergeordnet Metabolite bis maximal 2,07 µg/l nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte eine tiefenorientierte Verteilung der Metabolite in Abhängigkeit der Schadstoffverteilung beobachtet werden: GWM 5/10_{flach} wies 129 µg/l TAC auf, GWM 5/10_{tief} hingegen lediglich 4 µg/l. Die BA-Gehalte in der flachen Messstelle lagen bei 63,30 µg/l, die 25-mal höher waren als die Gehalte in der tiefen Messstelle (2,48 µg/l). BSA in der flachen Messstelle lagen bei 0,39 µg/l, in der tiefen Messstelle waren sie nicht nachweisbar. GWM 5/5 im anstromigen Randbereich der Fahne hingegen zeigte in beiden Tiefenintervallen gerin-

ge TAC-Konzentrationen (flach: 27 µg/l, tief: 17 µg/l) sowie geringe Metabolitengehalte (flach: 1,71 µg/l, tief: 0,41 µg/l).

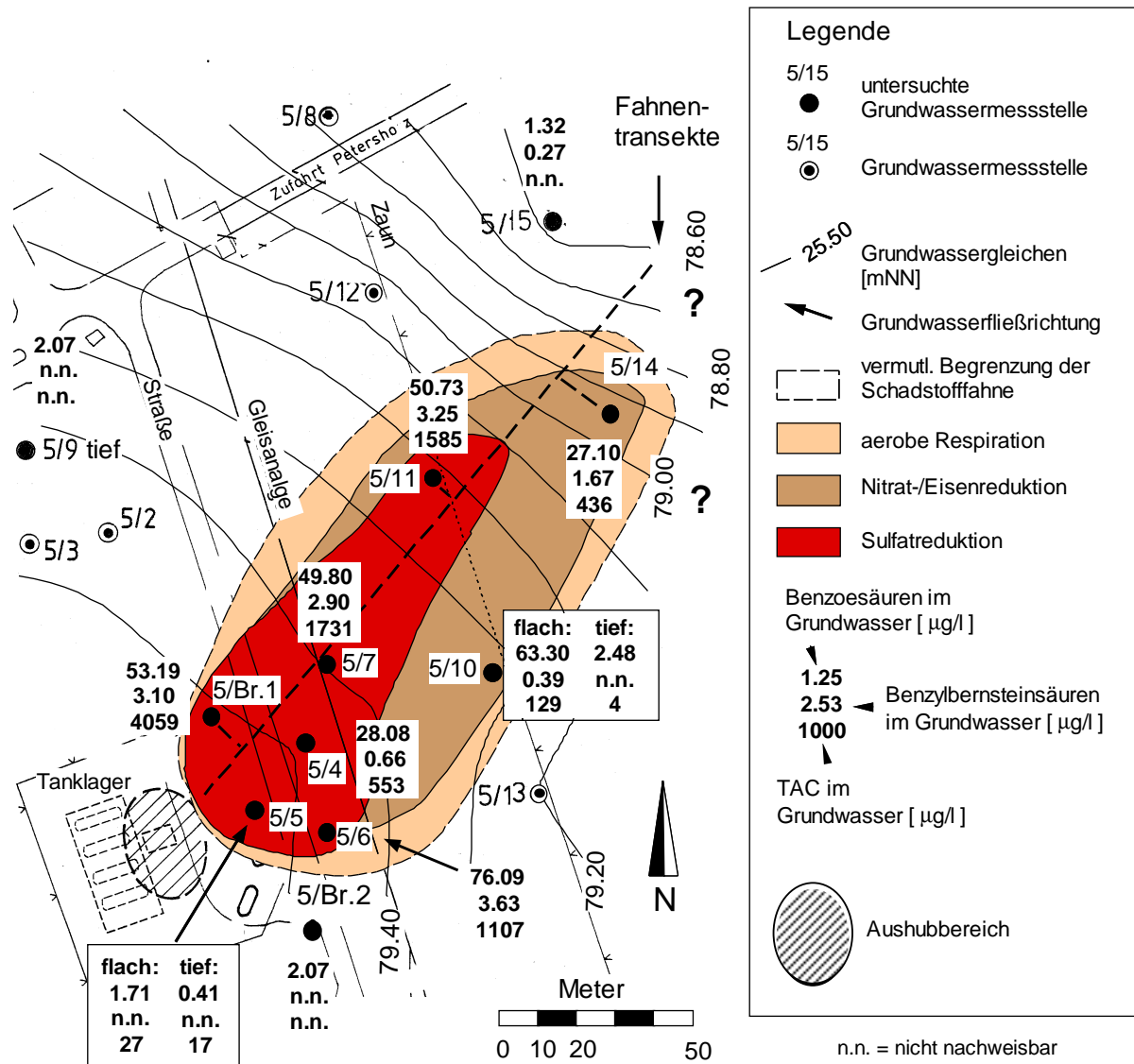


Abbildung 5-25: Verteilung von Gesamtaromaten (TAC), Benzoessäuren (BA) und Benzylbernsteinsäuren (BSA) und den vorherrschenden Redoxprozessen im Grundwasser im Oktober 2001. Mit aufgeführt sind die Grundwassergleichen von Oktober 2001.

Das Verhältnis von TAC/BA ($f_{TAC/BA}$) entlang der Grundwasserfließrichtung (GWM 5/Br.1 über 5/7, 5/11 und 5/14) zeigt Abbildung 5-26a. Ausgehend von $f_{TAC/BA} = 76$ in GWM 5/Br.1 wird dieses Verhältnis deutlich kleiner in Abstromrichtung bis zur Abstrommessstelle GWM 5/14 ($f_{TAC/BA} = 16$). Dies bedeutet, dass die TAC-Konzentrationen gegenüber den BA-Konzentrationen entlang der Fahne stark zurückgehen.

In anderen Fahnenbereichen variierte $f_{TAC/BA}$ erheblich zwischen 2 in 5/10_{tief} und 51 in 5/5_{tief}. Das Verhältnis von BA/BSA ($f_{BA/BSA}$) war entlang der Fahne auffällig konstant um Werte zwischen 16 und 17 (Abbildung 5-26b). In anderen Fahnenbereichen war $f_{BA/BSA}$ starken Variationen unterworfen zwischen 21 in GWM 5/6 und 162 in 5/10_{flach}.

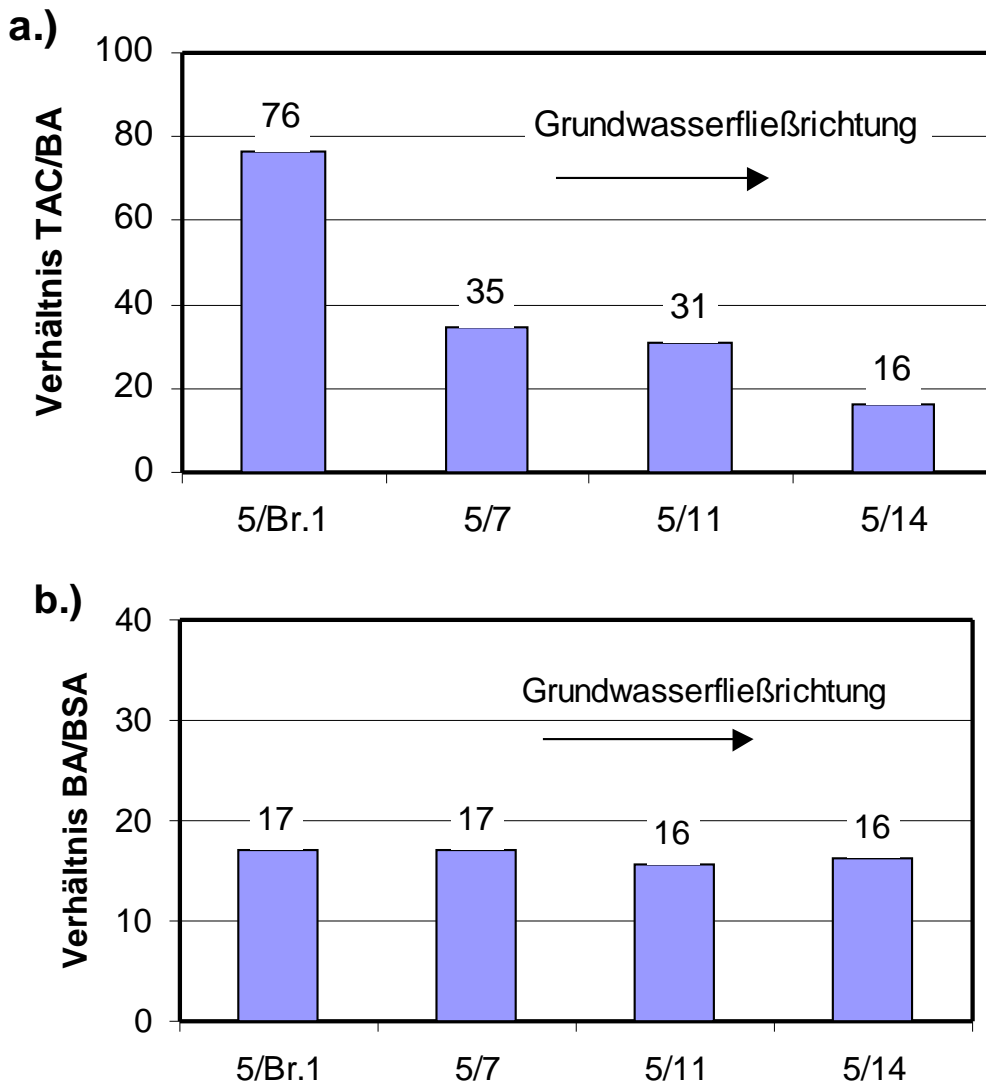


Abbildung 5-26: a.) Verhältnis der TAC-Gehalte zu den BA-Gehalten entlang der Grundwasserfließrichtung; b.) Verhältnis der BA-Gehalten zu den BSA-Gehalten entlang der Grundwasserfließrichtung; Daten vom Oktober 2001.

5.3.9.3 Zeitliche Entwicklung der Summe der Benzoesäuren

Die zeitliche Entwicklung der Summe der C₀-C₆-Benzoesäuren wurde für einen Zeitraum von fünf Jahren von Oktober 1997 bis Oktober 2001 an ausgewählten Messstellen entlang der Fahnenachse (GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7, 5/11, 5/14 sowie die Hintergrundmessstelle 5/9_{tief}) untersucht. Die Entwicklung der Benzoesäuren sollte im Ver-

gleich zum Schadstoffverlauf betrachtet werden, um etwaige Zusammenhänge herausarbeiten zu können. Der mehrjährige Datenbestand erlaubte die durchgängige Auswertung für C₀-C₃-Benzole (Abbildung 5-27). Da das Messstellennetz im Laufe des Monitorings erweitert wurde, standen für die einzelnen Messstellen Datensätze von unterschiedlicher Dauer zu Verfügung. Zum Beispiel wies die GWM 5/4 die längste Beobachtungsdauer auf (seit Mai 1995). Das Monitoring an GWM 5/11 auf Schadstoffe und Metabolite wurde im Oktober 1997 aufgenommen. Das Monitoring an GWM 5/14 begann im Mai 1999. Metabolite wurden erstmals im Oktober 1999 untersucht.

TAC

Die Messstellen GWM 5/5_{flach}, und 5/7 in Nähe des Schadenszentrums wiesen ähnliche Schadstoff- bzw. Metabolitenverläufe auf. Zu Beginn der Monitoringperiode schwankten die TAC-Gehalte um höhere Werte im Vergleich zu späteren Zeiten. Von Juli 1996 bis März 1998 wies die GWM 5/7 sogar steigende Schadstoffgehalte von 2259 µg/l bis auf maximal 4200 µg/l auf. Von Oktober 1998 bis Oktober 2001 wurden niedrigere Konzentrationen um 1000 µg/l gemessen. In GWM 5/4 schwankten die Konzentrationen bis 1998 um 1500 µg/l. An GWM 5/5_{flach} wurde der größte Schadstoffrückgang von 785 µg/l im September 1997 auf nicht nachweisbar im Oktober 2000 festgestellt.

Die Abstrommessstelle GWM 5/11 zeigte zunehmende TAC-Konzentration von nicht nachweisbar im April 1997 bis auf maximal 2000 µg/l im September 2000. Für GWM 5/14 war dieser Schadstoffanstieg nicht so ausgeprägt. Dort wurden schwankende Konzentrationen zwischen nicht nachweisbar und maximal 547 µg/l festgestellt. Die Referenzmessstelle 5/9_{tief} im unbelasteten Hintergrund war über den gesamten Beobachtungszeitraum schadstofffrei.

Metabolite

Die Metabolitengehalte bewegten sich im µg/l-Bereich. In den herdnahen Messstellen GWM 5/4 und 5/7 erfolgte die Erstuntersuchung auf polare Kohlenwasserstoffe im Oktober 1997. In drei aufeinanderfolgenden Jahren zeigte sich in diesen Messstellen ein kontinuierlicher Konzentrationsrückgang. Dieser Rückgang ging einher mit allgemein abnehmenden Schadstoffgehalten. Zum Beispiel gingen in GWM 5/7 die Metabolitengehalte von 285 µg/l im Oktober 1997 bis auf 12,00 µg/l im Oktober 2000 zurück.

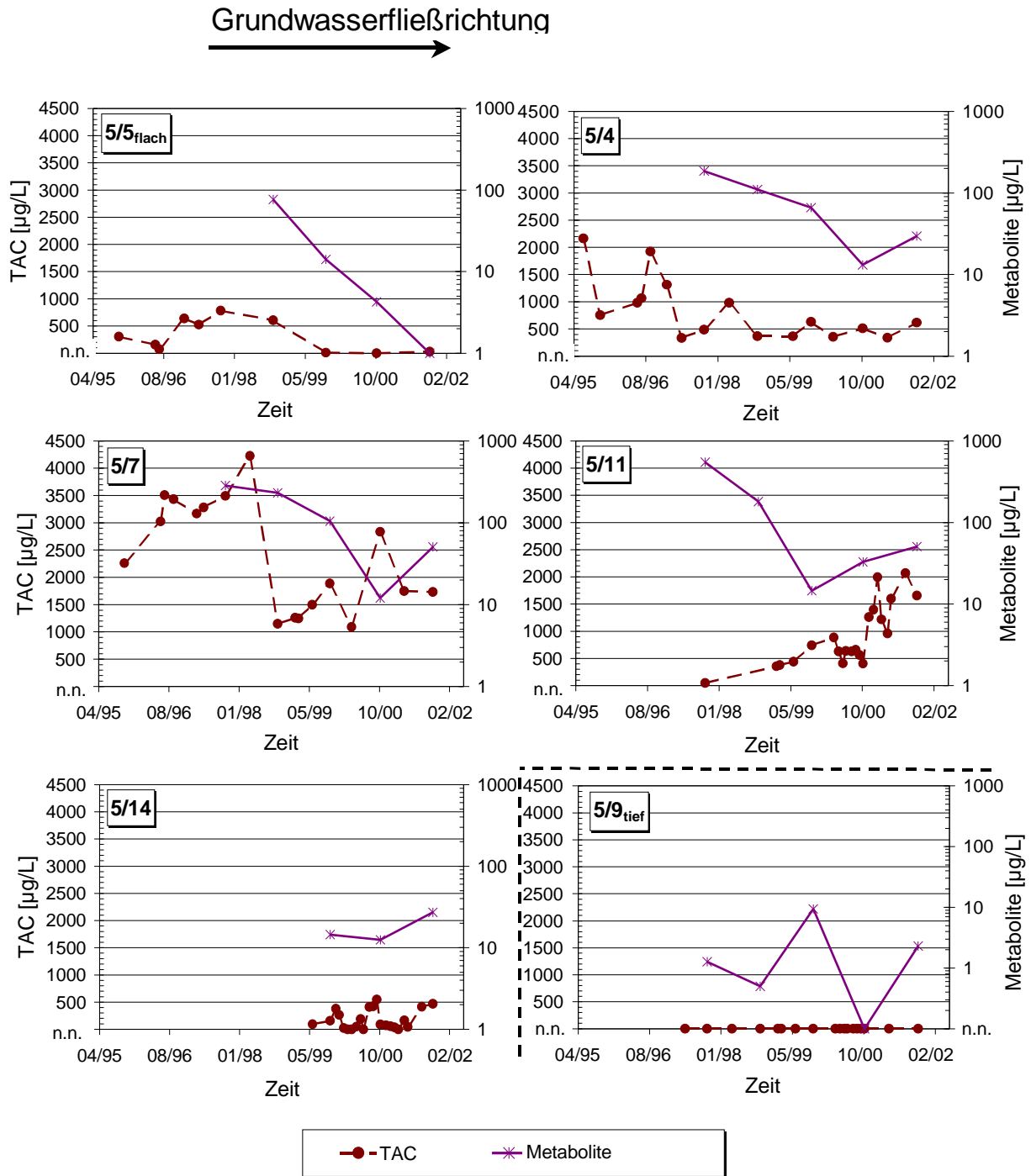


Abbildung 5-27: Verlauf der Summe der C₁-C₆-Benzoessäuren an ausgewählten Messstellen entlang der Fahnenachse über einen Zeitraum von fünf Jahren (Oktober 1997 bis Oktober 2001). In Grundwasserfließrichtung sind dies: GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7, 5/11 und 5/14. Die Referenzmessstelle GWM 5/9_{tief} ist ebenfalls mit aufgeführt. Mit aufgetragen sind die Gesamtaromatengehalte (TAC) bestehend aus der Summe der C₀-C₃-Benzole. Die Benzoessäuren sind auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Zur Lage der Messstellen entlang der Fahnenachse siehe Abbildung 5-10.

Lediglich die aktuelle Beprobung ergab steigende Konzentrationen bis auf 50,58 µg/l. In der im Oktober 1998 erstmals auf polare Kohlenwasserstoffe untersuchten GWM 5/5_{flach} hingegen wurde ein weiterer Rückgang bis auf 1,00 µg/l in Oktober 2001 nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Verläufen der TAC-Gehalte in den Messstellen GWM 5/4 und 5/7, bei denen am Ende des Beobachtungszeitraumes immer noch deutlich geringere Konzentrationen gegenüber den anfänglichen Werten festzustellen waren, wiesen die Metabolitengehalte in 2001 in diesen Messstellen steigende Tendenzen auf.

In der Abstrommessstelle GWM 5/11 gingen die polaren Kohlenwasserstoffe von 547,94 µg/l in Oktober 1997 auf 14,56 µg/l in Oktober 1999 zurück, um danach wieder bis auf 50,70 µg/l in Oktober 2001 anzusteigen. Mit einer Zeitverzögerung von ca. einem Jahr folgte dieser Anstieg dem Anstieg der Schadstoffgehalte in dieser Messstelle. Die noch weiter entfernt im Abstrom gelegene GWM 5/14 wies leicht steigende Metabolitengehalte von 14,51 µg/l in Oktober 1999 bis auf 27,10 µg/l in Oktober 2001 auf. Die Referenzmessstelle 5/9_{tief} wies lediglich Metabolitengehalte zwischen nicht nachweisbar und maximal 10,00 µg/l auf.

5.3.9.4 Verteilungsmuster der Metabolitenspezies

Für den Zeitraum von Oktober 1997 bis Oktober 2001 sind in Abbildung 5-28 die Verteilungsmuster der C₁-C₆-Benzoessäuren in den Messstellen GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7, 5/11 und 5/14 entlang der Fahnenachse sowie der Hintergrundmessstelle 5/9_{tief} aufgeführt. Hierzu wurde jeweils die Summe der Isomere von einzelnen Spezies gebildet.

Die dominierenden aromatischen Säuren in den Fahnenmessstellen waren C₂-BA, C₄-BA und C₃-BA. In den GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7 und 5/11 nahmen die Konzentrationen aller Metabolitenspezies von Oktober 1997 bzw. Oktober 1998 bis Oktober 1999 ab. Zum Beispiel wurden in der GWM 5/7 zunächst im Oktober 1997 C₄-BA in der maximalen Konzentration von 251,38 µg/l nachgewiesen. Im Oktober 1998 hatten C₂-BA, C₄-BA und C₃-BA die höchsten Konzentrationen mit 87,10 µg/l, 74,00 µg/l bzw. 38,30 µg/l. Innerhalb der folgenden beiden Jahre fielen die Gehalte bis auf 1-4 µg/l im Oktober 2000. Lediglich in GWM 5/11 wurde bereits im Oktober 2000 ein erneuter Anstieg der genannten Spezies bis auf maximal 10,00 µg/l festgestellt. Bei Betrachtung aller Messstellen über den Untersuchungszeitraum besaßen C₄-BA den

insgesamt höchsten Wert mit 323,74 µg/l, der in GWM 5/11 im Oktober 1997 ermittelt wurde.

Bei der BA war in den GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7 und 5/11 ebenfalls ein Rückgang festzustellen. Beispielsweise gingen in GWM 5/7 die BA-Gehalte von 19,36 µg/l in Oktober 1997 bis auf nicht nachweisbar in Oktober 2000 zurück.

Die Gehalte der einfachen aromatischen Säuren BA und C₁-BA lagen zu allen Untersuchungsterminen um ein Vielfaches unter den der höher alkylierten Verbindungen C₂-C₄-BA. Zum Beispiel lag in GWM 5/7 im Oktober 1998 das Verhältnis von C₂-BA/BA bei 0,02, für C₂-BA/C₁-BA ergab sich ein Faktor von 0,06. Die hoch substituierten aromatischen Säuren C₅-BA und C₆-BA zeigten wiederum Gehalte, die in der Größenordnung der einfach substituierten Säuren lagen.

Bei Betrachtung der Verteilungsmuster an einzelnen Messstellen zu unterschiedlichen Probenahmeterminen fällt auf, dass in der Beprobung vom Oktober 2001 die Konzentrationen zu den höher alkylierten Spezies bis maximal C₅-BA zunahmen. Dies trifft für die GWM 5/7, 5/11 und 5/14 zu. Beispielsweise ergab sich in GWM 5/7 eine Zunahme der Gehalte zu diesem Zeitpunkt von 2,03 µg/l für BA über 7,68 µg/l für C₂-BA bis zu 15,42 µg/l für C₄-BA. In GWM 5/11 wurde dieses Verteilungsmuster bereits im Oktober 2000 beobachtet. Die Messstelle GWM 5/14 im weiteren Abstrom wies noch Gehalte von maximal 10,56 µg/l an C₄-BA im Oktober 2001 auf. Ansonsten waren aromatische Säuren in dieser Messstelle lediglich in Spuren bzw. nicht nachweisbar. In der Referenzmessstelle 5/9_{tief} waren aromatische Säuren nicht oder nur in Spuren nachweisbar. Lediglich im Oktober 1998 wurde Benzoesäure mit 10,00 µg/l nachgewiesen.

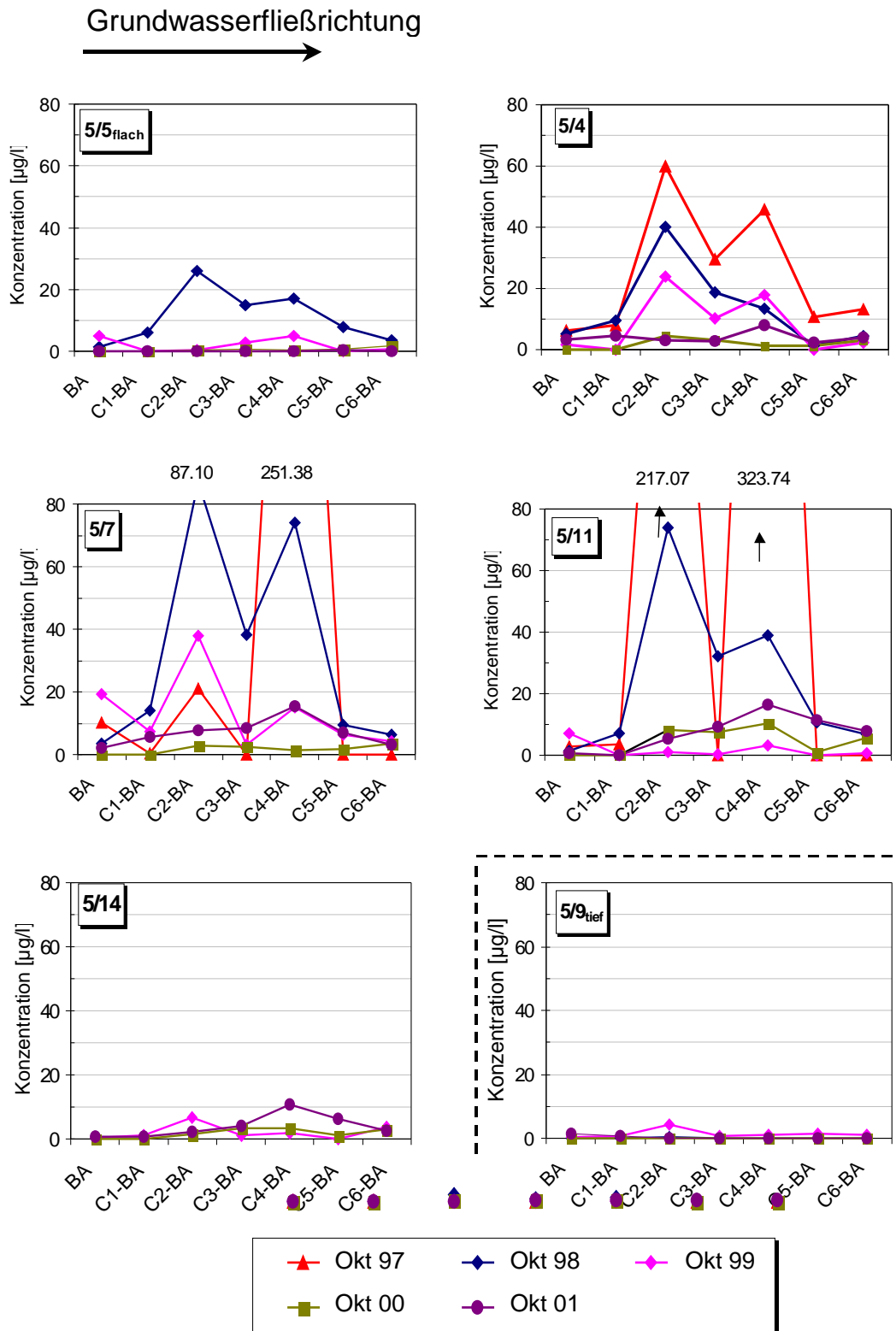


Abbildung 5-28: Verteilungsmuster der C₁-C₆-Benzoessäuren in Messstellen entlang der Fahnenachse über den Zeitraum von Oktober 1997 bis Oktober 2001. In Grundwasserfließrichtung sind dies: GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7, 5/11 und 5/14. Die Referenzmessstelle GWM 5/9_{tief} ist ebenfalls mit aufgeführt. Zur Lage der Messstellen entlang der Fahnenachse siehe Abbildung 5-10.

5.3.9.5 Korrelation von TAC mit aromatischen Säuren

Die Korrelation von TAC mit der Summe von aromatischen Säuren wurde anhand von 5 Beprobungen von Oktober 1997 bis Oktober 2001 ermittelt. Hierzu wurde zunächst der Korrelationskoeffizient r aus den zu Verfügung stehenden Wertepaaren einer Beprobung ermittelt und dieser mittels t-Test auf Signifikanz überprüft. Die Signifikanzschranke des t-Tests lag bei $\alpha = 0,10$. Die Anzahl der Proben und damit der Wertepaare schwankte zwischen 5 und 14.

Nach dem numerischen Wert des Korrelationskoeffizienten r wurde die Stärke des statistischen Zusammenhanges in Worten im Folgenden wiederum nach LANGGUTH & VOIGT (1980) angegeben. Der Korrelationskoeffizient r lag überwiegend im Bereich von 0,83 bis 0,96 und zeigte enge bis sehr enge Zusammenhänge an. Lediglich der für Oktober 1997 ermittelte Korrelationskoeffizient r lag bei 0,39, was einem mäßigen statistischen Zusammenhang entspricht. Der t-Test war für 4 Beprobungen (Oktober 1998 bis Oktober 2001) signifikant, lediglich die erste Beprobung im Oktober 1997 zeigte keine Signifikanz.

Proben- nahme	Korrelation von aromatischen Säuren mit TAC		
	t-Test Signifikanz	r	Anzahl Wertepaare
Okt. 1997	nein	0,39	5
Okt. 1998	ja	0,96	5
Okt. 1999	ja	0,94	7
Okt. 2000	ja	0,88	13
Okt. 2001	ja	0,83	14

Tabelle 5-7: Korrelation von TAC und aromatischen Säuren ermittelt aus 5 Beprobungen. Die Signifikanzschranke des t-Tests lag bei $\alpha = 0,10$. Die Anzahl der Wertepaare lag zwischen 5 und 14.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.4.1 Grundwasserhydraulik

Die beobachtete Richtungsvariabilität der hydraulischen Gradienten kann zu einer Verbreiterung der Schadstofffahne führen (WIEDEMEIER et al. 1999). Die Frage, inwieweit die beobachteten Schadstoffschwankungen durch Fließrichtungsänderungen hervorgerufen wurden, ließ sich anhand der erhobenen Daten beantworten. In einem ersten Schritt wurde der Zeitraum der hydrochemischen Konzentrationsänderungen in Bezug auf die Grundwasserfließgeschwindigkeit untersucht. Die Berechnung erfolgte nach dem DARCY-Gesetz (HÖLTING 1995) mit:

$$v_f = k_f \cdot i \quad \text{Gleichung 5-1}$$

und

$$v_a = v_f / P^* \quad \text{Gleichung 5-2}$$

mit v_f = Filtergeschwindigkeit [m/s]
 k_f = Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]
 i = hydraulischer Gradient [-]
 v_a = Abstandsgeschwindigkeit [m/s]
 P^* = nutzbares Porenvolumen [-].

Die Entfernung zwischen GWM 5/7 und 5/14 beträgt 90 m. Unter Annahme eines minimalen hydraulischen Gradienten i im Abstrom von 5,0 ‰, eines mittleren effektiven k_f -Wertes der sandig-kiesigen sowie schluffigen Sedimente von 2E-04 m/s und eines nutzbaren Porenraumes P^* von 0,2, beträgt v_a im Abstrom ca. 160 m/a. Während sich bei einem erhöhten Gradienten von 12,5 ‰ eine um den Faktor 2,5 erhöhte v_a mit ca. 400 m/a ergibt. Ein Gradient von 5,0 ‰ ergibt eine Fließzeit zwischen den beiden Messstellen von 204 Tagen, während ein Gradient von 12,5 ‰ lediglich eine Fließzeit von 83 Tagen ergibt. Wie aus Abbildung 5-11 ersichtlich, war der Zeitraum für die Amplitude der Grundwasserstandsschwankungen erheblich länger (die starke Anstiegsphase vom März 1998 bis Mai 1999 entspricht ca. 430 Tage) als die Fließzeit zwischen den beiden Messstellen. Zeitlich gesehen zeigten darüber hinaus die Konzentrationsänderungen der Schadstoffe und der hydrochemischen Parameter bestimmte Muster wie kontinuierlich steigende Fe^{2+} -Gehalte bei gleichzeitig sinken-

den Sulfatgehalten im Abstrom. Dies weist darauf hin, dass die Änderungen durch Prozesse in der Fahne und nicht durch externe Effekte hervorgerufen wurden.

Die extremen Fließrichtungsänderungen im herdnahen Bereich traten jeweils zwischen zwei halbjährlichen Stichtagsmessungen auf. Es ist kein Muster erkennbar, welches auf eine Beziehung von Fließrichtung und Grundwasserstand schließen ließe. Es ist jedoch ein Muster erkennbar und statistisch belegt (Kapitel 5.3.5), welches eine gegensinnige Korrelation von Schadstoffschwankungen und Grundwasserstandsschwankungen im herdnahen Bereich anzeigt. Daher kann im Umkehrschluss gefolgert werden, dass keine nennenswerte Beeinflussung der Schadstoffgehalte durch Fließrichtungsänderungen vorliegt. Der Abstrom weist nach Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 geringe Richtungsvariabilitäten auf, so dass der Schadstoffanstieg in den GWM 5/11 und 5/14 nicht durch die Änderung der Fließrichtung hervorgerufen sein kann.

Wie in Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 gezeigt, weist der herdnahe Bereich bei hohen Grundwasserständen deutlich verringerte hydraulische Gradienten auf, während gleichzeitig in den Abstrombereichen der Schadstofffahne eine drastische Gradientenverteilung festzustellen ist. Diese Gradientenverteilung führt zu einer starken Erhöhung der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit v_a bei hohen Grundwasserständen. Dadurch ist ein verstärktes Strömen von schadstoffbelastetem Wasser aus schadensnahen Bereichen in den Abstrom möglich, welches zu einer Ausdehnung der Fahne führt. Wie aus Tabelle 5-5 ersichtlich, wurde im Abstrom eine enge Korrelation der BTEX-Gehalte mit der Zeit ermittelt ($r = -0,89$). Diese Gradientenverteilung ist durch den geologischen Untergundaufbau bedingt. Im Abstrom ist ein Ausdünnen der stark durchlässigen, sandig-kiesigen Sedimente festzustellen; im Gegenzug werden die geringer durchlässigen, feinsandigen und schluffigen Sedimente im Bohrprofil mächtiger. Diese besitzen nach Tabelle 5-2 geringere k_f -Werte, die dem unteren Teilstockwerk zuzuordnen sind. Damit ist bei hohen Grundwasserständen der durchflusswirksame Querschnitt verringert, zur Aufrechterhaltung des Durchflusses stellen sich erhöhte Fließgeschwindigkeiten in den sandig-kiesigen Aquiferbereichen ein. Dies führt letztlich zu steileren Gradienten. Deshalb breitet sich die Schadstofffahne bei hohen Grundwasserständen um ca. 50 m bis 60 m in Abstromrichtung aus; bei fallenden Grundwasserständen sollte sie wieder auf die ursprüngliche im Oktober 1998 beobachtete Ausdehnung von ca. 120 m schrumpfen. Unter Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten sollte eine differenzierte Betrachtung

der Felddaten für eine nachfolgende Auswertung hinsichtlich NA ermöglicht werden. Bei alleiniger Betrachtung der Schadstoffentwicklung im herdnahen Bereich würde sich vor dem Anstieg des Grundwassers zunächst ein Trend zunehmender Schadstoffgehalte gefolgt von einem plötzlichen Abfallen auf niedrigere Werte ergeben. Im Abstrom wäre die Kontamination von vorher schadstofffreien Messstellen unerklärlich.

Eine alleinige Auswertung der Felddaten für eine Abbauprognose nach der technischen Anleitung der ASTM (1998a) bzw. der Direktive der U.S. EPA, OSWER (1999) erschien fraglich, da in diesen Dokumenten der hydraulische Einfluss nicht genügend berücksichtigt wird. Die dort aufgeführten Auswerteverfahren basieren überwiegend auf exponentiellen Regressionsmethoden unter Annahme eines Abbaus erster Ordnung. Im vorliegenden Fall wurde vermutet, dass Messungen der Schadstoffe und der hydrogeologischen Daten allein keinen signifikanten Abbau der Kohlenwasserstoffe erkennen ließen. Die zeitliche Korrelation der Schadstoffgehalte, die einen abbaubedingten Konzentrationsrückgang belegt, war geringer als die Korrelation von Schadstoffgehalten mit dem Grundwasserstand. Im Kapitel 6 (Abbauprognose) wurde daher zusätzlich ein Auswerteverfahren herangezogen, welches instationäres Fahrenverhalten berücksichtigen sollte.

Anhand der auf bekannten Methoden basierenden, hydrogeologischen Untersuchungen war es möglich, Belege für die Abhängigkeit der Konzentration von Schadstoffen im Wasser mit dem Grundwasserstand zu erarbeiten. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die Bedeutung einer Erkundung hydrogeologischer und hydraulischer Parameter für die Anwendung von MNA an kontaminierten Standorten auf. So ist eine Untersuchung von Grundwasserganglinien und Niederschlagsdaten auf eine Beeinflussung der Schadstoffentwicklung durchzuführen und eine Ermittlung der Variabilität des Betrages und der Richtung des hydraulischen Gradienten aus Grundwassergleichenplänen vorzunehmen.

5.4.2 Hydrochemie

5.4.2.1 Verteilung der vorherrschenden Redoxprozesse

Beispielhaft für die Verteilung der vorherrschenden Redoxprozesse im Untersuchungszeitraum werden im Folgenden die Ergebnisse der in Abbildung 5-14 bis

Abbildung 5-18 aufgeführten Beprobung von Oktober 2000 für die Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- und SO_4^{2-} sowie für das Transformationsprodukt Fe^{2+} diskutiert.

Die Verteilung des Sauerstoffs innerhalb der Fahne weist auf dessen weitgehende Zehrung hin, da in sämtlichen Fahnenmessstellen Konzentrationen $< 1\text{ mg/l}$ gemessen wurden. Es ist innerhalb der Fahne keine Variation mit der Tiefe erkennbar. Somit ist auch in den tiefen Fahnenmessstellen bis mindestens 15,5 m unter GOK aerobe Respiration belegt. Der Grundwasserflurabstand lag zum Zeitpunkt der Probenahme bei 4-5,5 m u. GOK. Die vertikale Mächtigkeit der Zone mit aerober Respiration lag damit bei mindestens 10,5-11,5 m. Der in GWM 5/8_{tief} gemessene Sauerstoffgehalt von 0,1 mg/l könnte auf den Abbau von natürlicher organischer Substanz in diesem Bereich zurückzuführen sein.

Die Ergebnisse weisen ebenfalls auf eine weitgehende Zehrung des Nitrats durch mikrobielle Nitratreduktion innerhalb der Fahne hin. Lediglich in den Randbereichen im Ab- und Seitenstrom wurde eine teilweise Zehrung (GWM 5/10_{flach}: 5,4 mg/l, GWM 5/10_{tief}: 9,7 mg/l) bzw. kein Hinweis auf Nitratreduktion (GWM 5/14: 24,3 mg/l) beobachtet. In der herdnahen GWM 5/5 war Nitrat in beiden Messstellentiefen nicht nachweisbar. Die vertikale Mächtigkeit der Zone mit Nitratreduktion lag im Bereich dieser Messstelle bei ca. 10 m. Der in GWM 5/8_{tief} gemessene Wert von 1,3 mg/l könnte auf den Abbau von natürlicher organischer Substanz in diesem Bereich zurückzuführen sein oder ist aufgrund der Tiefenlage der Messstelle, die von 33 m bis 46 m u. GOK verfiltert ist, frei von möglichen oberflächennahen Nitrateinträgen.

Innerhalb der Fahne wurden durchweg erhöhte Fe^{2+} -Gehalte bis maximal 39,0 mg/l gemessen, was auf eine weitreichende Eisenreduktion schließen lässt. Lediglich in GWM 5/10_{tief} war Fe^{2+} nicht nachweisbar. In GWM 5/5 nahm die Eisenreduktion mit der Tiefe zu, so dass dort ebenfalls eine ca. 10 m mächtige Fe^{3+} -Reduktionszone vorlag. Gleichzeitig wurden aber auch erniedrigte Sulfatgehalte im herdnahen Bereich bis mindestens 10 m u. GOK sowie bis in den Abstrom der Fahne (GWM 5/11) gemessen, was auf aktive Sulfatreduktion schließen lässt. In den abstromigen Randbereichen waren keine Anzeichen einer Sulfatreduktion zu erkennen, was durch die hohen Sulfatkonzentrationen (bis maximal 75,9 mg/l in GWM 5/10_{tief}) belegt ist. Die Sulfatgehalte der unbelasteten Messstellen 5/8 und 5/9 wiesen eine tiefenorientierte Verteilung auf. Die flachen Partien zeigten höhere Sulfatkonzentrationen, was auf eine Beeinflussung durch sulfatbeladenes Infiltrationswasser schließen lässt.

Bezüglich der vertikalen Ausdehnung der Fahne lassen sich folgende Aussagen treffen: Historisch ist eine Kontamination der tiefen Messstellen GWM 5/5 und 5/10 belegt, so z.B. bei den Gesamtaromaten im Oktober 2001 (Abbildung 5-25). Somit deckt sich auch zur Tiefe hin die Ausdehnung der Schadstofffahne mit der Lage der Redoxzonen. In NEWELL et al. (1990) wurden vertikale Fahnenmächtigkeiten an BTEX-kontaminierten Standorten ermittelt. Der Median bei Tankstellenstandorten lag bei 3,6 m. Für Grundwasserschäden an anderen Standorten, an denen ein Umschlag mit Mineralölprodukten stattgefunden hatte, wurde ein Median von 5,1 m ermittelt. Im Vergleich hierzu ist die vertikale Ausdehnung der Schadstofffahne am Standort Wegberg-Wildenrath mehr als doppelt so groß. Die Ursache liegt vermutlich in den Grundwasserstandsschwankungen, die mit einer Amplitude von mindestens 1,7 m dokumentiert sind. Dies könnte zu einer vertikalen Aufweitung der Fahne bzw. der Redoxprozesse geführt haben. Der Schadstoffabbau in den tiefen Messstellen scheint Elektronendonator-limitiert, d.h. abhängig vom Dargebot an organischem Kohlenstoff zu sein. Dies zeigt sich in sporadisch auftretenden Schadstoffgehalten. Eine Elektronenakzeptor-Limitierung in diesen Messstellen liegt nur bei den wasserlöslichen Stoffen O_2 und NO_3^- vor, da diese weitgehend gezehrt sind. Zum Fe^{3+} können bezüglich einer Limitierung keine Angaben gemacht werden, da dieses aus Mineralphasen stammt und analytisch nicht erfasst wird. Beim SO_4^{2-} liegt eine teilweise Zehrung vor.

Bei Betrachtung der hydrochemischen Entwicklung entlang der Fahnen transekte lässt sich eine weitgehende Zehrung von Elektronenakzeptoren innerhalb der Redoxabfolge bis zur Sulfatreduktion belegen (Abbildung 5-18). Die idealisierte Abfolge soll eine sukzessive Zehrung der Elektronenakzeptoren O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} und SO_4^{2-} beinhalten (BOUWER & MCCARTY 1984, LOVLEY et al. 1994, WIEDEMEIER et al. 1999), wobei ein Wechsel zu einem nachfolgenden Elektronenakzeptor erst nach der weitgehenden Zehrung des vorhergehenden Elektronenakzeptors erfolgt. Im vorliegenden Fall erfahren die im Wasser gelösten Stoffe O_2 , NO_3^- und SO_4^{2-} innerhalb der kurzen Fließstrecke von ca. 23 m von der Anstrommessstelle GWM 5/Br.2 bis zum Schadenszentrum (GWM 5/Br.1) eine drastische Abnahme bis zu 100 %. Das Transformationsprodukt Fe^{2+} ist deutlich erhöht, was darauf schließen lässt, dass auch Fe^{3+} -Reduktion auf dieser Fließstrecke eine bedeutende Rolle spielt. Die hydrochemischen Anomalien mit weitgehender Zehrung der jeweiligen Elektronenakzeptoren bzw. Erhöhung des Transformationsproduktes Fe^{2+} erstrecken sich bis weit in

den Abstrombereich hinein (GWM 5/14 und 5/15). Dieser hydrochemische Verlauf ist nach NEWELL et al. (1996) charakteristisch für eine so genannte **instantane Abbaukinetik** (siehe Abbildung 2-9). Bei einer angenommenen Abstandsgeschwindigkeit v_a von ca. 160 m/a und einer geschätzten Länge des Schadenszentrums von ca. 40 m ergibt sich eine theoretische Verweildauer des Grundwassers von ca. 90 Tagen. Diese Zeitspanne ist ausreichend, um eine Zehrung der Elektronenakzeptoren O_2 und NO_3^- herbeizurufen. Energetisch wird dadurch eine Reduktion von Fe^{3+} und SO_4^{2-} möglich. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass das anaerobe Abbaupotenzial um ein vielfaches höher liegt und Elektronenakzeptor-limitiert ist. Zur vollen Ausschöpfung des Abbaupotenzials ist die Versorgung mit bzw. Nachlieferung von O_2 und NO_3^- mit dem anströmenden, unbelasteten Grundwasser zu gering. Beim Sulfat scheint eine solche Limitierung nicht vorzuliegen, denn bei einer vollständigen Umsetzung wäre dieses Anion nicht bzw. nur untergeordnet nachzuweisen. Aufgrund der hohen Fe^{2+} -Konzentrationen im herdnahen Bereich ist davon auszugehen, dass reaktive Fe^{3+} -Verbindungen dort in ausreichendem Maße vorhanden sind. Im weiteren Abstrom steigen die Nitrat- und Sulfatkonzentrationen wieder an, Fe^{2+} geht deutlich zurück. Nur Sauerstoff bleibt auf einem niedrigen Niveau. Diese teilweise hydrochemische „Erholung“ erfolgt durch eine randliche Zumischung von unbelastetem Grundwasser.

5.4.2.2 *Zeitliche hydrochemische Entwicklung*

Bei der Betrachtung der Schadstoffentwicklung mit der Zeit zeigten sich unter Berücksichtigung des Grundwasserstandes unterschiedliche Entwicklungstendenzen für den herdnahen Bereich und den Abstrom. Im herdnahen Bereich ist eine gegenseitige Kopplung Schadstoffgehalte-Grundwasserstand statistisch belegt (siehe Kapitel 5.3.5). Mit dem Anstieg des Grundwassers gingen die BTEX-Gehalte deutlich zurück (Abbildung 5-11). Nach Tabelle 5-5 zeigte sich eine deutliche Korrelation vom BTEX-Gehalt mit der Zeit von $r = 0,63$ und eine enge Korrelation vom BTEX-Gehalt mit dem Grundwasserstand von $r = -0,89$. Damit liegt vordergründig die Vermutung einer primären Steuerung der BTEX-Gehalte durch den Grundwasserstand und nicht durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse nah. Als weiteres Indiz für diese Abhängigkeit ist der synchrone Gang von Schadstoff-Einzelparametern im herdnahen Bereich zu sehen.

Darüber hinaus deutet sich eine Wechselwirkung Schadstoffkonzentrationen-Niederschlagsmenge an. Höhere Niederschläge führen zu einer erhöhten Infiltrationsrate, welche durch Infiltrationswässer mit verdünnender Wirkung nach WIEDEMEIER et al. (1995) und LEE et al. (2001) zu niedrigeren Schadstoffgehalten im Grundwasser führen können. Die letztgenannten Autoren betrachteten saisonale Schadstoffschwankungen in einem sandigen Aquifer. Grundwasserstandsschwankungen wurden für die Umverteilung von Schadstoffen im Aquifer verantwortlich gemacht. Abnehmende Schadstoffgehalte und charakteristische hydrochemische Änderungen gingen mit steigendem Grundwasserstand einher. Ähnliche Beobachtungen machten DAVIS et al. (1999), die eine unmittelbare bzw. zeitverzögerte Reaktion von BTEX-Gehalten im Grundwasser auf Niederschlagsereignisse feststellten. GIEG et al. (1999) untersuchten eine anaerobe Schadstofffahne über einen Zeitraum von vier Jahren. Sie beobachteten abnehmende Schadstoffgehalte bei steigenden Grundwasserständen innerhalb des Schadenszentrums. Das Zentrum der BTEX-Fahne bewegte sich dabei ca. 20 m in Abstromrichtung. Bei sinkenden Grundwasserständen schrumpfte die Fahne wieder. Diese Schwankungen wurden ebenfalls von charakteristischen hydrochemischen Änderungen im Abstrom des Zentrums begleitet: Sulfat und gelöstes Eisen waren bei hohen Grundwasserständen erniedrigt. Die Auswertung von Niederschlagsdaten der nahe gelegenen Klimastation Heinsberg-Schleiden sprach zunächst für einen derartigen Einfluss (Abbildung 5-13). Erhöhte Halbjahres- bzw. Jahresniederschläge fielen mit stark erniedrigten BTEX-Gehalten im Grundwasser zusammen.

Für die Abhängigkeit der Schadstoffgehalte vom Grundwasserstand wurden zwei unterschiedliche konzeptionelle Modellvarianten entwickelt, die aus unterschiedlichen Betrachtungsweisen resultieren. In Kapitel 5.4.2.3 wird ein Modell vorgestellt, welches eine Synthese der Beobachtungen aus einem **hydrochemischen** Blickwinkel vornimmt. In Kapitel 5.4.2.4 wird aus der Sichtweise der **Hydrodynamik** eine zweite Variante beschrieben.

5.4.2.3 *Hydrochemisches Modell*

Der Abhängigkeit der Schadstoffgehalte vom Grundwasserstand liegt für das **Schadenszentrum** eine hydrochemische Modellvorstellung zu Grunde (siehe Abbildung 5-29). Ausgegangen wird dabei von einem zeitlich vor der Aufnahme des Grundwassermonitorings liegenden Schadstoffeintrag bei hohem Grundwasserstand. Im kon-

taminierten Aquiferbereich steigt der Schadstoffabbau bei einem hohen Grundwasserstand an. Es stellen sich rasch anaerobe Redoxbedingungen mit Eisen- und Sulfatreduktion ein. Über das bei der Sulfatreduktion gebildete H_2S erfolgt dabei eine Festlegung von Eisen und Schwefel in reduzierter Form als unlösliches FeS (Eisenmonosulfid). Bei niedrigen Grundwasserständen, die durch klimatische oder anthropogene Effekte hervorgerufen sein könnten, erfolgt eine Belüftung und Oxidation der Sulfide zu Fe^{3+}/SO_4^{2-} -haltigen wasserlöslichen Mischkristallen. Zu dieser Zeit spielt der Schadstoffabbau aufgrund der geringeren Verfügbarkeit an Elektronenakzeptoren eine untergeordnete Rolle, was sich in Herdnähe (GWM 5/4 und 5/7) in höheren Schadstoffgehalten im Grundwasser widerspiegelt (Abbildung 5-11, Zeitraum von Juni 1996 bis März 1998). Der Mangel an Elektronenakzeptoren spiegelt sich in niedrigen Sulfatgehalten wider (Abbildung 5-19b, Zeitraum von Juni 1996 bis April 1997). Gelöstes Eisen ist dabei immer noch erhöht (Abbildung 5-19a, Zeitraum von Juni 1996 bis März 1998), da ein Mangel an reaktiven Schwefelspezies, die zu einer Festlegung der Fe^{2+} -Ionen führen könnten, vorherrscht. Dieser Fe^{3+}/SO_4^{2-} -Pool stellt bei steigenden Grundwasserständen wieder Elektronenakzeptoren für die Eisen- und Sulfatreduktion bereit.

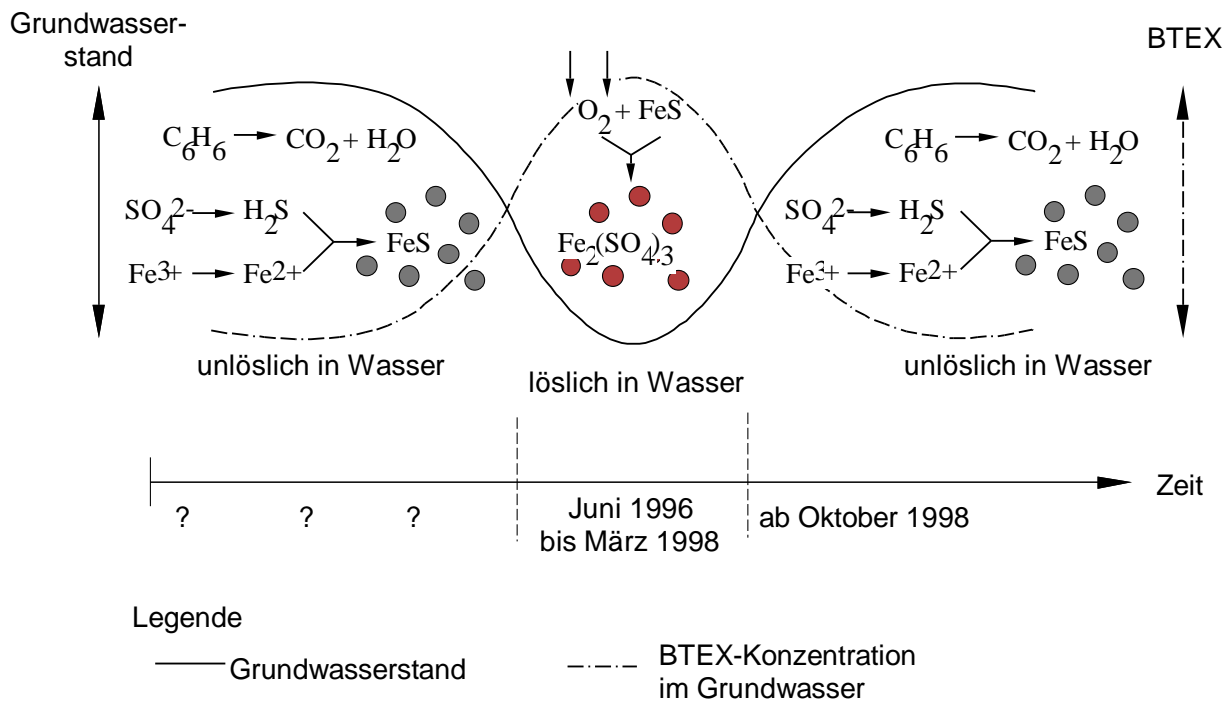


Abbildung 5-29: Hydrochemische Modellvorstellung zum Recycling der Elektronenakzeptoren SO_4^{2-} und Fe^{3+} im Schadenszentrum.

Durch den dann wieder vorherrschenden anaeroben Abbau gehen die Schadstoffgehalte zurück (Abbildung 5-11, Zeitraum von Oktober 1998 bis Oktober 2001). Sulfat geht in Lösung, welches wiederum zu H_2S reduziert wird und letztendlich die bei der Fe^{3+} -Reduktion gebildeten Fe^{2+} -Ionen zu FeS bindet. Dadurch gehen im herdnahen Bereich bei steigenden Grundwasserständen die Fe^{2+} -Gehalte zurück (Abbildung 5-19a, Zeitraum seit Oktober 1998), die Sulfatgehalte steigen jedoch, was die zunehmende Verfügbarkeit dieses Elektronenakzeptors für den Schadstoffabbau anzeigt. Sulfatreduktion gewinnt schließlich die Vorherrschaft über Eisenreduktion.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in dieser Modellvorstellung durch schwankende Grundwasserstände ein Recycling der Elektronenakzeptoren SO_4^{2-} und Fe^{3+} für den Schadstoffabbau im herdnahen Bereich erfolgt. Ein weitergehender Abbau der Kohlenwasserstoffe kann dadurch aufrecht erhalten werden. Bei einem hohen Grundwasserstand werden reduzierte Eisenspezies als unlösliche Eisenmonosulfide ausgefällt. Bei niedrigen Grundwasserständen werden diese Eisenmonosulfide in Folge von Belüftung zu löslichen $\text{Fe}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Mischkristallen oxidiert. Bei einem erneuten Anstieg des Grundwassers steht dieser Elektronenakzeptorpool für den Schadstoffabbau zur Verfügung, was wiederum zu einem Ausfällen der reduzierten Spezies führt. Im ursprünglich unkontaminierten **Abstrom** wurde kein $\text{Fe}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ -Pool gebildet, der für einen Abbau der anströmenden Schadstoffe zu Verfügung stünde. Eine Eisen- und Sulfatreduktion kam in Gang; jedoch trat eine rasche Zehrung von Sulfat auf, wodurch eine Festlegung von Fe^{2+} als FeS sowie ein Anstieg der Fe^{2+} -Gehalte im Grundwasser erfolgte.

Dieses konzeptionelle Modell wird durch die Modellierungsergebnisse von PROMMER et al. (1998) unterstützt, die Effekte von saisonalen Schwankungen auf den intrinsischen Abbau einer BTEX-Fahne untersuchten. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass NA unter sequentieller Eisen- und Sulfatreduktion in einem von saisonalen Grundwasserströmungsänderungen beeinflussten Strömungsfeld effizienter war. Für diese Steigerung der Abbauleistung wurde eine vergrößerte Kontaktzone zwischen Schadstoffen und Fe^{3+} -Mineralen sowie die Reoxidation von Präzipitaten verantwortlich gemacht. Über die Bedeutung von Grundwasserstandsschwankungen als Ursache für die gesteigerte Abbauleistung wurde ebenfalls spekuliert. HERON et al. (1995) betonten die Bedeutung von Fe^{3+} -Mineralen für die Redoxreaktionen im Aquifer. Sie wiesen große Mengen an reduzierten Mineralspezies in der Abstromfahne einer Altablagerung nach. VROBLESKY & CHAPPELLE (1994) untersuchten kurzfri-

stige räumliche und zeitliche Variationen an TEAP in einem mineralölkontaminierten Aquifer. Sie ermittelten TEAP-Verschiebungen zwischen Eisen- und Sulfatreduktion sowie Methanogenese in Abhängigkeit von hydraulischen Effekten. An einem Beobachtungsbrunnen dominierte zunächst Eisenreduktion. Dann erfolgte eine Absenkung des Grundwasserspiegels durch Grundwasserentnahme in einem benachbarten Brunnen. 13 Tage, nachdem der Wasserspiegel wiederum seinen alten Stand erreicht hatte, war Sulfatreduktion der vorherrschende TEAP. Nach 30 Tagen dominierte wiederum Eisenreduktion, was sich durch erhöhte Fe^{2+} -Gehalte bemerkbar machte. Diese Beobachtungen wurden als Lösungsvorgänge im Grundwasser, welches bei höherem Grundwasserstand mit ausgefällten Fe^{3+} -Mineralen in Kontakt stand, interpretiert.

Die Untersuchungsergebnisse vom Standort Wegberg-Wildenrath ließen vermuten, dass Eisen- und Sulfatreduktion konkurrierende Prozesse seien, wobei ein Redoxprozess über den anderen die Vorherrschaft besitzen würde. Allerdings wiesen die über länger als ein Jahr hinweg sinkenden Fe^{2+} -Konzentrationen, die zusammen mit steigenden Sulfatkonzentrationen auftraten darauf hin, dass ein Wechsel zwischen diesen beiden Redoxprozessen eher gleitend als abrupt von statten ging. BAEDCKER et al. (1993) beobachteten ebenfalls langsame Verschiebungen des TEAP über einen Zeitraum von mehreren Jahren, die durch Veränderungen in der Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren Mangan und Fe^{3+} aus Mineralphasen herrührten. CHAPELLE & LOVLEY (1992) untersuchten die Verteilung von Eisen- und Sulfatreduktion in einem regionalen Aquifer in den USA. Sie kamen anhand der Auswertung von geochemischen und mikrobiologischen Untersuchungen zu der Feststellung, dass die beobachtete räumliche Trennung von Eisen- und Sulfatreduktion durch konkurrierenden Ausschluss von sulfatreduzierenden Bakterien durch eisenreduzierende Bakterien in der Eisenreduktionszone hervorgerufen wurde. POSTMA & JAKOBSEN (1996) schlugen vor, die sequentielle Abfolge der Redoxzonen als Prozesse im partiellen Gleichgewicht zu betrachten. Der fermentative Schritt ist durch die jeweilige Umsatzrate limitiert, wohingegen der TEAP als Reaktion im Gleichgewicht angesehen wurde. Unter einem thermodynamischen Gesichtspunkt wird das gleichzeitige Auftreten von Eisen- und Sulfatreduktion über weite Milieubedingungen für möglich gehalten. Nach Ansicht der Autoren bestimmt die Stabilität von Eisenoxiden sowie der pH-Wert, ob Eisen- oder Sulfatreduktion vorherrscht. Der Grad der räumlichen Trennung von Eisen- und Sulfatreduktion soll abhängig sein von dem Spektrum

der vorhandenen Eisenoxide im Sediment. Je größer die Variation in der Stabilität der Eisenoxide ist, desto diffuser soll die Trennung von Eisen- und Sulfatreduktion sein. BLODAU & PFEIFFER (2002) untersuchten die hydrochemischen Zusammenhänge bei der Neutralisation von sauren Tagebauseen unter eisen- und sulfatreduzierenden Bedingungen. Basierend auf thermodynamischen Überlegungen wurde ein konzeptionelles Modell bezüglich der biogeochemischen Prozesse aufgestellt. Dabei wird die freie Bildungsenthalpie ΔG_s gesteuert durch den pH-Wert, die Aktivität von Fe^{2+} sowie die Art der Fe^{3+} -Oxide. Unter den Voraussetzungen eines partiellen thermodynamischen Gleichgewichts *sensu* POSTMA & JACOBSEN (1996), welches gleichzeitig mit einem Lösungsgleichgewicht der beteiligten biogeochemischen Prozesse vorliegt, strebt ΔG_s gegen 0. Unter diesen Bedingungen können Eisen- und Sulfatreduktion die gleiche Energieausbeute liefern. Dadurch ergibt sich keine Hemmung von Fe^{3+} -Reduzierern durch Sulfatreduzierer oder umgekehrt. Daher sind die beiden konkurrierenden Mikroorganismengruppen in gleichem Maße nebeneinander aktiv. Dieser Zustand weist die maximal mögliche Eisensulfid-Akkumulationsrate auf. Mit zunehmendem Betrag von ΔG_s werden die Bedingungen ungünstiger für die Eisensulfidakkumulation. Für den Standort Wegberg-Wildenrath ist davon auszugehen, dass eine Trennung von Eisen- und Sulfatreduktion nicht vorliegt, sondern dass der über längere Zeiträume stattfindende gleitende Übergang zwischen diesen TEAP durch die Verwendung von Fe^{3+} oder SO_4^{2-} , welches aus unterschiedlich stabilen Mineralphasen stammt, erfolgt. Bei hohem Grundwasserstand sind dabei zunächst längere Phasen eines thermodynamischen (Fast)-Gleichgewichtes denkbar, bei der die Akkumulation von Eisensulfiden am höchsten ist. Dadurch wird die Grundlage für ein nachfolgendes Recycling von Elektronenakzeptoren bei niedrigen Grundwasserständen geschaffen.

Erhöhte Niederschläge führen zu erhöhten Mengen an Infiltrationswasser, die zu einer Verdünnung der Schadstoffgehalte führen können. Die vorhandenen Daten erlauben eine Abschätzung des Einflusses von Niederschlag auf die Schadstoffgehalte. Aus Abbildung 5-13 ist ersichtlich, dass sich die Schadstoffgehalte gegenseitig zu den Halbjahres- bzw. Jahresniederschlägen verhalten: Niedrige Halbjahresniederschläge gehen mit erhöhten Schadstoffgehalten einher. Während der feuchten Periode 1998/1999 mit höheren Halbjahresniederschlägen gingen die Schadstoffgehalte dann stark zurück. Der theoretische Verdünnungsfaktor von 4,4

für BTEX in GWM 5/7 im herdnahen Bereich (nach Abbildung 5-11 maximale BTEX-Gehalte von 3167 µg/l im März 1997 gegenüber minimalen Gehalten von 720 µg/l im März 2000) sollte sich auch in den Abstrommessstellen bemerkbar machen. Im Gegensatz hierzu wurde dort sogar ein starker Anstieg der BTEX-Gehalte festgestellt. Dies ist unvereinbar mit der Annahme, dass Verdünnung zur Verringerung der Schadstoffkonzentrationen geführt hat, denn dadurch wäre die gesamte Fahne beeinflusst worden. Daher ist zu vermuten, dass Verdünnung keinen signifikanten Einfluss auf die Schadstoffgehalte besitzt. Erhöhtes Aufkommen an sulfatbeladenem Infiltrationswasser könnte theoretisch für den Sulfatanstieg in den herdnahen Messstellen verantwortlich sein. Dann wäre allerdings im Abstrom ebenfalls ein ansteigendes Sulfatsignal zu erwarten gewesen. Aufgrund des Fehlens eines solchen Signals kann davon ausgegangen werden, dass eine vermehrte Zufuhr von Elektronenakzeptoren via Infiltrationswasser zum Sulfatanstieg in Herdnähe nicht erheblich beigetragen hat.

5.4.2.4 *Hydrodynamisches Modell*

Die zweite Modellvorstellung zur Abhängigkeit der Schadstoffgehalte vom Grundwasserstand im **Schadenszentrum** basiert auf einer hydrodynamischen Sichtweise. Ausgegangen wird dabei wiederum von einem zeitlich vor der Aufnahme des Grundwassermonitorings liegenden Schadstoffeintrages bei hohem Grundwasserstand. Im Rahmen der Voruntersuchungen ergaben sich Hinweise auf residuale Schadstoffphase im Grundwasserschwankungsbereich in Herdnähe (RKS 1 in Kapitel 5.3.4.2). Diese Schadstoffphase wurde beim raschen Anstieg des Grundwassers ab März 1998 umspült; die Bereiche waren seitdem von Grundwasser umschlossen. Die Konzentrationsverminderungen im Schadenszentrum lassen sich mit den unterschiedlichen Benetzungseigenschaften von nichtmischbaren Flüssigkeiten und den daraus resultierenden relativen Permeabilitäten, die zu Mobilitätsverlusten einer Flüssigkeit – in diesem Falle für die organische Phase führen können – erklären. Wie in Kapitel 2 erläutert, besitzen die drei Phasen Luft, Wasser und MKW bezüglich der Gesteinsmatrix unterschiedliche Benetzungseigenschaften, die durch ihre unterschiedlichen Oberflächenspannungen hervorgerufen werden. In der ungesättigten Zone ist in unserem Klimabereich nach SCHWILLE (1966) bereits in geringen Tiefen (ca. 2 m) in der Regel kein absolut trockenes Medium mehr vorhanden. Die Bodenkörner besitzen eine Wasserhülle; die MKW benetzen daher nicht die Festphase, sondern Wasser.

Das benetzende Wasser befindet sich – hervorgerufen durch Kapillarkräfte – vorzugsweise zwischen den engeren Porengängen. Der MKW als nichtbenetzende Phase bewegt sich durch die größeren Poren und Porengänge. Leichtflüchtige Anteile des Schadstoffes gehen in die Gasphase über und umgeben den flüssigen Kern der Kontamination (siehe Abbildung 5-30a). Nach REISINGER & GRATHWOHL (1997) und SLEEP & SYKES (1989) sind die molekularen Diffusionsgeschwindigkeiten in der Bodenluft bis zu 10^5 -mal schneller als im Wasser. Der in der ungesättigten Zone mögliche Phasenübergang von Schadstoffen über den Umweg Bodenluft und von dort ins Sicker- bzw. Grundwasser ruft nach SLEEP & SYKES (1989) erhöhte Schadstoffkonzentrationen hervor. Diese Schadstoffkonzentrationen können aufgrund der großen Mobilität der Gasphase höher sein als solche, die durch den direkten Übergang Schadstoffe/Wasserphase hervorgerufen werden. Im vorliegenden Modell wird angenommen, dass sich gasförmige Schadstoffe während der Passage zum Grundwasser schnell im Sickerwasser anreichern (REISINGER & GRATHWOHL 1997, GRATHWOHL 2000). Dieses Sickerwasser tritt schließlich dem Grundwasser zu. Daneben existieren noch weitere Schadstoffverteilungsprozesse wie z.B. die Intrapartikeldiffusion, auf die in diesem Rahmen nicht eingegangen wird.

Steigt der Grundwasserspiegel, nimmt das Wasser ausgehend von den engen Porengängen immer mehr Raum ein. Die MKW werden vermehrt in die Porenräume gedrängt, die Verbindungen zwischen den Poren reißen ab (SCHWILLE 1966, WEISFLOG 1966 und VOGLER 1999) (siehe Abbildung 5-30b). Schließlich bleibt der Schadstoff als immobiler Tropfen in der Porenmitte hängen, wobei nach DOMENICO & SCHWARTZ (1990) die residuale Sättigung in der gesättigten Zone ca. zwei- bis fünfmal größer als in der ungesättigten Zone sein kann. Dadurch können beträchtliche Schadstoffmengen unterhalb des aktuellen Grundwasserspiegels unbeweglich „gefangen“ sein. Ein Stofftransport findet hauptsächlich nur noch über Lösungs- bzw. Diffusionsvorgänge zwischen der Schadstoff- und Wasserphase statt, die Schadstofffreisetzungsrates ist erheblich verringert.

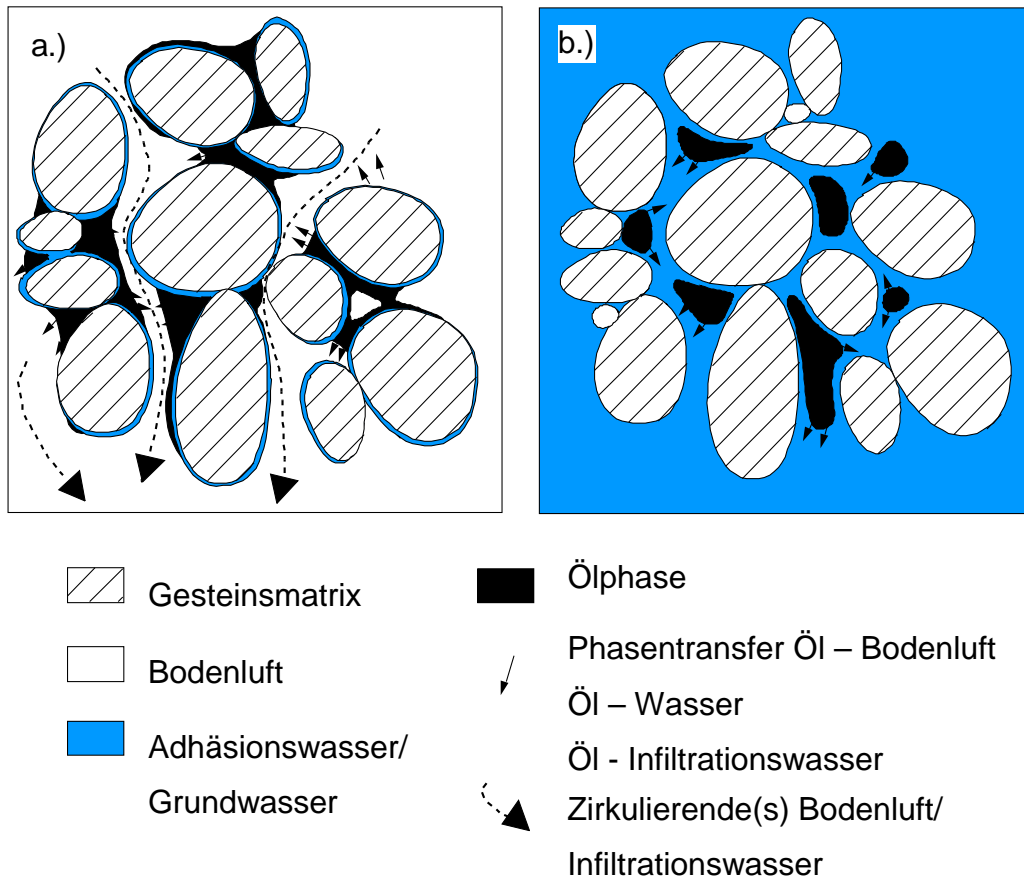


Abbildung 5-30: Verteilung der Fluidphasen im Untergrund bei a.) niedrigen Grundwasserständen und b.) hohen Grundwasserständen.

Neben den Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen und Wasser auf der Mikroskala ist die Wechselwirkung auf der Mesoskala nach Abbildung 5-31 zu berücksichtigen. Der Eintrag von Schadstoffen erfolgt zum Zeitpunkt A bei einem ursprünglich höherem Grundwasserstand, wobei sich die mobile BTEX-Phase bis in den Kapillarsaum des Grundwassers hinein fortbewegt haben könnte. Diese mobile Phase besitzt eine relativ kleine äußere Oberfläche, die Schadstoffübergänge ins Grundwasser lediglich untergeordnet zulassen. Hinter der mobilen Phase bleibt in der ungesättigten Zone residuale Phase zurück. Zum Zeitpunkt B könnte aus klimatischen Gründen der Grundwasserspiegel merklich gesunken sein. Die mobile Phase folgt dabei dem Grundwasser und hinterlässt wiederum residuale Phase in der ungesättigten Zone als Imprägnation. Dies führt zu einem Masseverlust der mobilen Phase. Die mächtigere residuale Phase in der ungesättigten Zone besitzt nach Abbildung 5-30a eine große Oberfläche, die einen erhöhten Phasentransfer von Schadstoffen direkt ins Sickerwasser und danach ins Grundwasser bzw. über den Umweg

Bodenluft → Sickerwasser → Grundwasser

zulässt. Dies führt zu höheren Schadstoffgehalten bei niedrigen Grundwasserständen (Abbildung 5-11, Zeitraum von Juni 1996 bis März 1998). Durch den vorherrschenden Abbau unter sulfat- und eisenreduzierenden Bedingungen ist gelöstes Eisen erhöht (Abbildung 5-19a, Zeitraum von Juni 1996 bis März 1998). Sulfat in Herdnähe (GWM 5/4 und 5/7) ist hingegen erniedrigt (Abbildung 5-19b, Juni 1996 bis April 1997).

Zum Zeitpunkt C steigt das Grundwasser wiederum an. Nach Abbildung 5-30b besitzt die unterhalb des Grundwassers sitzende residuale Phase eine kleinere Oberfläche; zusätzlich fällt der rasche Schadstofftransfer über die Gasphase weg. Dies führt zu geringen Konzentrationen im Grundwasser. Nach Modellversuchen zum Ausbreitungsverhalten von Mineralöl im porösen Medium von LIPPOK (1966) verteilt sich die mobile Phase beim Anstieg des Wassers bis zu ihrem Verschwinden homogen im Imprägnationskörper. Bei fallenden Wasserständen kann wieder mobile Phase vorhanden sein. Dieses Phänomen wurde von BARTZ (1969) an einem Heizölschadensfall in einem Tanklager, von BARTZ & KÄSS (1972) anhand von Ölversickerungsversuchen und von VOGLER (1999) beschrieben.

Die Modellvorstellungen bezüglich der für einen Phasentransfer zur Verfügung stehenden unterschiedlichen Oberflächen werden von den Untersuchungen von ZILLIOX et al. (1973) und PFANNKUCH (1984) unterstützt. Von diesen Bearbeitern wurden sogenannte „volumetrische Massenaustauschkoeffizienten“ (k_{mv}) ermittelt, die unter wassergesättigten Bedingungen eine Bestimmung der sich aus einem NAPL in das Grundwasser lösenden Schadstoffmasse bezogen auf die Kontaktfläche und die Zeit zuließen. Es wurde festgestellt, dass k_{mv} abhängig ist von der Kontaktfläche zwischen dem NAPL und Grundwasser. Die Kontaktfläche bei residualer NAPL-Sättigung ist deutlich größer gegenüber der Kontaktfläche eines NAPL-Pools. Daher ergibt sich bei der Lösung aus residualer Phase eine größere Schadstoffkonzentration im Grundwasser als aus einem NAPL-Pool.

Diese physikalischen Phänomene können die niedrigen Schadstoffgehalte im Schadenszentrum bei hohen Grundwasserständen erklären (Abbildung 5-11, beschleunigter Schadstoffrückgang zwischen März und Oktober 1998). Die bei steigendem Grundwasserstand zum Zeitpunkt C verminderte Schadstofffreisetzung in Herdnähe ist gleichzusetzen mit verringerten Schadstoffkonzentrationen in Sicker- und

Grundwasser. Dadurch geht der biologische Schadstoffabbau zurück, was zu einer Abschwächung der Eisenreduktion d.h. erniedrigten Eisengehalten (Abbildung 5-19a, ab Oktober 1998) führt. Die bei hohem Grundwasserstand nachgewiesenen höheren Sulfatgehalte werden als Ausdruck einer verminderten Sulfatreduktion interpretiert (Abbildung 5-19b, ab September 1997).

Betrachtung des Abstroms

Bei steigendem Grundwasserstand ist die Verteilung des hydraulischen Gradienten und eine Erhöhung der Grundwasserfließgeschwindigkeit belegt (Kapitel 5.4.1). Aufgrund von niedrigen transversalen Dispersivitäten bleibt eine randliche Nachlieferung von Elektronenakzeptoren aus, wodurch der Bioabbau stark eingeschränkt wird. In den Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/14 steigt Fe^{2+} an (Abbildung 5-19a, ab Oktober 1999); Sulfat wird rasch gezehrt (Abbildung 5-19b, ab April 1997). Der 2,5-jährige Zeitversatz beim Anstieg des Fe^{2+} könnte dadurch bedingt sein, dass zunächst noch eine Festlegung von Fe^{2+} als FeS erfolgen konnte; solange noch reaktive Schwefelspezies vorhanden waren. Erst danach stiegen die Fe^{2+} -Gehalte an. Diese Vorgänge bewirken in der Summe eine Ausdehnung der Fahne in Abstromrichtung.

Nach diesem Modell werden die beobachteten Konzentrationsänderungen im Grundwasser hauptsächlich durch Phasenübergänge und der Größe der dabei zur Verfügung stehenden Grenzflächen hervorgerufen. Der Austausch von Schadstoffen aus der NAPL-Phase via Bodenluft ins Sicker- und Grundwasser bei niedrigen Grundwasserständen ist erheblich größer im Vergleich zum Austausch der NAPL-Phase in die (Grund)wasserphase bei hohen Grundwasserständen.

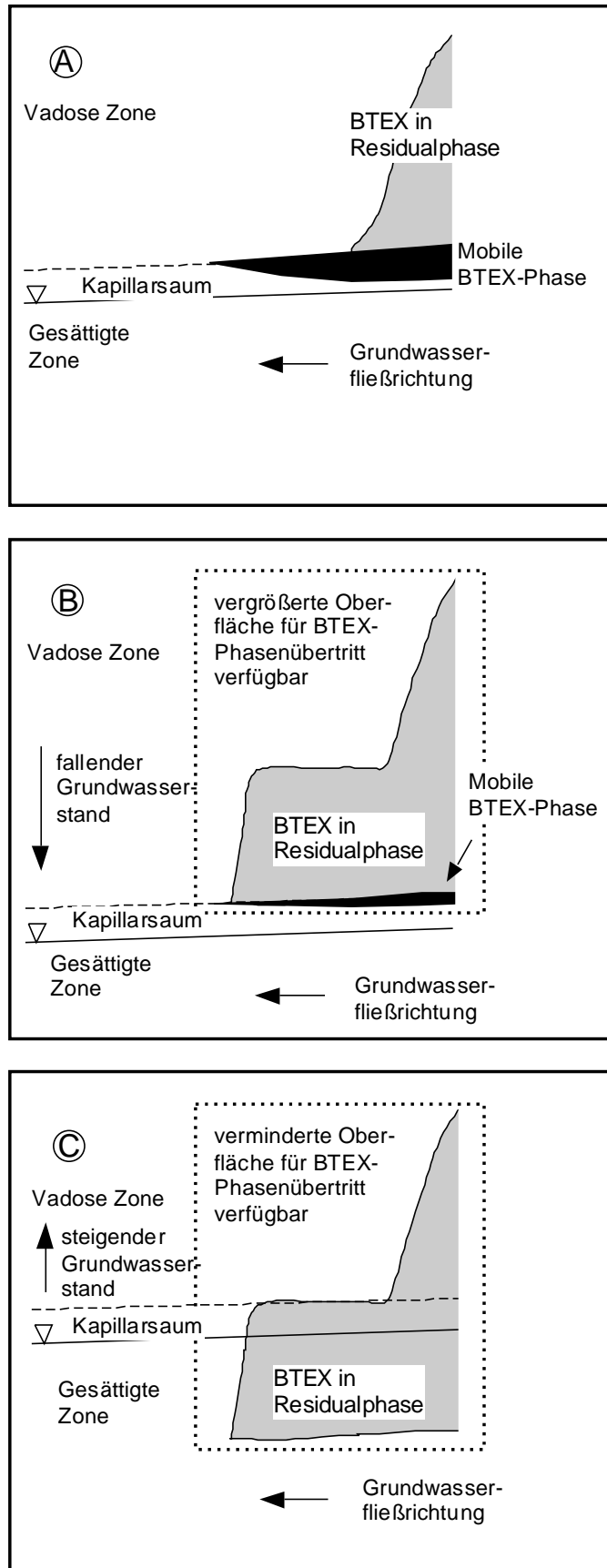


Abbildung 5-31: Verhalten der Schadstoffe BTEX bei unterschiedlichen Grundwasserständen

5.4.2.5 Zusammenfassung der konzeptionellen Modelle

Die Vorteile des hydrochemischen Modells bestehen darin, eine starke Unterstützung durch die Grundwasserdaten zu erfahren. Damit ist die Erklärung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Redoxzonen in der Fahne konsistent. Im hydrochemischen Modell allerdings findet die zu erwartende Beeinflussung von Schadstoffverteilungen (residuale Phase/mobile Phase) in Abhängigkeit der Grundwasserstandsschwankungen keine Berücksichtigung. Das hydrodynamische Modell berücksichtigt schwerpunktmäßig physikalische und weniger chemische Prozesse, so dass die belegten hydrochemischen Änderungen im Grundwasser eine untergeordnete Beachtung finden. Die beiden Modellvorstellungen wurden hier separat dargestellt. Diese schließen sich allerdings nicht gegenseitig aus, sondern ergänzen sich eher gegenseitig. Denn die hydrodynamischen Wechselwirkungen könnten die Voraussetzungen schaffen, um die beobachteten hydrochemischen Prozesse zu beeinflussen bzw. zu steuern. Eine Synthese der beiden konzeptionellen Modelle ist denkbar. Diese ist in Abbildung 5-32 anhand einer Prinzipskizze dargestellt. Im Schadenszentrum herrscht bei niedrigem Grundwasserstand ein erhöhter hydraulischer Gradient vor; im Abstrom hingegen ein verringerter. Bei hohem Grundwasserstand stellen sich umgekehrte Verhältnisse, d.h. verringerte Gradienten im Schadenszentrum und erhöhte im Abstrom, ein.

Im Schadenszentrum liegt bei niedrigem Grundwasserstand die Kontamination als residuale Phase vor, die eine größere Oberfläche besitzt. Theoretisch wäre dieser Zustand günstig für einen biologischen Abbau, allerdings fehlen hierbei die erforderlichen verfügbaren Elektronenakzeptoren Fe^{3+} und SO_4^{2-} , da diese überwiegend als Mineralphasen vorliegen. Dies ist dadurch bedingt, dass bei niedrigem Grundwasserstand der Lösungsvermittler Wasser, der für einen Transport der Elektronenakzeptoren zum biologischen Abbau notwendig wäre, eine geringere Bedeutung hat. Im Abstrom sind keine BTEX vorhanden. Fe(II) wird nicht gebildet und die SO_4^{2-} -Konzentrationen bewegen sich im Bereich des hohen Hintergrundwertes.

Bei hohem Grundwasserstand stehen im Schadenszentrum gelöste Elektronenakzeptoren in ausreichendem Maße zur Verfügung. Deren Transportrate zu den Schadstoffen hin ist größer als die Lösung von Schadstoffen aus NAPL-Phase in das Grundwasser. Nach WIEDEMEIER et al. (1999) ist ein biologischer Abbau lediglich von gelösten Schadstoffen möglich und nicht in der NAPL-Phase direkt. Daher ist der

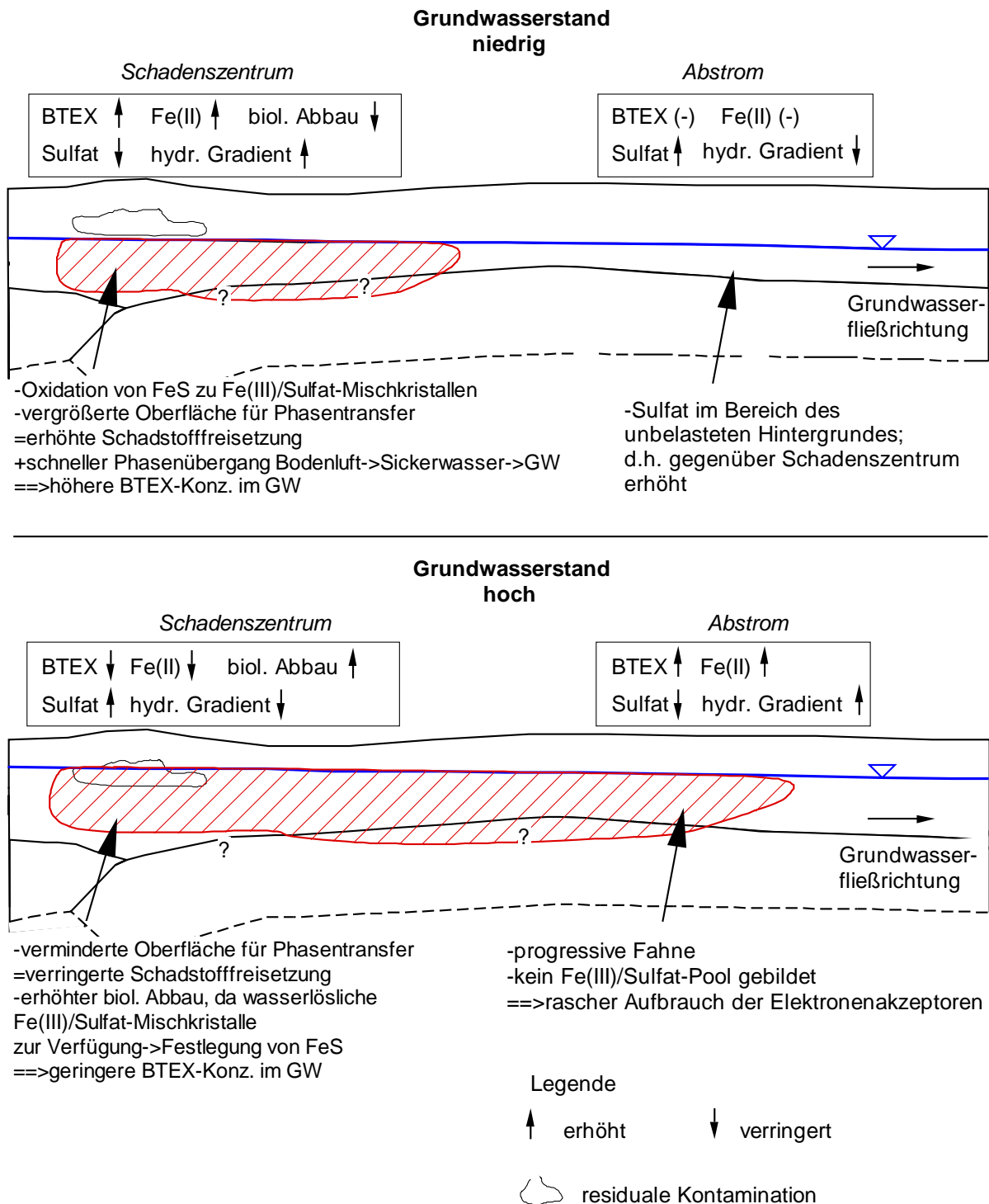


Abbildung 5-32: Prinzipskizze der konzeptionellen Modellvorstellung im Untersuchungsgebiet.

Abbau bei hohem Grundwasserstand Elektronendonator-limitiert (d.h. durch die Verfügbarkeit von gelösten Schadstoffen begrenzt); was sich in sinkenden Schadstoffkonzentrationen widerspiegelt. Durch den geologischen Untergrundaufbau bedingt dehnt sich die Fahne bei hohem Grundwasserstand im Abstrom aus. Dort findet

nachfolgend ein rascher Aufbrauch der Elektronenakzeptoren statt, was sich in verringerten SO_4^{2-} -Konzentrationen und in erhöhten Fe(II)-Konzentrationen widerspiegelt.

5.4.3 Metabolitenbildung

5.4.3.1 Einfluss des Schadstoffspektrums auf die Metabolitenbildung

Nach COZZARELLI et al. (1990) und BELLER et al. (1996) korrespondieren die Metabolite strukturell zu ihren Ausgangsverbindungen. Nach ELSHAHED et al. (2001) und KRIEGER et al. (1999) repräsentieren die BSA die Vorläufersubstanzen der BA. ELSHAHED et al. (2001) wiesen C_1 -BSA und C_1 -BA unter sulfatreduzierenden Bedingungen im Labor und im Feld nach. KRIEGER et al. (1999) identifizierten 3-Methylbenzylbernsteinsäure, welches weiter zu 3-Methylbenzoesäure transformiert wurde, als Abbauprodukt von m-Xylol im Labor unter nitratreduzierenden Bedingungen. In beiden Studien zeigte sich ein metastabiles Verhalten der Abbauprodukte, die zur Bildung von Nachfolgesubstanzen führte.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten lassen beim Abbau von höher alkylierten Aromaten ähnliche Mechanismen erkennen. C_2 -BSA bis C_5 -BSA sowie C_4 -BA bis C_6 -BA konnten unter Feldbedingungen nachgewiesen werden. Bei Annahme eines metastabilen Verhaltens kann die Bildung von C_2 -BSA sowie C_2 -BA aus den Ausgangssubstanzen der C_3 -Benzole erfolgen. C_3 -BSA sowie C_3 -BA können von C_4 -Benzolen stammen, C_4 -BSA sowie C_4 -BA können von C_5 -Benzolen herrühren. C_5 - C_6 -BSA bzw. C_5 - C_6 -BA können von C_6 - C_7 -Benzolen stammen.

Es ist derzeit nicht bekannt, ob beim anaeroben Abbau des in Tabelle 5-4 aufgeführten Naphthalins sowie den Isomeren des Methylnaphthalins ebenfalls einkernige Benzoesäuren bzw. einkernige Benzylbernsteinsäuren gebildet werden können. SCHMITT (2000) wies solche Benzoe- und Benzylbernsteinsäuren in Felduntersuchungen nach, allerdings lagen neben den Naphthalinen auch Alkylbenzole als potenzielle Ausgangssubstanzen vor, so dass die einkernigen benzoiden Metabolite nicht eindeutig mit den Naphthalinen in Verbindung gebracht werden konnten.

Es lassen sich qualitative Aussagen über das Umsetzungsverhalten der einzelnen Metabolitengruppen treffen. Nach Tabelle 5-4 zeigten die Benzol-Ausgangsverbindungen zunächst eine starke Konzentrationszunahme von C_0 -Benzol bis zu C_3 -Benzolen (2217 $\mu\text{g/l}$) gefolgt von einer drastischen Abnahme über C_5 -Benzole

(11 µg/l) zu C₇-Benzolen (Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze). Dies steht im Gegensatz zu den ermittelten Konzentrationsprofilen der korrespondierenden aromatischen Säuren. Benzoessäure war aufgrund ihrer Bedeutung als zentrales Abbauprodukt von Benzolen in relativ hohen Konzentrationen zu erwarten gewesen, was sich nicht bestätigte. Ebenso wären C₁-BA in erhöhten Konzentrationen zu erwarten gewesen, da C₂-Benzole mit 1828 µg/l nachgewiesen wurden. C₄-C₅-Benzole waren lediglich untergeordnet vertreten, ihre Metabolite (C₃-C₄-BA) im Gegensatz hierzu überproportional vertreten. Solche Eigenschaften würden die Interpretationen von COZZARELLI et al. (1994) und COZZARELLI et al. (1995) bestätigen, die den höchsten Abbau bei den C₁-C₂-Benzolen beobachteten, wohingegen die höher alkylierten Metabolite C₂-C₃-BA aufgrund von persistenten Eigenschaften die höheren Konzentrationen aufwiesen. Für diese unterschiedliche Abbaubarkeit wurde die Anzahl und Art der Substituenten am aromatischen Ring verantwortlich gemacht. Die am vorliegenden Standort ermittelten Ergebnisse deuten ebenfalls auf ein zunehmende Persistenz mit steigendem Grad der Alkylierung hin. Das Fehlen der Benzoessäure wird als Ausdruck einer hohen Umsatzrate dieses Zwischenproduktes interpretiert. Die geringen C₁-BA-Konzentrationen könnten darauf zurückzuführen sein, dass das besser biologisch abbaubare C₂-Benzol (o-Xylol) bereits weitgehend verbraucht wurde und ein Abbau von weiteren C₂-Benzolen untergeordnet erfolgt, wodurch lediglich geringe Mengen an C₁-BA freigesetzt werden.

Die Untersuchung der Verteilung von aromatischen Schadstoffen, Benzoe- und Benzylbernsteinsäuren deutet auf eine Abhängigkeit der Metabolitenbildung von den Schadstoffgehalten hin (Abbildung 5-25). Erhöhte Metabolitengehalte gehen mit erhöhten Schadstoffgehalten einher. ELSHAHED et al. (2001) beschrieben, dass unter Feldbedingungen im Grundwasser die Metabolitengehalte 3-4 Größenordnungen unter den BTEX-Gehalten lagen. In der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls maximale Konzentrationen von einzelnen Isomeren ermittelt, die 3-4 Größenordnungen unter den Schadstoffgehalten lagen (Tabelle 5-6). Die ausserhalb der Fahne nachgewiesenen untergeordneten Konzentrationen an aromatischen Säuren stammen wahrscheinlich vom Abbau von natürlich im Aquifer vorhandener organischer Substanz.

Die Korrelation der aromatischen Säuren mit den Gesamtaromatengehalten nach Tabelle 5-7 ergab überwiegend enge bis sehr enge statistische Zusammenhänge. Diese Ergebnisse sowie die Beobachtung, dass außerhalb der Schadstofffahne kei-

ne Metabolite nachweisbar waren, unterstreicht die Sensitivität dieses analytischen Werkzeugs für den qualitativen direkten Nachweis des Schadstoffabbaus hinsichtlich MNA.

Das Verhältnis $f_{BA/BSA}$ lag zwischen 17 und 162 und zeigte, dass BA gegenüber BSA signifikant überwogen. Dies könnte der Ausdruck einer raschen Transformation der BSA oder eines insgesamt persistenteren Verhaltens der BA sein.

Das stark abnehmende Verhältnis $f_{TAC/BA}$ entlang der Grundwasserfließrichtung deutet auf das unterschiedliche Verhalten von Schadstoffen und deren Metabolite im Grundwasser hin (Abbildung 5-26). Während die Schadstoffe bereits einer Konzentrationsverminderung durch NA-Prozesse auf einer Fließstrecke von 30 m zwischen GWM 5/Br.1 und 5/7 unterlagen, zeigten die aromatischen Säuren auf einer Fließstrecke von 84 m zwischen GWM 5/Br.1 und 5/11 konstante Gehalte. Das Verhältnis BA/BSA war sogar über eine Fließstrecke von 128 m (GWM 5/Br.1 bis 5/14) konstant. Dies ist wahrscheinlich ebenfalls Ausdruck eines im Vergleich zu ihren Ausgangssubstanzen geringeren Abbaus der Metabolite, die aufgrund ihrer polaren Seitengruppen eine höhere Wasserlöslichkeit besitzen, und daher besser mit dem Grundwasserstrom transportiert werden.

Die Verteilung der Metabolite in Bezug zu den Schadstoffen lässt sich wie folgt zusammenfassen. Einerseits weist die gute Korrelation der aromatischen Säuren mit den Gesamtaromatengehalten im Allgemeinen auf die enge Beziehung von Schadstoffen und Abbauprodukten hin. Andererseits ergeben sich Belege, dass die an einer Messstelle nachgewiesenen Metabolitengehalte nicht unbedingt mit den dort gemessenen Schadstoffkonzentrationen zusammenhängen müssen. Dies bedeutet, dass die „Metabolitenfahne“ der Schadstofffahne vorausseilt.

5.4.3.2 *Einfluss der Hydrochemie auf die Metabolitenbildung*

BA und BSA wurden in Messstellen mit vorherrschender Sulfat- bzw. Eisen- und Nitratreduktion nachgewiesen. Dieser Befund ist im Einklang mit den von ELSHAHED et al. (2001) und KRIEGER et al. (1999) gemachten Beobachtungen, die ein Vorkommen dieser Verbindungen unter den gleichen Redoxbedingungen beschrieben.

Die Messstellen mit gleicher Metabolitenkonzentration, aber unterschiedlicher TAC-Konzentration entlang der Grundwasserfließrichtung (GWM 5/Br.1, 5/7 und 5/11) befinden sich in der sulfatreduzierenden Zone der Fahne. Womöglich erfolgt keine signifikante weitere Transformation der Abbauprodukte unter diesen Redoxbe-

dingungen. Erst in GWM 5/14 unter nitrat- und eisenreduzierenden Bedingungen zeigte sich ein Rückgang der Metabolitengehalte.

COZZARELLI et al. (1995) beobachteten Veränderungen in der Zusammensetzung und Konzentration von aromatischen Säuren im Grundwasser unter sich ändernden Redoxbedingungen. Mit zunehmenden Nitrat- und Sulfatgehalten nahmen aromatische Säuren zu. In begleitenden Laboruntersuchungen erwiesen sich die höher alkylierten C₂-C₃-BA unter nitratreduzierenden Bedingungen als weitgehend persistent, die einfach strukturierten BA wie z.B. C₀-BA hingegen nahmen ab. Für eisen- und sulfatreduzierende Bedingungen konnten keine schlüssigen Ergebnisse ermittelt werden.

Am Standort Wegberg-Wildenrath wurden Veränderungen des Metabolitenspektrums in der Beprobung vom Oktober 2001 festgestellt (Abbildung 5-28, für GWM 5/7, 5/11 und 5/14), die eine Zunahme in Richtung der höher substituierten Säuren belegten. Diese können allerdings nicht mit den seit 1997/1998 beobachteten hydrochemischen Veränderungen in der Fahne zusammenhängen, da der Zeitraum zwischen den hydrochemischen Veränderungen und den Veränderungen im Metabolitenspektrum mit ca. drei Jahren zu groß erscheint.

Darüber hinaus zeigte sich besonders in den Abstrommessstellen GWM 5/11 und 5/14 eine kontinuierliche Sulfatabnahme bzw. eine Zunahme des gelösten Eisens seit 1997 (Abbildung 5-19). Hätte die Hydrochemie einen direkten Einfluss auf die Metabolitenbildung ausgeübt, wären für die Metaboliten ebenfalls kontinuierliche Veränderungen zu erwarten gewesen. Nach Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28 zeigte sich jedoch in den GWM 5/5_{flach}, 5/4, 5/7 und 5/11 zunächst ein Konzentrationsrückgang aller Metabolitenspezies bis 1999 bzw. 2000, gefolgt von zunehmenden Gehalten bis 2001. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass zwischen der zeitlichen Entwicklung der Hydrochemie und der Metabolitenbildung kein direkter Zusammenhang besteht. Darüber hinaus lässt sich kein Einfluss auf die Verteilung von unterschiedlich substituierten aromatischen Säuren erkennen. Die Veränderungen des Aromatenspektrums in der Beprobung vom Oktober 2001 müssen daher von anderen Faktoren herrühren, die bislang unbestimmt sind.

6 PROGNOTIZIERUNG DES BIOLOGISCHEN ABBAUS

6.1 Ermittlung von Abbauraten

6.1.1 Untersuchung des Fahnenzustandes

Vor der Ermittlung von Abbauraten sollte nach WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES (WDNR) (1999) und WIEDEMEIER et al. (1999) eine Ermittlung des Fahnenzustandes durchgeführt werden. Zeigt sich dabei ein abnehmender Schadstofftrend mit der Zeit, wird eine nachfolgende Durchführung von Regressionsanalysen empfohlen, anhand derer Feldabbauraten ermittelt werden. Im Folgenden ist die Untersuchung des Fahnenzustandes anhand des in den beiden Literaturquellen vorgeschlagenen erweiterten nicht-parametrischen Mann-Kendall-Tests aufgeführt.

Für den Mann-Kendall-Test werden nach Probennahmepunkten getrennt die Daten der Schadstoffeinzelparameter in chronologischer Abfolge der einzelnen Probenahmen aufgelistet. Die Entwicklung der Schadstoffgehalte von aufeinanderfolgenden Probenahmen wird verglichen (Abbildung 6-1), wobei folgende Werte vergeben werden:

- Konzentration der Probennahme $x_i >$ Probennahme 1: +1
- Konzentration der Probennahme $x_i =$ Probennahme 1: 0
- Konzentration der Probennahme $x_i <$ Probennahme 1: -1.

mit $x_i =$ Zahlenwert der jeweiligen Probennahme, $i = 2$ bis n
 $n =$ Anzahl der Probenahmen.

Die Anzahl der Probenahmen sollte zwischen 4 und 10 liegen. An den so erhaltenen Mann-Kendall-Werten S wird nach WDNR (1999) die Nullhypothese (kein Trend) gegen einen abnehmenden Trend getestet. Die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn folgende Bedingungen zutreffen:

- S ist stark negativ.
- Bei einer bestimmten Anzahl von Probenahmen n ist der absolute Wert von $S < S_{\max}$ bei einem vorgegebenen Vertrauensintervall von z.B. 80%, d.h. $\alpha = 0,20$ (siehe Tabelle 6-2).

Die Berechnung der Werte wurde im Folgenden mit einer über die Internetseite des WDNR in Microsoft Excel®-Format verfügbaren Tabellenvorlage (www.dnr.state.wi.us) durchgeführt.

Aufgrund der Eigenschaften des Mann-Kendall-Tests ist es nicht unbedingt möglich, bei einer Ablehnung der Nullhypothese auf einen stabilen Fahnenzustand zu schließen, da die Streuung der Daten unberücksichtigt bleibt. Für Datensätze, bei denen die Mann-Kendall-Statistik keinen Trend aufweist, wird zusätzlich die Bestimmung des Variationskoeffizienten empfohlen:

$$CV = \text{Standardabw.} / \text{Mittelwert} \quad \text{Gleichung 6-1}$$

Ist kein Trend vorhanden und beträgt das Streumaß ≤ 1 , zeigt dies einen stationären Fahnenzustand an. Für weitere Details sowie auf die Beschränkungen des Tests wird auf WDNR (1999) verwiesen.

Mann-Kendall Statistic

	Sampling Event 1	Sampling Event 2	Sampling Event 3	Sampling Event 4	Sampling Event 5	Sum Rows
Contaminant concentration →	100	50	85	75	50	
Compare to Event 1 →		-1	-1	-1	-1	- 4
Compare to Event 2 →			+1	+1	0	+ 2
Compare to Event 3 →				-1	-1	- 2
Compare to Event 4 →					-1	- 1
						Mann Kendall Statistic (Total) = - 5

Abbildung 6-1: Beispiel für das Vorgehen beim Mann-Kendall-Test nach WDNR (1999).

Tabelle 6-1: Mann-Kendall-Statistik mit Signifikanzschranken für $\alpha = 0,10$ bzw. $0,20$ in Abhängigkeit der Anzahl der Datensätze (aus WDNR 1999).

n	Range of S	S_{\max} $\alpha = 0.1^*$	S_{\max} $\alpha = 0.2^*$
4	- 6 to + 6	- 6	- 4
5	- 10 to + 10	- 7	- 5
6	- 15 to + 15	- 8	- 6
7	- 21 to + 21	-10	- 7
8	- 28 to + 28	-11	- 8
9	- 36 to + 36	-14	-10
10	- 45 to +45	-16	-11

* The probability that the computed Mann-Kendall statistic $S \leq S_{\max}$ is at most α .

6.1.2 Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests

Zur Auswertung wurden Datenreihen von repräsentativen Messstellen ausgewählt (GWM 5/4, 5/6, 5/7 im herdnahen Bereich sowie GWM 5/11 im Abstrom). Aufgrund der Datenlage wurden jeweils die Ergebnisse der Herbstbeprobungen herangezogen. Die Schadstoffparameter Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole_{gesamt} sowie Trimethylbenzole_{gesamt} fanden eine Berücksichtigung. Aus Gründen der Durchführbarkeit wurde für Werte unterhalb der Nachweisgrenze die halbe Bestimmungsgrenze (5 µg/l) eingegeben². Die Datenreihen erstreckten sich über den Zeitraum von Herbst 1995 bis Herbst 2001; für die 1997 eingerichtete GWM 5/11 von Herbst 1997 bis Herbst 2001. Damit lag die Anzahl der Probennahmen bei n = 7 bzw. 5. Die Ergebnisse des modifizierten Mann-Kendall-Tests sind in Tabelle 6-2 aufgeführt, die vollständigen Auswertungsblätter sind im Anhang A-3 aufgeführt.

Für die untersuchten Messstellen ergab sich kein eindeutiges Bild. Allerdings wiesen die Schadstoffe der Messstellen des herdnahen Bereiches (GWM 5/4, 5/6 und 5/7) ein stabiles Verhalten oder abnehmende Trends auf. Dieser Eindruck wurde auch visuell durch den in Abbildung 5-11 gezeigten Verlauf der BTEX-Gehalte in GWM 5/7 vermittelt. Lediglich Toluol in GWM 5/6 wies einen sogenannten nichtstabilen Trend, d.h. weder einen zunehmenden, einen abnehmenden noch einen stabilen Trend auf. In der Abstrommessstelle GWM 5/11 ergab der Test ein stabiles Verhalten für die betrachteten Schadstoffe. Lediglich das Ethylbenzol zeigte einen nichtstabilen Trend. Für GWM 5/11 sind die statistischen Befunde zunächst erstaunlich, da nach Abbildung 5-12 die BTEX-Gehalte deutlich im Verlauf der Zeit ansteigen. Bei Betrachtung des Verlaufs der Schadstoffeinzelparameter wurde deutlich, dass zum BTEX-Anstieg lediglich das Ethylbenzol und Xylole beitragen, Benzol und Toluol bleiben unterhalb der Nachweisgrenze. Zur statistischen Auswertung wurden einjährige Daten herangezogenen, wobei bei den Xylole und den Trimethylbenzolen anscheinend die langfristige Entwicklung unzureichend durch den Mann-Kendall-Test erfasst wurde.

² Seit Oktober 2001 liegt die Bestimmungsgrenze bei 1 µg/l.

Tabelle 6-2: Ergebnisse des nach WDNR (1999) modifizierten Mann-Kendall-Tests für Schadstoffeinzelparameter an ausgewählten Messstellen

Messstelle	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylole _{gesamt}	Trimethylbenzole _{gesamt}
5/4	X	X	°	°	X
5/6	°	-	X	X	X
5/7	°	X	°	X	°
5/11	X	X	-	X	X

alle Daten stammen aus den Ergebnissen der Herbstbeprobungen, der Vertrauensbereich lag bei 80%

° = abnehmender Trend

X = stabiler Trend, $CV \leq 1$

- = nicht-stabiler Trend, $CV > 1$

Für die Ermittlung von Feldabbauraten nach WDNR (1999) ergibt sich die Einschränkung, dass lediglich für Schadstoffe mit abnehmendem Trend die Erstellung von Regressionsanalysen plausibel erscheint, wohingegen unter den anderen Fallgestaltungen (kein Trend oder zunehmender Trend) die Aussagekraft von Regressionsanalysen vermindert ist. Es ergab sich jedoch häufig ein stabiler Trend ($CV \leq 1$), der auf einen stationären Fahnenzustand schließen ließ. Zunehmende Schadstofftrends konnten nicht beobachtet werden. Daher wurde die Durchführung von Regressionsanalysen zur Ermittlung von Feldabbauraten für sinnvoll erachtet.

6.1.3 Herangehensweise zur Ermittlung von Abbauraten

Die Ermittlung von Abbauraten wurde anhand von Datenreihen der Schadstoffanalytik vorgenommen. Die im Folgenden aufgeführte Vorgehensweise greift zwei gängige Methoden auf, wie sie z.B. in ASTM (1998a), U.S. EPA (1998), WIEDEMEIER et al. (1995) und WDNR (1999) aufgeführt sind.

Die Vorgehensweise nach WDNR (1999) beinhaltet die Ermittlung von Attenuationsraten aus Regressionsanalysen (Kapitel 6.2). Die Attenuationsraten beinhalten die kombinierten Effekte von Biodegradation, Verdünnung, Sorption und Dispersion.

Mit der Vorgehensweise nach U.S. EPA (1998) hingegen werden Feldabbauraten errechnet, die von den Einflüssen der Verdünnung, Sorption und Dispersion bereinigt sind (Kapitel 6.3). Dies wird durch eine Datennormalisierung mittels eines konservativen Tracers bewerkstelligt. Auf diese Weise lässt sich der Anteil der Biodegradation abschätzen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie auch für instationäre Fahnen

nen anwendbar sein soll. Darüber hinaus ist die Möglichkeit gegeben, für die Fahne Abbauraten abschnittsweise zu ermitteln. Dies kann erforderlich sein, wenn sich in Abstromrichtung z.B. die hydrogeologischen Verhältnisse ändern, wie dies am Standort Wegberg-Wildenrath nach Kapitel 5 der Fall ist. Ein Nachteil bei dieser Methode besteht darin, dass die als konservative Tracer fungierenden Trimethylbenzole nach WIEDEMEIER et al. (1995) aufgrund ihrer größeren Hydrophobizität gegenüber den BTEX eine stärkere Sorption erfahren. Darüber hinaus gelten Trimethylbenzole unter aeroben Bedingungen als relativ gut abbaubar. Daher ist im aeroben Bereich einer Fahne von einer Erhöhung des BTEX/TMB-Verhältnisses auszugehen, was zu einer Unterschätzung der Abbauraten führen kann. Diese liefert folglich eher konservative Werte (WIEDEMEIER et al. 1995).

6.2 Ermittlung von Attenuationsraten nach WDNR (1999)

Im Anschluss an die Überprüfung der Fahnenstationarität ist eine halblogarithmische Auftragung von Schadstoffgehalten über die Entfernung entlang der Fahnen transekte vorzunehmen (Beispiel siehe Abbildung 6-2). Dabei wird von einem Abbau 1. Ordnung³ ausgegangen. Die der Regressionsanalyse zu Grunde liegenden Gleichung lautet

$$y = b \cdot e^{-mx} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

wobei y = y-Achsenwert

b = y-Intercept

m = Abbaukonstante mit der Entfernung [1/m]

x = Entfernung als x-Achsenwert [m].

mit

$$m = k/v_c \quad \text{Gleichung 6-3}$$

und die Attenuationsrate k

$$k = m \cdot v_c \quad \text{Gleichung 6-4}$$

³Die Ordnungsgrade sind wie folgt definiert: ein Abbau 0. Ordnung ist abhängig von anderen Minimum-Faktoren wie z.B. Nährstoffen, ein Abbau 1. Ordnung ist abhängig von der Populationsvermehrung (= Wachstumsrate), ein Abbau 2. Ordnung ist abhängig von Populationsvermehrung und Substratkonzentration.

wobei v_c = Schadstoffgeschwindigkeit [m/d].

Nach WIEDEMEIER et al. (1999) unterliegen die organischen Schadstoffe einer substanzspezifischen Retardation, die durch Sorption hervorgerufen wird. Die Sorptionseigenschaften hängen vom Gehalt an organischer Substanz im Aquifer bzw. vom Tonmineralgehalt ab. Die Retardation der Schadstoffe ist wie folgt definiert:

$$R = 1 + (r_b/n_e) \cdot K_{OC} \cdot f_{OC} \quad \text{Gleichung 6-5}$$

wobei R = Retardationsfaktor [-]

r_b = Trockendichte des Aquifermaterials [kg/m³]

K_{OC} = Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff/Wasser [m³/kg]

n_e = effektiver Porenraum [-]

f_{OC} = Anteil des organischen Kohlenstoffs im Aquifermaterial [-].

Die Schadstoffgeschwindigkeit v_c ergibt sich durch Division der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit v mit R :

$$v_c = v/R \quad \text{Gleichung 6-6}$$

Die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit v wurde für einen konservativen k_f -Wert von 2,8E-04 m/s und einem durchschnittlichen hydraulischen Gradienten i von 7 ‰ ermittelt. In Tabelle 6-3 sind die Eingangsdaten für die Berechnung der Schadstoffgeschwindigkeit v_c für ausgewählte Schadstoffparameter aufgeführt. Für Benzol und Toluol wurden keine Berechnungen angestellt, da diese beiden Substanzen entlang der Fahnen transekte lediglich in Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze ermittelt wurden. Die K_{OC} -Werte wurden anhand der in WIEDEMEIER et al. (1995) aufgeführten Literaturwerten gemittelt. Der f_{OC} wurde an Bohrgut aus einer Trockenbohrung (5/Br.2) mittels Elementaranalysator bestimmt. Die Trockendichte r_b und die effektive Porosität n_e wurde für sandig-kiesige fluviatile Sedimente ebenfalls aus der unter Tabelle 6-3 genannten Literatur entnommen. Die daraus berechneten Schadstoffgeschwindigkeiten v_c lagen zwischen 0,010 m/d und 0,013 m/d.

Tabelle 6-3: Eingangsdaten für die Berechnung der Schadstoffgeschwindigkeit v_c für ausgewählte Schadstoffparameter

Parameter	K_{OC}^* [m/kg]	f_{OC} [-]	r_d [g/cm ³]	n_e [-]	R [-]	v [m/d]	v_C [m/d]
Ethylbenzol	417,8	0,02	2,0	0,3	56,71	0,56	0,010
Xylole	400,0	0,02	2,0	0,3	54,33	0,56	0,010
BTEX	319,9	0,02	2,0	0,3	43,65	0,56	0,013
Aromaten _{gesamt}	390,0	0,02	2,0	0,3	53,00	0,56	0,011

* = Mittelwerte errechnet aus Wiedemeier et al. (1995)

Die Abbaukonstante m wurde aus den jeweiligen halblogarithmischen Diagrammen entnommen (Beispiel siehe Abbildung 6-2). Aus Gründen der Durchführbarkeit wurde wiederum für Werte unterhalb der Nachweisgrenze die halbe Bestimmungsgrenze (5 µg/l) eingegeben. Im vorliegenden Fall beträgt die Abbaukonstante m der exponentiellen Regressionsgeraden 0,0357 1/m. Im gezeigten Beispiel beträgt $R^2 = 0,92$; d.h. die Annahme eines Abbaus 1. Ordnung ist in hohem Maße zutreffend. Die Attenuationsrate beträgt damit $0,0357 \text{ 1/m} \times 0,013 \text{ m/d} = 4,6\text{E-}04/\text{d}$.

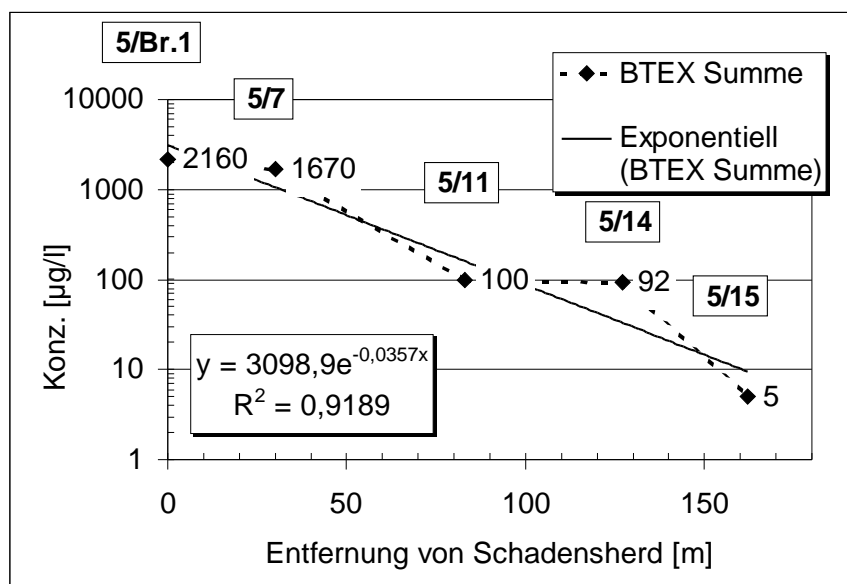


Abbildung 6-2: Beispiel für eine halblogarithmische Auftragung der BTEX-Konzentration entlang der Messstellen der Fahnen transekte, Daten von Oktober 2000.

Eine Zusammenstellung der ermittelten Attenuationsraten ist in Tabelle 6-4 aufgeführt. Aufgrund der Datenlage wurden ausgewählte Schadstoffparameter der Herbstbeprobungen der Jahre 1999, 2000 und 2001 ausgewertet. Die Werte liegen im Bereich von E-04/d, die höchsten Zahlenwerte ergaben sich bei den BTEX (3,7E-04/d bis 6,1E-04 1/d) und bei m+p-Xylol (3,6E-04/d bis 5,7E-04/d), niedrigere Werte wurden für das Ethylbenzol und teilweise bei den Aromaten_{gesamt} ermittelt. Es fallen Jahre mit niedrigen Werten wie 2001 sowie Jahre mit höheren Werten wie z.B. 1999 auf. Dies spricht für einen Einfluss des Grundwasserstandes auf die Schadstoffgehalte in der Fahne, was wiederum seinen Ausdruck in den Attenuationsraten findet. Bei steigendem Grundwasserstand zeigt sich wie in Kapitel 5.3.4 beschrieben ein Absinken der Schadstoffgehalte im Schadenszentrum sowie ein Anstieg im Abstrom. Dadurch verflacht sich nach Abbildung 6-2 die Steigung m der Regressionsgeraden, was nach Gleichung 6-4 zu einer Verkleinerung der Attenuationsrate führt. Zum Vergleich sind Attenuationsraten aus der Literatur mit aufgeführt. Die Literaturwerte stellen Mittelwerte der Attenuationsraten von 9 Feldstudien aus RIFAI et al. (1995) dar.

Tabelle 6-4: Ermittelte Attenuationsraten für ausgewählte Schadstoffparameter

Konzentrations-Entfernungsplot	10/99	10/00	10/01	Mittelwert	Literaturwerte*
Attenuationsrate k	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]
Ethylbenzol	0,00038	0,00029	0,00026	0,00031	0,00205
m+p-Xylol	0,00057	0,00036	0,00036	0,00043	0,00228
Aromaten _{gesamt}	0,00052	0,00016	0,00036	0,00035	-
BTEX _{gesamt}	0,00061	0,00037	0,00043	0,00047	0,00911

* Mittelwerte der Attenuationsraten von 9 Feldstudien aus Rifai et al. (1995)

Für Aromaten_{gesamt} wurden dort keine Angaben gemacht. Die am Standort Wegberg-Wildenrath errechneten mittleren Attenuationsraten liegen durchweg ca. eine Zehnerpotenz niedriger als die aufgeführten Literaturwerte. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass zur Ermittlung der Attenuationsraten lediglich Datensätze aus Zeiten mit hohen Grundwasserständen zur Verfügung standen. Die dabei in Ab-

stromrichtung ausgedehntere Fahne ergibt im halblogarithmischen Diagramm eine flache Geradensteigung, was gleichbedeutend ist mit einer geringeren Attenuationsrate. Eine kleinere Fahnenstreckung hingegen wäre gleichbedeutend mit einer steilen Geradensteigung, d.h. einer größeren Attenuationsrate.

6.3 Ermittlung von Biodegradationsraten nach U.S. EPA (1998)

Die Bestimmung der standortspezifischen Abbauraten erfolgt in diesem Fall anhand von normalisierten (d.h. für abiotische Rückhalte- und Verminderungseffekte korrigierte) Schadstoffkonzentrationen. Die Datennormalisierung wird anhand von nichtreaktiven Tracern wie z.B. den als Co-Kontaminanten auftretenden Isomeren des Trimethylbenzols vorgenommen.

Die zu erwartende abstromige Schadstoffkonzentration bei zwei entlang der Fahnenachse liegenden Datenpunkten ist:

$$C_{B,korr} = C_B \left(\frac{T_A}{T_B} \right) \quad \text{Gleichung 6-7}$$

mit $C_{B, korr}$ = korrigierte Schadstoffkonzentration an einem im Abstrom gelegenen Punkt B

C_B = Schadstoffkonzentration an Punkt B

T_A = Tracerkonzentration an einem im Anstrom von Punkt B gelegenen Punkt A

T_B = Tracerkonzentration an einem im Abstrom gelegenen Punkt B.

Anhand von zwei Messpunkten lässt sich die Biodegradationsrate I (im Gegensatz zur oben erwähnten Attenuationsrate k , die physikalische „Ausdünnungsprozesse“ enthält) unter Einbeziehung der korrigierten Werte wie folgt ermitteln:

$$C_{B,korr} = C_A e^{-It} \quad \text{Gleichung 6-8}$$

mit I = Biodegradationsrate 1. Ordnung

C_A = Schadstoffkonzentration an Punkt A.

Nach I aufgelöst:

$$I = -\frac{\ln\left(\frac{C_{B,korr}}{C_A}\right)}{t} \quad \text{Gleichung 6-9.}$$

Die Fließzeit t in [d] zwischen den beiden Punkten ergibt sich durch Division ihrer Entfernung durch die parameterspezifische Schadstoffgeschwindigkeit v_c (nach Tabelle 6-3) wie folgt:

$$t = x / v_c \quad \text{Gleichung 6-10}$$

Die Halbwertszeit eines Schadstoffes im Grundwasser in [d] ergibt sich aus

$$T_{1/2} = \ln 2 / I \quad \text{Gleichung 6-11.}$$

Der Anteil der durch Biodegradation verursachte Schadstoffschwund kann wie folgt ermittelt werden:

$$\% = [(C_A - C_{B, korr}) / (C_A - C_B)] \times 100 \quad \text{Gleichung 6-12.}$$

Dabei sollten sich plausible %-Anteile der Biodegradation ($0 < \lambda \% < 100$) ergeben. Ist die korrigierte Konzentration einer Substanz im abstromigen Punkt B größer als die gemessene Konzentration in Punkt A, ergeben sich negative Werte. In diesem Fall stellt das TMB keinen konservativen Tracer dar. Ebenfalls nicht auswertbar ist der Fall, wenn die Gehalte des Tracers in Punkt B ähnlich oder höher sind als in Punkt A.

In Tabelle 6-5 sind für ausgewählte Schadstoffe die anhand der Tracer 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB ermittelten Biodegradationsraten λ aus unterschiedlichen Messpunkt-paaren aufgeführt: GWM 5/7 – 5/11, 5/Br.1 – 5/7 und 5Br.1 – 5/11. Für das Messpunkt-paar 5/7 – 5/11 konnten Daten von 1997 bis 2001 herangezogen werden. Für die Messpunkt-paare 5/Br.1 – 5/7 und 5/Br.1 – 5/11 standen lediglich Datensätze aus den Jahren 2000 und 2001 zur Verfügung. Zur Auswertung kamen Datensätze, die nach Gleichung 6–11 plausible %-Anteile der Biodegradation ergaben. Ansonsten ist in der Tabelle „n.a.“ aufgeführt. Für die Parameter sind darüber hinaus die Mittelwerte der anhand von 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB errechneten Abbauraten aus dem jeweiligen Beobachtungszeitraum aufgeführt.

Das **Messpunkt-paar 5/7 – 5/11** ergab λ -Mittelwerte zwischen 1,4E-04/d und 2,2E-04/d. Die Zahlen liegen in einem engen Bereich, gleichwohl es sich bei den berechneten Werten um Einzelsubstanzen (m+p-Xylol) als auch um Summenparameter

(BTEX, Aromaten_{gesamt}) handelt. Anzumerken ist, dass viele Bestimmungen unrealistische Biodegradationsraten lieferten und darüber hinaus nach Abbildung 5-11 ein „konservatives“ Verhalten der untersuchten Trimethylbenzole ungesichert war, da diese den gleichen Verlauf zeigten wie z.B. die vermeintlich besser abbaubaren m+p-Xylole. Dafür gibt es zwei Erklärungen: Entweder die Trimethylbenzole unterlagen wie die m+p-Xylole und das Ethylbenzol einem ähnlichen Abbau, oder m+p-Xylole und Ethylbenzol waren ebenfalls einem biologischen Abbau schlecht zugänglich. Für die letztgenannte Vermutung spricht die Tatsache, dass die als gut abbaubar bekannten Substanzen Benzol, Toluol und m-Xylol über den gesamten Untersuchungszeitraum entlang der Fahnenachse lediglich sporadisch bzw. in geringen Konzentrationen nachweisbar waren. Auffällig ist, dass im Zeitraum der höchsten Grundwasserstände (Oktober 1998 und Oktober 1999), der mit der Ausbreitung der Fahne einher ging, bis auf einen Parameter (m+p-Xylol) keine plausiblen Werte ermittelt werden konnten. Dies weist darauf hin, dass bei instationären Fahnen die Anwendbarkeit dieser Methode unter Umständen nicht gegeben ist.

Das **Messpunktpaar 5/Br.1 – 5/7** ergab unabhängig von der Substanz λ -Mittelwerte in einem engen Bereich zwischen 4,0E-05/d und 1,1E-04/d. Das **Messpunktpaar 5/Br.1 – 5/11** ergab λ -Mittelwerte zwischen 5,0E-05/d und 2,0E-03/d, wobei das Ethylbenzol die höchste Abbaurate aufwies. Aus diesem Messpunktpaar, welches die in diesem Zusammenhang betrachtete maximale Entfernung innerhalb der Fahne besitzt, ergibt sich folgende Abfolge der Abbaubarkeit der im Grundwasser noch signifikant nachweisbaren Schadstoffe:

Ethylbenzol > m+p-Xylol > BTEX_{gesamt} > Aromaten_{gesamt}.

Beim Vergleich der berechneten mittleren Abbauraten mit den Literaturwerten fällt auf, dass die Standortwerte durchweg um ca. ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als die Literaturwerte.

Somit liegen Abbauraten für verschiedene Fahnenbereiche vor, die jedoch keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen. Die Uniformität der ermittelten Abbauraten besagt allerdings wenig über die Einsatzfähigkeit der Auswertemethode am Standort aus, da eine erhebliche Anzahl an Datensätzen nicht auswertbar war.

Tabelle 6-5: Biodegradationsraten λ ermittelt anhand der Tracer 1,2,3-TMB und 1,2,4-TMB aus unterschiedlichen Messpunktpaaren: GWM 5/7 – 5/11, 5/Br.1 – 5/7 und 5/Br.1 – 5/11. Zu beachten ist die unterschiedliche Datenlage für die einzelnen Messpunktpaare; für die jeweiligen Parameter sind die Mittelwerte aufgeführt.

Konservativer Tracer Messpunktpaar 5/7 - 5/11	1,2,3-TMB 10/97	1,2,4-TMB 10/97	1,2,3-TMB 10/98	1,2,4-TMB 10/98	1,2,3-TMB 10/99	1,2,4-TMB 10/99
Abbaurrate l	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]
Ethylbenzol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
m+p-Xylol	n.a.	0,00009	n.a.	n.a.	n.a.	0,00012
Aromaten _{gesamt}	n.a.	0,00015	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Konservativer Tracer Messpunktpaar 5/7 - 5/11	1,2,3-TMB 10/00	1,2,4-TMB 10/00	1,2,3-TMB 10/01	1,2,4-TMB 10/01	Mittelwert	Literaturwerte*
Abbaurrate l	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]
Ethylbenzol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,01253
m+p-Xylol	0,00005	0,00016	0,00019	0,00023	0,00014	0,00694
Aromaten _{gesamt}	0,00023	0,00009	n.a.	n.a.	0,00016	-
BTEX _{gesamt}	0,00013	0,00031	n.a.	n.a.	0,00022	0,01944

Konservativer Tracer Messpunktpaar 5/Br.1 - 5/7	1,2,3-TMB 10/00	1,2,4-TMB 10/00	1,2,3-TMB 10/01	1,2,4-TMB 10/01	Mittelwert	Literaturwerte*
Abbaurrate l	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]
Ethylbenzol	0,00012	n.a.	0,00011	n.a.	0,00011	0,01253
m+p-Xylol	0,00004	n.a.	0,00006	0,00001	0,00004	0,00694
Aromaten _{gesamt}	0,00006	n.a.	0,00006	n.a.	0,00006	-
BTEX _{gesamt}	0,00009	0,00002	0,00006	0,00004	0,00005	0,01944

Konservativer Tracer Messpunktpaar 5/Br.1 - 5/11	1,2,3-TMB 10/00	1,2,4-TMB 10/00	1,2,3-TMB 10/01	1,2,4-TMB 10/01	Mittelwert	Literaturwerte*
Abbaurrate l	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]	[1/d]
Ethylbenzol	0,00359	0,00042	n.a.	n.a.	0,00200	0,01253
m+p-Xylol	0,00005	0,00010	0,00015	0,00020	0,00013	0,00694
Aromaten _{gesamt}	n.a.	0,00006	n.a.	0,00004	0,00005	-
BTEX _{gesamt}	0,00014	0,00022	0,00002	0,00009	0,00012	0,01944

* Mittelwerte der Biodegradationsraten von 5 Feldstudien aus

Rifai et al. (1995)

n.a. = nicht auswertbar

Ursache hierfür können die besonderen hydrogeologischen Verhältnisse am Standort sein. Die Berechnungen wurden nach Gleichung 6–10 und Tabelle 6-3 mit der Schadstoffgeschwindigkeit v_c durchgeführt, die tatsächlichen Fließgeschwindigkeiten können kleinräumig aber stark variieren und sind nicht bekannt. Auch können sich die Abbaueigenschaften des als konservativ zu betrachtenden Tracers innerhalb der Fahne unter unterschiedlichen Redoxbedingungen ändern, was zu Fehleinschätzungen bezüglich der Abbauraten führen kann. DAVIS et al. (1999) ermittelten für eine pseudo-stationäre anaerobe BTEX-Fahne für unterschiedliche Fahnenbereiche unterschiedliche Abbauraten. Allerdings konnten Sie kein eindeutiges Muster ausmachen. DANIEL & BORDEN (1997) ermittelten Abbauraten, die im Bereich des Schadenszentrums am größten waren, und mit zunehmender Entfernung abnahmen. Die Ergebnisse vom Standort Wegberg-Wildenrath sind bei den von DAVIS et al. (1999) beschriebenen Ergebnissen einzuordnen. Teilweise ergeben sich für unterschiedliche Fahnenbereiche unterschiedliche Abbauraten. Die aus dem schadensnahen Messpunkt paar 5/Br.1 – 5/7 ermittelten Werte sind um ca. 50 % bis 75 % geringer im Vergleich zum abstromigen Messpunkt paar 5/7 – 5/11.

6.4 Abbauprognose

Die Aussagefähigkeit der Abbauprognose hängt in hohem Maße von der zur Verfügung stehenden Datenlage ab. Ist diese umfangreicher, können aufwändigere Verfahren angewendet werden. Dabei sollte das Prognosewerkzeug entsprechend der Datenlage ausgewählt werden. Die Verwendung eines komplexen computergestützten Prognosewerkzeugs bei wenigen zur Verfügung stehenden Daten täuscht nach WIEDEMEIER et al. (1999) eine scheinbare Genauigkeit vor und ist daher nicht sinnvoll. Aufgrund der am Standort vorherrschenden Bedingungen wie möglicherweise vorhandene Restbelastungen in der ungesättigten Zone, die zu einem unerfassten Schadstoffinput führen können sowie dem nachweislich instationärem Fahnenverhalten, kam ein rechnerisch einfaches Verfahren zum Einsatz. Die Dauer des Abbaus wurde nach Gleichung 6–13 ermittelt, wobei sich nach t aufgelöst die Zeitdauer bis zum Erreichen eines Sanierungszielwertes ergibt.

$$C_{FINAL} = C_{ANFANG} e^{-1t} \quad \text{Gleichung 6-13}$$

mit C_{FINAL} = Sanierungszielwert von 30 µg/l in 100 m Entfernung vom Schadenszentrum

C_{ANFANG} = durchschnittliche anfängliche Schadstoffkonzentration im Schadenszentrum (1000 µg/l angenommen).

I = Abbaurate bzw. Attenuationsrate.

Der Sanierungszielwert für $BTEX_{gesamt}$ von 30 µg/l wurde vom Kreis Heinsberg aufgrund der Lage des Standortes innerhalb von Trinkwassereinzugsgebieten vorgegeben (INGENIEURBÜRO HYDR.O. 1997, BLESKEN & REISINGER 1999) und ist in den Abstrommessstellen einzuhalten. Die Vorgabe orientiert sich damit an LAWA (1993), worin der obere für den Schadensschwerpunkt betrachtete Prüfwert ebenfalls 30 µg/l beträgt. Dieser ist von der Langzeittoxizität (wie z.B. für den Trinkwassergrenzwert von Belang) abgeleitet. Werte für Einzelsubstanzen kamen nicht zur Anwendung, daher wurde in Tabelle 6-6 dieser Sanierungszielwert auch für die Einzelsubstanzen angenommen. Im Schadenszentrum wurde eine anfängliche Schadstoffkonzentration von durchschnittlich 1000 µg/l angenommen. Für die Berechnung wurden die Mittelwerte der Attenuationsraten bzw. Biodegradationsraten eingesetzt, um einen Vergleich der Bestimmungsmethoden zu ermöglichen.

Tabelle 6-6: Vergleich der Zeitdauer bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes von 30 µg/l für die Mittelwerte der Attenuationsraten bzw. Biodegradationsraten.

Konzentrations-Entfernungsplot	Mittelwert	Ausgangskonzentration	Sanierungszielwert	Zeitdauer bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes
Attenuationsrate k	[1/d]	[µg/l]	[µg/l]	[a]
Ethylbenzol	0,00031	1000	30	31
m+p-Xylol	0,00043	1000	30	22
Aromaten gesamt	0,00035	1000	30	28
BTEX gesamt	0,00047	1000	30	20

Konservativer Tracer	Mittelwert	Ausgangskonzentration	Sanierungszielwert	Zeitdauer bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes
Abbaurrate λ	[1/d]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[a]
Ethylbenzol	0,00106	1000	30	9
m+p-Xylol	0,00012	1000	30	79
Aromaten gesamt	0,00012	1000	30	83
BTEX gesamt	0,00014	1000	30	68

Für die gesamte Schadstofffahne betrachtet ergab sich aus den Attenuationsraten eine theoretische Zeitdauer von 20 Jahren ($\text{BTEX}_{\text{gesamt}}$) bis maximal 31 Jahren (Ethylbenzol) bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes. Aus den Biodegradationsraten ergab sich eine Zeitdauer von 9 Jahren (Ethylbenzol) bis maximal 83 Jahren ($\text{Aromaten}_{\text{gesamt}}$). Es zeigte sich, dass die aus den Attenuationsraten ermittelten Zeiten um ca. zwei Drittel bis drei Viertel unter den aus den Biodegradationsraten berechneten lagen. Lediglich für das Ethylbenzol wurde bei der Biodegradation eine kürzere Zeitdauer ermittelt. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass am Standort abiotische Prozesse wirksam sind, die bei den Attenuationsraten zusätzlich zum biologischen Abbau erfasst werden und somit zu einem rascheren Schadstoffschwund führen. Die anhand der konservativen Tracer ermittelten Zeiten beinhalten lediglich Bioabbau. Diese Zeiten sollten nach Kapitel 6.1.3 zudem eher konservative Werte ergeben. Was das Langzeitverhalten der Aromaten anbelangt, sind innerhalb des Aromatenspektrums weitere Verschiebungen hin zu den schlecht abbaubaren Benzolen denkbar. Die in diesem Rahmen als konservative Tracer fungierenden Trimethylbenzole könnten zu späteren Zeiten dominieren.

Es ist durchaus denkbar, dass die aus den Attenuationsraten ermittelte Abbauprognose die Dauer bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes eher überschätzt, wohingegen die anhand der konservativen Tracer ermittelte Abbauprognose die Dauer eher unterschätzt. Somit stehen zwei verschiedene Abbauszenarien zur Verfügung, die eine überschlägige Bandbreite für den Standort wiedergeben. Allerdings ist einschränkend anzumerken, dass die ermittelten Zahlen aufgrund des instationären Fahnenverhaltens mit größeren Unsicherheiten behaftet sind.

7 VERGLEICHENDE BEWERTUNG DES ERARBEITETEN/ PRAKTISCHEN UNTERSUCHUNGS- UND AUSWERTUNGSPROGRAMMS

Das erarbeitete Untersuchungs- und Auswertungsprogramm sollte mit dem am Standort des ehemaligen Militärflughafens Wegberg-Wildenrath durchgeführten verglichen werden. Anhand des Praxisbeispiels sollte die generelle Verwendbarkeit von bereits im Rahmen der bisherigen Altlastenbearbeitung ermittelten Datensätzen im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms aufgezeigt werden. Die wesentlichen Merkmale des konzeptionelles Vorgehens nach Abbildung 4-1 fanden sich am Standort wieder.

Die orientierende Untersuchung/Detailuntersuchung besitzt hinsichtlich der Datendichte besonders für die ungesättigte Zone Lücken. Die Lokalisierung der Schadstoffeintragspunkte ist unzureichend erfolgt. Zur Erkundung der Kontamination in der ungesättigten Zone wurden lediglich 13 Sondierbohrungen niedergebracht. Die Ergebnisse der durchgeführten Bodenluftuntersuchungen lassen vermuten, dass zwischen dem Bereich mit erfolgtem Bodenaushub und der ehemaligen Gleistrasse zumindest ein weiterer Schadstoffeintrag ins Grundwasser stattgefunden hat. Die durchgeführte Detailuntersuchung und die darauf basierende Gefährdungsabschätzung wären daher hinsichtlich MNA verbesserungswürdig.

Für die Abhängigkeit der Schadstoffgehalte vom Grundwasserstand wurden zwei unterschiedliche konzeptionelle Modellvorstellungen entwickelt, die aus unterschiedlichen Betrachtungsweisen resultieren. Ein Modell nimmt eine Synthese der Beobachtungen aus einem **hydrochemischen** Blickwinkel vor (Kapitel 5.4.2.3); die zweite Variante beschreibt Vorgänge aus dem Blickwinkel der **Hydrodynamik** (Kapitel 5.4.2.4). Beide Modelle basieren auf den geologischen, grundwasserhydraulischen und den hydrochemischen Untersuchungen (Kapitel 5.4.2). Die Modelle schließen sich aber nicht gegenseitig aus, sondern ergänzen sich eher. Die hydrodynamischen Wechselwirkungen könnten die Voraussetzungen schaffen, um die beobachteten hydrochemischen Prozesse zu beeinflussen bzw. zu steuern. Eine Synthese der beiden Modelle ist denkbar. Im Schadenszentrum z.B. liegt bei niedrigem Grundwasserstand residuale Phase vor, die eine größere Oberfläche besitzt. Theoretisch wäre dieser Zustand günstig für einen biologischen Abbau, allerdings fehlen hierbei die

erforderlichen verfügbaren Elektronenakzeptoren Fe^{3+} und SO_4^{2-} , da diese überwiegend als Mineralphasen vorliegen. Dies ist dadurch bedingt, dass bei niedrigem Grundwasserstand der Lösungvermittler Wasser, der für einen Transport der Elektronenakzeptoren zum biologischen Abbau notwendig wäre, eine geringere Bedeutung besitzt. Bei hohem Grundwasserstand hingegen stehen gelöste Elektronenakzeptoren in ausreichendem Maße zur Verfügung. Deren Transportrate zu den Schadstoffen hin ist größer als die Lösung von Schadstoffen aus NAPL-Phase in das Grundwasser. Der biologische Abbau ist bei hohem Grundwasserstand durch die Verfügbarkeit von gelösten Schadstoffen begrenzt; was sich in sinkenden Schadstoffkonzentrationen widerspiegelt.

Das hydrochemische Standortmodell unterstützt die Aussagen zur Anwendbarkeit von MNA am Standort. Die Verifizierung steht allerdings noch aus. Diese Verifizierung könnte im Rahmen des Monitorings erfolgen: Bei sinkendem Grundwasserstand sollte die Fahne wieder schrumpfen. Für das hydrodynamische Standortmodell steht die Verifizierung ebenfalls aus. Beide Modelle stellen Arbeitshypothesen dar, die durch entsprechende Felduntersuchungen bzw. Laborversuche zu bestätigen wären. Im Rahmen des vertieften Standort-Untersuchungsprogramms wurde bei der Fahnenkartierung die sukzessive Eingrenzung der Fahne vorgenommen. Eine vollständige Eingrenzung in Abstromrichtung steht allerdings noch aus. Eine überschlägige Prognose des zukünftigen Schadstoffverhaltens konnte getroffen werden (Kapitel 6.4). Allerdings sollten die Standortkenntnisse weiter vertieft werden, um anhand einer numerischen Modellierung eine belastbare Abbauprognose durchzuführen.

Die Kontrolle der Kontaminationsquelle ist unzureichend erfolgt, die Ermittlung des Schadstoffaustrags ins Grundwassers ist unbestimmt. Aufgrund der beobachteten Ausbreitung der Fahne in Abstromrichtung wurde eine Evaluierung von Sicherungsmaßnahmen durchgeführt, die Anlass zur Installation von Brunnen zur hydraulischen Sicherung der Fahne gab. Eine Sickerwasseruntersuchung ist nicht erfolgt.

Das Verlaufsmonitoring wurde zeitgleich mit dem vertieften Standort-Untersuchungsprogramm begonnen, es fand jedoch keine Unterteilung in verschiedene Zyklen statt. Das Messstellennetz ist im Hinblick auf eine vertikale Untersuchung der Schadstoffverteilung unzureichend ausgebaut, denn es existieren lediglich zwei Mehrfachmessstellen (GWM 5/5 und 5/10) im Bereich der Fahne. Eine flexible Reaktion auf die un-

erwartete Fahnausbreitung fand statt, wobei zusätzliche GWM im Abstrom (5/14 und 5/15) eingerichtet und zwei Jahre lang monatlich beprobt wurden.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die am Standort durchgeführten Untersuchungen in ihrer Art und ihrem Parameterumfang hinsichtlich des erarbeiteten Untersuchungs- und Auswertungsprogramms sinnvoll verwendet werden konnten. Allerdings ergaben sich bei den Voruntersuchungen sowie bei der Beprobungsdichte und Beprobungshäufigkeit Lücken, deren Schließung mit einem weiteren finanziellen Aufwand verbunden wäre. Beispielsweise wäre bezüglich des Aromatenspektrums eine Verdichtung der Datenlage wünschenswert. Das Praxisbeispiel verdeutlicht jedoch die generelle Verwendbarkeit bereits bestehender Datensätze im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms. Voraussetzung hierfür ist neben der Erhebung von längerfristigen Schadstoffdaten die Bestimmung von hydrochemischen Parametern wie z.B. die Elektronenakzeptoren Sulfat, Nitrat und Sauerstoff sowie Metabolite. Diese zusätzlichen Parameter werden jedoch häufig im Rahmen der praktischen Altlastenbearbeitung nicht erhoben. Somit würden Standorte hinsichtlich eines für NA erforderlichen Bearbeitungsstandes zumeist am Anfang des Untersuchungs- und Auswertungsprogramms auf der Stufe der „Bestandsaufnahme und Auswertung der bei der orientierenden Untersuchung/Detailuntersuchung ermittelten Daten“ stehen. Für vergleichbare Fallgestaltungen wären somit die bestehenden Datenlücken zunächst aufzuzeigen und in den nachfolgenden Schritten zu beheben.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, in einem ersten Schritt einen Vorschlag für eine Direktive für Monitored Natural Attenuation (MNA) an Grundwasserschadensfällen durch Mineralölprodukte unter Berücksichtigung der in Deutschland geltenden Vorgaben für eine konkrete technische Durchführung zu erarbeiten. Nach Sichtung des nationalen/internationalen Sachstandes wurden zunächst die Anforderungen an ein Untersuchungs- und Auswertungsprogramm zum Nachweis von Natural Attenuation (NA) herausgearbeitet. Hierauf basierend wurde ein Programm erarbeitet, welches sich an U.S. EPA (1998) anlehnt und die gesetzlichen Regelungen des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) und der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) berücksichtigt. Die Themenbereiche Probennahme und Analytik wurden unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes der Technik auf der Grundlage der einschlägigen Normen, Regelwerke und Empfehlungen sachverständiger Fachverbände erarbeitet.

Das erstellte Untersuchungs- und Auswertungsprogramm wurde in einem weiteren Schritt an einer bereits seit fünf Jahren praktizierten MNA-Maßnahme überprüft. Der hierfür ausgewählte Teilbereich am Standort des ehemaligen Militärflughafens Wegberg-Wildenrath wies eine mehrjährige Bearbeitung und umfangreiche Datensätze hinsichtlich NA auf. Anhand des Praxisbeispiels wurde die generelle Verwendbarkeit von bereits im Rahmen der bisherigen Altlastenbearbeitung erhobenen Daten im Sinne des erarbeiteten Untersuchungsprogramms aufgezeigt.

Anhand der auf bekannten Methoden basierenden hydrogeologischen Untersuchungen war es möglich, Belege für die Abhängigkeit der Konzentration von Schadstoffen im Wasser mit dem Grundwasserstand zu erarbeiten. Hierzu wurden Pumpversuchsdaten, geologische Bohrdaten und Niederschlagsdaten berücksichtigt. Daneben wurde die zeitliche Entwicklung der Grundwasserstände, der Schadstoffgehalte sowie der hydraulischen Gradienten des Grundwassers untersucht. Es zeigte sich eine signifikante Abhängigkeit der BTEX-Gehalte von einem bis zu +/- 1,7 m schwankenden Grundwasserstand, der sich unterschiedlich auswirkt: Bei hohem Grundwasserstand waren die BTEX-Konzentrationen in Herdnähe von Werten um 2500 µg/l auf ca. 1000 µg/l verringert, im Abstrom hingegen wurden bis auf ca. 1000 µg/l steigende BTEX-Konzentrationen gemessen.

Die hydraulischen Gradienten schwankten zwischen 1,5 ‰ und 15,1 ‰. Die Richtungen der horizontalen hydraulischen Gradienten variierten von 12° bis 67°. Im herdnahen Bereich war bei hohem Grundwasserstand eine Gradientenverflachung, im Abstrom eine Gradientenversteilung festzustellen. Diese Gradientenversteilung war durch den geologischen Untergundaufbau bedingt. Im Abstrom ist ein Ausdünnen der stark durchlässigen, sandig-kiesigen Sedimente festzustellen; im Gegenzug werden die geringer durchlässigen, feinsandigen und schluffigen Sedimente im Bohrprofil mächtiger. Damit ist der durchflusswirksame Querschnitt verringert, zur Aufrechterhaltung des Durchflusses bei hohem Grundwasserstand stellten sich erhöhte Fließgeschwindigkeiten in den durchlässigeren, sandig-kiesigen Aquiferbereichen ein. Dies führte letztlich zu steileren Gradienten, die eine starke Erhöhung der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit v_a bei hohen Grundwasserständen hervorriefen. Dadurch fand ein verstärktes Strömen von schadstoffbelastetem Wasser aus schadensnahen Bereichen in den Abstrom statt, was zu einer Ausdehnung der Fahne führte.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der hydrogeologischen Erkundung und der Auswertung von hydrochemischen Daten wurde für den Standort zwei konzeptionelle Modellvorstellungen entwickelt. Beim hydrochemischen Modell erfolgt durch schwankende Grundwasserstände ein Recycling der Elektronenakzeptoren SO_4^{2-} und Fe^{3+} für den Schadstoffabbau im herdnahen Bereich. Bei einem hohen Grundwasserstand werden in Verbindung mit dem Schadstoffabbau reduzierte Eisenspezies als unlösliche Eisenmonosulfide ausgefällt. Bei niedrigen Grundwasserständen werden diese Eisenmonosulfide in Folge von Belüftung zu löslichen $\text{Fe}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ -haltigen Mischkristallen oxidiert. Bei einem erneuten Anstieg des Grundwassers steht dieser Elektronenakzeptorpool für den weiteren Schadstoffabbau zur Verfügung, was wiederum zur Ausfällung der reduzierten Spezies führt.

Beim hydrodynamischen Modell werden die beobachteten Konzentrationsänderungen im Grundwasser hauptsächlich durch Phasenübergänge und der Größe der dabei zur Verfügung stehenden Grenzflächen hervorgerufen. Der Austausch von Schadstoffen aus der NAPL (**n**on-**a**queous **p**hase **l**iquids)-Phase in den bei niedrigen Grundwasserständen erhöhten Raumanteil der Bodenluft ist erheblich größer im Vergleich zum Austausch der NAPL-Phase in die (Grund)wasserphase bei hohen Grundwasserständen. Daraus resultieren höhere Schadstoffgehalte im Schadens-

zentrum bei niedrigen Grundwasserständen und geringere Gehalte bei hohen Grundwasserständen.

Die hydrogeologische bzw. hydraulische Erkundung erwies sich als eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis der hydrochemischen Prozesse am Standort. Eine wichtige Erkenntnis dieser Arbeit war die Herausarbeitung der Art des Einflusses schwankender Grundwasserstände auf die Fahndynamik. Die Ergebnisse zeigen, dass hydraulische und hydrogeologische Aspekte bei den bisher in den USA gebräuchlichen Protokollen zur Anwendung von NA (ASTM und OSWER) eine unzureichende Beachtung finden.

Die am Standort durchgeführten Untersuchungen konnten in ihrer Art und ihrem Parameterumfang hinsichtlich des erarbeiteten Untersuchungs- und Auswertungsprogramms sinnvoll verwendet werden. Allerdings ergaben sich bei den Voruntersuchungen sowie bei der Beprobungsdichte und -häufigkeit Lücken, deren Schließung mit einem weiteren finanziellen Aufwand verbunden wäre.

Anhand der Untersuchung auf aromatische Säuren (Metabolite) konnte der direkte Beweis für einen aktiven Bioabbau am Standort erbracht werden. Durch einen Vergleich des Aromatenspektrums – welches C₀-C₇-Benzole umfasste – mit dem vorgefundenen Metabolitenspektrum wurden Aussagen zum Abbauverhalten von einzelnen aromatischen Schadstoffgruppen ermöglicht. Neben den aus der Literatur bekannten aromatischen Säuren C₀-C₁-Benzylbernsteinsäure (C₀-C₁-BSA) und C₀-C₃-Benzoessäure (C₀-C₃-BA) wurden am Standort auch höher alkylierte Metabolite (C₂-C₅-BSA und C₄-C₆-BA) nachgewiesen. Es zeigte sich eine zunehmende Persistenz der Verbindungen im Grundwasser mit steigendem Grad der Alkylierung bis zu den C₄-BA.

Die Untersuchung der Verteilung von aromatischen Schadstoffen, Benzoe- und Benzylbernsteinsäuren wies auf eine deutliche Abhängigkeit der Metabolitenkonzentrationen von den Schadstoffgehalten hin. Die Korrelation der Summe C₀-C₃-Benzole (TAC) mit der Summe von aromatischen Säuren ergab überwiegend enge bis sehr enge statistische Zusammenhänge. Diese Ergebnisse unterstreichen die Nutzbarkeit dieses analytischen Werkzeugs für den qualitativen direkten Nachweis des Schadstoffabbaus hinsichtlich MNA.

Die Konzentrationen von einzelnen Metabolitenspezies lagen 3-4 Größenordnungen unter den Schadstoffgehalten. BA überwogen gegenüber BSA signifikant. Dies ist entweder als Ausdruck einer raschen Transformation der BSA zu den BA oder als

Resultat eines insgesamt persistenteren Verhaltens der BA zu interpretieren. Zwischen der hydrochemischen Entwicklung und der Metabolitenbildung ließ sich kein direkter Zusammenhang erkennen. Darüber hinaus ließ sich kein Einfluss der Hydrochemie auf die Verteilung von unterschiedlich substituierten aromatischen Säuren erkennen. Einerseits weist die Verteilung der Metabolite in Bezug auf die Schadstoffe auf die enge Beziehung von Schadstoffen und Abbauprodukten hin. Andererseits ergeben sich Belege, dass die an einer Messstelle nachgewiesenen Metabolitengehalte nicht unbedingt mit den dort gemessenen Schadstoffkonzentrationen zusammenhängen müssen. Dies bedeutet, dass die „Metabolitenfahne“ der Schadstofffahne vorausereilen kann.

Die Abbauprognose ist aufgrund des instationären Fahnenverhaltens mit größeren Unsicherheiten behaftet. Abbauraten wurden anhand von zwei unterschiedlichen Verfahren ermittelt. Ein Verfahren beinhaltet die Ermittlung von standortspezifischen Attenuationsraten aus Regressionsanalysen, die anhand einer halblogarithmischen Auftragung von Schadstoffgehalten entlang der Fahnentransekte durchgeführt wurde. Beim zweiten Verfahren wurden standortspezifische Biodegradationsraten anhand von normalisierten (d.h. für abiotische Rückhalte- und Verminderungseffekte korrigierte) Schadstoffkonzentrationen ermittelt. Die Datennormalisierung erfolgte durch zwei als konservative Tracer fungierende Isomere des Trimethylbenzols. Aus den Attenuationsraten wurde eine theoretische Zeitdauer von 20 Jahren ($BTEX_{gesamt}$) bis maximal 31 Jahren (Ethylbenzol) bis zum Erreichen des Sanierungszielwertes von $30 \mu\text{g/l}$ ermittelt. Aus den Biodegradationsraten ergab sich eine Zeitdauer von 9 Jahren (Ethylbenzol) bis maximal 83 Jahren ($Aromaten_{gesamt}$). Es zeigte sich, dass die aus den Attenuationsraten ermittelten Zeiten um ca. zwei Drittel bis drei Viertel unter den aus den Biodegradationsraten berechneten lagen. Die ermittelten Zahlen sind aufgrund des instationären Fahnenverhaltens mit größeren Unsicherheiten behaftet.

9 LITERATUR

- ALA AG QS (2000): Arbeitshilfen zur Qualitätssicherung in der Altlastenbehandlung (Abschluss der Phase 2/3: Stand Juli 2000; berichtigte Fassung Oktober 2000). AG „Arbeitshilfen Qualitätssicherung“, Altlastenausschusses (ALA) der Bund- Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) (1998a): Standard Guide for Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites (E 1943-98).- 43 S; West Conshohocken.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) (1998b): RBCA Fate and Transport Models: RBCA Fate and Transport Models: Compendium and Selection Guidance Compendium and Selection Guidance.- 30 S.; West Conshohocken.
- ARBEITSGRUPPE BODENKUNDE (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung.- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Geologische Landesämter in der Bundesrepublik Deutschland.- 4. Auflage, berichtigter Nachdruck Hannover 1996; E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Stuttgart).
- BAEDECKER, M.J., I.M. COZZARELLI, P.C. BENNETT, R.P. EGANHOUSE & HULT, M.F. (1993): Evolution of the contaminant plume in an aquifer contaminated with crude oil, Bemidji, Minnesota.- In: MORGANALP, D.W. & ARONSON, D.A. [Hrsg.]: USGS Toxic Substances Hydrology Program, Proceedings of the Technical Meeting, Colorado Springs, CO, Sept. 20-24, 1993 (USGS Water-Resources Investigations Report 94-4015) **1**: 613-619.
- BAEDECKER, M.J., I.M. COZZARELLI, R.P. EGANHOUSE, D.I. SIEGEL, AND P.C. BENNETT (1993): Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer- III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater.- *Appl. Geochem.* **8**: 569-586.
- BALL, H.A., JOHNSON, H.A., REINHARD, M. & SPORMANN, A.M. (1996): Initial reactions in anaerobic ethylbenzene oxidation by a denitrifying bacterium, strain EB1.- *J. Bacteriol.* **178**: 5755-5761.
- BARKER, J.F., PATRICK, G.C. & MAJOR, D. (1987): Natural attenuation of organic hydrocarbons in a shallow sand aquifer.- *Groundwater Monit. Rev.* **7**: 64-71.
- BARTZ, J. (1969): Ein Heizöl-Schadensfall in einem Tanklager im Rheinhafen Karlsruhe.- *Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen* **13** (5): 137-138.

- BARTZ, J. & KÄSS, W. (1972): Heizölversickerungsversuche in der Oberrheinebene- Ausbreitung von Heizöl EI und seiner löslichen Stoffe über und im Grundwasser.- 65 S. Abhandlung Geologisches Landesamt Baden-Württemberg **7**, Freiburg.
- BBodSchG (Bundes-Bodenschutzgesetz) (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten.- BGBl. I, G 5702 vom 17.03.1998.
- BBodSchV (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung) (1999).- BGBl. I, G 5702 vom 30.06.1999.
- BEITINGER, E., JUNGBAUER, H. & ROCHMES, M. (1999): „Monitored Natural Attenuation“- ein neues Sanierungsverfahren (?).- Terratech 5/99.
- BELLER, H.R., DING, W.-H. & REINHARD, M. (1995): Byproducts of anaerobic alkylbenzene metabolism useful as indicators of in situ bioremediation.- Environ. Sci. Technol. **29**: 2864-2870.
- BELLER, H.R. & SPORMANN, A.M. (1997): Benzylsuccinate formation as a means of anaerobic toluene activation by sulfate-reducing strain PRTOL1.- Appl. Environ. Microbiol., **63**: 3729-3731.
- BELLER, H.R. & SPORMANN, A.M. (1998): Analysis of the novel benzylsuccinate synthase reaction for anaerobic toluene activation based on structural studies of the product.- J. Bacteriol. **180** (20): 5454-5457.
- BELLER, H.R., SPORMANN, A.M., SHARMA, P.K., COLE, J.R. & REINHARD, M. (1996): Isolation and characterization of a novel toluene-degrading, sulfate-reducing bacterium.- Appl. Environ. Microbiol. **62** (4): 1188-1196.
- BIEGERT, T., FUCHS, G. & HEIDER, J. (1996): Evidence that anaerobic oxidation of toluene in the denitrifying bacterium *Thauera aromatica* is initiated by formation of benzylsuccinate from toluene and fumarate.- Eur. J. Biochem. **238**: 661-668.
- BLESKEN, M. & REISINGER, H. (1999): Flächenrecycling und Altlastensanierung am Beispiel eines ehemaligen Militärflughafens.- Handbuch der Altlasten (HdA): 1-20; [17. Erg.-Lfg. 2. Auflage, September 1999].
- BLODAU, C. & PFEIFFER, S. (2002): Thermodynamics and organic matter: constraints on neutralization processes in sediments of highly acidic waters.- Appl. Geochem. (im Druck).
- BOCKELMANN, A., PTAK, T. & TEUTSCH, G. (2000): Quantifizierung des natürlichen Rückhalte- und Abbaupotenzials im Feldmaßstab am Beispiel des Testfelds Süd.- In DECHEMA

- e.V. [Hrsg.]: 2. Symposium „Natural Attenuation- Neue Erkenntnisse, Konflikte, Anwendungen“, 7.-8. Dezember 2000: 27-29; Frankfurt.
- BOUWER, E.J. & MCCARTY, P.L. (1984): Modeling of trace organics biotransformation in the subsurface.- *Ground Water* **22**: 433-440.
- BUSCH, K.-F. & LUCKNER (1974): *Geohydraulik*.- Stuttgart (Enke).
- CAREY, M.A., FINNAMORE, J.R., MORREY, M.J. & MARSLAND, P.A. (2000): Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater; R&D Publication No. 95., (Environmental Agency Bristol U.K).
- CHAPELLE, F.H. (2000): The significance of microbial processes in hydrogeology and geochemistry.- *Hydrogeology Journal* **8**: 41-46.
- CHAPELLE, F.H. & LOVLEY, D.R. (1992): Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe³⁺-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water.- *Ground Water* **30**: 29-36.
- CHAPELLE, F.H., LANDMEYER, J.E. & BRADLEY, P.M. (2000): Identifying the distribution of terminal electron-accepting processes (TEAPS) in ground-water systems.- In: U.S. EPA [Hrsg.]: Workshop on Monitoring Oxidation-Reduction Processes for Ground-water Restoration; Dallas, Texas - April 25-27, 2000: 5-7.
- CHIANG, C.Y., SALANITRO, J.P., CHAI, E.Y., COLTHART & KLEIN, C.L. (1989): Aerobic biodegradation of benzene, toluene, and xylene in a sandy aquifer: data analysis and computer modeling.- *Ground Water* **27**: 823-834.
- COOPER, H.H. & JACOB, C.E. (1946): A generalised graphical method for evaluating formation constants and summarizing well-field history.- *Trans. Am. Geoph. Union* **27**: 526-534.
- COZZARELLI, I.M., BAEDECKER, M.J., EGANHOUSE, R.P., & GOERLITZ, D.F. (1994): The geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater.- *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (2): 863-877.
- COZZARELLI, I.M., BEKINS, B.A., BAEDECKER, M.J., AIKEN, G.R., EGANHOUSE, R.P. & TUCILLO, M.E. (2001): Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume.- *J. Contamin. Hydrol.* **53**: 369-385.
- COZZARELLI, I.M., EGANHOUSE, R.P. & BAEDECKER, M.J. (1989): The fate and effects of crude oil in a shallow aquifer II. Evidence of anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons.- In: MALLARD, G.E. & RAGONE, S.E. [Hrsg.]: U.S. Geological Survey Toxic

- Substances Hydrology Program- Proceedings of the Technical Meeting, Phoenix, Arizona, September 26-30, 1988: 13-20. [U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4220].
- COZZARELLI, I.M., EGANHOUSE, R.P. & BAEDECKER, M.J. (1990): Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic groundwater environment.- Environ. Geol. Water Sci. **16** (2): 134-141.
- COZZARELLI, I.M., HERMAN, J.S., BAEDECKER, M.J. (1995): Fate of microbial metabolites of hydrocarbons in a coastal plain aquifer: the role of electron acceptors.- Environ. Sci. Technol. **29**: 458-469.
- COZZARELLI, I.M., HERMAN, J.S., BAEDECKER, M.J. & FISCHER, J.M. (1999): Geochemical heterogeneity of a gasoline-contaminated aquifer.- J. Contamin. Hydrol. **40**: 261-284.
- DANIEL, R.A. & BORDEN, R.C. (1997): Spatial variability in intrinsic bioremediation rates: effects on contaminant transport.- In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A [Hrsg.]: In Situ and On-Site Bioremediation **4**: 29-34.
- DAVIS, G.B., 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.- J. Contamin. Hydrol. **36**: 265-290.
- DEV Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren; VCH (Weinheim).
- DIN 18123: Baugrund; Untersuchung von Bodenproben; Korngrößenverteilung.
- DIN 38 404: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C), T4, T5, T6, T8.
- DIN 38 405: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D), T11, T19.
- DIN 38 406: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E), T5-1, T22.
- DIN 38 407: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F), Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9).

- DIN 38 409: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), T7-1-2, T3, T6, T17, T18.
- DIN 4022: Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Bodenarten und Fels.
- DIN 4924: Filtersande und Filterkiese für Brunnenfilter.
- DIN EN 25 814 G22: Bestimmung des gelösten Sauerstoffs- Elektrochemisches Verfahren.
- DIN EN ISO 11885: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie.
- DIN EN ISO 5667-3 (1985): Water quality- Sampling- Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.
- DIN EN ISO 9377-1: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 1: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gravimetrie (Gelbdruck).
- DIN EN ISO 9377-2: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index - Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie.
- DIN EN ISO/IEC 17025: Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien.
- DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, F.A. (1990): Physical and Chemical Hydrology.- 823 S. (John Wiley & Sons).
- DOLL A. & PÜTTMANN W. (1999): Natural Attenuation – Ein in den USA weit verbreitetes Verfahren zur Reinigung von Böden und Grundwasser an kontaminierten Standorten.- Altlasten Spektrum **8** (6): 331-339.
- DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES (1983): Ermittlung, Darstellung und Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender Lockergesteine für geohydraulische Untersuchungen und für den Bau von Brunnen.- DVGW-Regelwerk Merkblatt W 113; Eschborn.
- DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES (1988): Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen.- DVGW-Regelwerk Merkblatt W 121; Bonn.
- DVGW DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES (1997): Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmeßstellen.- DVGW-Regelwerk Arbeitsblatt W 111; Bonn.

- DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU (1990): Gewinnung von Bodenwasser mit Hilfe der Saugkerzenmethode.- Merkblätter zur Wasserwirtschaft H. 217; Bonn.
- DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU (1992): Entnahme und Untersuchung von Grundwasserproben- Bearb. Vom DVWK-Fachauschuß Grundwasserchemie.- Regeln zur Wasserwirtschaft H. 128; Hamburg, Berlin (Parey).
- DVWK DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU (1997): Tiefenorientierte Probennahme aus Grundwassermeßstellen.- Merkblätter zur Wasserwirtschaft H. 245; Bonn.
- EGANHOUSE, R.P., DORSEY, T.F., PHINNEY, C.S. & WESTCOTT, A.M. (1993): Determination of C₆-C₁₀ aromatic hydrocarbons in water by purge-and-trap capillary gas chromatography.- J. Chromatogr. **628**: 81-92.
- EISWIRTH, M. & HÖTZL, H. (1998): Attenuation and biodegradation processes in leachate plumes in three different hydrogeologic settings in Germany.- In: BRAHANA et al. [Hrsg.]: Gambling with Groundwater-Physical, Chemical and Biological Aspects of Aquifer-stream Relations: 249-255.- Proceedings of IAH XXVIII Congress, Las Vegas, Nevada/USA Sept. 27 - Oct. 2, 1998.
- ELSHAHEED, M.S., GIEG, L.M., MCINERNEY, M.J. & SUFLITA, J.M. (2001): Signature metabolites attesting to the in situ attenuation of alkylbenzenes in anaerobic environments.- Environ. Sci. Technol. **35**: 682-689.
- EN ISO 10304-1 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie - Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer.
- ESSAID, H.I., BEKINS, B.A., GODSY, E.M., WARREN, E., BAEDCKER, M.J. & COZZARELLI, I.M. (1995): Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude-oil spill site.- Water Res. Research **31**: 3309-3327.
- FETTER, C. W. 1993. Contaminant Hydrogeology. Macmillan Pub. Co.
- GIEG, L.M., KOLHATKAR, R.V., MCINERNEY, M.J., TANNER, R.S., HARRIS, S.H., SUBLETTE, K.L. & SUFLITA, J.M: (1999): Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons in a gas condensate-contaminated aquifer.- Environ. Sci. Technol. **33**: 2550-2560.
- GRATHWOHL, P. (2000): Gefahrenbeurteilung „Grundwasser“ bei kontaminierten Böden/Materialien/Altlasten: Methoden zur Sickerwasserprognose.- 41 S.; Boden- und Altlastensymposium, Berlin-Schöneberg, 23./24.05.2000.

- GRBIC-GALIC, D. & VOGEL, T.M. (1987): Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures.- *Appl. Env. Microbiol.* **53**: 254-260.
- HADLEY, P.W. & ARMSTRONG, R. (1991): „Where's the benzene?“- Examining California groundwater quality surveys.- *Ground Water* 29: 35-40.
- HAMPTON, C.V., PIERSON, W.R., HARVEY, T.M., UPDEGROVE, W.S. & MARANO, R.S. (1982): Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 1. A qualitative gas chromatography/mass spectrometry survey.- *Environ. Sci. Technol.* **16**: 287-298.
- HARWOOD, C.S. & GIBSON, J. (1997): Minireview: shedding light on anaerobic benzene ring degradation: a process unique to prokaryotes?.- *J. Bacteriol.* **179** (2): 301-309.
- HEIDER, J., & FUCHS, G. (1997): Anaerobic metabolism of aromatic compounds.- *Eur. J. Biochem.* **243**: 577-596.
- HEMPFLING, R., HOFFMANN, K., LASSONCZYK, B., MAHR, A., REINHARDT, W. & SCHNEIDER, M. (1997): Untersuchungsstrategie für die Orientierende- und Detailuntersuchung von altlastverdächtigen Flächen.- F+E-Vorhaben Umweltbundesamt - FB 97-087.
- HERON, G., BJERG, P.L. & CHRISTENSEN, T.H. (1995): Redox buffering in shallow aquifers contaminated by leachate.- In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOWNEY, D.C. [Hrsg.]: *Intrinsic Bioremediation* **3**: 143-151; Columbus, OH (Battelle Press).
- HÖLTING, B. (1989): *Hydrogeologie*.- 3. Aufl., 396 S.; Stuttgart (Enke).
- HUBBARD, C.E., BARKER, J.F., O'HANNESIN, S.F., VANDEGRIENDT, M. & GILHAM R.W. (1994): Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer.- *American Petroleum Institute Publication* 4601, 226 S., Washington, D.C.
- INGENIEURBÜRO HYDR.O. (1997): Sanierungsdokumentation Wegberg-Wildenrath - ehemaliger Militärflughafen - Altlastenverdachtsfläche 5- (Juni 1997).- [unveröffentlicht].
- INGENIEURBÜRO HYDR.O. (1999): Ehemaliger Militärflughafen Wegberg-Wildenrath, Grundwasserzustand 1999 (10.12.1999).- 8 S. + 4 Anlagen [unveröffentlicht].
- KAMPBELL D.H. & VANDEGRIFT, S.A. (1998): Analysis of dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas chromatographic technique.- *J. Chromatogr. Sci.* **36**: 253-256.
- KAMPBELL D.H., WILSON, J.T. & VANDEGRIFT, S.A. (1989): Dissolved oxygen and methane in water by a GC headspace equilibrium technique.- *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **36**: 249-257.

- KARTHIKEYAN, R. & BHANDARI, A. (2001): Anaerobic biotransformation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil microcosms: a review.- *J. Haz. Substance Res.* **3**: 1-19.
- KARICKHOFF, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- *Chemosphere* **10**: 833 - 846.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. & SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants in sediment suspension.- *Water Research* **13** (3): 241 - 248.
- KRIEGER, C.J., BELLER, H.R., REINHARD, M. & SPORMANN, A.M. (1999): Initial reactions in anaerobic oxidation of m-xylene by the denitrifying bacterium *Azoyrcus* sp. strain T.- *J. Bacteriol.* **181** (20): 6403-6410.
- LANGGUTH, H.-R. & VOIGT, R. (1980): *Hydrogeologische Methoden*.- 486 S.; (Springer).
- LAWA LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (1993): *Grundwasserbeschaffenheit.- Grundwasser-Richtlinien für Beobachtung und Auswertung Teil 3*; 59 S., Essen (Woeste Druck + Verlag).
- 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.- *J. Cont. Hydrol.* **50**: 139-158.
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1995): *Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren.- Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle Bd. 16*, 390 S.; Karlsruhe.
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1996): *Grundwasserüberwachungsprogramm- Beprobung von Grundwasser- Literaturstudie*.- 66 S.; Karlsruhe.
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1997): *Grundwasserüberwachungsprogramm in Baden-Württemberg- Grundsatzpapier 3.8- Anleitung zur Probennahme von Grund-, Roh- oder Trinkwasser (Juli 1997)*, 14 S.; Karlsruhe.
- LIPPOK, W. (1966): Modellversuche über das Verhalten von Heizöl EL im porösen Medium.- *Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen* **10** (5): 145-157.
- LOVLEY, D.R. & GOODWIN, S. (1988): Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments.- *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**: 2993-3003.
- LOVLEY, D.R., BAEDECKER, M.J., LONERGAN, D.J., COZZARELLI, I.M., PHILLIPS, E.J. & SIEGEL, D.I. (1989): Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction.- *Nature* **339**: 254-260.

- LOVLEY, D.R., CHAPPELLE, F.H. & WOODWARD, J.C. (1994): Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater.- Environ. Sci. Technol. **28**: 1205-1210.
- LÜHR, H.-P. (2000): Grundsätze für das Monitoring im Zusammenhang mit Natural Attenuation bei der Altlastensanierung.- Altlasten Spektrum **8** (6): 345-353.
- MANNHEIMER VERSORGUNGS- UND VERKEHRSGESELLSCHAFT MBH (1997): Vorstellung der SPR-Methode und Beispiel für den Einsatz bei der Grundwassergüteüberwachung.- Vortrag MVV Fachseminar für Anwender „Tiefenorientierte Grundwasserprobenahmen“, 18.06.1997.
- MARTUS, P. & PÜTTMANN, W. (2000): Grundlagen zur Erstellung einer Direktive für ‚Natural Attenuation‘ bei Grundwasserschadensfällen.- Altlasten Spektrum **9** (2): 87-105.
- MCALLISTER & CHIANG, C.Y. (1994): A practical approach to evaluating natural attenuation of contaminants in ground water.- Groundwater Monit. Remed. **14**: 161-173.
- MERCER, J.W. & COHEN, R.M. (1990): A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation.- J. Contamin. Hydrol. **6**: 107-163.
- MINNESOTA POLLUTION CONTROL AGENCY (2000): Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water (Draft).- 49 S.
- NEWELL, C.J., HOPKINS, L.P. & BEDIANT, P.B. (1990): A hydrogeologic database for groundwater modeling.- Ground Water **28**: 703-714.
- NEWELL, C.J., MCLEOD, R.K. & GONZALES, J.R. (1996): BIOSCREEN Natural Attenuation Decision Support System User's Manual, Version 1.3 (EPA/600/R-96/087).- Robert S. Kerr Environmental Research Center, Ada, Oklahoma, USA.
- NRC NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1994): Alternatives for ground water cleanup.- Washington, DC.
- NRC NATIONAL RESEARCH COUNCIL (2000): Natural Attenuation for Groundwater Remediation.-255 S.; Washington, D.C. (National Academy Press).
- PFANNKUCH, H. (1984): Mass-exchange processes at the petroleum-water interface.- In: HULT, M.F. [Hrsg.]: Toxic-Waste Technical Meeting; Tucson, Arizona, March 20-22, 1984; U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 84-4188: 23-48.
- POSTMA, D. & JAKOBSEN, R. (1996): Redox zonations: equilibrium constraints on the Fe³⁺/SO₄²⁻-reduction interface.- Geochim. Cosmochim. Acta **60**: 3169-3175.

- PROMMER, H., BARRY, D.A. & DAVIS, G.B. (1998): Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: field investigations and biogeochemical modelling.- *Org. Geochem.* **30**: 423-435.
- PÜTTMANN W., MARTUS P. & SCHMITT, R. (2000): Natural Attenuation von MKW im Grundwasser.- In: DECHEMA e.V [Hrsg.]: Tagungsband zum Symposium „Natural Attenuation, Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien“, 27.-28. Oktober 1999: 79-93, Frankfurt am Main.
- RABUS, R. & WIDDEL, F. (1995): Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria.- *Arch. Microbiol.* **163**: 96-103.
- REISINGER, C., GRATHWOHL, P. (1997): Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden).- *Altlastennews* März 1997.
- REISINGER, H. (2002): persönliche Mitteilung.
- RICE, D.W., DOOHER, B.P., CULLEN, S.J., EVERETT, L.G., KASTENBERG, W.E., GROSE, R.D., MARINO, M. (1995): California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) Historical Case Analyses; UCRL-AR-122207; Lawrence Livermore National Laboratory: Livermore, CA.
- RIFAI, H.S., BORDEN, R.C., WILSON, J.T. & WARD, C.H. (1995): Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration.- In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOWNEY, D.C. [Hrsg.]: *Intrinsic Bioremediation* **3**: 1-29; Columbus, OH (Battelle Press).
- RÜGNER, H., KLEINADAM, S. & GRATHWOHL, P. (1997): Sorptionsverhalten organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial am Beispiel des Phenanthrens.- *Grundwasser* **3**: 133-138.
- RÜGNER, H., TEUTSCH, G., GRATHWOHL, P. & KOHLER, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser- Stand der Technik, Methoden zur Implementierung.- *Altlastenforum Baden-Württemberg e.V.* [Hrsg.], Heft 5, 35 S.; Stuttgart (Schweizerbart).
- SALANITRO, J.P. (1993): The role of bioattenuation in the management of aromatic hydrocarbon plumes in aquifers.- *Groundwater Monit. Rev.* **7**: 150-161.
- SCHIRMER, M. & WEIß, H. (1999): Einfluss refraktärer Substanzen wie Methyltertiärbutylether (MTBE) auf den „Natural Attenuation“-Ansatz in Grundwasserleitern.- *Altlasten Spektrum* **8** (6): 340-344.

- SCHLEGEL, H.G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie.- 634 S.; Georg Thieme Verlag (Stuttgart, New York).
- SCHMIDT, B. (1988): Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW) im Untergrund (Literaturstudie).- In: CZURDA, K. & HÖTZL, H. [Hrsg.]: Schr. Angew. Geol. Karlsruhe **5**, 118 S., Karlsruhe.
- SCHMITT, R. (2000): Anaerober in-situ-Metabolismus aromatischer Kohlenwasserstoffe unter wechselnden Redox-Verhältnissen bei der Sanierung des Grundwasserleiters an einem ehemaligen Gaswerksstandort.- Dissertation RWTH Aachen.
- SCHMITT, R.; LANGGUTH, H.-R. & PÜTTMANN, W. (1998): Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und Metabolitenbildung im Grundwasserleiter eines ehemaligen Gaswerkstandorts.- Grundwasser **3**: 78-86.
- SCHMITT, R. REISINGER, H. BLESKEN, M. & PÜTTMANN, W. (2000): „Monitored Natural attenuation“ als Sanierungskonzept eines BTEX-Grundwasserschadens an einem ehemaligen Militärflughafen.- Altlasten Spektrum **9** (2): 335-344.
- SCHMITT, R.; LANGGUTH, H.-R., PÜTTMANN, W., ROHNS, H.P., ECKERT, P. & SCHUBERT, J. (1996): Biodegradation of aromatic hydrocarbons under anoxic conditions in a shallow gravel aquifer of the Lower Rhine Valley, Germany.- Org. Geochem. **25**: 41-50.
- SCHWARZENBACH, R.P., GIGER, W., HÖHN, E. & SCHNEIDER, J.K. (1983): Behaviour of organic compounds during infiltration of river water to groundwater- Field studies.- Environ. Sci. Technol. **17** (8): 472 - 479.
- SCHWARZENBACH, R.P. & WESTALL, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to ground water- Laboratory sorption studies.- Environ. Sci. Technol. **15** (11): 1360 - 1367.
- SCHWILLE, F. (1966): Die Kontamination des Untergrundes durch Mineralöl- ein hydrologisches Phänomen.- Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen, **10** (6): 194-207.
- SLEEP, B.E. & SYKES, J.F. (1989): Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media.- Water Res. Research **25**: 81-92.
- SONDERMANN, W.D. (1999): Natural Attenuation... Naturnahe Sanierungsstrategie?.- Altlasten Spektrum **8** (6): 325-326.
- SPORMANN, A.M. & WIDDEL, F. (2000): Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria.- Biodegradation **11**: 85-105.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1970): Aquatic Chemistry.- 583 S.; New York (Wiley Interscience).

- SUFLITA, J.M. & MORMILE, M. (1993): Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface.- *Environ. Sci. Technol.* **27**: 976-978.
- THEIS, C.V. (1935): The relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using groundwater storage.- *Trans. Am. Geoph. Union* **16**: 519-524.
- TNO - NETHERLANDS ORGANIZATION FOR APPLIED SCIENTIFIC RESEARCH (1999): Monitored Natural Attenuation: Review of Existing Guidelines and Protocols.- 69 S. + XXXIV S.; Apeldoorn, The Netherlands.
- U.S. EPA (1992): Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry; Method 524.2.
- U.S. EPA (1998): Technical Protocol für Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Ground Water (EPA/600/R-98/128).- Washington DC, September 1998.
- U.S. EPA, OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites (OSWER Directive 9200,4-17).- 25 S.; Washington, D.C., April 1999.
- U.S. EPA. (1986). Test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods, 3rd ed.; Washington, DC; SW 8015, SW 8260.
- U.S. EPA. (2002). Groundwater Remedies Selected at Superfund Sites (EPA-542-R-01-022).- 17 S. + 2 Anhänge; Washington, DC.
- UMWELTBUNDESAMT -UBA- (1999a): Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager; Band I „Entscheidungsgrundlagen“; Umweltbundesamt [Hrsg.]- UBA-Texte 28/99.
- UMWELTBUNDESAMT -UBA- (1999b): Erarbeitung von Programmen zur Überwachung von altlastverdächtigen Flächen und Altlasten, Forschungsbericht 296 77 816; 663 S.
- UMWELTBUNDESAMT -UBA- (2000): Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften (UBA-FB 000287).- 224 S.
- VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (VDI) (1997): Emissionsminderung, Anlagen zur Bodenluftabsaugung und zum Grundwasser-strippen.- VDI-Richtlinie 3897; Düsseldorf.
- VOGLER, M. (1999): Einfluss der Kapillarität auf die Mehrphasenströmung bei der Sanierung von Mineralölschadensfällen im Boden.- *Mitteilungen des Institutes und der Versuchsanstalt für Geotechnik der Technischen Universität Darmstadt* **45**, 225 S.; Darmstadt.

- 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 degradation.- *Water Res. Research* **30**: 1561-1570.
- VROBLESKY, D.A., BRADLEY, P.M. & CHAPELLE, F.H. (1996): Influence of electron donor on the minimum sulfate concentration required for sulfate reduction in a petroleum-contaminated aquifer.- *Environ. Sci. Technol.* **30**: 1377-1381.
- WEISFLOG, D. (1966): Mikroskopische Untersuchungen über das Verhalten von Wasser und Mineralöl im porösen Medium.- *Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen* **10** (5): 158-165.
- WIEDEMEIER T.H., RIFAI H.S., NEWELL, C.J. & WILSON, J.T. (1999): Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface.- 617 S.; (John Wiley & Sons).
- WIEDEMEIER, T.H., SWANSON, M.A., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H., MILLER, R.N. & HANSEN, J.E. (1995): Patterns of intrinsic bioremediation at two U.S. Air Force bases.- In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOWNEY, D.C. [Hrsg.]: *Intrinsic Bioremediation*: 31-51; Columbus, OH (Battelle Press).
- WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES (WDNR) (1999): Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases (Pub-RR-614).- 43 S. + 4 Anhänge; (Bureau for Remediation and Redevelopment).
- WISOTZKY, F. & ECKERT, P. (1997): Sulfat-dominiertes BTEX-Abbau im Grundwasser eines ehemaligen Gaswerksstandortes.- *Grundwasser* **2**: 11-21.
- YU, S.C. (1995): Transport and fate of chlorinated hydrocarbons in the vadose zone- A literature review with discussions on regulatory implications.- *J. Soil Contamin.* **4**: 25-56.
- ZEYER, J., BOLLIGER, C., BERNASCONI, S. & SCHROTH, M. (1999): Intrinsische Bioremediation von Mineralölkontaminationen im Grundwasser: Fallstudie Studen.- In: HEIDEN, S., ERB, R., WARRELMANN, J. & DIERSTEIN, R. [Hrsg.]: *Initiativen zum Umweltschutz-Biotechnologie im Umweltschutz* **12**: 132-138.
- ZILLIOX, L., MUNTZER, P. & MENANTEAU, J.J. (1973): Problème de l'échange entre un produit pétrolier immobile et l'eau en mouvement dans un milieu poreux.- *Rev. Inst. Fr. Pét.* **28** (2): 185-200.

Anhang

Anhang A-1

Analysenergebnisse polare Kohlenwasserstoffe

	Probe	5/Br.1	5/Br.2	5/4	5/5 flach	5/5 tief	5/6	5/7	5/9 tief	5/10 flach	5/10 tief	5/11	5/14	5/15
Substanz	Substanz	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Benzoessäuremethylester	BA													
Methylbenzoessäuremethylester	MBA	0,83					2,00	0,01						
C2-Benzoessäuremethylester	DMBA	17,93		4,48	0,23	0,32	9,53	2,71		1,02	0,06	8,33	1,52	
C3-Benzoessäuremethylester	C3-BA	11,73		3,13	0,49	0,71	6,23	2,28		5,04	0,72	7,46	3,41	
C4-Benzoessäuremethylester	C4-BA	5,70		1,25	0,32	0,47	3,60	1,57		2,46	0,30	10,18	3,43	
C5-Benzoessäuremethylester	C5-BA	3,06		1,30	0,16	0,81	2,55	1,89		1,35	0,26	1,11	1,03	
C6-Benzoessäuremethylester	C6-BA	15,76		3,01	0,00	1,96	1,39	3,61		1,21	0,17	5,79	3,12	
Benzylbernsteinsäuredimethylester	BSA													
C1-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C1-BSA	1,47		0,25			0,09					2,00	0,46	
C2-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C2-BSA	1,93					0,27			0,25		1,20	0,48	
C3-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C3-BSA	1,01					0,46			0,42		1,17	0,25	
C4-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C4-BSA	0,13					0,07					0,73		
C5-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C5-BSA	0,02					0,01			0,14		0,11		
	Summe C0-C6-Benzoessäuremethylester	55,02		13,17	1,20	4,26	25,30	12,07		11,09	1,52	32,88	12,52	
	Summe C0-C5-Benzylbernsteinsäuredimethylester	4,55		0,25			0,90			0,82		5,22	1,19	

Bei den angegebenen Substanzgruppen handelt es sich bis auf den Benzoessäuremethylester und den Benzylbernsteinsäuredimethylester um die Summe der jeweiligen Isomere. Eine Bestimmung der Isomerie wurde nicht durchgeführt.

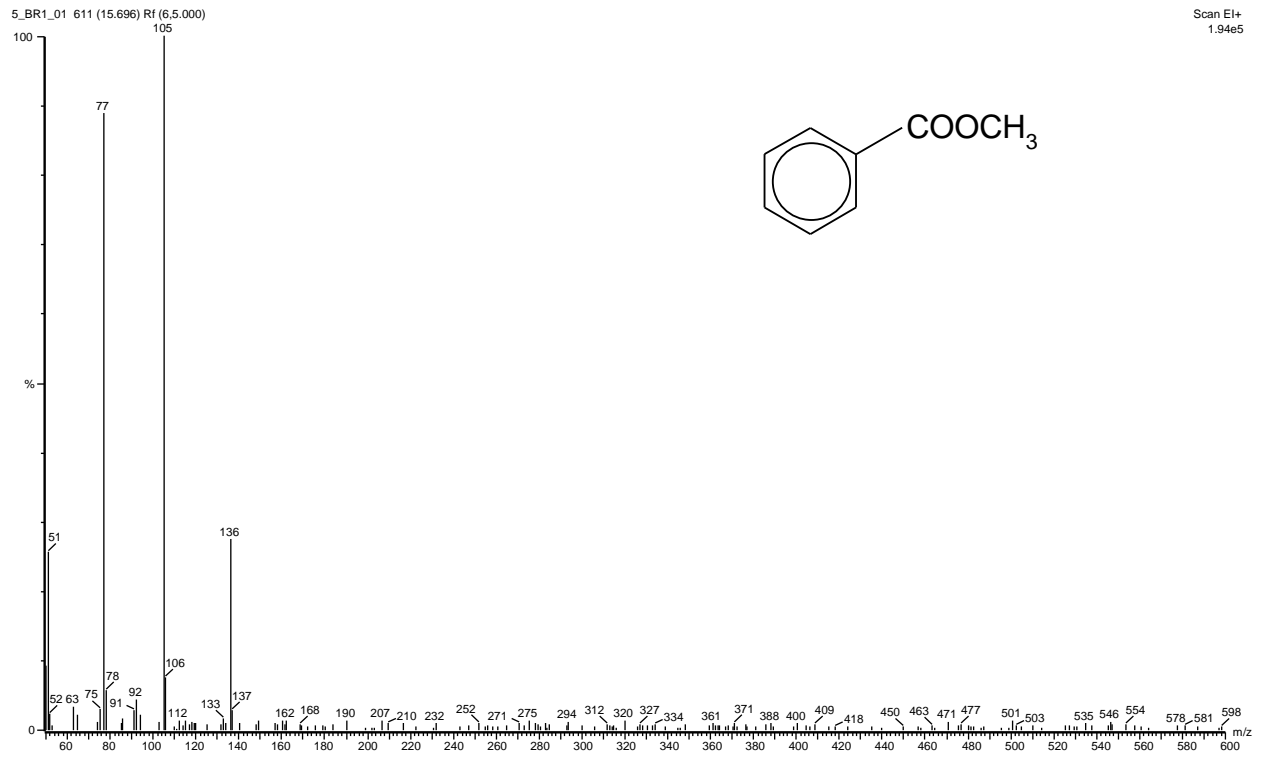
	Probe	5/Br.1	5/Br.2	5/4	5/5flach	5/5 tief	5/6	5/7	5/9 tief	5/11	5/10 flach	5/10 tief	5/14	5/15
	Substanz	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Benzoessäuremethylester	BA	0,40	1,57	3,34	0,93		0,59	2,03	1,45	0,54	0,78	0,69	0,80	1,32
Methylbenzoessäuremethylester	MBA		0,49	4,60	0,78		4,08	5,76	0,61		27,01		0,88	
C2-Benzoessäuremethylester	C2-MBA	15,30		3,08			18,51	7,68		5,48	33,18		2,15	
C3-Benzoessäuremethylester	C3-BA	10,87		2,80			16,84	8,52		9,32	0,22	1,04	3,92	
C4-Benzoessäuremethylester	C4-BA	10,81		7,99			19,68	15,52		16,36	0,99	0,76	10,56	
C5-Benzoessäuremethylester	C5-BA	7,67		2,32		0,41	16,39	7,18		11,26	1,11		6,32	
C6-Benzoessäuremethylester	C6-BA	8,14		3,95				3,10		7,77			2,47	
Benzylbernsteinsäuredimethylester	BSA													
C1-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C1-BSA						1,03	2,10		1,62			1,09	
C2-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C2-BSA	1,10		0,66			0,66			0,91				0,27
C3-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C3-BSA	2,00					1,94	0,80		0,72	0,39		0,58	
C4-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C4-BSA													
C5-Benzylbernsteinsäuredimethylester	C5-BSA													
	Summe C0-C6-Benzoessäuremethylester	53,19	2,07	28,08	1,71	0,41	76,09	59,80	2,07	50,73	63,30	2,48	27,10	1,32
	Summe C0-C5-Benzylbernsteinsäuredimethylester	3,10		0,66			3,63	2,90		3,25	0,39		1,67	0,27

Bei den angegebenen Substanzgruppen handelt es sich bis auf den Benzoessäuremethylester und den Benzylbernsteinsäuredimethylester um die Summe der jeweiligen Isomere.

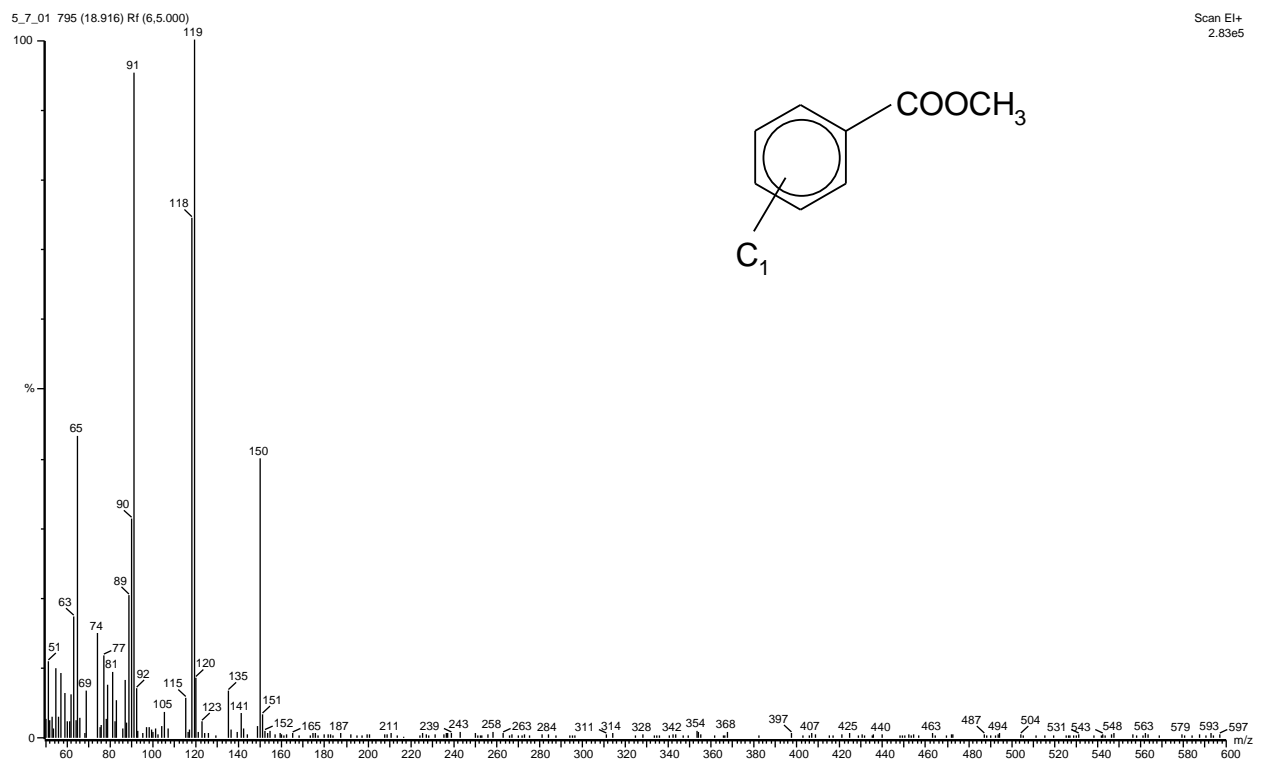
Eine Bestimmung der Isomerie wurde aufgrund des Fehlens von Standardverbindungen nicht durchgeführt.

Anhang A-2

Massenspektren der aromatischen polaren Kohlenwasserstoffe



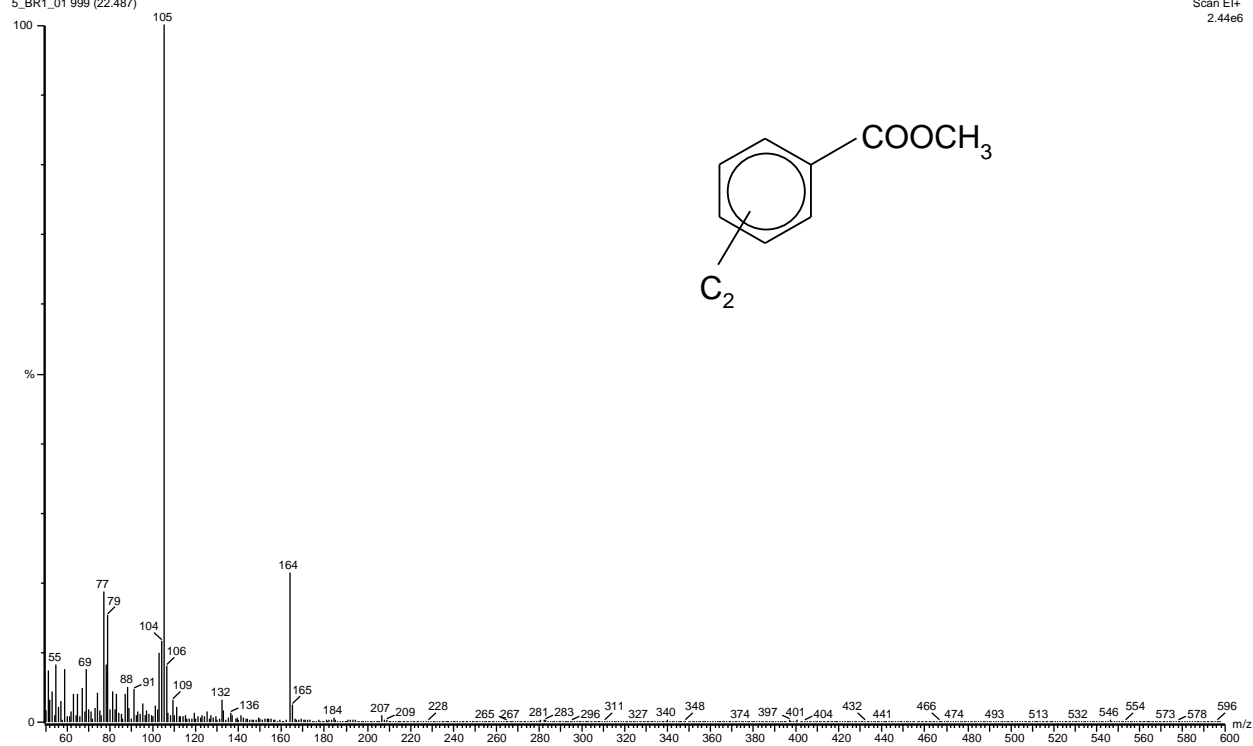
Benzoensäuremethylester



C₁-Benzoensäuremethylester

5_BR1_01 999 (22.487)

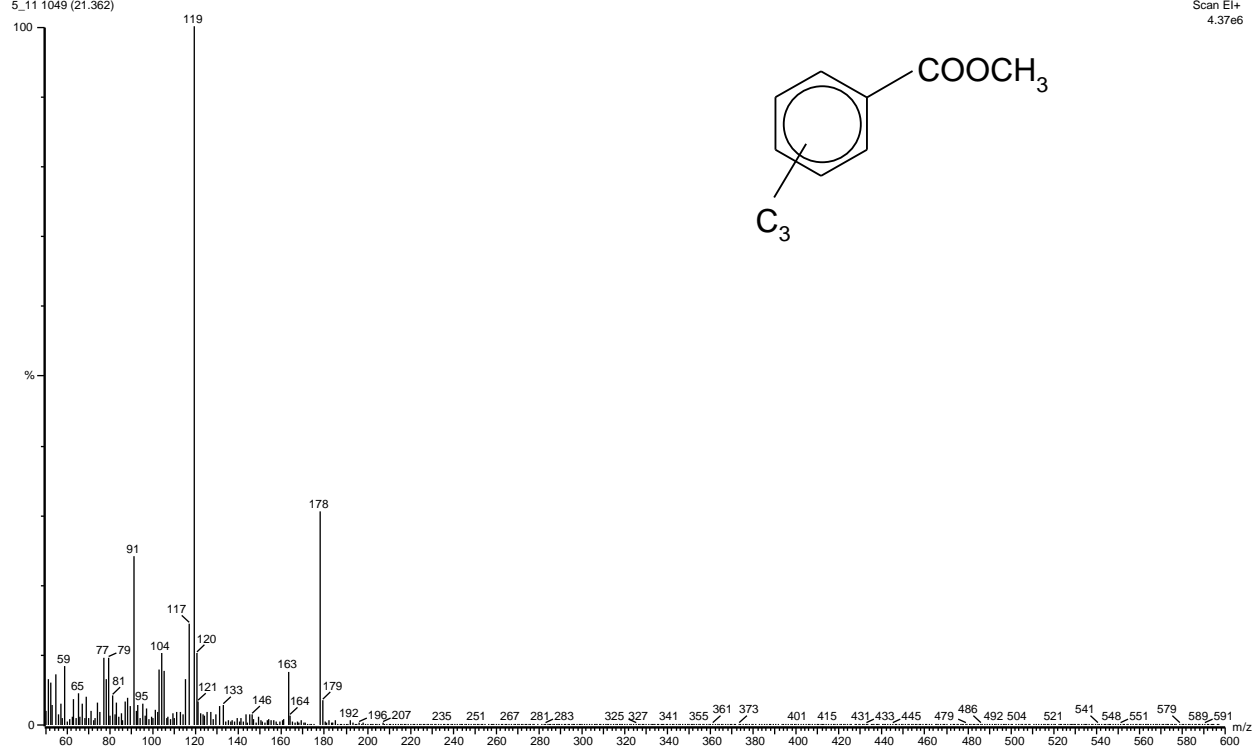
Scan EI+
2.44e6



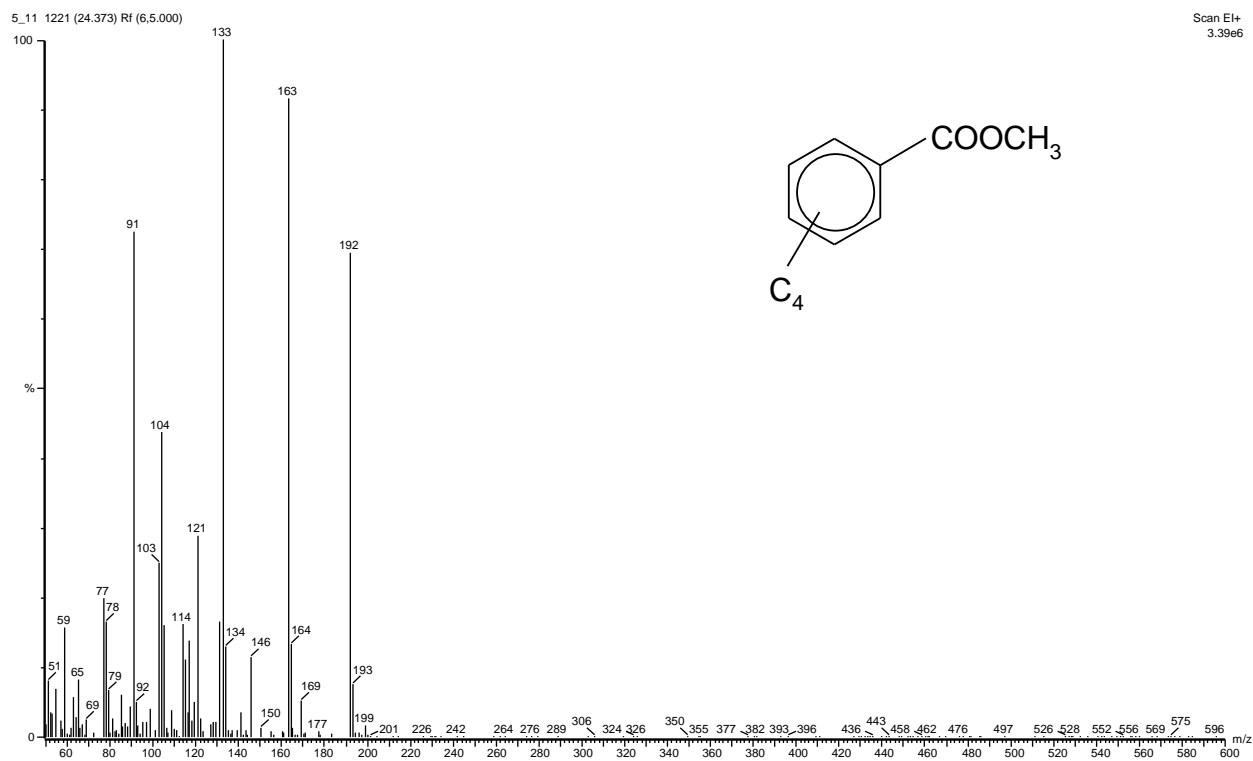
C₂-Benzoessäuremethylester

5_11 1049 (21.362)

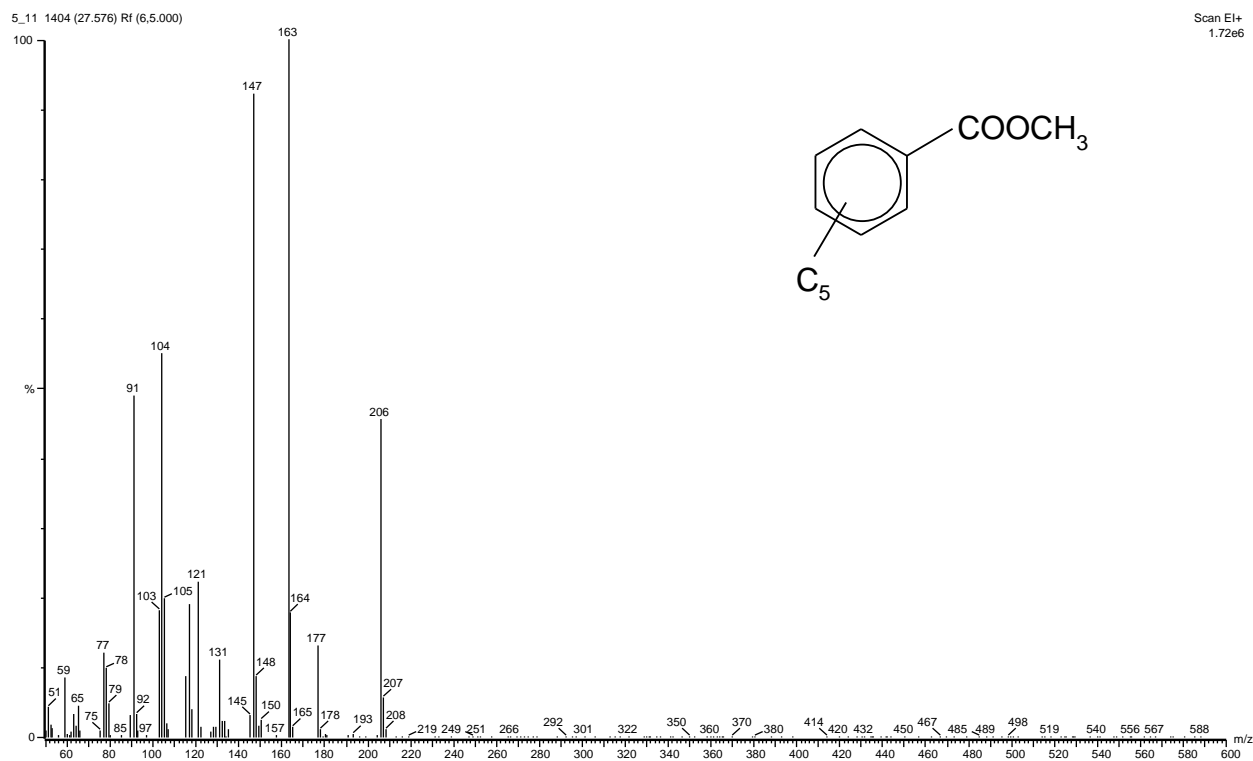
Scan EI+
4.37e6



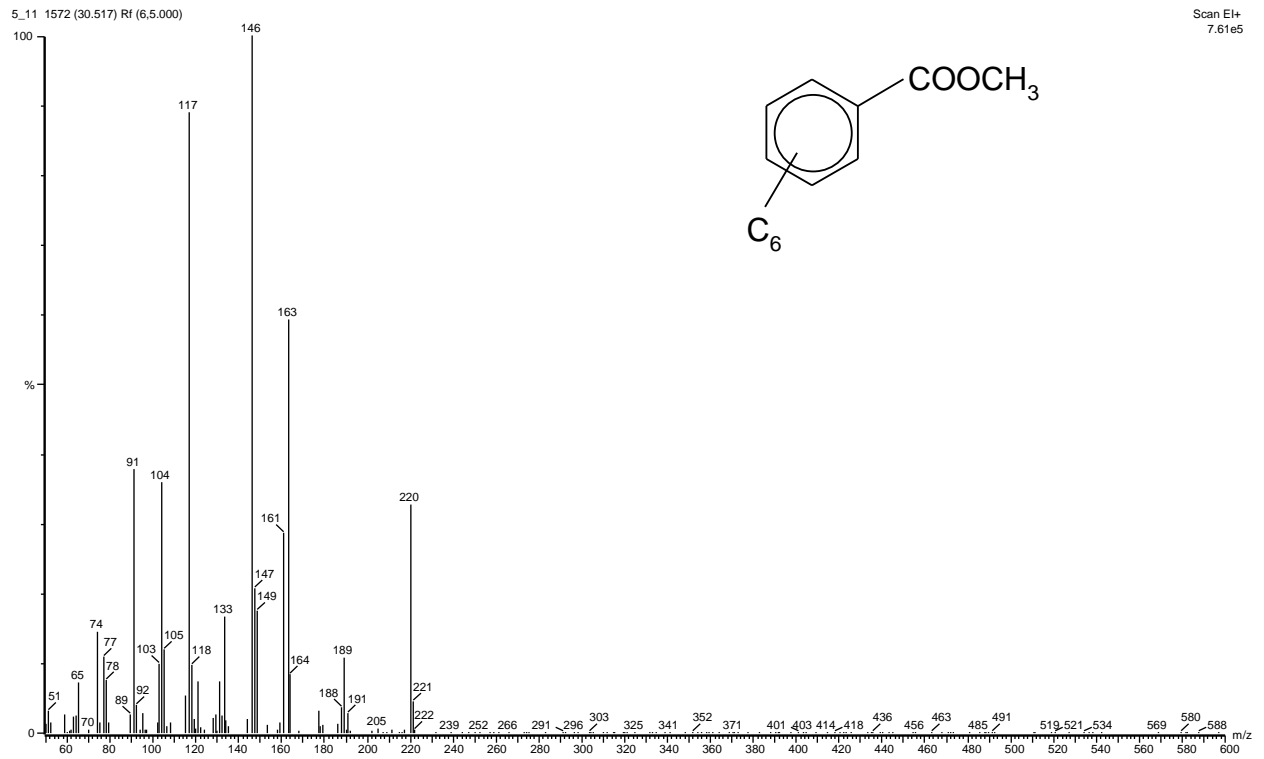
C₃-Benzoessäuremethylester



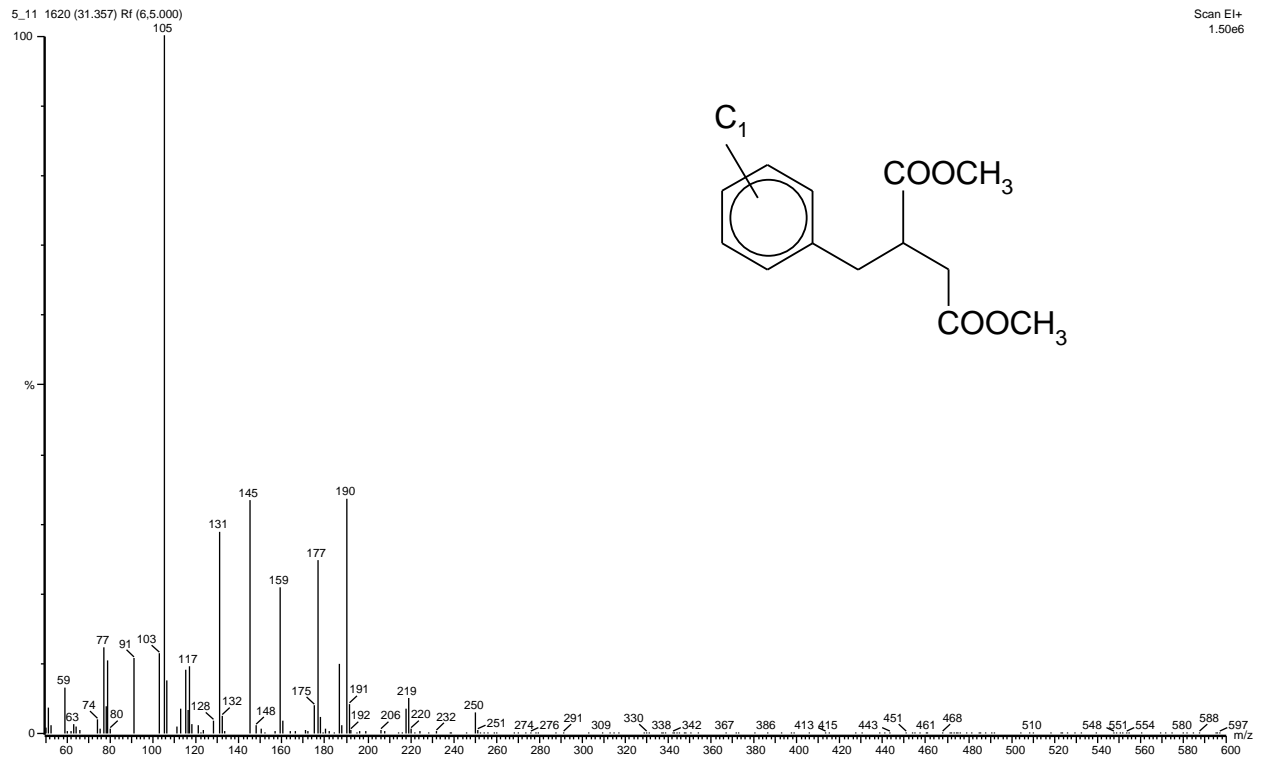
C₄-Benzoessäuremethylester



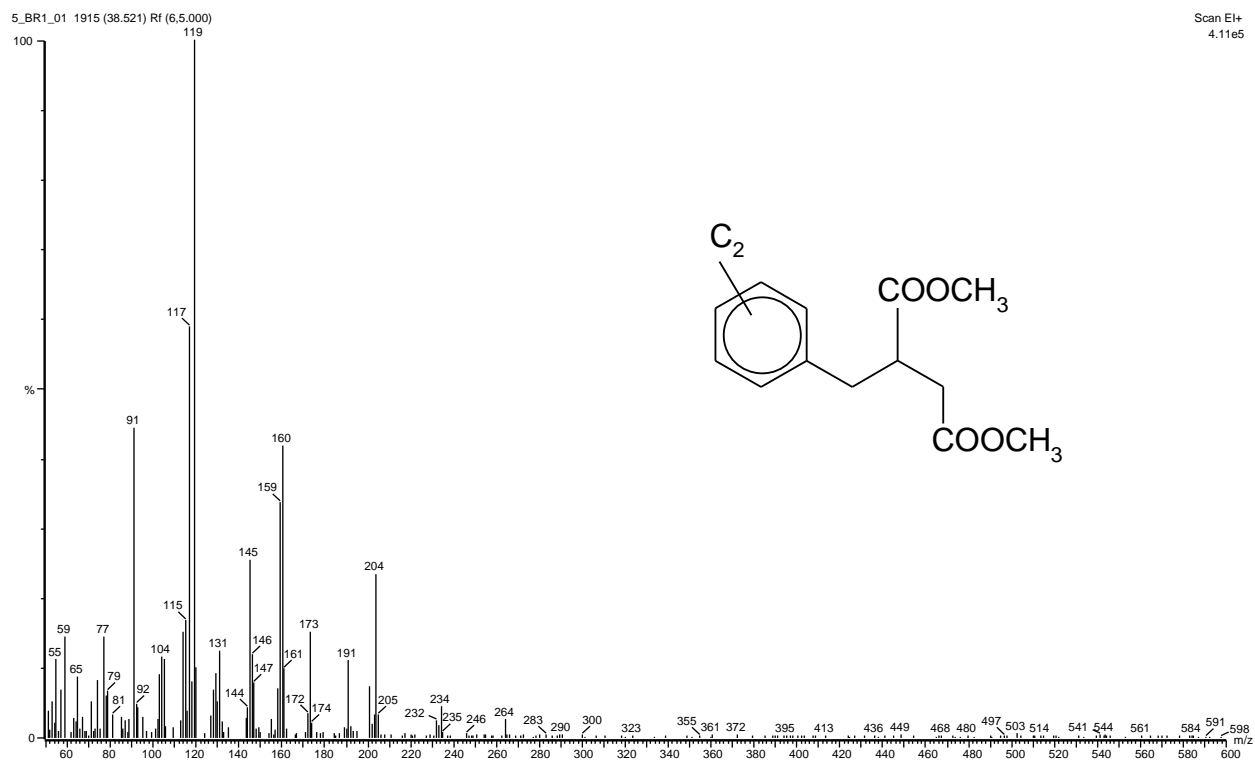
C₅-Benzoessäuremethylester



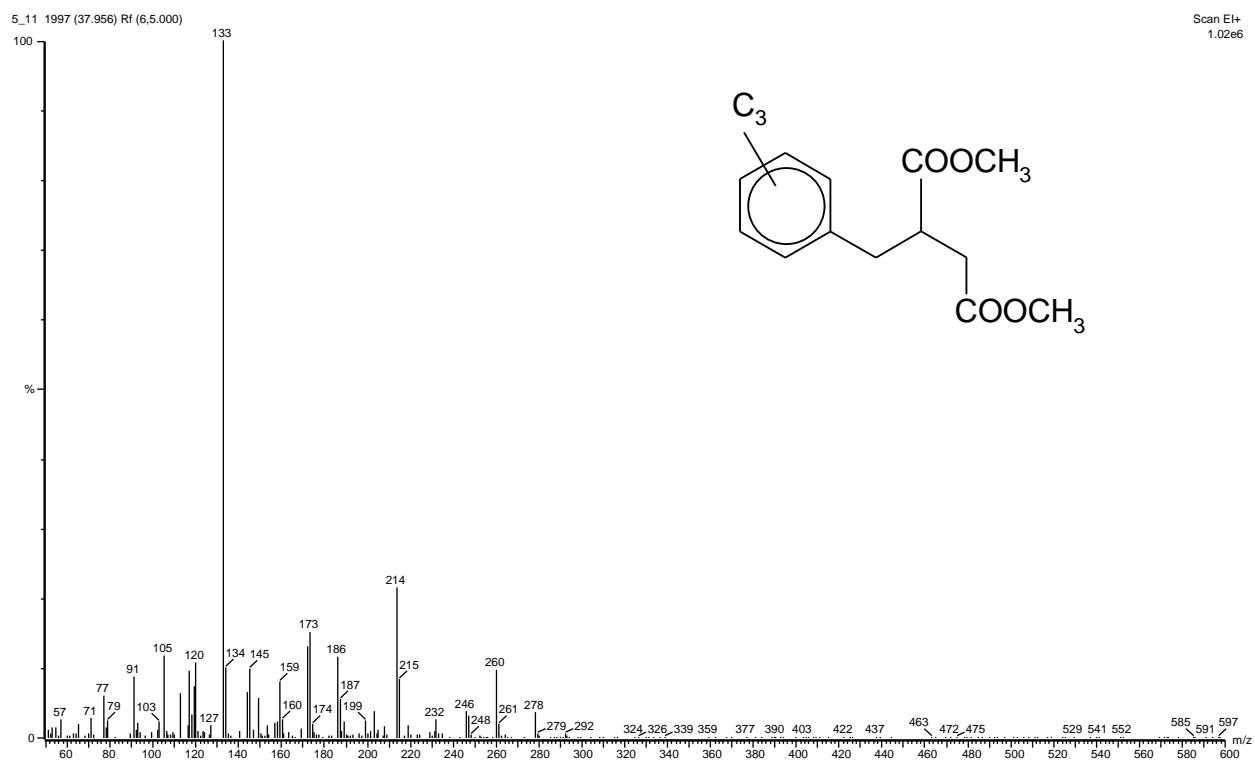
C₆-Benzoensäuremethylester



C₁-Benzylbernsteinsäuredimethylester



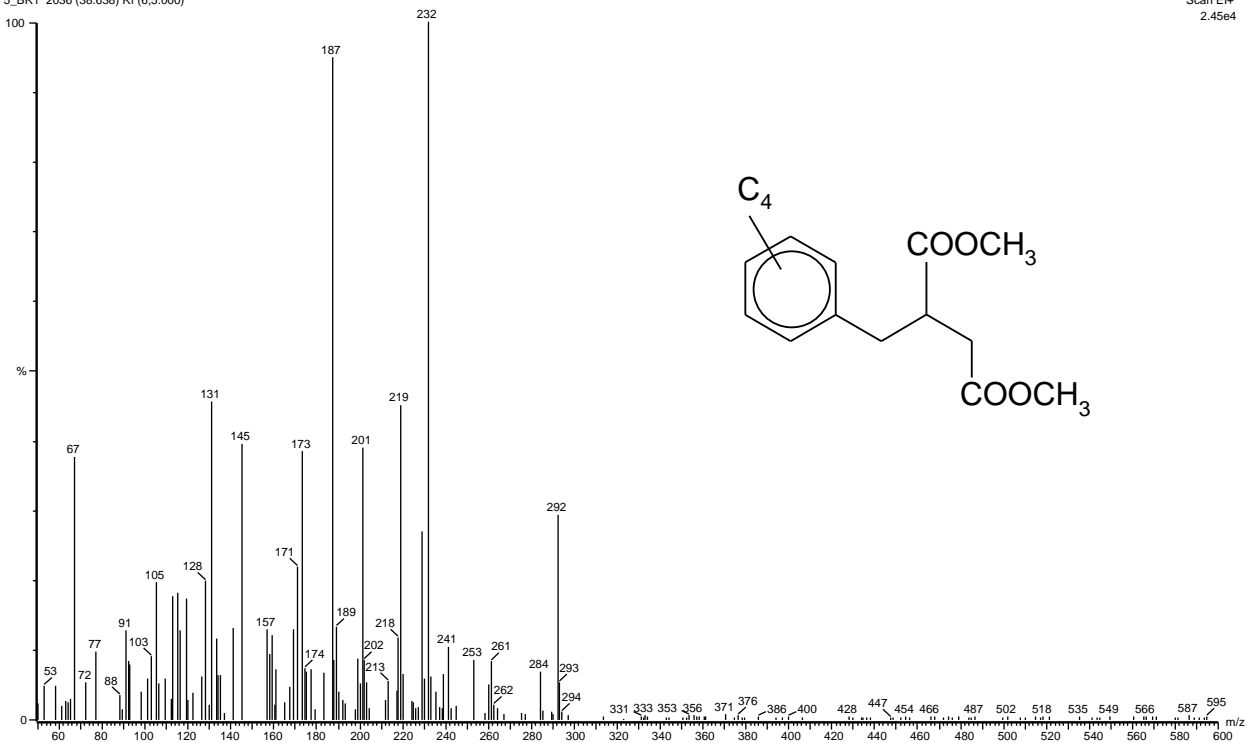
C₂-Benzylbernsteinsäuredimethylester



C₃-Benzylbernsteinsäuredimethylester

5_BR1 2036 (38.638) Rf (6.5.000)

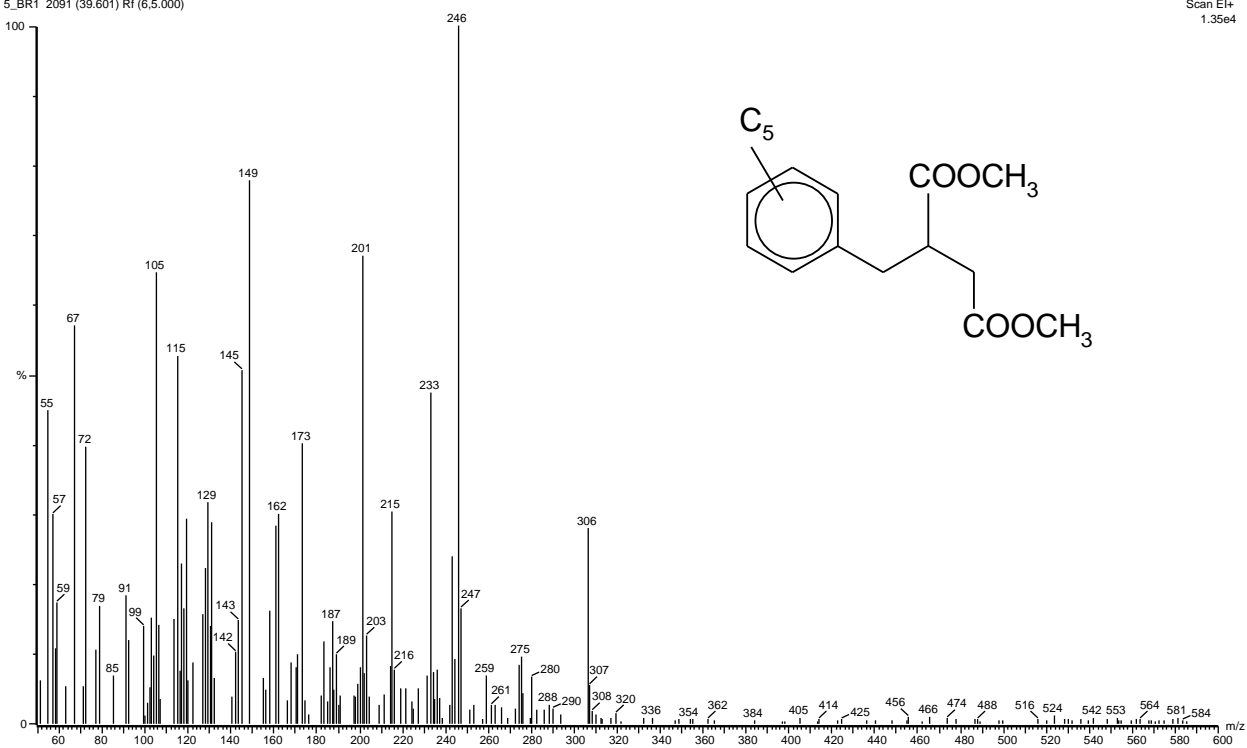
Scan EI+
2.45e4



C₄-Benzylbernsteinsäuredimethylester

5_BR1 2091 (39.601) Rf (6.5.000)

Scan EI+
1.35e4



C₅-Benzylbernsteinsäuredimethylester

Anhang A-3

Kalkulationsblätter Mann-Kendall-Statistik

**State of Wisconsin
Department of Natural Resources
Remediation and Redevelopment Program**

**Mann-Kendall Statistical Test
Form 4400-215 (5/2000)**

Notice: This form is provided to consultants as an optional tool to be used to provide groundwater contaminant data required to support site closure requests under s. Comm 46.07 or s. NR 746.07, Wis. Adm. Code. Use this form or a manual method to calculate the Mann-Kendall statistic, as specified in Appendix A of ch. Comm 46 and ch. NR 746, Wis. Adm. Code.

Instructions: To use the spreadsheet, provide at least four rounds and not more than 10 rounds of data. Use cells with yellow background for data entry. Use consistent units. The spreadsheet contains several error checks, and a data entry error may cause "DATA ERR" to be displayed. Dates that are not consecutive will show an error message and will not display the test results. The spreadsheet tests the data for both increasing and decreasing trends at an 80% confidence level. If an increasing or decreasing trend is not present, use an additional coefficient of variation test is used for stable and non-stable conditions as proposed by Wiedemeier et al, 1999. For additional information, refer to guidance in Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases, dated October 1999. Refer to the guidance for recommendations on data entry for non-detect values.

Site Name = **Wegberg-Wildenrath VF 5** BRRTS No. = Well Number = **5_4**

Event Number	Sampling Date (most recent last)	Benzene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Toluene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Ethylbenz. [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Tot. Xylenes [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Total TMB [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	MTBE [µg/l] Concentration (leave blank if no data)
1	10. Okt 95	5,00	5,00	91,00	145,00	454,00	
2	26. Sep 96	159,00	5,00	314,00	593,00	716,00	
3	09. Sep 97	5,00	5,00	101,00	94,00	247,00	
4							
5	09. Okt 98	5,00	5,00	50,00	27,00	179,00	
6	21. Okt 99	5,00	5,00	60,00	71,00	400,00	
7	07. Okt 00	5,00	5,00	40,00	56,00	286,00	
8	17. Okt 01	5,00	5,00	54,00	65,00	346,00	
9							
10							

S =	-4	0	-11	-11	-5	0
n =	7	7	7	7	7	0
Average =	27	5	101,4285714	150,1428571	375,4285714	#DIV/0!
Standard Deviation =	58,20652884	0	96,33250947	198,6793301	176,4028128	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)=	2,155797365	0	0,949757136	1,323268611	0,469870506	#DIV/0!

Increasing Trend (80% Confidence)	NO	NO	NO	NO	NO	ERROR
Decreasing Trend (80% Confidence)	NO	NO	YES	YES	NO	ERROR
Undetermined Stable Trend, CV<=1	NO	YES	NO	NO	YES	ERROR
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1	YES	NO	NO	NO	NO	ERROR

Error Check, OK if Blank ERR, n < 4

Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level	NO	YES	YES	YES	YES	ERROR
--	----	-----	-----	-----	-----	-------

Data Entry By = **Martus** Date = **07. Nov 00** Checked By = **Martus**

**State of Wisconsin
Department of Natural Resources
Remediation and Redevelopment Program**

**Mann-Kendall Statistical Test
Form 4400-215 (5/2000)**

Notice: This form is provided to consultants as an optional tool to be used to provide groundwater contaminant data required to support site closure requests under s. Comm 46.07 or s. NR 746.07, Wis. Adm. Code. Use this form or a manual method to calculate the Mann-Kendall statistic, as specified in Appendix A of ch. Comm 46 and ch. NR 746, Wis. Adm. Code.

Instructions: To use the spreadsheet, provide at least four rounds and not more than 10 rounds of data. Use cells with yellow background for data entry. Use consistent units. The spreadsheet contains several error checks, and a data entry error may cause "DATA ERR" to be displayed. Dates that are not consecutive will show an error message and will not display the test results. The spreadsheet tests the data for both increasing and decreasing trends at an 80% confidence level. If an increasing or decreasing trend is not present, use an additional coefficient of variation test is used for stable and non-stable conditions as proposed by Wiedemeier et al, 1999. For additional information, refer to guidance in Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases, dated October 1999. Refer to the guidance for recommendations on data entry for non-detect values.

Site Name = Wegberg-Wildenrath VF 5 BRRTS No. = Well Number = 5_6

Compound	Benzene [µg/l]	Toluene [µg/l]	Ethylbenz. [µg/l]	Tot. Xylenes [µg/l]	Total TMB [µg/l]	MTBE [µg/l]	
Event Number	Sampling Date (most recent last)	Concentration (leave blank if no data)	Concentration (leave blank if no data)	Concentration (leave blank if no data)	Concentration (leave blank if no data)	Concentration (leave blank if no data)	
1	10. Okt 95	81,00	5,00	194,00	605,00	307,00	
2	26. Sep 96	105,00	5,00	190,00	401,00	237,00	
3	09. Sep 97	281,00	152,00	235,00	1.306,00	663,00	
4							
5	09. Okt 98	150,00	50,00	650,00	1.030,00	590,00	
6	26. Okt 99	8,40	5,00	130,00	205,00	450,00	
7	07. Okt 00	24,00	24,00	400,00	770,00	550,00	
8							
9							
10							
S =		-3	2	3	-1	3	0
n =		6	6	6	6	6	0
Average =		108,2333333	40,16666667	299,8333333	719,5	466,1666667	#DIV/0!
Standard Deviation =		99,40506359	57,57574721	194,4020747	405,5133783	166,8645159	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)=		0,918432987	1,433421092	0,64836712	0,563604417	0,357950338	#DIV/0!
Increasing Trend (80% Confidence)		NO	NO	NO	NO	NO	ERROR
Decreasing Trend (80% Confidence)		NO	NO	NO	NO	NO	ERROR
Undetermined Stable Trend, CV<=1		YES	NO	YES	YES	YES	ERROR
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1		NO	YES	NO	NO	NO	ERROR
Error Check, OK if Blank							ERR, n < 4
Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level		YES	NO	YES	YES	YES	ERROR

Data Entry By = Martus Date = 07. Nov 00 Checked By = Martus

**State of Wisconsin
Department of Natural Resources
Remediation and Redevelopment Program**

**Mann-Kendall Statistical Test
Form 4400-215 (5/2000)**

Notice: This form is provided to consultants as an optional tool to be used to provide groundwater contaminant data required to support site closure requests under s. Comm 46.07 or s. NR 746.07, Wis. Adm. Code. Use this form or a manual method to calculate the Mann-Kendall statistic, as specified in Appendix A of ch. Comm 46 and ch. NR 746, Wis. Adm. Code.

Instructions: To use the spreadsheet, provide at least four rounds and not more than 10 rounds of data. Use cells with yellow background for data entry. Use consistent units. The spreadsheet contains several error checks, and a data entry error may cause "DATA ERR" to be displayed. Dates that are not consecutive will show an error message and will not display the test results. The spreadsheet tests the data for both increasing and decreasing trends at an 80% confidence level. If an increasing or decreasing trend is not present, use an additional coefficient of variation test is used for stable and non-stable conditions as proposed by Wiedemeier et al, 1999. For additional information, refer to guidance in Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases, dated October 1999. Refer to the guidance for recommendations on data entry for non-detect values.

Site Name = **Wegberg-Wildenrath VF 5** BRRTS No. = Well Number = **5_7**

Event Number	Sampling Date (most recent last)	Benzene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Toluene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Ethylbenz. [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Xylenes [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	total TMB [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	MTBE [µg/l] Concentration (leave blank if no data)
1	10. Okt 95	15,00	5,00	467,00	1.030,00	747,00	
2	26. Sep 96	35,00	5,00	744,00	1.490,00	1.163,00	
3	09. Sep 97	28,00	5,00	742,00	1.730,00	1.001,00	
4							
5	09. Okt 98	5,00	5,00	290,00	520,00	340,00	
6	21. Okt 99	5,00	5,00	420,00	790,00	680,00	
7	06. Okt 00	5,00	5,00	570,00	1.100,00	1.000,00	
8	17. Okt 01	5,00	5,00	340,00	643,00	655,00	
9							
10							

S =	-11	0	-7	-5	-7	0
n =	7	7	7	7	7	0
Average =	14	5	510,4285714	1043,285714	798	#DIV/0!
Standard Deviation =	12,66227994	0	182,3127872	442,1035755	277,4815309	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV)	0,904448567	0	0,357175906	0,423760787	0,347721217	#DIV/0!

Increasing Trend (80% Confidence)	NO	NO	NO	NO	NO	ERROR
Decreasing Trend (80% Confidence)	YES	NO	YES	NO	YES	ERROR
Undetermined Stable Trend, CV<=1	NO	YES	NO	YES	NO	ERROR
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1	NO	NO	NO	NO	NO	ERROR

Error Check, OK if Blank ERR, n < 4

Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level	YES	YES	YES	YES	YES	ERROR
--	-----	-----	-----	-----	-----	--------------

Data Entry By = **Martus** Date = **06. Aug 01** Checked By = **Martus**

**State of Wisconsin
Department of Natural Resources
Remediation and Redevelopment Program**

**Mann-Kendall Statistical Test
Form 4400-215 (5/2000)**

Notice: This form is provided to consultants as an optional tool to be used to provide groundwater contaminant data required to support site closure requests under s. Comm 46.07 or s. NR 746.07, Wis. Adm. Code. Use this form or a manual method to calculate the Mann-Kendall statistic, as specified in Appendix A of ch. Comm 46 and ch. NR 746, Wis. Adm. Code.

Instructions: To use the spreadsheet, provide at least four rounds and not more than 10 rounds of data. Use cells with yellow background for data entry. Use consistent units. The spreadsheet contains several error checks, and a data entry error may cause "DATA ERR" to be displayed. Dates that are not consecutive will show an error message and will not display the test results. The spreadsheet tests the data for both increasing and decreasing trends at an 80% confidence level. If an increasing or decreasing trend is not present, use an additional coefficient of variation test is used for stable and non-stable conditions as proposed by Wiedemeier et al, 1999. For additional information, refer to guidance in Interim Guidance on Natural Attenuation for Petroleum Releases, dated October 1999. Refer to the guidance for recommendations on data entry for non-detect values.

Site Name = Wegberg-Wildenrath VF 5 BRRTS No. = Well Number = 5_11

Event Number	Sampling Date (most recent last)	Benzene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Toluene [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Ethylbenz. [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Tot. Xylenes [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	Total TMB [µg/l] Concentration (leave blank if no data)	MTBE [µg/l] Concentration (leave blank if no data)
1							
2	30. Sep 97	5,00	5,00	5,00	28,00	18,00	
3							
4	06. Okt 98	10,00	5,00	300,00	290,00	353,00	
5							
6	08. Jun 99	7,50	5,00	110,00	54,40	11,00	
7	15. Okt 99	5,00	5,00	280,00	98,00	168,00	
8	06. Okt 00	5,00	5,00	5,00	100,00	190,00	
9	17. Okt 01	5,00	5,00	580,00	150,00	600,00	
10							

S =	-7	0	0	2	4	0
n =	6	6	6	6	6	0
Average =	6,25	5	213,3333333	120,0666667	223,3333333	#DIV/0!
Standard Deviation =	2,091650066	0	220,8544015	93,22159979	223,656582	#DIV/0!
Coefficient of Variation(CV):	0,334664011	0	1,035255007	0,776415323	1,001447382	#DIV/0!

Increasing Trend (80% Confidence)	NO	NO	NO	NO	NO	ERROR
Decreasing Trend (80% Confidence)	YES	NO	NO	NO	NO	ERROR
Undetermined Stable Trend, CV<=1	NO	YES	NO	YES	NO	ERROR
Undetermined Non-Stable Trend, CV>1	NO	NO	YES	NO	YES	ERROR

Error Check, OK if Blank ERR, n < 4

Stable or Decreasing Trend at 80% Confidence Level	YES	YES	NO	YES	NO	ERROR
--	-----	-----	----	-----	----	-------

Data Entry By = Martus Date = 06. Aug 01 Checked By = Martus

Lebenslauf

Peter Martus

Textorstraße 57
60594 Frankfurt

1974 - 1978

1978 - 1985

1985 - 1987

1987 - 1989

1989 - 1993

1993 - 1994

1994 - 1996

1991 - 1993

3/1996 – 7/1996

8/1996 – 7/1998

8/1998 – 1/1999

2/1999 – 9/2002

10/2002 –

Persönliche Angaben

Familienstand: Ledig
Staatsangehörigkeit: Deutsch
Geburtsdatum: 22.03.1968
Geburtsort: Karlsruhe

Grundschule in Karlsruhe
Markgrafen-Gymnasium in Karlsruhe
Ludwig-Marum-Gymnasium in Pfinztal

Wehrdienst

Zivildienst

Studium

Studium der Geologie an der Universität Karlsruhe
Studium der Geologie an der Portland State University in Portland, Oregon/USA
Studium der Geologie an der Universität Karlsruhe mit Abschluß- Diplom

Tätigkeiten

Hilfswissenschaftler bei einer Horizontalbohrfirma in Ettlingen
Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Boden- u. Felsmechanik der Universität Karlsruhe
Beschäftigung in einem Ingenieurbüro im Altlastenbereich im Raum Stuttgart
Beschäftigung in einem Ingenieurbüro im Wasserbau in Karlsruhe
Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der JWG-Universität Frankfurt/Main, Institut für Mineralogie, Abt. Umweltanalytik Prof. Dr. W. Püttmann
Projektleiter in einem Ingenieurbüro

