

Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern

Hinweise für die Anwendung von MNA bei sanierungsbedürftigen Grundwasserverunreinigungen durch PAK

Dr. Hans Dieter Stupp und Prof. Wilhelm Püttmann

1. Einleitung

In den vergangenen 10 Jahren ist durch die intensive Bearbeitung von Grundwasserschäden die Erkenntnis gewachsen, dass sich bestimmte organische Schadstoffe durch eine ausgeprägte Persistenz auszeichnen. Eine Folge hiervon sind langlaufende Sanierungsprojekte bei konventionellen Grundwassersanierungen durch „Pump and Treat“. Insbesondere bei den Langzeitvorhaben stellt sich nach einigen Jahren des kontinuierlichen Sanierungsbetriebs oft die Frage, ob der hiermit verbundene technische und finanzielle Aufwand noch in einem vertretbaren Verhältnis zum Erfolg der Sanierung, d. h. der massenbezogenen Entfernung von Schadstoffen, steht. Vor diesem Hintergrund wurde in den USA zu Beginn der 90er Jahre der Monitored Natural Attenuation-Ansatz (MNA) entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine Grundwassersanierung durch die analytische Überwachung des natürlichen Abbaus und Rückhalts von Kontaminanten (1). Seit ca. drei Jahren wird diese Art der Sanierungsstrategie auch in der BRD zunehmend diskutiert.

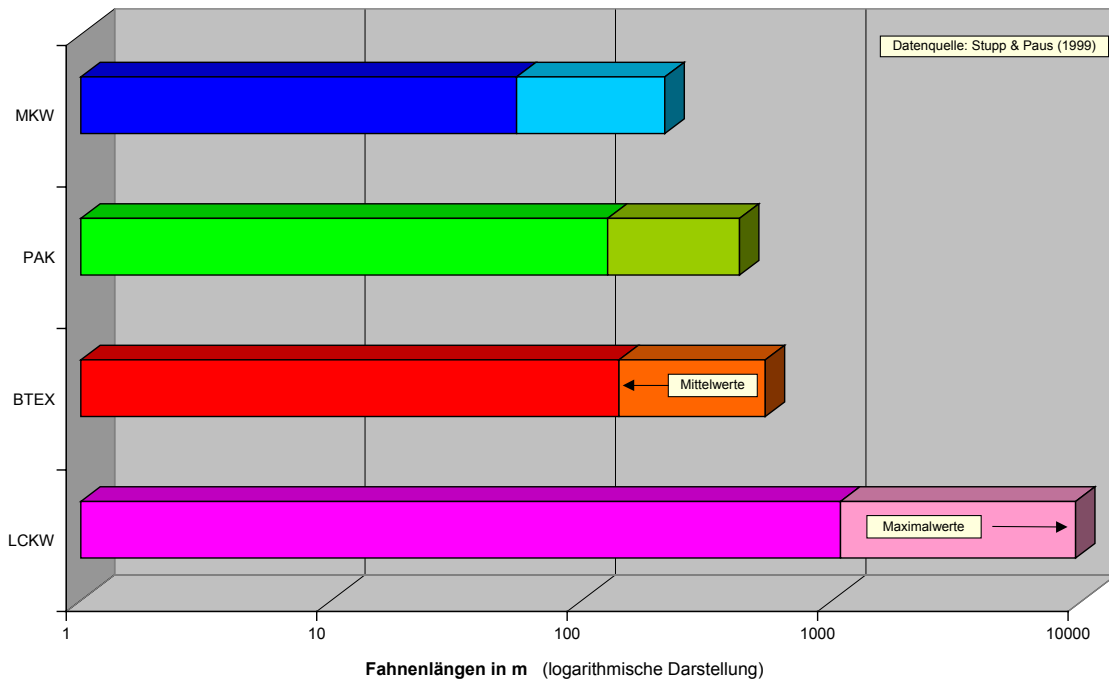
Die Anwendung dieser Sanierungsstrategie verlangt eine differenzierte Betrachtung der verschiedenen organischen Stoffgruppen. Die Kontaminanten mit der quantitativ größten Bedeutung sind die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW), die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX), die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Wie neuere Veröffentlichungen gezeigt haben, besitzen insbesondere die LCKW ein starkes Migrationspotential im Grundwasser. Dies führt dazu, dass LCKW-Kontaminationsfahnen in der Regel wesentlich länger sind als die der BTEX, MKW und PAK. Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, betragen auf der Grundlage einer Auswertung an ca. 800 Standorten die maximalen Fahnenlängen für LCKW 8.300 m, für BTEX 400 m, für PAK 300 m und für MKW 160 m. Für detailliertere Ausführungen wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (2).

In der vorliegenden Studie werden unter Bezug auf die chemisch-physikalisch-biologischen Daten der PAK die Grundlagen für die Beurteilung ihres Verhaltens im Grundwasser dargestellt. In einem weiteren Schritt wird ein Abgleich des aus theoretischen Erwägungen abgeleiteten Migrationsverhaltens mit Befunden aus Fallstudien durchgeführt. Desweiteren werden Empfehlungen zur Anwendbarkeit von MNA auf einzelfallbezogene Grundwasserverunreinigungen durch PAK herausgearbeitet.

Verwendete Abkürzungen:

DNAPL	Dense non aqueous phase liquid
LNAPL	Light non aqueous phase liquid
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe (hier: Diesel, Heizöl EL)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
MNA	monitored natural attenuation

Abb. 1: Länge von Kontaminationsfahnen verschiedener Stoffgruppen
Maximallängen und Mittelwerte



2. Chemisch-physikalisch-biologische Daten der PAK

Die PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungsprozessen vorwiegend unter Sauerstoffmangel. Als natürliche Quellen sind z. B. Wald- und Steppenbrände, Vulkanausbrüche, Eruptionen aus Tiefseegräben, Gewitter, Inkohlungsvorgänge als geologischer Prozeß und untergeordnet auch mikrobielle Aktivitäten zu nennen. Seit Beginn der industriellen Produktion dominieren die anthropogenen Quellen bedingt durch die zunehmende Nutzung der fossilen Energieträger Kohle, Erdöl, Erdgas. Als spezifische anthropogene Quellen für Verunreinigungen des Bodens und Grundwassers können angeführt werden:

- Gaswerke und Kokereien
- Raffinerien
- Aluminium- und Stahlverhüttungen
- Holzimprägnierbetriebe
- Rußfabriken
- Altölaufbereitungen
- Deponien

Die Stoffgruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (deutsch PAK, englisch PAH) umfasst Verbindungen, deren Grundgerüst aus mehr als zwei kondensierten Benzolringen besteht. Insofern ist zu beachten, dass Naphthalin als Zwei-Ring-Aromat streng genommen nicht zu den PAK gehört. Zur Vereinfachung des nachfolgenden Textes wird aus redaktionellen Gründen jedoch nicht zwischen Naphthalin als „Nicht-PAK“ und den eigentlichen PAK unterschieden. Sofern in die Ringsysteme Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel eingebaut sind, spricht man von heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Unter den mehr als 300 PAK gibt es eine Reihe von Einzelstoffen mit carcinogenen und mutagenen Eigenschaften. Seitdem die US-EPA insgesamt 16 Verbindungen als prioritäre Stoffe spezifiziert hat, gilt die Analytik dieser Stoffliste als Standard

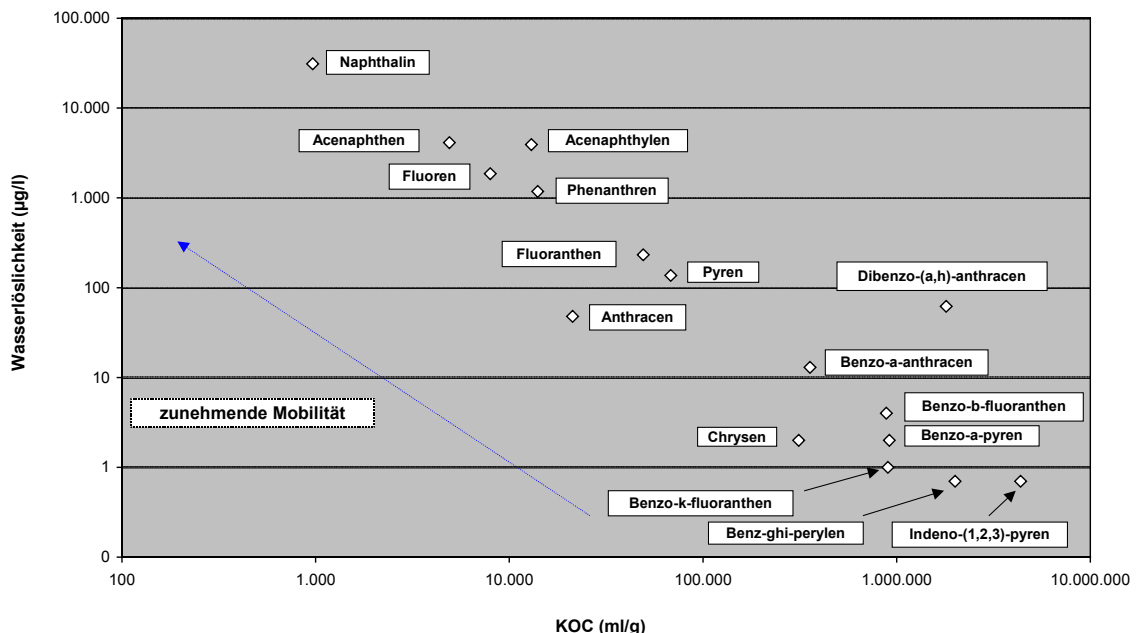
bei der Bearbeitung umweltrelevanter Fragestellungen. Infolgedessen beziehen sich die folgenden Ausführungen im wesentlichen auf diese sog. EPA-PAK unter Einbeziehung von Naphthalin.

Die PAK liegen als Reinsubstanzen bei Normaltemperatur ausnahmslos im festen Zustand vor. Die Schmelzpunkte der Feststoffe liegen zwischen ca. 80 und 438 ° C und die Siedepunkte zwischen 150 und 585 ° C. Entsprechend sind die Flüchtigkeiten gering und betragen maximal 7,2 Pa bei Naphthalin. Die Dampfdrucke der übrigen PAK liegen deutlich unter 1 Pa. Auch die Wasserflüchtigkeiten sind mit Henrykonstanten von max. 0,0145 für Naphthalin sehr niedrig (3).

Die Bioakkumulation wird für Naphthalin und Acenaphthen als mäßig beurteilt. Alle übrigen PAK besitzen hohe Bioakkumulationsfaktoren und damit die Tendenz zur Anreicherung in der Nahrungskette. Die Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten sind mit Werten von 3,35 für Naphthalin bis 6,6 für Benzo(k)fluoranthren (log K_{OW}) niedrig, worauf sich der lipophile Charakter der Stoffe zurückführen lässt.

PAK zeichnen sich durch Dichten von über 1 g/cm³ sowie geringe Wasserlöslichkeiten aus. Naphthalin besitzt mit ca. 30 mg/l mit Abstand die höchste Wasserlöslichkeit, gefolgt von Acenaphthylen (3,9 mg/l), Acenaphten (3,4 mg/l), Fluoren (1,7 mg/l) und Phenanthren (1,1 mg/l). Die Löslichkeiten der übrigen PAK liegen deutlich unter 1 mg/l bis hin zu Minimalwerten von 0,0005 mg/l für Dibenzo(ah)anthracen und Dibenzo(k)fluoranthren. Entsprechend besitzen die PAK hohe KOC-Werte und damit starke Neigung zur Bindung an Sorbentien. Der Zusammenhang zwischen Wasserlöslichkeit und Sorptionsvermögen für die 16 EPA-PAK wird in der Abb. 2 veranschaulicht.(Datenquelle: US-EPA, 1994). Die im Grundwasser mit Abstand mobilsten Verbindungen sind Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren und Phenanthren. Mit weiter steigender Ringzahl nimmt die Löslichkeit stark ab und die Sorptionstendenz entsprechend zu.

Abb. 2: Lösungs-Mobilität der PAK-Einzelstoffe
Wasserlöslichkeit gegen KOC

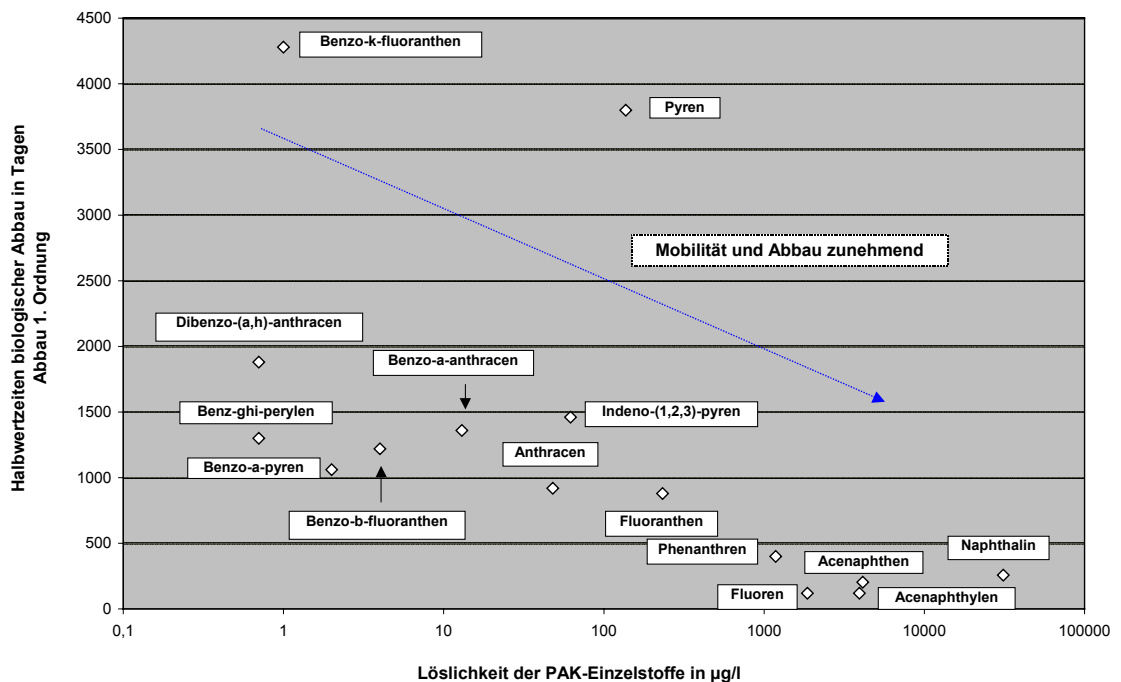


Im Hinblick auf den mikrobiellen Abbau der PAK ist der aerobe Abbau relativ gut untersucht. Beim aeroben Abbau wird Sauerstoff als terminaler Elektronenakzeptor zu Wasser reduziert. Mono- und Di-oxygenasen katalysieren diese Reaktionen. Dioxygenasen sind

Multienzymssysteme, die aus Flavoproteinen, Ferredoxinen und Eisen-Schwefel-Proteinen bestehen und die Umsetzung zu cis-Dihydrodiolen katalysieren. Dehydrogenasen rearomatisieren die Dihydrodirole zu dihydroxylierten Zwischenprodukten, die im weiteren Verlauf zu Catecholen dehydriert werden. Diese wiederum sind Ausgangsprodukt für die oxidative Ringspaltung (4).

Allgemein nimmt die Abbaubarkeit der PAK mit steigender Ringzahl stark ab. Ab vier-Ring-PAK läuft der Abbau nur noch cometabolisch ab. Nach allgemeiner Annahme können Bakterien PAK nur in gelöster Form durch Diffusion in die Zelle aufnehmen. Infolgedessen wirkt die mit steigender Ringzahl abnehmende Löslichkeit und damit Bioverfügbarkeit limitierend auf den Abbau der höherkernigen PAK. Diese Tendenz wird durch die Abb. 3 verdeutlicht, in der der Abbau erster Ordnung gegen die Wasserlöslichkeiten der EPA-PAK aufgetragen ist. Entsprechend sind die PAK-Substanzen Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren und Phenanthren die mit Abstand am besten abbaubaren Verbindungen. Während der Abbau von wasserlöslichen PAK unter aeroben Bedingungen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, ist über den anaeroben Abbau nur vereinzelt berichtet worden. Mihelcic & Luthy berichten über den Abbau von Naphthalin und Acenaphthen unter denitrifizierenden Bedingungen (5). Coates et al. haben bei kontaminierten marinen Hafensedimenten einen Abbau von Naphthalin und Phenanthren unter sulfatreduzierenden Bedingungen nachweisen können (6,7). Laborversuche zum biologischen Abbau von 4-Ring- und 5-Ring-Aromaten unter sulfatreduzierenden Bedingungen sind dagegen fehlgeschlagen (8).

Abb. 3: Lösungsverhalten und Stabilität der PAK-Einzelstoffe im Grundwasser



3. Quellenabhängige Zusammensetzung der PAK

Wie aus der Untersuchung von zahlreichen Schadensfällen bekannt ist, unterliegt die Zusammensetzung der PAK in Abhängigkeit von den jeweiligen branchenspezifischen Standorten großen Schwankungen. In der Abb. 4 sind exemplarisch für verschiedenartige Quellen die PAK-Zusammensetzungen von Bodenproben in grafischer Form zusammengestellt. Ohne auf Details einzugehen, sind jedoch folgende Beobachtungen von Bedeutung:

- Es liegt insgesamt eine große Variabilität der PAK-Spektren vor.
- Einige Spektren zeigen eine Dominanz der zwei- bis dreikernigen und damit der mobilsten PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren). Dies ist häufig der Fall bei Standorten wie Kokereien, Rußfabriken, Gummifabriken sowie mit Einschränkung Gaswerken und Holzimprägnierungen.
- Andere Spektren sind durch das Vorherrschen von mittel- bis hochkernigen, weniger mobilen und persistenteren PAK gekennzeichnet. Hierzu gehören die Standorte von Stahlwerken und Hydraulikölerzeugern und ebenfalls mit Einschränkungen Gaswerken und Holzimprägnierungen.

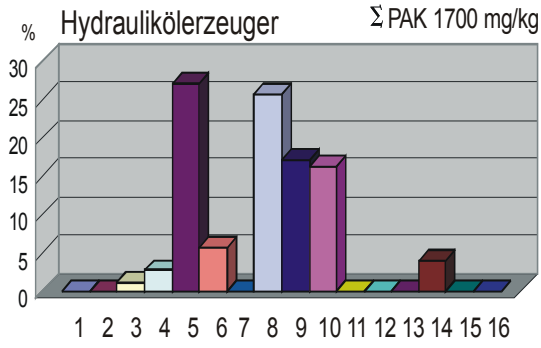
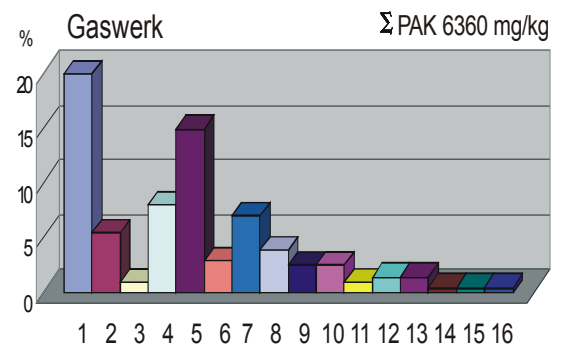
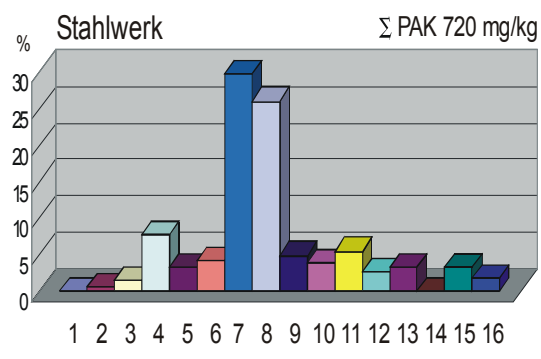
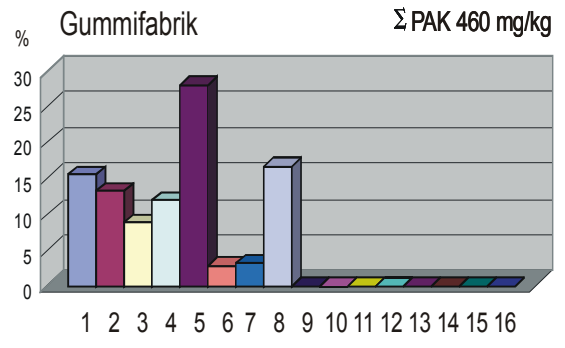
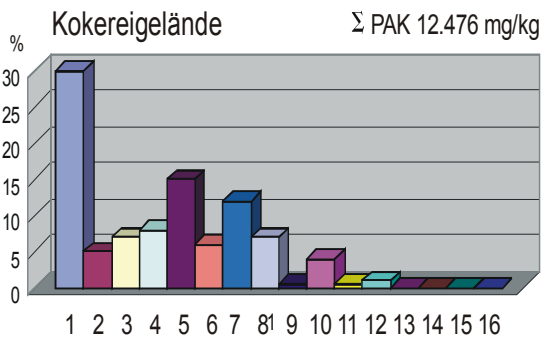
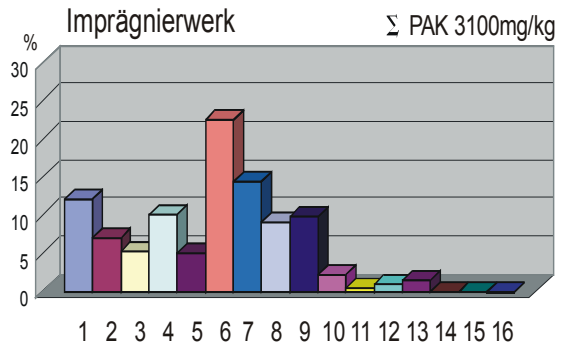
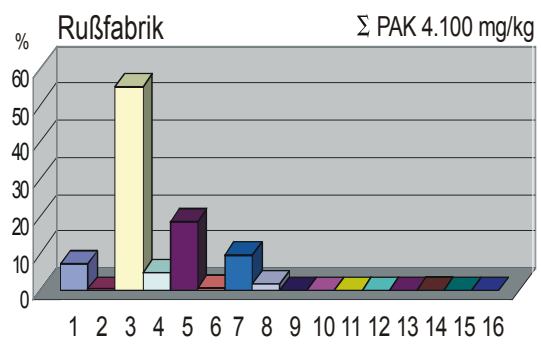
Unter Berücksichtigung der Zahl und Größe der Altlastenflächen gehen von den Kokereien und Gaswerken mit Abstand die stärksten Gefährdungen für das Grundwasser aus, so dass auf derartige Umweltschäden nachfolgend etwas genauer eingegangen wird. Die an diesen Standorten angewandten Verfahren basieren auf der Verkokung von Steinkohlen im Hochtemperaturbereich ($> 700\text{ °C}$). Bei dem Prozess entstehen verschiedene Teerfraktionen als wesentliche PAK-Quelle. Dabei ist zu beachten, dass die Zusammensetzung der Teere selbst bei definierten Temperaturbereichen stark variieren kann. Wesentliche Beeinflussungsfaktoren sind u. a. Kohlezusammensetzung, Ofentyp und Verkokungszeit. Teere sind hochkomplexe Gemische aus Kohlenwasserstoffen, phenolischen Verbindungen und Heterozyklen. Die Gesamtzahl der in Teeren enthaltenen Einzelstoffe wird auf über 10.000 geschätzt (9).

Das erste öffentliche Gaswerk wurde in der BRD 1825 in Hannover in Betrieb genommen. Der Aufbau der zur Kokserzeugung erforderlichen Kokereien setzte etwas später in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein. Im Gegensatz zu Gaswerken sind Kokereien bis zum heutigen Tage in Betrieb. Ab Mitte des 19. Jahrhunderts wurden die in Gaswerken anfallenden Teerrückstände in starkem Maße zur destillativen Herstellung von Carbolinum eingesetzt, das als Holzschutzmittel für Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen und zur Bekämpfung von Obstbaumschädlingen verwendet wurde.

4. Ausbreitungs- und Migrationsverhalten im Aquifer

Obwohl PAK in reiner Form bei Raumtemperatur ausnahmslos als Feststoffe vorliegen, können PAK-haltige Öle bzw. reine PAK-Öle dennoch flüssige Phasenkörper bilden. Die Bildung dieser PAK-haltigen Phasenkörper ist einerseits durch Gemische der PAK mit flüssigen organischen Phasen möglich. Starke PAK-Verunreinigungen des Grundwassers entstehen am häufigsten durch derartige Gemische von PAK mit den organischen Begleitstoffen (Lösungsvermittlern). Zur Lösungsvermittlung stehen quasi alle Kohlenwasserstoffe, deren Metabolite, aber auch Biotenside zur Verfügung. Andererseits können auch reine PAK-Öle durch die bei Stoffgemischen gegebene Erniedrigung der Erstarrungstemperatur als eigenständige flüssige Phasenkörper auftreten. Derartige Prozesse sind am besten unter dem Begriff „Vielstoffeutektikum“ zu subsumieren. Sowohl PAK-haltige Öle als auch reine PAK-Öle liegen grundsätzlich als zähflüssige Öle mit entsprechend niedrigen Viskositäten vor.

Abb. 4: Prozentuale Verteilung der PAK - Einzelkomponenten bei verschiedenen industriellen Nutzungen
PAK - Gehalte von Bodenproben in mg/kg



- | | |
|-----|------------------------|
| 1: | Naphthalin |
| 2: | Acenaphthylen |
| 3: | Acenaphthen |
| 4: | Fluoren |
| 5: | Phenanthren |
| 6: | Anthracen |
| 7: | Fluoranthren |
| 8: | Pyren |
| 9: | Benzo(a)anthracen |
| 10: | Chrysen |
| 11: | Benzo(a)pyren |
| 12: | Benzo(b)fluoranthren |
| 13: | Benzo(k)fluoranthren |
| 14: | Dibenzo(a,h)anthracen |
| 15: | Indeno(1,2,3-c,d)pyren |
| 16: | Benz-ghi-perylen |

Im anglo-amerikanischen Sprachgebrauch werden organische Stoffe mit über 1 g/cm^3 liegenden Dichten (deutsch: Schwerphasen) als **dense non aqueous phase liquids** (DNAPL) bezeichnet. Insofern ist dieser Terminus übergeordnet zu den PAK zu sehen und beschreibt das Verhalten organischer Flüssigphasen, die schwerer sind als Wasser. Dagegen lautet der korrespondierende Begriff für Stoffe mit Dichten von unter 1 g/cm^3 (deutsch: Leichtphasen) **light non aqueous phase liquids** (LNAPL).

Im Hinblick auf den PAK-Eintrag als Mischphase ist zunächst von Bedeutung, ob die Mischphasendichte höher oder niedriger als die von Wasser ist. Die Dichten von reinen PAK-Ölen liegen grundsätzlich immer über 1 g/cm^3 , so dass derartige reine PAK-Öle immer DNAPL-Körper ausbilden. Dagegen kann die Dichte von Teerphasen sowohl über als auch unter 1 g/cm^3 liegen. Dies ist dadurch begründet, dass PAK und PAK-Mischungen zwar Dichten von über 1 g/cm^3 aufweisen, jedoch die häufig als zusätzliche Lösungsvermittler fungierenden Substanzen (BTEX und Phenole) Dichten von unter 1 g/cm^3 besitzen. Entscheidend für die Form der Mischphasenausbreitung wird nun sein, in welchem Verhältnis die Begleitstoffe eine Mischung mit den PAK eingehen. Die Dichten der entsprechenden Öle ist folglich von ihrer jeweiligen Zusammensetzung abhängig. Demnach können PAK-haltige Öle sowohl als LNAPL- als auch als DNAPL-Körper im Untergrund vorliegen. Aus der praktischen Erfahrung besitzen derartige Mischphasen überwiegend jedoch Dichten von über 1 g/cm^3 (Bildung von DNAPL-Körpern).

Desweiteren ist hervorzuheben, dass PAK-Öle infolge von Alterungsprozessen im Boden verharzen können. Hiervon unabhängig sind großräumige Belastungen des Oberbodens durch anthropogene, atmosphärische Einträge zu sehen. Diese können zu diffusen Einträgen ins Grundwasser führen und dort Hintergrundgehalte im Spurenbereich zur Folge haben.

Die das Stoffverhalten im Untergrund steuernden Einflußgrößen können in stoffspezifische und gesteinspezifische Parameter differenziert werden. Zu den wichtigsten stoffspezifischen Charakteristika zählen Oberflächenspannung, Dampfdruck, relative Dampfdichte, Viskosität, Dichte, Löslichkeit und Abbaubarkeit. Darüber hinaus bestimmt die Nicht-Mischbarkeit der Mischphasen mit Wasser in besonderem Maße das Verhalten im Untergrund. Als wichtigste gesteinspezifische Merkmale sind Porosität, Residualsättigung, Benetzbarkeit und Eintrittskapillardruck aufzuführen, wobei die gesteinsorientierten Eigenschaften naturgemäß wieder in Wechselwirkungen mit den jeweiligen stoffspezifischen Daten stehen. Abschließend spielen die durch Stoff-, Gesteins- und Umgebungseigenschaften bedingten Prozesse in Form von Diffusion und Sorption/Desorption eine wichtige Rolle.

Von entscheidender Bedeutung für die Mobilität der Mischphase ist die Viskosität. Aufgrund der stark variierenden Zusammensetzung der Mischphasen ist die Viskosität sehr unterschiedlich und reicht von niedrig viskos bis hin zu Feststoffeigenschaften. Grundsätzlich entscheidend wird sein, ob die Dichte der bis zum Grundwasserspiegel infiltrierenden Mischphase größer oder kleiner als 1 ist. Im Falle von Dichten $> 1 \text{ g/cm}^3$ gelten die Gesetzmäßigkeiten der DNAPL-Ausbreitung. In diesem Falle können Mischphasen bei entsprechender Überwindung des Eintrittskapillar-Widerstandes der Gesteine durch entsprechenden Phasennachschub tief in den Grundwasserleiter eindringen und im „worst case“ bis auf die Sohle des Aquifers gelangen (sog. „Pools“). Folge dieser Ausbreitung ist ein räumlich bis an die Grenze des Vorstellungsvermögens differenzierter Phasenkörper mit einem ausgesprochen großen Verhältnis von Phasenoberfläche zu Phasenvolumen. Darüber hinaus können starke vertikale Zonierungen in der Zusammensetzung der Mischphase vorliegen, wobei die niedriger viskosen Phasen häufig bis in größere Tiefen gelangt sind. Für weitergehende Informationen zu den Grundlagen der Stoffausbreitung wird auf die Spezialliteratur verwiesen (10).

Das den PAK-Mischphasenkörper anströmende Grundwasser löst unter den Gesetzmäßigkeiten der Raoult'schen Beziehung aus der Mischphase bevorzugt die besser löslichen Verbindungen, die dann im Grundwasserabstrom dominieren. Folge hiervon sind die bei PAK-Schadenfällen zu beobachtenden Chromatographieeffekte. Dabei treten im Abstrom nur die vergleichsweise gut wasserlöslichen PAK in Form von Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und - mit Einschränkung - Fluoren und Phentanthren auf. Häufig werden die Spitzen der Kontaminationsfahnen durch das ausschließliche Auftreten von Naphthalin und/oder Acenaphthen markiert. Die mehr als dreikernigen PAK sind dagegen überwiegend

auf den Bereich des Schadenherdes beschränkt und selbst dort mit vergleichsweise niedrigen Konzentrationen im Wasser vertreten.

Infolge der Lösungsvermittlung können die PAK-Belastungen des Grundwassers zum Teil beträchtlich über der Wasserlöslichkeit der jeweiligen Reinsubstanzen liegen. Im Falle der PAK-Verunreinigungen auf Kokerei- und Gaswerksgebieten nehmen bevorzugt BTEX bzw. Phenole die Funktion der Lösungsvermittlung ein.

Aufgrund der starken Sorptionsneigung aller PAK sind für weitere Betrachtungen die in Grundwasserleitern ablaufenden Sorptions- und Desorptionsprozesse von maßgeblicher Bedeutung. Die Grundlagen dieser Prozesse wurden in den vergangenen Jahren in starkem Maße am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen erarbeitet. Die nachfolgenden Ausführungen stützen sich im wesentlichen auf Ergebnisse dieser Arbeiten (11, 12, 13).

Von grundlegender Bedeutung ist, dass die Geschwindigkeit der Sorptions- und Desorptionsprozesse in starkem Maße von der molekularen Diffusion der Verbindungen innerhalb feinporöser Gesteinspartikel und Aggregate sowie von feinkörnigen Gesteinspartien bestimmt wird. Limitierend wirkt hier weniger der eigentliche Sorptionsprozeß sondern der Transport vom bzw. zum Desorptionsplatz. Folge dieser im Vergleich zum advektiven Transport langsam verlaufenden Prozesse sind Ungleichgewichtsbedingungen der Sorptionskinetik, d. h. die Sorptionskapazität des Aquifermaterials wird nicht voll ausgeschöpft. Infolgedessen ist die Retardation geringer als dies unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten wäre. Übertragen auf die natürlichen Verhältnisse dürften die Ungleichgewichte mit steigenden Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers stark zunehmen. Bei den Diffusionsvorgängen kann zwischen der Intrapartikelporendiffusion (innerhalb der Gesteinspartikel) und der Sorbentdiffusion (innerhalb der sorptiv wirkenden Bestandteile) differenziert werden.

Auf Laboruntersuchungen basierende Abschätzungen der erforderlichen Dekontaminationszeiten von PAK aus kontaminiertem Sand indizieren, dass aufgrund der vorliegenden Ungleichgewichte von sehr langen Desorptionszeiträumen auszugehen ist. Danach wären zur Entfernung von 90 % der Mengen an verschiedenen PAK-Einzelstoffen aus dem untersuchten Modellsand Zeiträume von 0,5 bis 145 Jahre erforderlich. Eine Steigerung der Desorption kann nur durch die Erhöhung der Diffusionsratenkonstanten (Erhöhung der Temperatur oder Verkleinerung der diffusiven Transportstrecke) ermöglicht werden (12).

Speziell an teerölkontaminierten Bodenmaterialien durchgeführte Untersuchungen zeigen, dass die Diffusion im Teer vom Teer/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{TW} der einzelnen PAK abhängt. Als Ursache dieses Verhaltens ist eine retardierte Diffusion als Folge des hohen Anteils unlöslicher Komponenten im Teer anzunehmen (z.B. Ruß). Von Weißenfels (1998) ist in einem Übersichtsartikel bereits darauf hingewiesen worden, dass aufgrund der Präsenz von Kohle- und Kokspartikeln die Eluierbarkeit von PAK aus kontaminierten Böden beeinträchtigt ist (14). In einer neueren Arbeit wurde experimentell nachgewiesen, dass die Sorption von PAK auf Ruß-Partikeln aus der wässrigen Phase 35- 250 Mal größer ist, als dies für Sorption auf sedimentären organischen Kohlenstoff angenommen wurde. Daraus läßt sich ableiten, dass die Bioverfügbarkeit der auf Ruß sorbierten PAK deutlich eingeschränkt ist (15).

Vor diesem Hintergrund einer unvollständigen Eluierbarkeit der PAK in einem kontaminierten Gelände unter den natürlichen Bedingungen stellt sich die Frage, ob zur Beurteilung des von einem kontaminierten Standort ausgehenden Gefährdungspotentials die mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Dichlormethan aus der Bodenmatrix extrahierbaren Anteile an PAK relevant sind. Zur Unterscheidung zwischen dem insgesamt mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Anteil an PAK und dem tatsächlich bioverfügbaren Anteil in einem Boden wurde kürzlich ein neues Extraktionsverfahren vorgestellt (16). Dabei werden Böden mit einer wässrigen Lösung von Hydroxypropyl- β -cyclodextrin extrahiert, um den bioverfügbaren PAK-Anteil selektiv zu ermitteln.

5. Biologische Prozesse

Als grundsätzliche Voraussetzung für den biologischen PAK-Abbau gilt, dass die entsprechenden Verbindungen den Mikroorganismen in verfügbarer Form angeboten werden können. Für den biologischen Abbau müssen die PAK in Lösung vorliegen; PAK in Phase sind nicht abbaubar. Folglich sind die PAK mit den höchsten Löslichkeiten (und damit die Einzelstoffe Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren) für einen möglichen Abbau prädestiniert. Da die Löslichkeit und damit Bioverfügbarkeit der mehr als dreikernigen PAK sprunghaft abnimmt, geht damit auch die Möglichkeit des biologischen Abbaus stark zurück. Zudem steigt mit zunehmender Ringzahl die Neigung zur Sorption stark an, so dass diese Verbindungen wesentlich stärker retardiert werden. Diese stark zur Sorption neigenden PAK werden bei einer biologischen Umsetzung bevorzugt in die Humusmatrix eingebunden. Derartig in die Bodenmatrix kovalent eingebundene PAK können durch normale Lösungsprozesse nicht extrahiert werden und sind vermutlich relativ stabil. Eine Remobilisierung dieser Spezies ist nur durch einen sog. „Humus-Turnover“ denkbar (17). Erste Untersuchungen zur möglichen Remobilisierbarkeit gebundener Rückstände von PAK aus Böden wurden von Eschenbach et al. (1997) mit ¹⁴C-markierten Modellsubstanzen durchgeführt (18). Die Ergebnisse dieser auf einen Untersuchungszeitraum von einem Jahr angelegten Laborexperimente lassen darauf schließen, dass der nicht extrahierbare Anteil der markierten PAK metabolisiert und dann überwiegend kovalent in die Bodenmatrix eingebaut wurde. In diesem Fall ist eine Wiederfreisetzung der ursprünglich eingesetzten PAK unwahrscheinlich. Um festzustellen, ob die eingebundenen Metabolite im Zuge des Humus-Turnovers wieder freigesetzt werden und in löslicher Form zur Verfügung stehen, sind weitergehende Langzeitexperimente erforderlich.

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die PAK schlechter abbaubar sind als die häufig auftretenden Begleitsubstanzen wie MKW, BTEX oder phenolische Verbindungen. Da BTEX und phenolische Verbindungen zusätzlich wesentlich besser wasserlöslich sind, werden ihre Konzentrationen durch Lösungs- und Abbauprozesse verringert und stehen somit den PAK nur eingeschränkt oder nicht mehr als Lösungsvermittler zur Verfügung.

Bei Laborstudien wurde festgestellt, dass beim Abbau von PAK-Gemischen refraktäre organische Substanzen gebildet werden. Diese weisen hinsichtlich ihrer Molekülgrößenverteilung und ihrer aromatischen Struktur Ähnlichkeiten mit natürlichen Huminstoffen auf. Darüber hinaus zeigte sich, dass diese Rückstände ein effektives Sorbens für gelöste PAK und eine Komplexmatrix für PAK-Metabolite darstellen. Durch die refraktären organischen Substanzen sind die gelösten PAK und PAK-Metabolite nicht mehr für die Bakterien verfügbar (19).

Eine vergleichende Betrachtung der von Gaswerken ausgehenden Grundwasser-Verunreinigungen führt zu dem Ergebnis, dass unter den PAK Naphthalin in der Regel als dominante Einzelsubstanz in den Kontaminationsfahnen auftritt. Untergeordnete Anteile des PAK-Spektrums werden von Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren gebildet. PAK mit mehr als vier kondensierten Ringen sind in Entfernungen von mehr als 30 m unterstromig der Schadenquellen in fast allen Fällen nicht mehr nachweisbar.

Neuere Untersuchungsbefunde deuten darauf hin, dass Acenaphthen nur in Anwesenheit von Naphthalin mittels Naphthalin-Dioxygenase abgebaut wird. Da Naphthalin aufgrund seiner vergleichsweise hohen Löslichkeit jedoch bevorzugt aus PAK-Phasen abgereichert wird, fehlt unter diesen Bedingungen somit eine wesentliche Voraussetzung zum Abbau von Acenaphthen. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass Acenaphthen bei PAK-Schadensfällen häufig an der Spitze von Kontaminationsfahnen vorherrscht (20).

Eine weitere allgemeine Einschränkung für den PAK-Abbau kann darin bestehen, dass die PAK im Rahmen ihrer unter Umständen Jahrzehnte währenden Verbreitung im Untergrund in feinste Poren des Bodens eindringen können, die von ihrer Größe her nicht mehr den Bakterien zugänglich sind. Die Bakterien könnten dann nur die außerhalb dieser Mikroporen befindlichen PAK umsetzen (17).

Die Bestimmung der redoxsensitiven Parameter bei PAK-Schadensfällen lässt in aller Regel erkennen, dass im unmittelbaren Abstrom der Schadenherde eine starke Sauerstoffzehrung

gegeben ist. Nach der allgemeinen Erfahrung ist der Verbrauch von Sauerstoff jedoch hauptsächlich eine Folge des Abbaus der Begleitsubstanzen der PAK wie MKW, BTEX oder phenolischen Stoffen. Die Folge hiervon ist, dass durch das Sauerstoffdefizit des Grundwassers zunächst ungünstige Bedingungen für den aeroben PAK-Abbau vorliegen.

6. Grundlagen und Hinweise für MNA

Bei Betrachtung der von PAK-Verunreinigungen des Aquifers ausgehenden Emissionspfade kann davon ausgegangen werden, dass mit Ausnahme des Grundwassers selbst keine weiteren Schutzgüter beeinträchtigt werden können. Die Verflüchtigung von PAK aus dem Grundwasser in die ungesättigte Bodenzone und möglicherweise weiter in die Atmosphäre ist aufgrund des geringen Henry-Koeffizienten und niedrigen Dampfdruckes vernachlässigbar. Für Naphthalin gilt dies nur mit Einschränkungen.

Aufgrund der gängigen Vergesellschaftung von PAK und BTEX ist bei derartigen Standorten von einer Beeinflussung der PAK durch verschiedene die BTEX betreffende Prozesse auszugehen. In diesem Zusammenhang ist zunächst auf die Lösungsvermittlung hinzuweisen. In experimentellen Untersuchungen wurde festgestellt, dass PAK in einem Teer-Wasser-Gemisch umso löslicher waren, je höher der Gehalt an BTEX-Aromaten war (21). Damit geht von niedrigviskosen BTEX-haltigen Teeren eine stärkere Grundwassergefährdung aus als von BTEX-freien Teeren. Folglich ist die genaue Kenntnis der räumlichen Verteilung der die PAK begleitenden BTEX und anderer möglichen Begleitsubstanzen von großer Bedeutung. Neben der Verteilung müssen die Konzentrationen in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone bekannt sein.

Desweiteren wurde bei der Untersuchung eines Gaswerkgeländes in Düsseldorf beobachtet, dass der Abbau von BTEX in bestimmten Phasen der Sanierung mit einer Mobilisierung von PAK verbunden war. Es wird vermutet, dass die beim BTEX-Abbau gebildeten Metabolite und die von den Mikroorganismen beim Abbau produzierten Biotenside als Lösungsvermittler für die an der Aquifermatrix sorbierten PAK wirken (22).

Neben den beschriebenen lösungsvermittelnden Stoffen anthropogenen Ursprungs können erhöhte PAK-Löslichkeiten durch natürliche Stoffe in Form von Huminsäuren, Fulvosäuren oder organischen Kolloiden bedingt sein (19). Infolgedessen sollten Kenntnisse über Spezies und Gehalt der gelösten organischen Substanz des Porenwassers vorliegen.

Darüber hinaus ist die genaue Erkundung der dreidimensionalen Verteilung der im Boden und Grundwasser vorhandenen PAK und der Begleitsubstanzen der PAK Voraussetzung für eine fundierte Einschätzung des MNA-Konzeptes. Da die Mobilisierung der PAK in starkem Maße von der Art der sorptiv wirkenden Stoffe abhängt, sollten diese Stoffe möglichst genau bekannt sein. Hierzu gehören insbesondere auch Untersuchungen über Art und Gehalt der partikulären organischen Substanz.

Wichtige Grundlagen zur Einschätzung des zukünftigen Mobilisierungspotentials der PAK können durch Säulenversuche an ungestörten Bodenproben aus dem Aquiferbereich geliefert werden. Hierdurch können Erkenntnisse über die Desorptionsraten und damit über die Bioverfügbarkeit der PAK gewonnen werden. Zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit sollten in Zukunft Bodenproben sowohl erschöpfend (mit organischen Lösungsmitteln) als auch nicht-erschöpfend (z.B. mit wässrigen Cyclodextrinlösungen) extrahiert werden. Aus dem Vergleich der Extraktausbeuten lassen sich Aussagen über den desorbierbaren Anteil der PAK treffen.

Im Rahmen von MNA-Projekten sind die folgenden Parameter für ein Grundwassermonitoring u. a. von Interesse:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------|
| - MKW (H18) | - Säurekapazität |
| - BTEX | - Gesamthärte |
| - PAK | - Karbonathärte |
| - Methan, Ethan, Ethen | - Sulfat, H ₂ S |
| - TOC | - Chlorid, Phosphat ges. |
| - DOC | - Nitrat, Ammonium |
| - Lipophile Stoffe | - Mangan |
| - Benzoesäure und andere Metabolite | - Eisen |
| - Isotopenuntersuchungen | |

Wie vorangehend angedeutet, unterliegen die im Aquifer vorhandenen PAK über die Zeit verschiedenen Veränderungen, deren Kenntnis für die sachgerechte Bewertung dieser Verunreinigungen wichtig ist. Es wird vorgeschlagen diese zeit- und standortbeeinflussten Prozesse als „**PAK-Alterung**“ zu bezeichnen. Die wesentlichen dabei zu beachtenden Mechanismen werden nachfolgend zusammengefaßt:

- Aufgrund der in den meisten Fällen vor längerer Zeit erfolgten Geländekontamination sind die PAK in Gesteinspartien geringerer Permeabilität als Mischphase migriert bzw. in Lösung diffundiert. Diese komplexen PAK-Verteilungsmuster stellen Langzeitquellen für die Kontamination des abstromigen Grundwassers dar.
- Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der PAK-Einzelstoffe wurden die besser löslichen PAK bereits mit dem Grundwasserstrom abtransportiert, so dass im heutigen Quellbereich oft bevorzugt die schlechter löslichen, persistenten, also schlecht biologisch abbaubaren PAK vorherrschen. Rückschlüsse auf die ehemals vorliegenden höheren PAK-Gehalte im Schadenbereich sind nicht mehr möglich.
- Als Folge der bevorzugten Lösung der gut löslichen Lösungsvermittler in Form von phenolischen Verbindungen, Kohlenwasserstoffen bzw. BTEX werden diese Anteile aus der PAK-Mischphase langfristig verringert bzw. vollständig entfernt. Dies führt zunächst zu einer abnehmenden Viskosität und damit Mobilität der Mischphase und im Endstadium zu einem Phasentransfer der PAK von der flüssigen in die feste Phase (Verharzung). Hiermit ist eine starke Zunahme der Retardierung und Persistenz der PAK verbunden.
- Aus der Geländeuntersuchung alter PAK-Schäden ist bekannt, dass mit zunehmendem Alter eine Art „Gelatinierung“ der PAK-haltigen Aggregate (entweder noch flüssige hochviskose Teerphase oder bereits feste Teerklümpchen) zu beobachten ist. Diese beruht auf einer zusätzlichen Anlagerung von Wassermolekülen an der Grenzfläche der PAK-Aggregate.
- Im Rahmen der Phasenmigration können insbesondere bei PAK-Schäden mit großen Quellstärken über entsprechend lange Zeiträume Fraktionierungsprozesse eintreten, die zu einem stoffbezogen vertikal unterschiedlich zusammengesetzten Phasenkörper führen können.
- PAK können von Kohle-, Koks- und Rußpartikeln in der Bodenmatrix so stark adsorptiv gebunden werden, dass ihre Elution zwar mit organischen Lösungsmitteln im Labor, aber nicht mit Wasser unter den natürlichen Bedingungen im Gelände möglich ist.

7. Schlussbemerkungen

Erste Abschätzungen über das von PAK ausgehende Gefährdungspotential in Bezug auf das Grundwasser ergeben sich bereits aus der Art der PAK-Quelle. So weisen bestimmte Standorte branchenspezifisch stärker mobile PAK-Einzelsubstanzen auf als andere. Zu den Standorten mit höheren Anteilen an Naphthalin und dreikernigen und damit mobileren PAK

sind Kokereien, Rußfabriken, Gummifabriken sowie mit Einschränkung Gaswerke und Holzimprägnierungen (Carbolineum) zu zählen.

Bei vielen Grundwasserkontaminationen kann die Entstehung dieser Schäden viele Jahrzehnte zurückliegen. So sind bei Gaswerken bis 180 Jahre zurückliegende Eintragsquellen denkbar. PAK-Verunreinigungen auf Kokereigeländen können bis zu 140 Jahre alt sein. Bei PAK-Schäden mit einem Alter von mehreren Dekaden ist davon auszugehen, dass die besser löslichen PAK (Naphthalin und Dreikern-Aromaten) teilweise oder sogar vollständig mit der Grundwasserströmung abtransportiert und/oder biologisch abgebaut wurden. Die nahe den Quellbereichen verbliebenen refraktären vier- und höherkernigen PAKs sind dagegen weniger bzw. nicht mobil. Die wesentlichen oben erläuterten Alterungs-Prozesse sind teilweise bis vollständig abgelaufen. Die charakteristischen Mechanismen in einem fortgeschrittenen Stadium der Alterung bestehen in Sorptions-Desorptionsvorgängen, die im wesentlichen als kleinräumig ablaufende Umlagerungsvorgänge zu verstehen sind. Derartige nur über kurze Entfernungen ablaufende Umlagerungsvorgänge sind erfahrungsgemäß dadurch gekennzeichnet, dass der „Lösungsinput“ (d. h. eine Aufladung des Grundwassers mit gelösten PAK-Anteilen) solcher Prozesse nur sehr gering ist und in der Regel nicht zu einer sanierungswürdigen Grundwasserbelastung führt.

Als Konsequenz aus dem beschriebenen Persistenzverhalten der PAK in alten Schadenbereichen ist die Gefährdungssituation oft in dem Sinne zu relativieren, dass die stärksten grundwassergetragenen PAK-Emissionen bereits in der Vergangenheit wirksam waren. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, müssen somit hohe PAK-Belastungen des Bodens nicht notwendigerweise mit einer hohen Aufladung des Grundwassers durch PAK verbunden sein. Aus diesen Betrachtungen resultiert, dass das möglichst genaue Wissen über die zeitliche Entstehung der Verunreinigung und deren Entwicklung von großer Wichtigkeit ist. Auf der Grundlage dieser Kenntnis sind bereits wichtige Schlüsse für die Anwendbarkeit und gegebenenfalls über die Ausrichtung des MNA-Konzeptes ableitbar. Entsprechend sind bei alten Schäden stärker die kleinräumig wirksamen Umverteilungsvorgänge (Sorptions-Desorptions-Prozesse) zu beachten, wogegen bei jüngeren PAK-Verunreinigungen die Bewertung der Mobilität und des mikrobiellen Abbaus insbesondere von Naphthalin und den dreikernigen PAK-Substanzen im Vordergrund stehen sollten. Bei beiden Betrachtungsmodellen sollten die Aussagen in Prognosen über die zukünftige Entwicklung der Kontaminationsfahnen einmünden.

Literaturverzeichnis

- (1) OSWER Directive Initiation Request, 21. April 1999:
Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites.
United States Environmental Protection Agency, directive number 9200, 4 – 17 p
- (2) Stupp, H. D. & Paus, L. (1999):
Migrationsverhalten organischer Grundwasserinhaltsstoffe und Ansätze zur Beurteilung von MNA.
TERRA TECH 5/1999, S. 32 – 37
- (3) Stoffbericht Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (1997):
Hrsg.: Landesamt für Umweltschutz Baden Württemberg, Berichtsnummer 34/97
- (4) Haeseler, F.; Stieber, M.; Werner, P. & Frimmel, F. H. (1993):
Ökotoxikologische Aspekte zur Kombination einer chemischen Voroxidation mit anschließendem mikrobiellen Abbau von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.
Hrsg.: Arendt, F.; Annoke, G. J.; Bosman, R. & van den Brink, W. J., TNO-Kongreß Altlastensanierung 1993, S. 1367 – 1374, Kluwer Academic Publishers
- (5) Mihelcic J.R. & Luthy R.G. (1988):

Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons under various redox conditions in soil-water systems.

App. Environ. Microbiol. 54, S. 1182-1187

(6) Coates J.D., Anderson R.T. & Lovley D.R. (1996):

Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions.

Appl. Environ. Microbiol. 62, S. 1099-1101

(7) Coates J.D., Woodward J., Allen J., Philp P. & Lovley D.R. (1997):

Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. Appl. Environ. Microbiol. **63**, S. 3589-3593

(8) Genthner B.R.S., Townsend G.T., Lantz S.E. & Müller J.G. (1997):

Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbon components of creosote under anaerobic enrichment conditions.

Archives Environ. Contamin. & Toxicol. 32, S. 99-105

(9) IARC (International Agency for Research on Cancer (1985):

IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 4: Bitumens, Coal Tar and Derived Products, Shale Oil and Soots, Vol. 35

(10) Stupp, H. D. & Schmidt, T.:

Verhalten von DNAPL im Untergrund unter besonderer Berücksichtigung der LCKW.

Altlastenspektrum, 6/2000 (Teil 1) und 1/2001 (Teil 2)

(11) Grathwohl, P. (1992):

Die molekulare Diffusion als limitierender Faktor.

UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 4 (4), S. 231-236

(12) Grathwohl, P.; Merkel, P.; Schüth, C. & Pyka, W. (1995):

Einfluß der Sorptionskinetik auf das Verhalten organischer Schadstoffe im Untergrund: Transport, Grundwassergefährdung und Sanierung.

Z. dt. geol. Ges., 146, S. 8 – 16

(13) Rügner, H. (1998):

Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe.

Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie, C39

(14) Weißenfels W.D. (1998):

Bewertung von Gefährdungspotential und mikrobiologischer Sanierbarkeit PAK-kontaminierter Böden.

In: Handbuch der Altlastensanierung 12. Erg.Lfg. 2. Auflage. Erich Schmidt-Verlag.

(15) Bucheli T.D., & Gustafsson Ö. (2000):

Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations.

Environ. Sci. Technol. 34, S. 5144-5151.

(16) Reid B.J., Stokes J.D., Jones K.C. & Semple K.T. (2000):

Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability.

Environ. Sci. Technol. 34, 3174-3179.

(17) Mahro, B. & Schäfer, G. (1998):

Bioverfügbarkeit als limitierender Faktor des mikrobiellen Abbaus von PAK im Boden – Ursachen des Problems und Lösungsstrategien.

Altlasten Spektrum, 3/98, S. 127 – 134

- (18) Eschenbach A., Wienberg R. & Mahro B. (1987):
Bildung und Langzeitstabilität von nicht-extrahierbaren PAK-Rückständen im Boden.
Altlasten Spektrum 6, 292-297
- (19) Ressler, B. (2000):
Internet-Seite des Forschungszentrum Karlsruhe, Web-Seite Bernd Ressler
- (20) Zamfirescu, D. & Grathwohl, P. (1998):
Schadstoffemission durch Desorption und Lösung standortspezifischer organischer
Verbindungen im Schadenzentrum, Testfeld Süd
Grundwasser, 4/98, S. 167 – 174
- (21) Verschueren, K. & Visschers, M. J. (1988):
The Bioavailability of Chemicals in Waste Products and polluted Soil
Toxicol. Environ. Chem., 16, S. 245 – 258
- (22) Schmitt, R.; Langguth, H.-R. & Püttmann, W. (1998):
Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und Metabolitenbildung im Grundwasserleiter eines
ehemaligen Gaswerkstandorts
Grundwasser, 2/98, S. 78 - 86

Autoren:

Dr. Hans Dieter Stupp
Dr. Stupp Consulting GmbH
Hauptstraße 206
51465 Bergisch Gladbach
Tel. 02202-2809-11, Fax. -28, e-mail: info@dscweb.de

Prof. Dr. Wilhelm Püttmann
J. W. Goethe Universität Frankfurt a. Main
Institut für Mineralogie
Abt. Umweltanalytik
Georg-Voigt-Str. 14
60054 Frankfurt am Main
Tel. 069-28701, Fax. -29702, e-mail: puettmann@kristall.uni-frankfurt.de

Veröffentlicht in: Altlasten Spektrum3/2001
