

Migrationsverhalten organischer Grundwasser-Inhaltsstoffe und daraus resultierende Ansätze zur Beurteilung von Monitored Natural Attenuation (MNA)

Dr. Hans Dieter Stupp und Dr. Leo Paus

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist im Kontext mit dem Begriff „natural attenuation“ das Interesse am Verstehen der Stoffausbreitung und Stoffveränderung in Grundwasserleitern gestiegen. Erste Artikel zu den Begriffen „natural attenuation“ bzw. „intrinsic bioremediation“ wurden Anfang der 90er Jahre in den USA publiziert. Gemäß EPA (US Environmental Protection Agency) wird „monitored natural attenuation“ (MNA) heute wie folgt beschrieben (OSWER Directive Initiation Request, directive Number 9200, 21. April 1999):

„The natural attenuation processes include a variety of physical, chemical, or biological processes that, under favourable conditions, act without human intervention to reduce the mass, toxicity, mobility, volume, or concentration of contaminants in soil or groundwater“

Damit gewinnen fundierte Kenntnisse über das Verhalten von Stoffen im Grundwasser vor dem Hintergrund der Beeinträchtigung von Schutzgütern stark an Bedeutung. In dieser Arbeit wird auf der Basis der Auswertung von 93 Grundwasserverunreinigungen über das festgestellte Migrationsverhalten der am weitesten verbreiteten organischen Stoffe in Lockergesteins-Aquifern berichtet. Dabei soll insbesondere auf die Unterschiede des Migrationsverhaltens der verschiedenen Organika eingegangen werden. Erste Arbeiten mit Angaben zu Längen von Kontaminationsfahnen wurden in der BRD von Teutsch, Grathwohl und Schiedeck (1997) und UBA (1999) publiziert.

Verwendete Abkürzungen:

LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe (hier: Diesel, Heizöl EL)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PSM	Pflanzenschutzmittel
PCE	Tetrachlorethen (= Tetrachlorethylen = Perchlorethen = Perchlorethylen = Per)
TCE	Trichlorethen (= Trichlorethylen = Tri)
DCE	Dichlorethen
VC	Vinylchlorid (= Chlorethen)
TCA	1.1.1-Trichlorethan
R-11	Trichlorfluormethan
R-113	Trichlortrifluorethan
MNA	monitored natural attenuation

2. Datenbasis

Der insgesamt der Auswertung zur Verfügung stehende Datenbestand umfaßte ca. 750 Grundwasserverunreinigungen, die von den Sachverständigen der Gerling Consulting Gruppe seit 1975 bearbeitet wurden. Dabei handelt es sich überwiegend um Grundwasserverunreinigungen, die von industriell genutzten Werksgeländen und untergeordnet von Altablagerungen/Deponien ausgehen.

Da ca. 75 % aller bearbeiteten Projekte in unmittelbarer Umgebung von Vorflutern liegen und in der Regel eine hydraulische Verbindung zwischen Fluß und Grundwasser gegeben ist, kann sich bei diesen Fällen naturgemäß nur eine kurze, nicht auswertbare Kontaminationsfahne vom Schadenherd bis zum Oberflächengewässer ausbilden. Darüber hinaus waren viele Fälle für diese Studie nicht auswertbar, da die entsprechenden Datengrundlagen fehlten, insbesondere aufgrund von nicht vorhandenen oder von zu wenigen Meßstellen im Abstrom der Schadenzentren. Damit reduzierte sich der auswertbare Datenbestand auf 93 Projekte mit Schadenherden in größerer Entfernung von Vorflutern.

Die Auswertung umfaßte die folgenden Stoffgruppen:

- Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)
- Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW , hier: Diesel + Heizöl EL)
- Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX)
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Pflanzenschutzmittel (PSM)

3. Allgemeines zu Kontaminationsfahnen

Die Einflußfaktoren auf das Migrationsverhalten von organischen Inhaltsstoffen des Grundwassers können in Allgemein-, Aquifer- und Stoffparameter differenziert werden. Eine Zusammenstellung der relevanten Einzelparameter ist der Tab. 1 zu entnehmen.

Bei der näheren Betrachtung der Migrationsstrecken von Organika spielen die für die Stoffausbreitung zur Verfügung stehende Zeit und die Quellstärke des Schadenherdes, insbesondere bei Stoffen mit starkem Ausbreitungspotential, eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf die Zeit kann die zum Untersuchungszeitpunkt ermittelte Transportstrecke nur einen „Status Quo“ wieder spiegeln. Naturgemäß werden die Grundwasserinhaltsstoffe mit fortschreitender Zeit weiter bewegt, was zu einer entsprechenden Verlängerung der Kontaminationsfahne führt.

Unter Quellstärke wird die Menge an Wasserinhaltsstoffen verstanden, die in Lösungsform vom Schadenherd ausgeht. Dieser „Lösungsinput“ kann aus der ungesättigten Zone über Sickerwassereintrag ins Grundwasser geliefert und/oder durch „Lösung“ von in der gesättigten Zone vorhandenen organischen Stoffphasen herbeigeführt werden. Die Quellstärke eines Schadenherdes wird maßgeblich durch die verfügbare Stoffmenge und die Wasserlöslichkeit bestimmt. Für detaillierte Informationen zum Stoffverhalten im Untergrund wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (Schwille, 1984; Beirat beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 1986; Grathwohl, 1989)

Tab. 1: Einfluß-Parameter auf das Migrationsverhalten von organischen Inhaltsstoffen des Grundwassers

Allgemein-Parameter	Aquifer-Parameter	Stoff-Parameter
Stoffmenge	Durchlässigkeit	Wasserlöslichkeit
Quellstärke	Fließgeschwindigkeit	Sorption
Alter des Schadens	Advektion	Retardation
Migrationszeit	Vertikalströmungen ⁽¹⁾	Diffusion
Co-Kontaminanten	Dispersion	Mikrobiologischer Abbau/Umwandlung
	Verdünnung	Ausgasung aus GW
	GW-Milieu ⁽²⁾	
	GW-Chemismus	
	Sorbentien ⁽³⁾	
	Mirkoorganismen	
	Nährstoffangebot	

GW: Grundwasser

⁽¹⁾: Der Einfluß von ggfs. vorhandenen Vertikalströmungen ist zu ermitteln, da anderenfalls fehlerhafte Bewertungen über die Begrenzung von Kontaminationsfahnen auftreten können (Paus + Stupp, 1999)

⁽²⁾: Alle allgemeinen Milieudaten wie: Temperatur, Eh, pH etc.

⁽³⁾: Alle relevanten Sorbentien wie: Organische Substanz, Schichtsilicate etc.

Bei Aussagen zum Migrationsverhalten von Stoffen ist weiter zu beachten, daß die analytischen Meßbereiche der verschiedenen Stoffklassen sehr verschieden sind. So liegen die Bestimmungsgrenzen von toxischen Stoffen (z.B. Pflanzenschutzmittel) deutlich niedriger als die der „unkritischeren“ Verbindungen (z.B. Mitteldestillate). Der Abgrenzung der nachfolgend ausgewerteten Kontaminationsfahnen liegen in der Regel folgende Bestimmungsgrenzen zugrunde:

<u>Stoffgruppe</u>	<u>Bestimmungsgrenze</u> (µg/l)
MKW	50 - 100
BTEX	1 - 10
LCKW	0,1 - 1
PAK	0,01 - 0,1
PSM	0,05 - 0,1

In Abhängigkeit vom Ausbreitungsverhalten der Stoffe im Grundwasser können gemäß Tab. 2 drei verschiedene Typen von Kontaminationsfahnen unterschieden werden.

Tab. 2: Typen von Kontaminationsfahnen

Typ	Merkmal
regressiv	Schadstoff-Lösungs-/Migrations-Prozesse < "Abbau-Prozesse"
stabil	Schadstoff-Lösungs-/Migrations-Prozesse = "Abbau-Prozesse"
progressiv	Schadstoff-Lösungs-/Migrations-Prozesse > "Abbau-Prozesse"

Der hier verwendete Begriff „Abbau-Prozesse“ ist synonym mit „natural attenuation“. Es handelt sich um die Summe aller Prozesse, die zu einer Verringerung (attenuation = „Abschwächung“) der Gehalte, Massen, Toxizitäten, Volumen und Mobilitäten von Schadstoffen in der Kontaminationsfahne führen.

Dabei werden unter „Abbau-Prozessen“ ⁽¹⁾ alle Veränderungen durch die Summe der Vorgänge Sorption, Retardation, Dispersion, Diffusion, Verdünnung, Ausgasung und Degradation verstanden. Hierbei ist es geboten, darauf hinzuweisen, daß eine tatsächliche Massenabnahme von Stoffen im natürlichen Gesamtsystem ausschließlich durch die vollständige Degradation im Sinne einer End-Mineralisierung der Organika herbeigeführt wird. Bei allen anderen o. g. Prozessen handelt es sich nur um eine scheinbare Reduzierung der Stoffmassen. Im Hinblick auf die Degradation spielt in Grundwassersystemen fast ausschließlich der mikrobielle Abbau eine Rolle, da chemische Degradation, die vor allem durch die Photosynthese repräsentiert wird, vernachlässigt werden kann.

4. Länge von Kontaminationsfahnen

Aus den bisherigen Ausführungen folgt, daß die ermittelten Fahnenlängen maßgeblich durch die Einflußfaktoren Quellstärke, Zeit und analytische Meßbereiche bestimmt werden. Um vor diesem Hintergrund verlässliche Aussagen über die Migrationspotentiale der verschiedenen Organika und die mögliche Anwendbarkeit von MNA leisten zu können, wäre die Auswertung einer wesentlich größeren, statistisch abgesicherten Datenmenge erforderlich. Infolgedessen erhebt die nachfolgend vorgestellte Auswertung keinen Anspruch darauf „repräsentativ“ zu sein. Durch erwünschte zusätzliche Auswertungen von anderen Institutionen können sich Ergebnisabweichungen in einem gewissen Rahmen, insbesondere innerhalb der einzelnen betrachteten Stoffgruppen, ergeben. Jedoch sind die Autoren der Auffassung, daß die grundlegenden Befunde, vor allem die Relation zwischen den unterschiedlichen Stoffklassen, Bestand haben werden.

Das Ergebnis der Auswertung für die verschiedenen Organika ist tabellarisch in der Tab. 3 und grafisch in den Abbildungen 1 – 4 veranschaulicht. Die Resultate können wie folgt zusammengefaßt werden.

Bei den **MKW** betragen die Spannbreiten der Fahnenlängen 10 bis 160 m. Der Mittelwert liegt bei 55 m. Obwohl bei einigen Projekten z. T. erhebliche Mengen an aufschwimmender Leichtphase in der Größenordnung von teilweise über 100 m³ vorlagen, besitzen die festzustellenden Fahnen nur kurze Reichweiten (Abb. 1).

In den meisten ausgewerteten **BTEX**-Fahnen war Benzol die vorherrschende Komponente. In wenigen Fällen war Toluol dominant. Dagegen waren Xylole und Ethylbenzole grundsätzlich von untergeordneter Relevanz.

Abb. 1: Länge MKW-Kontaminationsfahnen

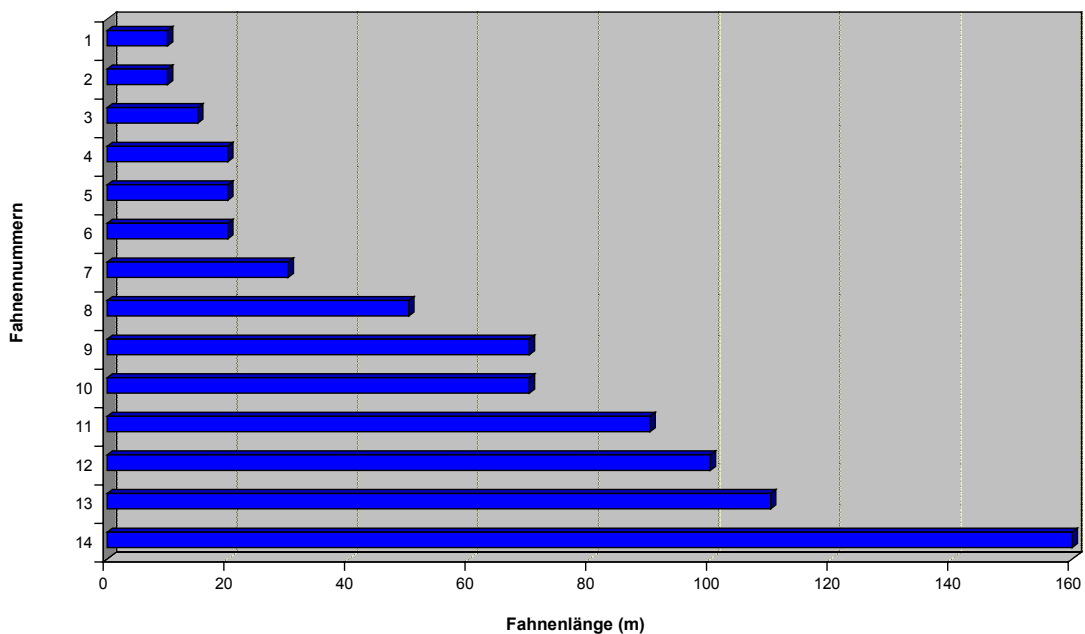
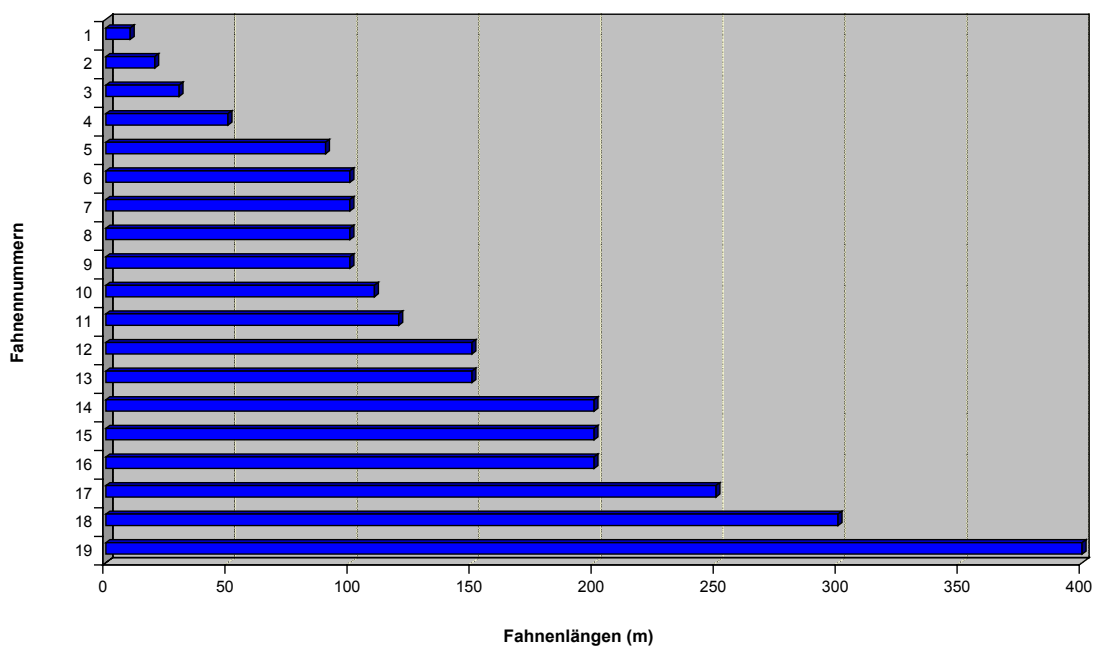


Abb. 2: Länge BTEX-Kontaminationsfahnen



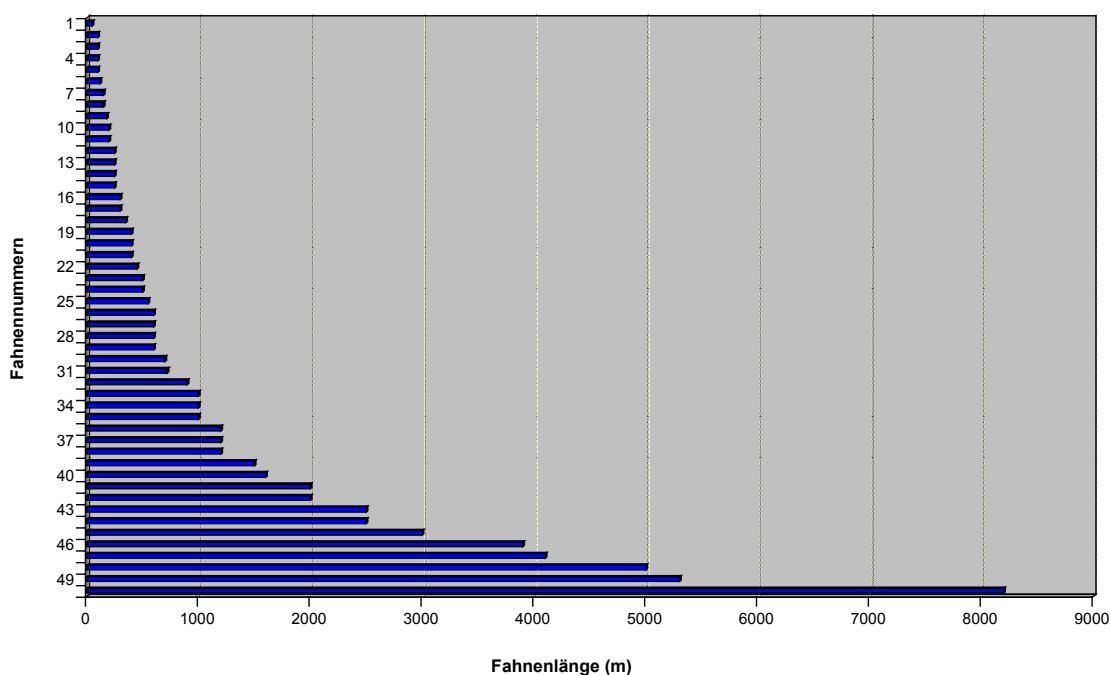
Die Variationsbreite der BTEX-Fahnenlängen umfaßt bei einem Mittelwert von 141 m minimal 10 und maximal 400 m. Häufig anzutreffende Transportstrecken bewegen sich zwischen 50 und 200 m (Abb. 2).

Es sei darauf hingewiesen, daß bei kombinierten BTEX/LCKW-Schäden auch deutlich weitreichendere BTEX-Migrationen vorliegen können. Die maximale BTEX-Transportstrecke eines derartigen Falles beträgt 1200 m. Da hier jedoch besondere Bedingungen vorliegen, wurden derartige Fälle nicht in Tab. 3 und Abb. 2 berücksichtigt.

Mit 50 auswertbaren Datenbeständen lag für die **LCKW** die umfangreichste Basis vor. Als LCKW-Einsatzstoffe treten in der Reihenfolge abnehmender Priorität PCE, TCE und TCA auf. Stark untergeordnete Anteile an der LHKW-Zusammensetzung der Grundwasserproben wurden durch Dichlormethan (Methylenchlorid), Trichlorfluormethan (R-11) und Trichlortrifluorethan (R-113) beigetragen.

Das Fahnenlängenspektrum umfaßt mit 50 bis ca. 8.000 m bei weitem die größte Spannweite. Der Mittelwert liegt bei ca. 1.100 m. Bei 35 von 50 Fällen betragen die Transportstecken weniger als 1.000 und bei 16 von 50 Projekten über 1.000 m (Abb. 3).

Abb. 3: Länge LCKW-Kontaminationsfahnen



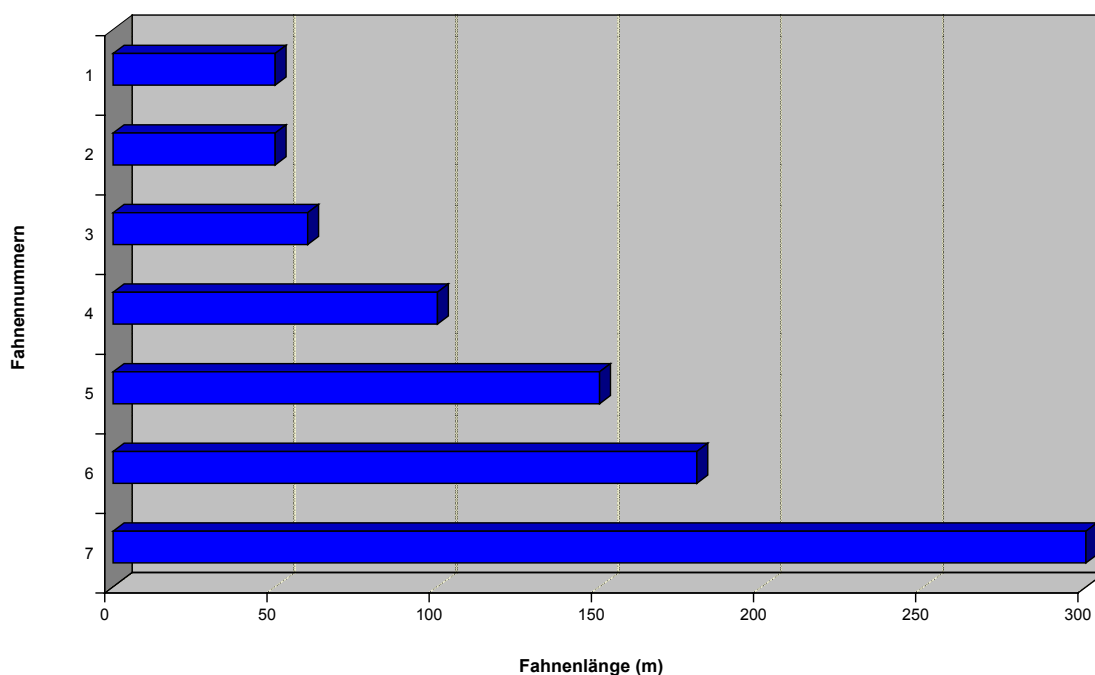
Die längeren LCKW-Fahnen mit Migrationsstrecken zwischen 3.000 und ca. 8.000 m sind durch folgende Merkmale geprägt:

- große Schadenherde mit LCKW-Eintragsmengen von über 10.000 kg
- hohe Durchlässigkeiten und teilweise stärkere Grundwassergradienten mit kf-Werten von $> 1 \times 10^{-3}$ m/s und Gefällen von $> \text{ca. } 0,001$
- weitgehend oxidierende Verhältnisse des Grundwassers im Abstrom der Schadenherde und keine bzw. untergeordnete Bildung von PCE- oder TCE-Abbauprodukten

- geringe Gehalte der wasserführenden Sedimente an organischem Material und damit relativ „sterile“ Aquifere

Die ermittelten Erstreckungen der **PAK**-Fahnen variieren bei einem Mittelwert von 127 m zwischen 50 und 300 m (Abb. 4). In den Frontabschnitten einzelner Kontaminationsfahnen treten dominant die Einzelstoffe Naphthalin und Acenaphthen auf. Teilweise findet sich in der Spitze der Fahne nur noch Acenaphthen. Beide Komponenten zeichnen sich durch für PAK-Einzelstoffe vergleichsweise hohe Löslichkeiten und niedrige Sorptionseigenschaften aus.

Abb. 4: Länge PAK-Kontaminationsfahnen



Ein Vergleich mit den von Teutsch, Grathwohl und Schiedeck (1997) ausgewerteten Kontaminationsfahnen für die Stoffe BTEX, LCKW und PAK zeigt eine gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Daten. Als mittlere Transportweiten hatten die vorgenannten Autoren für BTEX 209 m, für PAK 277 m und für LCKW 1543 m ermittelt. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß diese Daten maßgeblich an Fahnen in den USA erhoben wurden und, neben verschiedenen Ursachen der Schadenentstehung, von entsprechenden geologisch-klimatologischen Verschiedenheiten auszugehen ist. Diese Unterschiede können maßgeblich das Migrationsverhalten von organischen Inhaltsstoffen des Grundwassers beeinflussen.

Für die **PSM** sind aufgrund der zu geringen Zahl der für diese Studie auswertbaren Fälle und vor dem Hintergrund des breiten Stoffspektrums keine verallgemeinernden Aussagen möglich. Fundierte Bewertungen zum Migrationsverhalten der PSM sind nur unter Bezug auf definierte Einzelverbindungen sinnvoll. So ist in einem Fall eine Transportlänge von ca. 7.500 m für Bromacil ((5-Brom-6-methyl-3-(1-methyl-propyl)-uracil)) belegt. Bei zwei weiteren Projekten mit eingeleiteten Sanierungsmaßnahmen an der Fahnenfront können Mindest-Fahnenlängen von ca. 150 m für Dinoterb (2,4-Dinitro-6-t-butylphenol) und für Mecoprop ((2-(4-chlor-2-methyl)-phenoxypropionsäure)) bzw. 200 m für Ethidimuron ($C_7H_{12}N_4O_3S_2$) und Picloram (4-Amino-

3,5,6-trichlorpicolinsäure) angegeben werden. Das auffallend starke Migrationspotential von Bromacil ist maßgeblich auf den schlechten mikrobiellen Abbau im Grundwasser und die relativ hohe Wasserlöslichkeit von 815 mg/l (bei 20° C) zurückzuführen.

Wie beschrieben, ist den Grundwasserverunreinigungen durch LCKW aufgrund des starken Migrationspotentials besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Einige aus der gutachterlichen Tätigkeit im Hinblick auf mikrobielle Vorgänge gewonnenen Erkenntnisse sind nachfolgend in Form von „statements“ zusammengestellt:

- Bei Vorliegen von hohen CKW-Konzentrationen im Bereich der Schadenherde ist dort kein, oder nur ein untergeordneter mikrobieller Abbau von TCE- oder PCE erkennbar. Abbauprodukte in Form von DCE oder VC treten je nach Einzelfall erst abstromig der Schadenherde auf. Es liegt der Verdacht nahe, daß zu hohe LCKW-Gehalte toxisch auf Mikroorganismen wirken. Die geschilderten Beobachtungen stammen aus Projekten mit LCKW-Konzentrationen von ca. > 50 mg/l im Bereich der Schadenherde.
- Bei einer größeren Zahl von Projekten beginnt die Transformation von PCE/TCE erst in einer Entfernung von > 50 m abstromig des Schadenherdes in der Kontaminationsfahne. Dabei überwiegen in den Schadenherden und herdnahen Zonen der Kontaminationsfahnen reduzierende und im weiteren Abstrom jedoch häufig oxidierende Verhältnisse. Bei solchen Verhältnissen erfolgt in den Fahnenabschnitten mit negativen Redoxspannungen teilweise ein stärkerer Abbau von PCE bzw. TCE zu cis-DCE.
- Je nach Einzelfall kann VC auftreten. Das Verhältnis DCE zu VC ist bei allen Projekten deutlich > 1.

5. Diskussion

Bei den betrachteten Stoffgruppen bestehen im Hinblick auf das Migrationsverhalten große Unterschiede. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei den **MKW** entwickeln sich keine langen Kontaminationsfahnen. Der Mittelwert der Fahnenlängen liegt bei 55 m und der Maximalbetrag bei 160 m.

Für die **BTEX** und **PAK** sind deutlich längere Fahnen zu beobachten als bei den MKW. Die Mittelwerte betragen 127 m (PAK) und 141 m (BTEX). Als maximale Transportstrecken wurden 300 m (PAK) und 400 m (BTEX) ermittelt. Es sei darauf hingewiesen, daß unter besonderen Gegebenheiten in Form von Lösungsvermittlung durch LCKW bei den BTEX Migrationsstrecken von bis zu 1.200 m registriert wurden (siehe Kap. 4).

Das bei weitem stärkste Migrationspotential aller Organika besitzen die **LCKW** mit dokumentierten Transportstrecken von bis zu 8 km. Die von LCKW-Schadenfällen ausgehenden Fahnen dimensionen übertreffen deutlich die von MKW, PAK und BTEX ausgehenden grundwasserge tragenen Emissionen. Es ist davon auszugehen, daß die LCKW unter „optimalen“ Migrationsbedingungen in Form von großer Quellstärke und hoher Transportgeschwindigkeit noch deutlich längere Fahnen ausbilden können. Die Ausbreitung der LCKW im Aquifer wird durch große Quellstärken, hohe Durchlässigkeiten, starke Gefälle, niedrige Gehalte an Sorbentien und positive Redoxspannungen begünstigt.

Bei den untersuchten **PSM** besteht bei Bromazil (Herbizid) ebenfalls mit Fahnenlängen von ca. 7,5 km ein starkes Ausbreitungspotential. Es wird jedoch betont, daß sich diese Aussage nur auf den vorgenannten Stoff beziehen kann und keine Aussage zu dem Verhalten der PSM insgesamt zuläßt.

Auf der Grundlage des unterschiedlichen Migrationsverhaltens der Organika stellt sich die Frage nach der sachgerechten differenzierten Bewertung der entsprechenden Grundwasserverunreinigungen. Im Hinblick auf den weitgehend stabilen Charakter von **MKW**-Fahnen ist somit zu hinterfragen, ob bei derartigen Verhältnissen eine in der Regel sehr aufwendige Grundwasser-sanierung sinnvoll erscheint. Diese Schlußfolgerung kann allerdings nur unter den Voraussetzungen gelten, daß die heute gültigen Anforderungen an den Bodenschutz nicht verletzt werden und daß durch die, wenn auch nur geringe Ausbreitung der MKW/PAK, kein höherwertiges Schutzgut beeinträchtigt wird (z.B. Trinkwassergewinnungsanlage). In solchen Fällen kann es vertretbar sein, unter Berücksichtigung aller wichtigen Daten des Einzelfalles, ggfs. unter Anwendung von MNA auf eine Sanierung im herkömmlichen Sinne durch induzierte Maßnahmen zu verzichten. Eine weitere Beobachtung und Dokumentation der zukünftigen Fahnenentwicklung wird jedoch als unerlässlich erachtet. Damit bieten derartige Fälle günstige Voraussetzungen zur Anwendung von MNA.

Bei den **BTEX- und PAK**-Grundwasserkontaminationen sind die Möglichkeiten des Ansatzes MNA in erster Linie daran zu orientieren, ob es sich um regressive, stabile oder progressive Fahnen handelt. Im Falle, daß der stabile Fahnencharakter maßgeblich auf effektive mikrobielle Abbauvorgänge zurückführbar ist, sollte MNA diskussionswürdig sein. Die Nachweise der natürlicherweise ablaufenden mikrobiellen Prozesse sind durch entsprechende Untersuchungen unter Einbeziehung von Metabolitenprodukten, sorgfältige Milieubeschreibungen und Stoffbilanzierungen zu führen.

Bei den Grundwasserverunreinigungen durch **LCKW** ist der Ansatz MNA kritisch zu prüfen. Die Gründe hierfür sind einerseits in dem starken Migrationspotential dieser Stoffe und den komplexen, in erster Linie milieugesteuerten Umwandlungsvorgängen zu sehen. Die wesentlichen für eine Einzelfallbewertung zu würdigenden Gesichtspunkte sind nachfolgend für die unter **anaeroben Bedingungen** ablaufenden Abbauvorgänge erläutert:

- Wie eine vergleichende Betrachtung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Einzelkomponenten der Reihe PCE-VC zeigt, besitzen die jeweiligen Einzelstoffe z.T. stark voneinander abweichende Eigenschaften. Eine Übersicht ist in der Tab. 4 gegeben, die als zusätzlichen Parameter eine Toxizitätsbetrachtung enthält. Die Löslichkeiten nehmen in der Reihenfolge der Umwandlungsprodukte PCE bis VC deutlich zu und die Retardierung ab. Als Folge besitzen die Umwandlungsprodukte cis-DCE und VC ein stärkeres Migrationspotential und können theoretisch in den abstromigen Fahnenabschnitten in höheren Konzentrationen auftreten als die Ausgangsstoffe. Damit sind die Umwandlungsprodukte vom Ausbreitungsverhalten her kritischer zu sehen als die Ausgangsverbindungen TCE und insbesondere PCE. Entscheidend für eine abschließende Bewertung wird hier sein, ob sich der weitere Abbau von VC zum nicht chlorierten Alken bzw. Alkan und weiter zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vollzieht.
- Die akute Toxizität nimmt in der Reihe PCE - VC zu. Eine ähnliche Tendenz ist durch die derzeitige Kanzerogenitäts-Bewertung gegeben, indem PCE in Klasse III B und TCE und VC in Klasse III A1 eingestuft werden. Damit nimmt die Giftigkeit der Stoffe von PCE zu VC nach dem derzeitigen Kenntnisstand ebenfalls zu.
- Wie aus der Tab. 4 weiter hervorgeht, besitzen PCE und VC wesentlich höhere Henry-Konstanten als TCE und DCE. Folglich entgasen PCE und VC stärker aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone. Dieses unterschiedliche Entgasungsverhalten der Stoffe ist bei Bewertungen und insbesondere Bilanzierungen zu berücksichtigen.
- Die als Maß für die Adsorption an organischem Kohlenstoff dienenden K_{OC} -Werte nehmen von PCE zu VC um den Faktor 30 ab. Die höher chlorierten Verbindungen werden wesentlich stärker durch organische und andere bindende Stoffe adsorbiert. Entsprechend „bluten“ PCE und TCE deutlich länger aus als DCE und VC, was insgesamt zu einer nachhaltigeren Belastung des Aquifers führt.

Tab. 4: Chemisch-Physikalische und toxikologische Daten von Tetrachlorethen und seinen chlorierten Abbauprodukten

Parameter	Einheit	Tetrachlor- ethen C ₂ Cl ₄	Trichlor- ethen C ₂ HCl ₃	cis-1,2-Dichlor- ethen C ₂ H ₂ Cl ₂	Vinyl-chlorid C ₂ H ₃ Cl
Wasserlöslichkeit	mg/l (bei 20° C)	150	1100	2200 ⁽¹⁾	1600*
Henry-Konstante	Pa m ³ /Mol	0,83*	0,34*	0,22	0,90
KOC		240	100*	59	8,2
Toxizität	LD _{50 Ratte} in mg/kg	4000*	4400*	770	500

*: Bei diesen Werten bestehen in der Literatur starke Abweichungen der verschiedenen Angaben. Es wurde der am häufigsten angegebene Wert aufgenommen.

⁽¹⁾: Die Literaturdaten streuen besonders stark (400 bis 4000)

Quellen: Handbuch für Umweltchemikalien, Rippen, 1995
 Ullmanns Encyclopedia of chemicals
 Zur Sanierung von CKW-Kontaminationen in komplexen Grundwasserleitern, Nahold, 1996
 Lexikon Ökotoxikologie, Streit, 1994

Eine wichtige Anforderung bei der Bewertung von LCKW-Fahnen ist darin zu sehen, ob die Ausgangsstoffe stufenweise vollkommen zu den Endprodukten CO₂ und H₂O mineralisiert werden. Wie in Kap. 4 beschrieben, endet der Abbau in vielen Fällen bei DCE oder VC. Wenn dem so ist, sind mit diesen Verbindungen vorläufige Endprodukten entstanden, die unter den Gesichtspunkten Toxizität und Wasserlöslichkeiten kritischer zu sehen sind als die Ursprungssubstanzen.

Ferner sei in diesem Kontext darauf hingewiesen, daß DCE und VC bei Sanierungsrelevanz in Form von „pump and treat“-Maßnahmen technisch und finanziell wesentlich aufwendigere Maßnahmen erfordern als PCE und TCE (in der Regel katalytische Abluftreinigung bei Einsatz von Desorptionsanlagen erforderlich). Dies signalisiert, daß es häufig geboten ist, die technisch-finanziell vergleichsweise weniger aufwendige Sanierung im Gebiet des Schadenzentrums durchzuführen.

Im Falle der Bildung von VC stellt sich bei anaeroben Milieubedingungen die Frage nach dem weiteren Abbau zu Ethen und dessen Folgeprodukten. Blicke der Abbau bei Ethen stehen, so würde diese Komponente aufgrund der hohen Flüchtigkeit stärker aus dem Grundwasser entgasen und sich möglicherweise in der Bodenluft anreichern. Zwar geht nach dem heutigen Kenntnisstand von Ethen keine karzinogene Wirkung aus, jedoch werden die sich möglicherweise bildenden Ethenoxide als karzinogenverdächtig eingestuft (Streit, 1994). Obwohl die letztgenannten Stoffe sehr reaktiv sind und geringere Halbwertszeiten besitzen als die Vorläuferverbindungen DCE und VC, sollten die Forschungen zu den angesprochenen Stoffen intensiviert werden, um entsprechende Grundlagen für die Bewertung der Stoffverteilungen zu schaffen.

Bei **aeroben Milieubedingungen** bilden sich bei biologischen Abbauprozessen von Chlorethen grundsätzlich andere Stoffe als zuvor beschrieben. Kennzeichnend ist zunächst, daß die Dehalogenierung von PCE nur anaerob erfolgen kann und erst ab TCE ein co-metabolischer aerober Abbau möglich ist. In diesem Falle können aus TCE intracellulär die Folgeprodukte Trichlorethen-Epoxid und weiter extracellulär Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Dichloressigsäure entstehen, deren weiterer Abbau zu CO₂ und H₂O in der Literatur beschrieben wird (Scholz-Muramatsu & Flemming, 1991). Bei derartigen aerob gesteuerten Abbauprozessen wären die einzelnen Abbauprodukte bis hin zur Endmineralisierung der Stoffe zu belegen.

Diese Darlegungen verdeutlichen, daß die Voraussetzungen zur Anwendung von MNA auf LCKW-Schadenfälle kritisch zu hinterfragen sind. Voraussetzung der Anwendung wäre die Klärung der angesprochenen Problematiken. Darüber hinaus sind aufwendige Untersuchungen zu folgenden Inhalten durchzuführen:

- Genauer Kenntnis der Stoffausbreitung unter Berücksichtigung aller Umwandlungsprodukte
- Sorgfältige Beschreibung der Stoffumwandlungen unter Berücksichtigung der milieusteuernden Bedingungen und „Verstehen“ dieser Prozesse
- Stoffbilanzierungen unter Einbeziehung des Übertritts in andere Medien, z.B. die bevorzugte Entgasung von VC und Ethen aus dem Grundwasser in die Bodenluft.

Andererseits indizieren die vorgestellten Befunde, daß in vielen Fällen ein mikrobieller Abbau von LCKW gegeben ist. Wie in Kap. 4 dargelegt, sind insbesondere lange LCKW-Fahnen durch oxidierende Verhältnisse und geringe Abbauprozesse gekennzeichnet. Dies deutet darauf hin, daß bei vielen kürzeren Fahnen unter anaeroben Milieu-Bedingungen ablaufende effiziente Abbauprozesse nicht zu unterschätzende Beiträge zur Verhinderung weitreichender Stoffmigrationen liefern. In diesem Zusammenhang zeigen neuere Forschungsergebnisse, daß bestimmte Mikroorganismen zur Halorespiration befähigt sind (Wohlfahrt, 1998; Krause, 1998; Scholz-Muramatsu, 1998). Bei diesem Prozeß der HKW-Atmung nutzen spezielle Bakterien chlorierte Ethene als terminale Elektronenakzeptoren in ihrem Energie-Metabolismus („CKW-Atmung“). Die Dechlorierungsraten derartiger Spezialisten liegen um Größenordnungen über denen von Mikroben, die auf co-metabolische Prozesse angewiesen sind. Die Existenz und Aktivität von „chloratmenden“ Mikroorganismen, die das Potential zur vollständigen Dechlorierung von PCE zu Ethen besitzen, wurde inzwischen durch entsprechende Untersuchungen an CKW-Kontaminationsfahnen nachgewiesen (Löffler et al., 1998). Es ist demnach geboten und sinnvoll, die Forschungen zu derartigen vollständigen Abbaumechanismen erheblich zu intensivieren.

Sollte mit Hilfe der angesprochenen Untersuchungen der Nachweis über die vollkommene Mineralisierung der LCKW möglich oder die Auswirkungen von Stoffverlagerungen nicht erheblich im Sinne einer Umweltbelastung sein, so könnte MNA als optionale Methode mit in die Entscheidungsfindung über anzulegende Maßnahmen einbezogen werden. Eine Voraussetzung hierfür wäre der nachzuweisende stabile Charakter der LCKW-Fahne.

6. Schlußbemerkung

Beim Vergleich der möglichen Alternativen könnte leicht die Vorstellung entstehen, daß das Modell „MNA“ im Vergleich zu den „herkömmlichen Sanierungen“ automatisch mit niedrigeren Kosten verbunden ist. Eine derart pauschale Aussage ist jedoch kritisch zu hinterfragen, da mit „MNA“ eine wesentlich intensivere und über längere Zeiträume notwendige Untersuchung und Bewertung der Stoffverteilung im Grundwasser verbunden ist. In der Praxis werden die entstehenden Kostenrahmen einzelfallspezifisch sehr verschieden sein und u. a. wesentlich von den Anforderungen abhängen, die für die Anwendung von MNA noch zu erarbeiten sind. Nach Auffassung der Autoren ist nicht die kostenmäßige Betrachtung der verschiedenen Alternativen in den Vordergrund zu stellen, sondern eine angemessene und sinnvolle Bearbeitung von Grundwasserschäden.

Bei der Diskussion über das Stoffverhalten in Aquifern sollte nicht außer Betracht gelassen werden, daß die genaue Kenntnis der hydrogeologischen Verhältnisse des Aquifers von großer Bedeutung ist. Insbesondere die Strömungsbedingungen selbst, die die eigentliche Grundlage für die Stoffmigration in gelöster Form darstellen, sollten so genau wie möglich bekannt sein. In

diesem Kontext wird auf oft unterschätzte Vertikalströmungen innerhalb eines Aquifers oder zwischen Aquifersystemen hingewiesen (Weyer, 1996; Barczewski & Marschall, 1990; Paus & Stupp, 1999). Beispielsweise können Kontaminationen durch „Fenster“ zwischen Aquifersystemen in tiefere Grundwassersysteme gelangen und sich dort weiter ausbreiten. Werden solche Phänomene bei der Bearbeitung nicht erkannt, so führt dies zu falschen Schlußfolgerungen über die „anscheinende“ Begrenzung von Kontaminationsfahnen im betrachteten Grundwasserleiter.

Schlußfolgernd aus den angestellten Betrachtungen kann nur das genaue Wissen über die hydrogeologischen und stoffspezifischen Gegebenheiten eine Basis für sinnvolle Bewertungsansätze sein. In diesem Sinne ist dieser Artikel als Versuch zu verstehen, einen Beitrag zur sachgerechten Bearbeitung von Grundwasserverunreinigungen und zur Konzeptionierung von angemessenen Maßnahmen zu Sicherung/Sanierung unter Würdigung der betreffenden Schutzgüter zu leisten.

Literaturverzeichnis

Agel, A. und Löbel, E. (1999):

Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager
UBA-Texte 28/99, Band 1, Entscheidungsgrundlagen

Barczewski, B. & Marschall (1990):

Untersuchungen zur Probenahme aus Grundwassermeßstellen
Wasserwirtschaft 80, S. 10

Beirat beim Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit – Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe – (1986):

Beurteilung und Behandlung von Mineralölschadenfällen im Hinblick auf den Grundwasserschutz Teil 1: Die wissenschaftlichen Grundlagen zum Verständnis des Verhaltens von Mineralöl im Untergrund
UBA, LTWS-Nr. 20

Doll, A. (1999):

Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager
UBA-Texte 28/99, Band 2, Recherche zum Stand der Technik bei der Sicherung und Sanierung ehemals militärisch genutzter Tanklager, insbesondere in den USA

Grathwohl, P. (1989):

Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe (Modellversuche)
Tübinger geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Nr. 1, Tübingen

Haderlein, S. B. & Schwarzenbach, R.P. (1993):

Adsorption of Substituted Nitrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces
Environmental Science and Technology, Vol. 27, No. 2

Krause, B. (1998):

Anaerobe Atmung und Abbau von Tetrachlorethen bei *Dehalobacter restrictus*
Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe
Tagungsband zum Workshop am 28./29.09.1998 in Stuttgart
Frauenhofer-Institutszentrum Stuttgart
Hrsg.: Dieter Bryniok, Petra Koziollek

Löffler, F.E.; Tiedje, J.M.; Fathepure, B.Z.; Hayes, K.F., Abriola, M.A.; Pennell, K.D. & Adriaens, P. (1998):

Remediation of chlorinated Solvents at the Bachman Road Site Using Innovative Technologies
Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe
Tagungsband zum Workshop am 28./29.09.1998 in Stuttgart
Frauenhofer-Institutszentrum Stuttgart
Hrsg.: Dieter Bryniok, Petra Koziollek

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

Paus, L. & Stupp, H.D. (1999):

Vertikalströmungen in Lockergesteins-Aquiferen
Terra Tech, 4/99

Scholz-Muramatsu, H. & Flemming H.-C. (1991):

Unter welchen Milieu-Bedingungen erfolgt ein Abbau leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) ?
Wasserkalender 1991, 25. Jahrgang, Hrsg.: R. Wagner, S. 135 – 158

Scholz-Muramatsu, H. (1998):

Vollständige reduktive Dechlorierung von Tetrachlorethen durch Spezialkulturen in Biofilmreaktoren
Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe
Tagungsband zum Workshop am 28./29.09.1998 in Stuttgart
Frauenhofer-Institutszentrum Stuttgart
Hrsg.: Dieter Bryniok, Petra Koziollek

Streit, B. (1994):

Lexikon Ökotoxikologie
VCH, ISBN 3-527-30053-8

Schwille, F. (1984):

Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien – Modellversuche
Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, Nr. 46,
Hrsg.: Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

Teutsch, G.; Grathwohl, P. und Schiedek, C. (1997):

Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser
Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

UBA-Forschungsvorhaben 10202632 (1996):

Darlegung und Anwendung der Dynamik von Grundwasserfließsystemen auf die Migration von
gelösten Schadstoffen im Grundwasser
Bearbeitung durch Weyer, K. U., UBA-FB 96-050

Wohlfahrt, G. (1998):

Reduktive Dehalogenierung und CKW-Atmung
Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe
Tagungsband zum Workshop am 28./29.09.1998 in Stuttgart
Frauenhofer-Institutszentrum Stuttgart
Hrsg.: Dieter Bryniok, Petra Koziollek

Veröffentlicht in: TerraTech 5/1999

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

Dr. Hans Leo Paus
Gerling Consulting Gruppe
Frankfurter Str. 720 - 726
51145 Köln
Tel. 0221-144-7828, Fax. -5604, e-mail: hans-leo.paus@gerling.de