Migration und Dechlorierierung von LCKW in Grundwasserleitern

Erkenntnisse aus der gutachterlichen Bearbeitung von Grundwasserschäden und Hinweise zur Anwendung von MNA

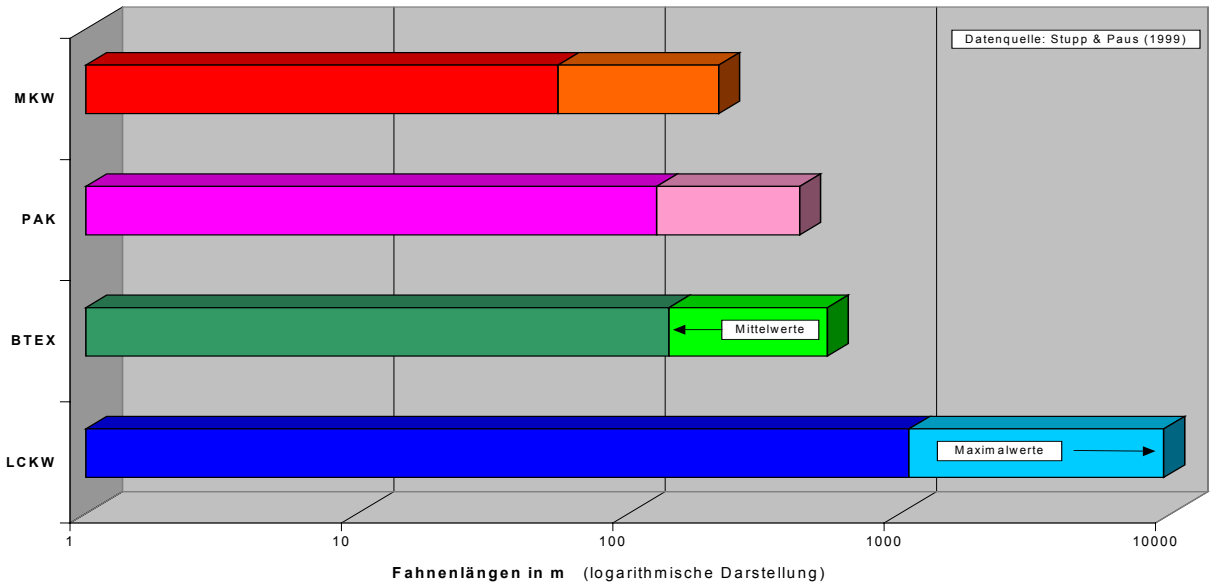
Dr. Hans Dieter Stupp

1. Einleitung

Zentrale Elemente des Grundwasserschutzes sind die Prävention zur Verhinderung von zukünftigen Belastungen des Grundwassers und die Sanierung von eingetretenen Grundwasserschäden. Im Hinblick auf die anthropogen bereits vorliegenden Grundwasserverunreinigungen sind zu deren Bewertung und zur Durchführung von angemessenen Sanierungsmaßnahmen fundierte Kenntnisse über das Migrationsverhalten von Schadstoffen im Aquifer ebenso die wesentliche Voraussetzung wie für die sachgerechte Einschätzung der Anwendbarkeit von Monitored Natural Attenuation (MNA).

Aufgrund der in den letzten 20 Jahren in der BRD durchgeführten Grundwasseruntersuchungen und –sanierungen wurde umfangreiches Wissen über das Verhalten von Schadstoffen im Grundwasser gewonnen. Aktuelle Entwicklungen haben vor dem Hintergrund von MNA zu einer stärker differenzierten Betrachtung der einzelnen organischen Stoffgruppen geführt. Neuere Arbeiten dokumentieren die bereits seit Jahren bekannte Einschätzung, dass bei einer vergleichenden Betrachtung der verschiedenen Organika insbesondere von den leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) vergleichsweise starke Gefährdungen des Grundwassers ausgehen. Dies wird dadurch dokumentiert, dass LCKW-Kontaminationsfahnen in der Regel wesentlich länger sind als die der BTEX, MKW und PAK. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, betragen auf der Grundlage einer Auswertung an ca. 50 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 (1).

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



Verwendete Abkürzungen:

HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
LHKW	Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
SCKW	Schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LNAPL	light non aquous phase liquid (Synonym: Leichtphase)
DNAPL	dense non aquous phase liquid (Synonym: Schwerphase)
MNA	monitored natural attenuation
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe (hier: Diesel, Heizöl EL)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole (leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe)
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
DCM	Dichlormethan (= Methylenchlorid)
TCM	Trichlormethan (= Chloroform)
PCM	Tetrachlormethan (= Tetrachlorkohlenstoff)
TCA	1.1.1-Trichlorethan
PCE	Tetrachlorethen (= Tetrachlorethylen = Perchlorethen = Perchlorethylen = Per)
TCE	Trichlorethen (= Trichlorethylen = Tri)
Cis-DCE	Cis-1.2-Dichlorethen
VC	Vinylchlorid (= Chlorethen)
1.2-DCA	1.2-Dichlorethan
PCA-sym	1.1.2.2-Tetrachlorethan
HCBD	Hexachlorbutadien
CB	Chlorbenzol (hier: Monochlorbenzol)
BTCE	Bromtrichlorethen
R-113	Trichlortrifluorethan

Es werden die aus der praktischen gutachterlichen Bearbeitung von über 800 LCKW-Grundwasserschäden gewonnenen Erfahrungen beschrieben und diskutiert. Hierbei werden interessante Erkenntnisse über das Migrationsverhalten von LCKW in Grundwasserleitern vorgestellt und die beobachteten Abbauphänomene erläutert.

2. Grundlagen des mikrobiologischen Abbaus von LCKW

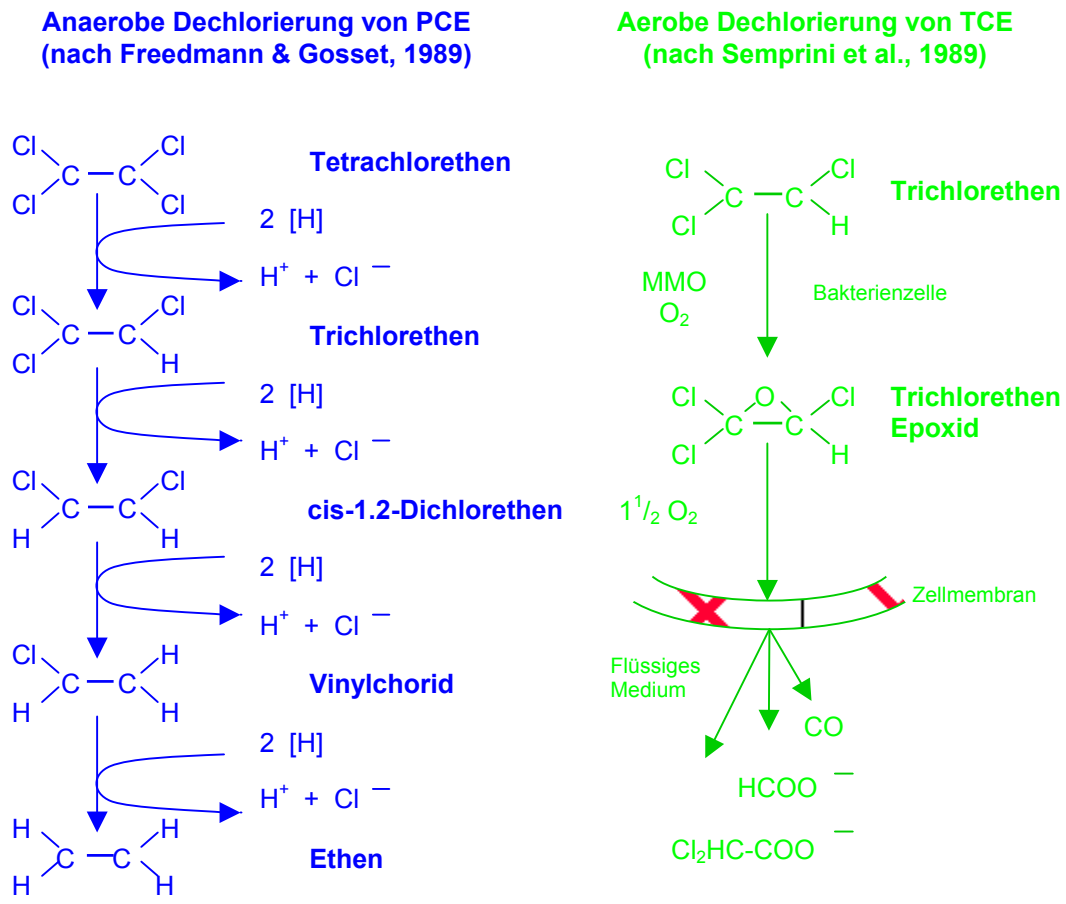
Bei keiner anderen Stoffgruppe ist die Betrachtung der biologischen Abbauvorgänge bei der Prüfung der Anwendbarkeit von MNA so wichtig wie bei den LCKW. Dabei besteht eine grundlegende Problematik darin, dass die natürlich ablaufenden Vorgänge stark durch die jeweiligen Milieubedingungen und die grundlegende Zusammensetzung des Grundwassers, insbesondere im Hinblick auf organische Inhaltsstoffe, beeinflusst werden. Aus diesem Blickwinkel ist die Anforderung zu stellen, dass die wesentlichen Abbau-Prozesse, die Milieubedingungen und die Wasserchemismen zur Bewertung der Grundwasserverunreinigungen bekannt sein müssen. Infolgedessen wird kurz auf die wichtigsten Grundlagen des mikrobiellen Abbaus eingegangen.

Seit den Arbeiten von Fogel & Mc Carty (2) und Kohler-Staub et al. (3) sind die wesentlichen Mechanismen des LCKW-Abbaus bekannt. Eine wichtige Erkenntnis besteht darin, dass die Transformation von PCE zu TCE nur unter anaeroben Bedingungen ablaufen kann. Dagegen ist der weitere Chlorethen-Abbau ab TCE sowohl anaerob als auch aerob möglich. Die Schadstoffe können dabei direkt als Kohlenstoff- oder Energiequelle von Mikroorganismen genutzt werden, oder, was von größerer praktischer Bedeutung ist, sie werden co-metabolitisch durch Enzyme transformiert. Bisher sind vier verschiedene Mechanismen zur Dechlorierung von LCKW bekannt (4)Scholz-Muramatsu & Flemming, 1991):

- Thiolytische Dehalogenierung
- Hydrolytische Dehalogenierung
- Oxidative Dehalogenierung
- Reduktive Dehalogenierung

Im Hinblick auf den natürlichen LCKW-Abbau sind die reduktive und untergeordnet oxidative Dehalogenierung am bedeutendsten. Beide Abbauwege sind in Abb. 2 veranschaulicht.

Abb.2: Dehalogenierung von Chlorethenen unter anaeroben und aeroben Bedingungen



Anmerkung:

Die beim aeroben Abbau entstehenden Stoffe Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Dichloressigsäure können durch Bakterien weiter oxdiert werden.

Da die meisten Grundwasserschäden auf den Einsatz der technischen Produkte PCE und TCE zurückzuführen sind, steht aus der gutachterlichen Erfahrung der Abbau dieser Stoffe und damit folgende Abbaukette im Vordergrund:

PCE - TCE - Cis-1.2-DCE - VC - Ethen

Die Energie, die bei den ersten beiden Dechlorierungsschritten freigesetzt wird, kann von speziellen Organismen für den Stoffwechsel genutzt werden (Chlororespiration). Für die weitere Dechlorierung von cis-1.2-DCE zu Ethen ist noch nicht geklärt, ob es sich um einen co-metabolitsichen Prozess handelt. Die reduktive Dechlorierung muss in anaeroben Systemen mit anderen Reduktionsprozessen wie der Methanogenese und der Acetogenese konkurrieren. Nach heutigem Wissensstand sind die Oxidation des primären Reduktionsmittels, in kontaminierten Grundwasserleitern in der Regel ein Co-Kontaminant,

und die Reduktion der chlorierten Verbindungen über intermediär auftretenden molekularen Wasserstoff miteinander gekoppelt. Die Affinität der dechlorierenden Organismen für molekularen Wasserstoff ist höher als die von methanogenen Bakterien.

Deshalb tritt reduktive Dechlorierung bevorzugt bei Verwendung von Substraten auf, deren Oxidation von hohen Wasserstoffkonzentrationen unterdrückt wird (z. B. Buttersäure), wohingegen bei leicht verwertbaren Substanzen wie Glucose die Methanogenese überwiegt.

Unter aeroben Bedingungen können TCE, DCE und VC cometabolitisch dechloriert werden. Als das katalysierende Enzym wurde Methanmonooxygenase indentifiziert (5, 6).

Für weiterführende Informationen zum mikrobiellen Abbau wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (2, 3, 4).

3. Stoffspektren von LCKW-Grundwasserverunreinigungen

Die LCKW stellen unter den Halogenkohlenwasserstoffen (HKW) die wichtigste Gruppe dar, da diese chlorhaltigen Verbindungen wesentlich häufiger bei Kontaminationen des Untergrundes auftreten als die fluor- und bromführenden Kohlenwasserstoffe. Darüber hinaus ist zu beachten, dass die eigentlichen LCKW die bis 150 ° C siedenden Stoffe umfassen. Dagegen werden die höher siedenden chlorierten Substanzen den schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (SCKW) zugeordnet.

In Abb. 3 sind auf der Basis von HKW-Analysenbefunden aus Grundwassermessstellen im unmittelbaren Abstrom von Schadenherden die HKW-Zusammensetzungen der Einzelproben dargestellt. Neben der prozentualen Verteilung der HKW am Beispiel verschiedener branchenspezifischer Standorte enthalten die Grafiken ebenfalls die HKW-Summengehalte der jeweiligen Proben. Die wichtigsten Ergebnisse der Auswertung von Abb. 3 werden nachfolgend kommentiert.

Die meisten LCKW-Schäden treten erfahrungsgemäß in der metallverarbeitenden Industrie auf. Hier dominiert PCE vor TCE und 1.1.1-TCA. Wie aus der Abb. 3 ersichtlich, können neben den Ausgangsverbindungen PCE und TCE die Abbauprodukte Cis-DCE und VC maßgeblich am Aufbau der LCKW-Spektren beteiligt sein (Abb. 3b). Die mikrobiologischen Abbauprozesse können so weit fortschreiten, dass Cis-DCE und VC als Hauptkontaminanten auftreten (Abb. 3c).

Die Existenz von Frigen 113 ist zwar relativ selten, jedoch können die Frigen-Anteile bei einzelnen Schadenfällen über 70 % der Gesamt-HKW aufbauen (Abb. 3d). In Schadenfällen der chemisch-pharmazeutischen Industrie können über die normalen HKW-Spektren hinaus weitere Einzelsubstanzen auftreten. Wie Abb. 3 zeigt, sind in diesem Kontext vor allem die Chlorbenzole, niedrig chlorierte Methane, Hexachlorbutadien (HCBD) und spezielle Bromverbindungen (Bromtrichlorethen) anzuführen (Abb. 3f+g). Naturgemäß kann in Deponien ein weit größeres HKW-Spektrum gegenwärtig sein. Neben den bereits genannten Stoffen sind hier als weitere mögliche Kontaminanten 1.2-Dichlorethan (1.2-DCA), 1.1.2.2-Tetrachlorethan (1.1.2.2-TCA) und Chlorbenzole (insbesondere Monochlorbenzol) zu nennen (Abb. 3h).

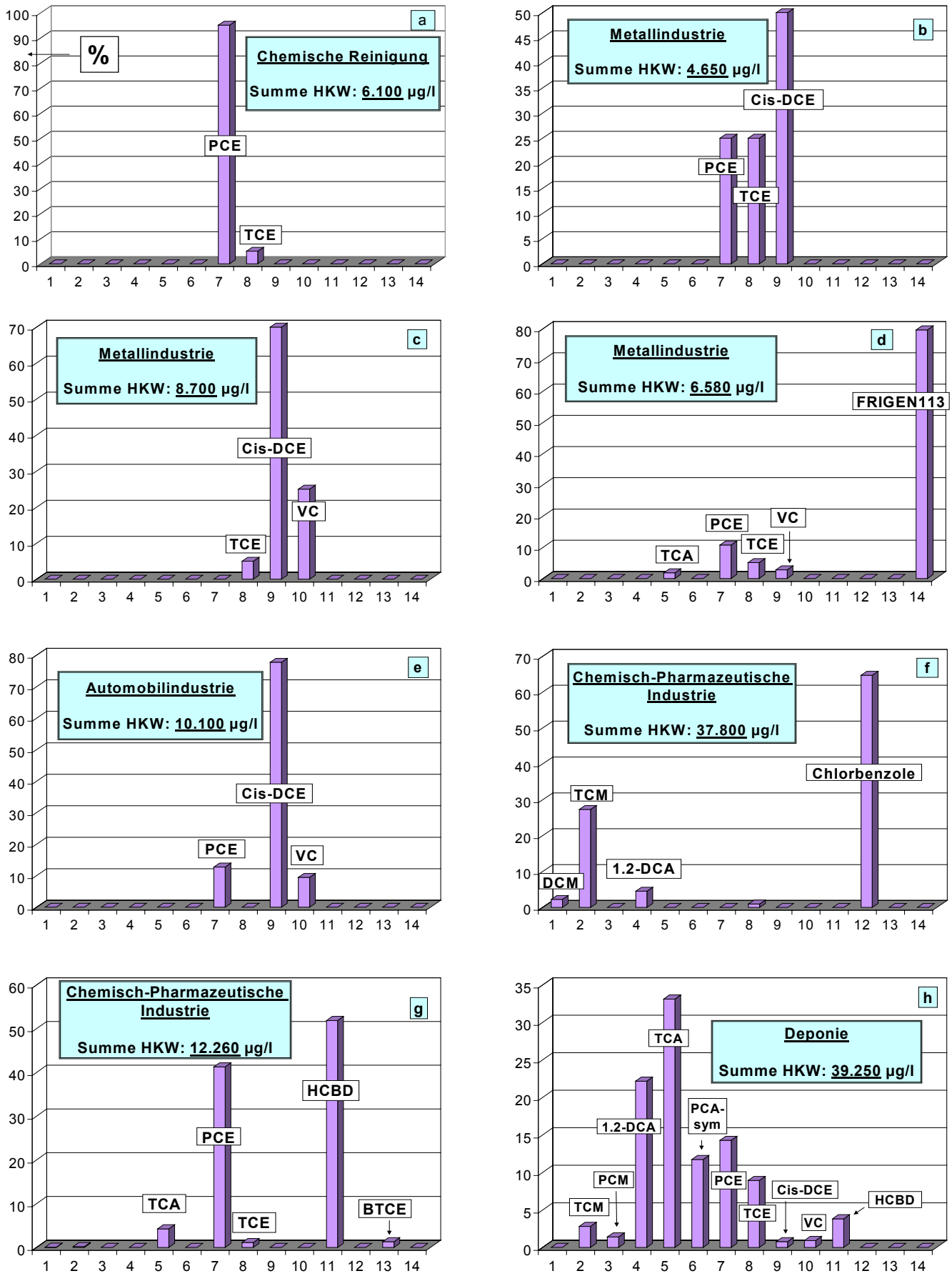


Abb.3: Zusammensetzung von HKW in Grundwässern verschiedene Standorte

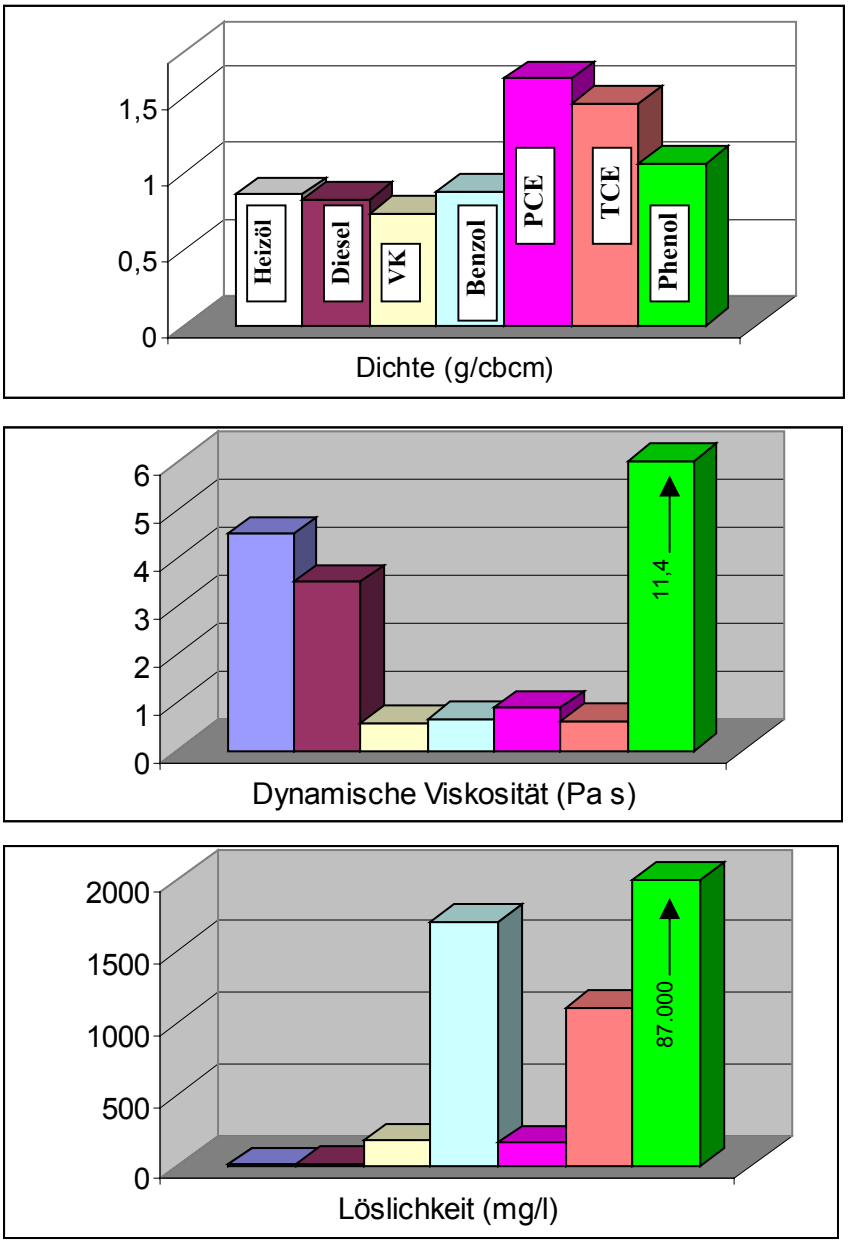
HKW-Einzelkomponente: 1 = DCM, 2 = TCM, 3 = PCM, 4 = 1.2-DCA, 5 = TCA, 6 = PCA-sym 7 = PCE, 8 = TCE, 9 = Cis-DCE, 10 = VC, 11 = HCBD, 12 = CB, 13 = BTCEthen, 14 = Frigen 113

4. Migrationspotential der LCKW

Die im Untergrund ablaufenden Ausbreitungsprozesse von umweltrelevanten Stoffen stellen sehr komplexe Vorgänge dar. Als zentrale Begriffe sind hier Rückhaltevermögen, Mehrphasenfließen, Benetzungsverhältnisse, Eintrittskapillardruck, Oberflächenspan-nung, Viskosität, Porosität, Löslichkeit, Sorption und Diffusion anzuführen. Eine Beschreibung dieser Prozesse würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, so dass der interessierte Leser auf die Fachliteratur verwiesen wird (7, 8, 9). Nachfolgend werden jedoch einige wichtige Grundlagen beschrieben.

Die Ursachen des starken Migrationspotentials der LCKW sind auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der LCKW und das damit verbundene Stoffverhalten im Untergrund zurückzuführen. Vergleicht man die wichtigsten für die Ausbreitung im Untergrund verantwortlichen stoffspezifischen Parameter, so fällt auf, dass sich die LCKW bei der Oberflächenspannung und dynamischen Viskosität teilweise kaum von den sonst bekannten übrigen relevanten Stoffen unterscheiden (Abb. 4).

Abb.4: **Chemisch-physikalische Eigenschaften von Organika**
VK: Vergaserkraftstoff PCE: Tetrachlorethen TCE: Trichlorethen



Darüber hinaus zeichnet sich Benzol sogar durch eine niedrigere Oberflächenspannung und dynamische Viskosität aus als die wichtigsten LCKW-Vertreter PCE und TCE. Der entscheidende Unterschied zwischen den LCKW und den übrigen Stoffen ist in der signifikant höheren Dichte der LCKW mit Werten von größer 1 g/cm^3 zu sehen (außer VC). Dies führt bei entsprechendem Stoffvorrat im Untergrund zu einer stark vertikal gerichteten Phasenmigration (9).

Die wesentliche Ursache für das starke Migrationspotential der LCKW ist demzufolge mit der vertikalen Verteilung der LCKW im Bereich der Eintragsstellen erklärbar. Hiermit sind weniger „Phasenakkumulationen auf dem Stauer“ gemeint, als vielmehr „Phasentröpfchen unterschiedlicher Verteilungsformen“ im Porenraum des Gesteins. Diese Stoffverteilung bedingt ein insgesamt großes LCKW-Phasenvolumen in der gesättigten Zone, das vom Grundwasserstrom, möglicherweise über die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters, angeströmt wird. Im Gegensatz hierzu erfolgt dieser Lösungsvorgang bei den auf dem Grundwasser aufschwimmenden Leichtphasen (LNAPL) nur in der obersten Grundwasserzone im Bereich der Kontakfläche Grundwasser zu Leichtphase. Infolgedessen liegen die Quellstärken von LCKW-Schadenherden bei gleichen Eintragsmengen um Größenordnungen über denen von Leichtphasen.

5. Beobachtungen bei LCKW-Schadenfällen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ist den LCKW-Grundwasserverunreinigungen aufgrund des starken Migrationspotentials besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Einige aus Projektbearbeitungen gewonnenen Erkenntnisse sind nachfolgend in Form von „Statements“ zusammengestellt:

- In der Literatur ist „das Absinken der LCKW-Phase bis auf die Sohle des Grundwasserleiters“ hinreichend beschrieben. Auf der Grundlage der Kenntnis des vertikalen Migrationsverhaltens bei einigen 100 bearbeiteten Projekten kann ausgesagt werden, dass das „Absacken“ von LCKW-Phasen auf die Sohle von Aquiferen (Bildung von „Pools“) nur sehr selten und unter besonderen Umständen vorliegt.

- Bei mehreren Projekten mit gut durchlässigen Aquiferen wurde beobachtet, dass im Grundwasser gelöste LCKW in lateraler Richtung horizontbeständig über z.T. mehrere km ohne vertikale Verlagerungen migrieren.

- Bei Vorliegen von hohen LCKW-Konzentrationen im Bereich der Schadenherde ist im Schadenbereich kein, oder nur stark untergeordnet, ein mikrobieller Abbau von TCE- oder PCE erkennbar. Abbauprodukte in Form von DCE oder VC treten teilweise erst in der Kontaminationsfahne bzw. an deren Rändern auf. Dabei überwiegen in den Schadenherden reduzierende und im weiteren Abstrom jedoch häufig oxidierende Verhältnisse.

- In industriell genutzten Geländen liegen oft mehrere LCKW-Schadenherde innerhalb eines Geländes vor. Hier ist insbesondere bei den Schadenherden eine deutliche Bildung von PCE- oder TCE- Abbauprodukten feststellbar, in deren Nähe zusätzlich halogenfreie Organika vorliegen, z.B. MKW, BTEX, Phenole, Ether oder Alkohole (sog. „mingled contaminations“).

- Bei einigen Schadenfällen ist eine deutliche Zunahme der Cis-DCE-Gehalte dann zu beobachten, wenn die LCKW-Fahne einen undichten Abwasserkanal unterströmt.

- Fallweise ist festzustellen, dass die Bildung von Cis-DCE bevorzugt in feinkörnigeren Sedimenten abläuft.

- Bei einer großen Zahl von Schadenfällen ist zwar ein Abbau von PCE/TCE zu Cis-DCE ausgeprägt, jedoch überwiegen die Gehalte an Cis-DCE deutlich gegenüber VC bzw. tritt VC in nicht nennenswerten Konzentrationen auf.

- In Längsrichtung einzelner Kontaminationsfahnen treten ausgeprägte Stoffzonierungen auf. Beispielsweise sind Fahnenabschnitte verschiedener LCKW-Zusammensetzung zu beobachten. In Richtung Abstrom folgen Zonen mit der jeweiligen Dominanz von PCE, TCE und DCE. Diese Entwicklung kann bei starkem PCE-Abbau so ausgeprägt sein, dass an der Fahnenfront nur noch VC und DCE auftreten. Dominanz von VC gegenüber den anderen LCKW's ist nur extrem selten festzustellen.

- Normalerweise auf dem Grundwasser aufschwimmende Leichtphasen können durch Lösungsvermittlung mit LCKW als „gemischte Phase" bis in tiefere Aquiferbereiche infiltrieren.

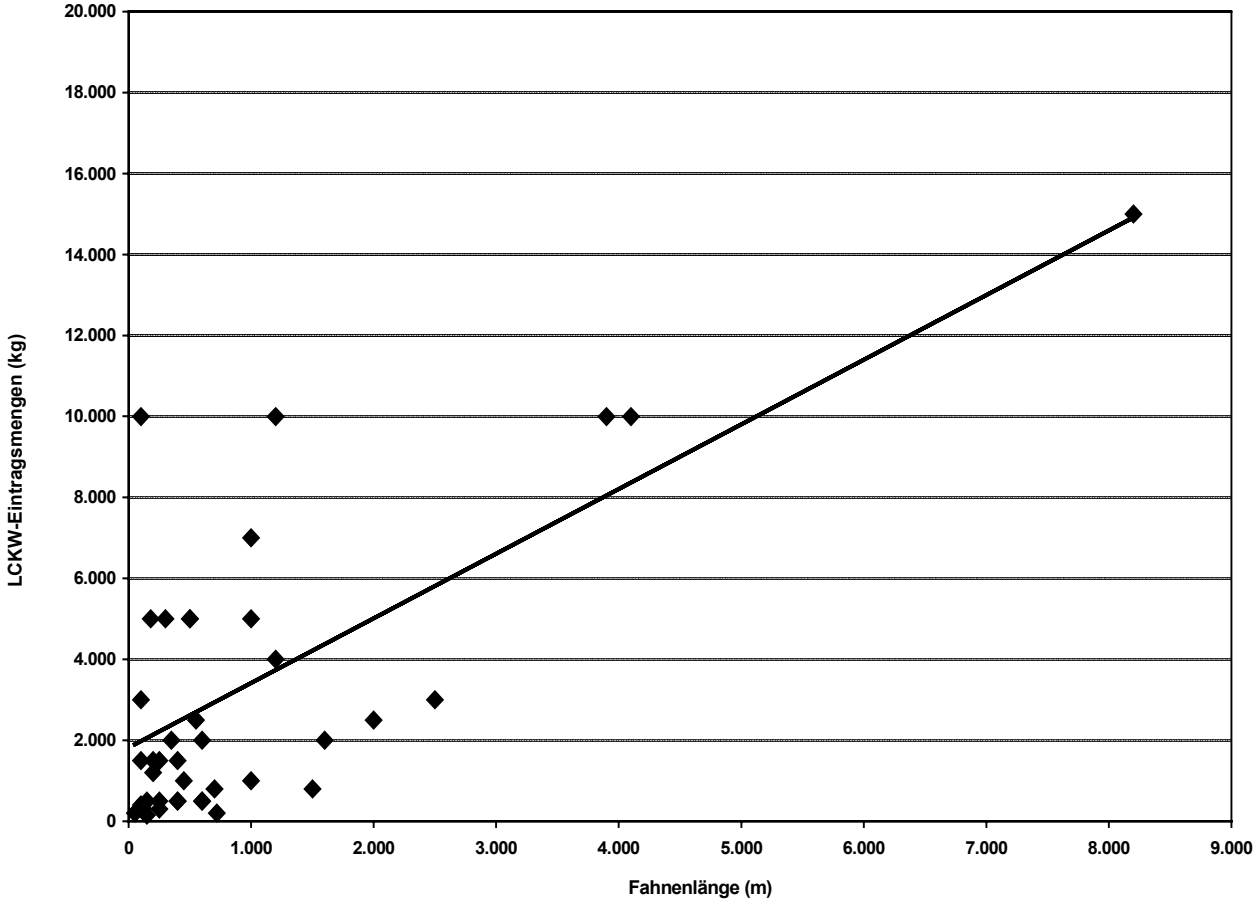
- In der Literatur wurde die hemmende Wirkung von 1.2-Dichlorethan auf den Abbau spezieller LCKW beschrieben. Bei einem Anwendungsfall kann beobachtet werden, dass 1.2- Dichlorethan keine ausgeprägten Störungen auf den Abbau der höher chlorierten Ethene PCE und TCE ausübt.

- Bei einem Projekt mit in etwa gleichen Quellenstärken für PCE und R-113 (Trichlortrifluorethan) innerhalb eines Schadenherdes ist für PCE eine Migration bis ca. 1,5 km mit kontinuierlich abnehmenden Konzentrationen nachweisbar. Dagegen nehmen die R-113-Gehalte unmittelbar abstromig des Schadenherdes stark ab, so dass ca. 300 m abstromig nur noch Spuren von R-113 vorliegen.

- Bei Grundwasserleitern mit hohen Anteilen an Tonmineralen ist feststellbar, dass auch unter Berücksichtigung der geringeren Durchlässigkeiten nur ein sehr langsamer LCKW-Transport vorliegt. Dies kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß Chlorethene an Tonminerale adsorbiert werden.

Im Hinblick auf die bei den einzelnen Schadenfällen stark variierenden LCKW-Eintragsmengen in den Untergrund ist von Interesse, ob eine positive Beziehung zwischen den Eintragsmengen und der Länge der jeweiligen Kontaminationsfahne besteht. In Abb. 5 sind die Eintragsmengen in Beziehung zur Länge von Kontaminationsfahnen auf Basis von ca. 40 ausgewerteten Projekten dargestellt. In den meisten Schadenfällen lagen die Eintragsmengen zwischen 500 und 10.000 kg. Hierbei wurden die Eintragsmengen unter Einbeziehung der verfügbaren Daten abgeschätzt. In diese Angaben flossen Daten der betrieblichen Historie (LCKW-Einsatzmengen, Betriebszeiträume, Sicherheitstechnik) und LCKW-Bilanzierungen auf der Grundlage von Analysebefunden des Bodens und des Grundwassers ein. Ergänzend hierzu sei angemerkt, dass die Daten von einigen Projekten mit Eintragsmengen von über 15 t nicht auswertbar waren, da sich hier aufgrund der Nähe zu Vorflutern keine langen Kontaminationsfahnen ausbilden konnten.

Abb.5: Auswertung LCKW-Kontaminationsverfahren
Darstellung Fahnenlänge zu Eintragsmenge

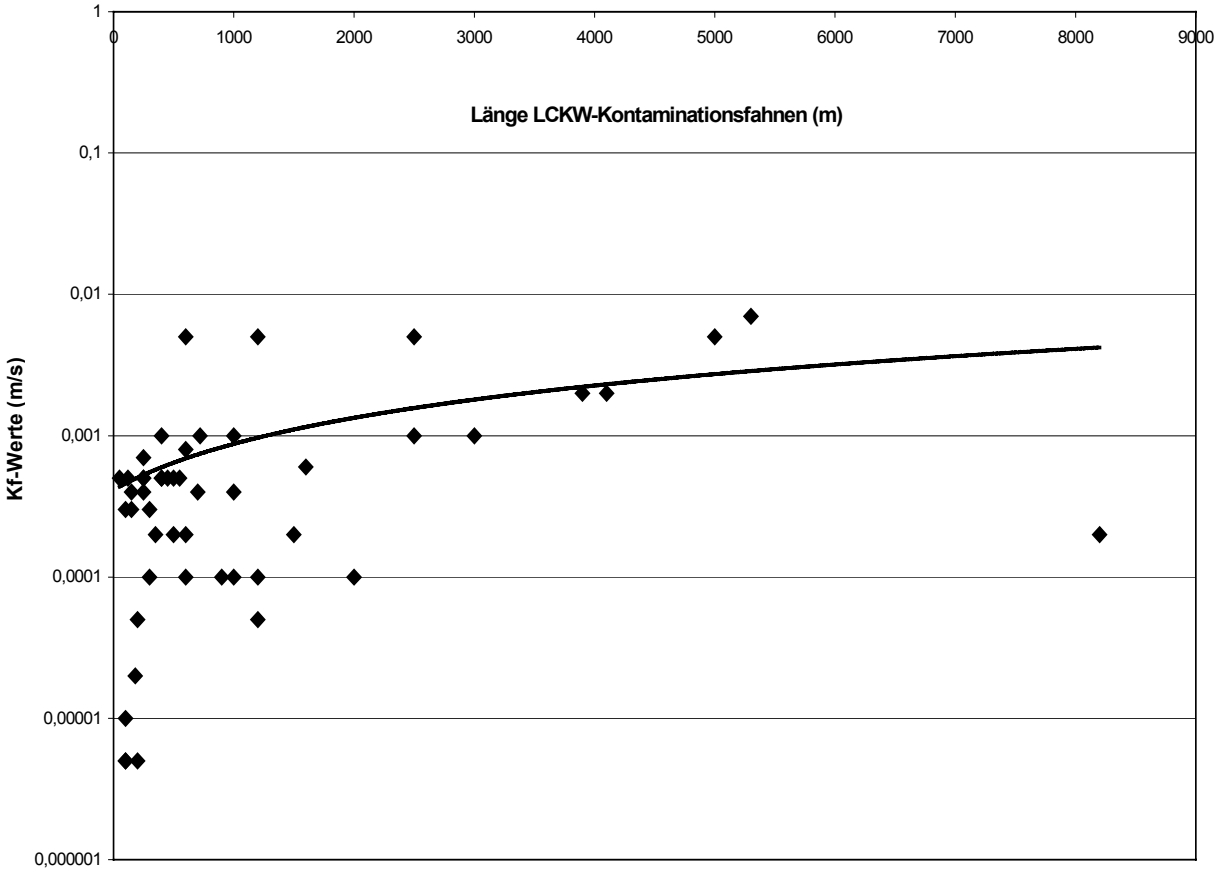


Wie Abb. 5 zu entnehmen ist, liegen die Fahnenlängen zwischen ca. 50 und 8.300 m. Dabei weisen die meisten Fahnen Migrationsstrecken zwischen 100 und 2.000 m auf. Eine Beziehung zwischen Eintragsmengen und Fahnenlängen ist nicht zu erkennen, mit anderen Worten führen höhere Eintragsmengen nicht automatisch zur Ausbildung längerer Kontaminationsfahnen. Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass die Ausbreitungsvorgänge in starkem Maße lösungskinetischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen

Die Fahnenbreiten werden naturgemäß in erster Linie durch die hydrogeologischen Verhältnisse bestimmt. Im Gegensatz zu den Feststellungen bei der Fahnenlänge dürften höhere LCKW-Eintragsmengen aufgrund theoretischer Überlegungen Einfluss auf die Fahnenbreite haben. Hier dürften sich größere Eintragsmengen derart auswirken, dass die Fahnenbreite zunimmt.

In einer weiteren Auswertung der ca. 40 LCKW-Schadenfällen wurde der mögliche Zusammenhang zwischen Fahnenlängen und Durchlässigkeiten der wasserführenden Schichten untersucht. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 6 veranschaulicht. Die Variationsbreite der Kf-Werte beträgt 7×10^{-6} – 8×10^{-3} m/s. Wie Abb. 6 zeigt ist die zu erwartende Beziehung zwischen Fahnenlängen und den Kf-Werten in dem Sinne gegeben, dass längere Fahnenlängen mit besseren Durchlässigkeiten positiv korreliert sind. Fahnenlängen von über 2 km Länge sind nur bei Kf-Werten > 1×10^{-3} m/s zu beobachten.

Abb.6: Darstellung Länge LCKW-Fahnen gegen Durchlässigkeiten wasserführender Schichten

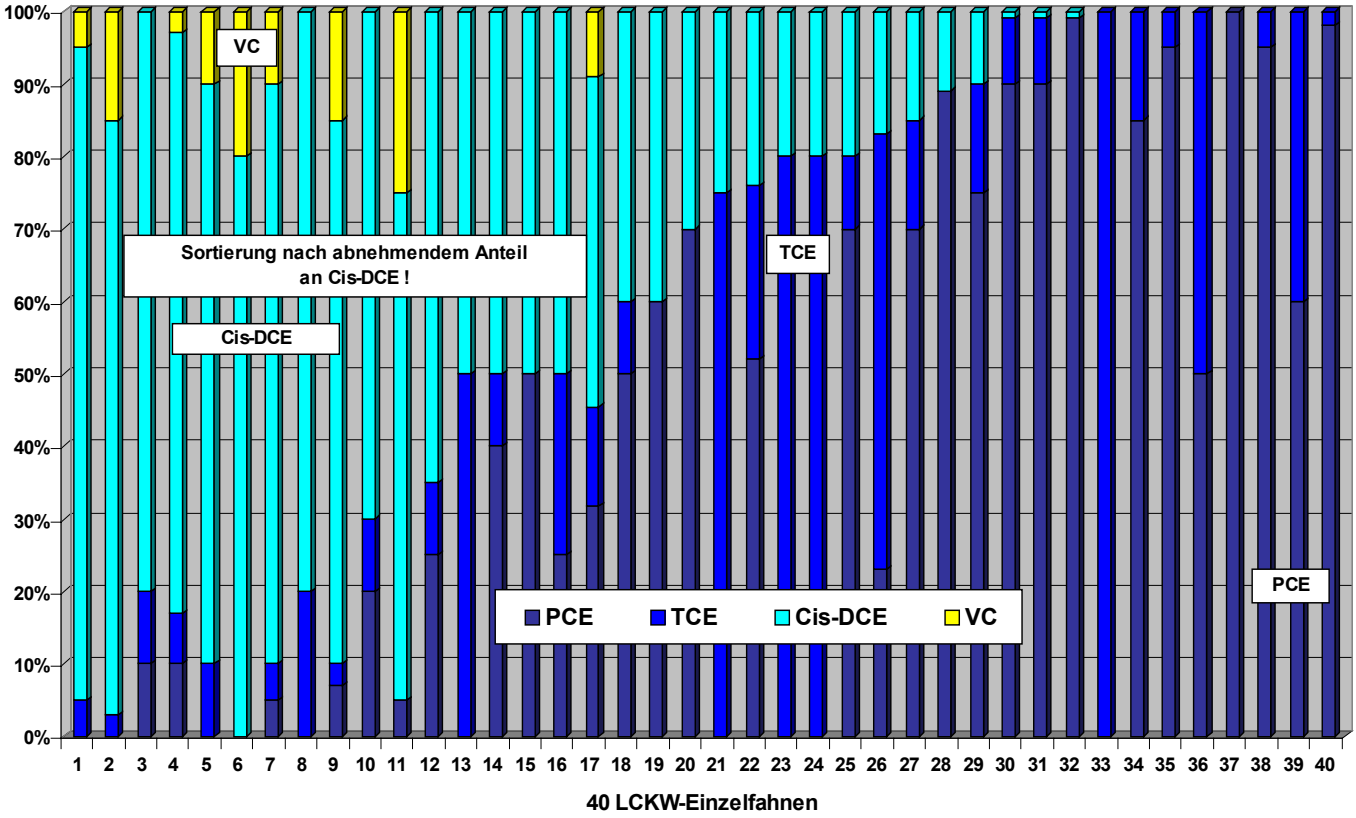


Desweiteren sollten aus der stofflichen Zusammensetzung der LCKW-Einzelsubstanzen (PCE – TCE – cis-DCE – VC) Rückschlüsse auf Limitierungen der im Grundwasser ablaufenden mikrobiologischen Prozesse möglich sein. Der Aufbau der LCKW-Spektren ist in Abb. 7 für ca. 40 Schadenfälle aufbereitet. In die Auswertung wurden nur solche Messstellen einbezogen, die sich unmittelbar im Schadenzentrum oder im direkten Abstrom davon, d. h. in einer Entfernung von maximal 80 m, befinden.

Dabei ist auffällig, dass in einer Reihe von Fällen PCE alleine mit Anteilen von über 90 bis 100 % dominiert und keinerlei Hinweise für die Bildung von Abbauvorgängen existieren.

Dagegen kann der Cis-1.2-DCE-Anteil in anderen Schadenfällen mehr als 50 bis maximal 90 % der LCKW-Gesamtgehalte stellen. Darüber hinaus vermittelt diese Grafik eine gute Vorstellung über die unterschiedlichen LCKW-Transformationsstufen, wie sie in Kontaminationsfahnen anzutreffen sind.

Abb. 7: Anteilsmäßige Zusammensetzung von LCKW-Einzelstoffen im Grundwasser
(Zentrum oder unmittelbarer Abstrom von LCKW-Schadenherden)



6. Diskussion

Nachfolgend werden die in Kap. 5 beschriebenen Befunde diskutiert. Auf der Grundlage der gutachterlichen Bearbeitung von ca. 800 LCKW-Schadenfällen kann die Aussage getroffen werden, dass Akkumulationen von LCKW-Phasen auf der Sohle von Grundwasserleitern nur sehr selten und unter besonderen Bedingungen gegeben sind. Derartige Phasenkörper erfordern zunächst sehr hohe Eintragsmengen. Zudem nimmt naturgemäß die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Sohlen-Phasenkörpern mit zunehmender Tiefenlage des Grundwasserhemmers und geringerer Durchlässigkeit des Aquifers stark ab. In Ausnahmefällen wurden jedoch bei Flurabständen von ca. 5 m LCKW-Phasenkörper (Pools !) in Tiefen von über 50 m detektiert.

Im Hinblick auf die vertikale Positionierung der LCKW-Kontamination über die Mächtigkeit des Grundwasserleiters ist bei zahlreichen Fällen zu beobachten, dass im Laufe der Kontaminationsfahne keine Tiefenverlagerung der LCKW erfolgt und sich die LCKW tiefenbeständig ausbreiten. Beispielsweise variiert die vertikale Abweichung bei einem ca. 80 m mächtigen sandigen Aquifer über 1,2 km weniger als 5 m. Offensichtlich ist die andererseits festzustellende Tiefenverlagerung nicht stoff- sondern aquiferspezifisch begründet. In diesem Kontext sind Tiefenverlagerungen in solchen Fällen zu beobachten, in denen Inhomogenitäten, ausgeprägte vertikale Dispersion bzw. Vertikalströmungen existieren. Mit anderen Worten sind solche Tiefenverlagerungen durch Strömungsprozesse des Grundwassers verursacht (10).

Die fehlende LCKW-Transformation bei hohen LCKW-Gehalten des Aquifers von ca. > 50 mg/l deutet darauf hin, dass zu hohe LCKW-Gehalte toxisch auf Mikroorganismen wirken. Dagegen ist im weiteren Abstrom dann teilweise eine einsetzende Dehalogenierung zu beobachten, die dann aber häufig bei cis-DCE endet. Wie bekannt ist, erfolgt der Abbau von PCE ausschließlich und von TCE vorherrschend unter negativen Redoxbedingungen.

Für die weitere effiziente Umwandlung ab Cis-DCE sind jedoch bereits eher oxidierende Milieus förderlich. Offensichtlich sind in vielen Fällen die für einen weiteren signifikanten Abbau unter oxidierenden Bedingungen notwendigen Voraussetzungen in der Natur nicht gegeben. In diesem Zusammenhang ist bei Geländeuntersuchungen häufig die Beobachtung zu machen, dass in den Arealen, in denen die LCKW versickert sind auch nicht halogenierte Kohlenwasserstoffe in den Untergrund eingetragen wurden (z. B. undichte Abwassersysteme). Es deutet sich der Verdacht an, dass die für den co-metabolitischen Abbau notwendigen Auxiliarsubstrate bereits in der Nähe des Schadenszentrums verbraucht wurden und der weitere Abbau durch das Fehlen dieser Organika limitiert ist.

Bei einigen Schadenfällen ist eine deutliche Zunahme der Cis-DCE-Gehalte, begleitet von einer entsprechenden Reduzierung der PCE- bzw. TCE-Konzentrationen, dann zu verzeichnen, wenn die LCKW-Fahne einen undichten Abwasserkanal unterströmt. Dies ist dadurch erklärbar, dass mit dem Abwasser organische Stoffe dem Grundwasser zugeführt werden und durch die Zufuhr dieser als Auxiliarsubstrate wirkenden Stoffe die Bedingungen zur Bildung von Cis-DCE gefördert werden (reduktive Dechlorierung durch co-metabolitische Prozesse). In diesen Fällen ist die im ersten Ansatz paradoxe Situation gegeben, dass das Grundwasser einerseits durch den Eintrag von Abwasser beeinträchtigt wird, andererseits aber die in der Regel schädlicheren LCKW einem verstärkten mikrobiologischen Abbau zugeführt werden.

Die bevorzugte Bildung von Cis-DCE in feinkörnigeren Sedimenten ist wahrscheinlich auf die geringere Durchlässigkeit dieser Zonen zurückzuführen. Aufgrund der hierdurch bedingten niedrigeren Fließgeschwindigkeit des Grundwassers stehen den Abbauvorgängen längere Zeiträume zur Verfügung als in Zonen mit höheren Fließgeschwindigkeiten. Darüber hinaus ist der Sauerstoffgehalt von feinkörnigeren Sedimenten oft niedriger als der von grobkörnigen Gesteinen, womit günstigere Bedingungen zur reduktiven Dechlorierung gegeben sind. Auch die in feinkörnigeren Sedimenten meist höheren Gehalte an sorptiv wirkenden organischen und anorganischen Bestandteilen der Gesteine könnten hier einen Einfluss haben (stärkere Retardierung).

In versiegelten Bereichen treten oft höhere Cis-DCE-Konzentrationen auf als unter nicht versiegelten Flächen. Die wahrscheinliche Erklärung könnte auch hier in dem geringeren Sauerstoffgehalt des Grundwassers in solchen Geländeabschnitten bestehen.

Bei allen untersuchten Projekten überwiegt bei den Dichlorethenen das Cis- stark gegenüber dem Trans-Isomer. Typische Verhältnisse von Cis-DCE zu Trans-DCE liegen bei 10 bis 20:1. Während bei abiotischen Prozessen beide Isomere zu gleichen Anteilen gebildet werden, sind biologische Vorgänge durch die bevorzugte Entstehung von Cis-1.2-DCE gekennzeichnet. Infolgedessen beweist die Dominanz von Cis-DCE, dass mikrobielle Abbauprozesse von maßgeblicher Bedeutung sind.

Für das Vorherrschen von Cis-DCE gegenüber VC in den Kontaminationsfahnen bieten sich folgende Erklärungen an:

- Die Resultate indizieren, dass bei einer großen Zahl von Schadenfällen der Abbau von Cis-DCE zu VC nicht oder nur untergeordnet erfolgt. Offensichtlich sind für diese Umwandlung, wie bereits beschrieben, spezielle Bedingungen erforderlich.

- Es erfolgt ein weiterer vergleichsweise schneller Abbau von VC zu nicht chlorierten Folgeprodukten, die jedoch im Rahmen der normalen Bearbeitung von Schadenfällen nicht gemessen werden. Weitere Aussagen hierzu sind aufgrund des Mangels an Datengrundlagen derzeit noch nicht möglich.

- Die gemessenen VC-Analysenbefunde sind nicht repräsentativ in Bezug auf die tatsächlich im Grundwasser vorliegenden Werte. Bei nachstehender VC-Analytik von Grundwasserproben sind für die sachgerechte Probennahme aufwendige Probennahmetechniken einzusetzen. Hierbei ist insbesondere sicherzustellen, dass die bei der Probennahme existierenden Wasserdrücke unter Einbeziehung der Entnahmetiefe durch Abfüllung in geeignete Probengefäße bis zur Analyse

„stabilisiert“ werden, da infolge der ansonsten eintretenden Druckentlastung eine Verflüchtigung der leichtflüchtigen Komponenten gegeben ist (11). Die hierfür notwendigen Entnahme- und Konservierungstechniken wurden und werden auch heute nur in Ausnahmefällen eingesetzt. Als Folge ist zu vermuten, dass die ermittelten VC-Gehalte oft nicht repräsentativ sind und sich durch zu niedrige Konzentrationen gegenüber den tatsächlich vorliegenden Gehalten auszeichnen.

Die im Vergleich zu PCE in einem Fall feststellbare starke Abreicherung von R-113 in der Fahne deutet darauf hin, dass R-113 wesentlich schneller abgebaut wird als PCE. Auch bei den übrigen Frigenen waren bei entsprechenden Schadenfällen keine ausgeprägten R-113-Fahnen festzustellen.

Bei „mingled contaminations“ wird offensichtlich ein co-metabolitischer Abbau der LCKW durch die Anwesenheit von begleitenden Kohlenwasserstoffen begünstigt. Als den LCKW-Abbau fördernde Organika wurden MKW, BTEX, Phenole, Alkohole und Ether beobachtet. Daneben können aufschwimmende Leichtöle als „Fallenmechanismus“ für flachgründige LCKW-Verunreinigungen wirken, indem die vergleichsweise stationären chlorfreien LNAPL die LCKW binden und durch Lösungsvermittlung an der weiteren Ausbreitung hindern. In diesem Zusammenhang sind unter anderem Schäden an Abwasserkanälen als Ursachen von „mingled contaminations“ anzuführen.

Treffen Leicht- und Schwerphasen im Untergrund aufeinander und erreichen durch Lösungsvermittlung eine Dichte von > 1, so führt dies bei Überschreitung des Rückhaltevermögens der Gesteine zur Tiefenmigration der „Mischphase“. Durch derartige Prozesse können auch LNAPL in Aquifertiefen von einigen 10er m gelangen und sich dann dort analog den LCKW mit dem Grundwasserstrom ausbreiten. Bei einem derartigen Fall gelangte Benzol zusammen mit PCE bei einem Flurabstand von 4 m bis in Tiefen von 35 m eines mittelsandigen Aquifers.

Aus den Erfahrungen einer Vielzahl von bearbeiteten Schadenfällen ist ableitbar, dass die Stofftransportgeschwindigkeit bei in Lösung befindlichen Stoffen oft um den Faktor 2 – 10 geringer ist als die Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers. Naturgemäß sind stärkere Verzögerungen des Stofftransportes insbesondere bei geringer durchlässigen Ablagerungen feststellbar. Als Ursache hierfür ist vor allem der in der Regel in feinkörnigeren Sedimenten höhere Gehalt an organischem Kohlenstoff anzuführen, der zu einer stärkeren Sorption der organischen Wasserinhaltsstoffe führt. Darüber hinaus ist bei Fallbeispielen mit höheren Gehalten an bindigen Sedimentanteilen, in denen der Gehalt an organischem Kohlenstoff gering ist, eine ausgeprägte Retardierung von Chlorethenen gegeben. Es liegt der Verdacht nahe, dass Chlorethene an Tonminerale adsorbiert werden (sog. „bound residues“). Da der Anteil an Schichtsilikaten in Grundwasserleitern um Größenordnungen über den Gehalten an organischem Kohlenstoff liegt, würden signifikant geringere Adsorptionskapazitäten von Tonmineralen ausreichen, um vergleichbare Adsorptionskapazitäten durch Schichtsilikate bereitzustellen. Aus der Literatur ist die Bindung von Halogen-Aromaten, namentlich von Nitroaromaten, beschrieben (12). Das maximale Sorptionsvermögen für Benzol an Kaolinit beträgt 72,1 g/kg (13). Im Hinblick auf ähnliche Phänomene bei Chlorethenen und anderer Verbindungen besteht noch erheblicher Forschungsbedarf.

7. Schlussbemerkungen und Empfehlungen für MNA

Oft wird in Diskussionen über die Ausbreitung der LCKW im Grundwasser die Meinung vertreten, dass die gelösten Stoffe in der Kontaminationsfahne quasi automatisch in tiefere Grundwasserhorizonte des Aquifers gelangen. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass LCKW-haltiges Grundwasser (gelöst) nur unbedeutend schwerer ist als LCKW-freies Wasser. Diese Dichteunterschiede sind so gering, dass hierdurch keine vertikale Verlagerung der gelösten Anteile in tiefere Grundwasserzonen eintreten wird. Die eigentliche vertikale Ausbreitung erfolgt im Bereich der LCKW-Eintragsbereiche durch die vertikale Infiltration von LCKW-Phase. Hierbei soll nicht vernachlässigt werden, dass durchaus vertikale Verlagerungen gelöster LCKW in Längsrichtung der Kontaminationsfahne eintreten

können, jedoch werden diese dann durch andere Gegebenheiten wie Inhomogenitäten im Untergrund, signifikante vertikale Dispersion bzw. Vertikalströmungen herbeigeführt. Insbesondere die Auswirkungen von möglichen und bisher oft vernachlässigten Vertikalströmungen auf den Schadstofftransport sollten bekannt sein (10).

Bei Betrachtung des Migrationspotentials und der toxikologischen Eigenschaften sind die Umwandlungsprodukte kritischer zu sehen als das häufige Ausgangsprodukt PCE. Die Löslichkeiten nehmen in der Reihenfolge PCE bis VC tendenziell zu. Die Toxizitäts-Vergleichsdaten belegen von PCE zu VC eine zunehmende akute Toxizität. Eine ähnliche Tendenz ist durch die derzeitige Karzinogenitäts-Bewertung gegeben, indem PCE in Klasse 3 und TCE und VC in die Klassen 2 bzw. 1 eingestuft werden (14). Damit nimmt die Giftigkeit der Stoffe von PCE zu VC nach dem derzeitigen Kenntnisstand ebenfalls zu. Entscheidend für eine abschließende Bewertung wird hier sein, ob sich der weitere Abbau von VC zum nicht chlorierten Alken bzw. Alkan und weiter zu CO_2 + H_2O vollzieht.

Im Falle der Bildung von VC stellt sich bei anaeroben Milieubedingungen die Frage nach dem weiteren Abbau zu Ethen bzw. Ethan und deren Folgeprodukten. Bliebe 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. Von der Bewertung der Karzinogenität wird Ethen in die Klasse 3 und Ethenoxid in die Klasse 2 eingestuft (14). Obwohl die Ethenoxide sehr reaktiv sind und geringere Halbwertzeiten besitzen als die Vorläufer-Verbindungen Cis-DCE und VC, sollten die Forschungen zu den angesprochenen Stoffen intensiviert werden, um entsprechende Grundlagen für die Bewertung der Stoffverteilungen zu schaffen.

PCE und VC besitzen wesentlich höhere Henry-Konstanten als TCE und Cis-DCE. Folglich entgasen PCE und VC stärker aus dem Grundwasser in die ungesättigte Zone. Dieses unterschiedlich ausgeprägte Entgasungsverhalten der Stoffe ist bei Bewertungen und insbesondere Bilanzierungen zu berücksichtigen.

Andererseits indizieren die vorgestellten Befunde, dass in vielen Fällen ein mikrobieller Abbau von LCKW gegeben ist. Dies deutet darauf hin, dass bei vielen kürzeren Fahnen unter anaeroben Milieubedingungen ablaufende effiziente Abbauvorgänge nicht zu unterschätzende Beiträge zur Verhinderung weitreichender Stoffmigrationen liefern. In diesem Zusammenhang zeigen neuere Forschungsergebnisse, dass bestimmte Mikroorganismen zur Chlororespiration befähigt sind (15, 16, 17). Bei diesem Prozeß der CKW-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-metabolitische 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 LCKW-Kontaminationsfahnen nachgewiesen (18).

Die Sanierungsvariante MNA kann grundsätzlich nur dann infrage kommen, wenn die „Natural-Attenuation“ auch eine ausgeprägte „Natural Remediation“ enthält, d. h. wenn für schädliche Grundwasserinhaltsstoffe ein natürlicher Abbau oder zumindest ein irreversibler Rückhalt dauerhaft sichergestellt werden kann. Bei den LKCW steht der mikrobiologische Schadstoffabbau im Vordergrund der Betrachtungen. Zur Beurteilung dieser Prozesse ist davon auszugehen, dass die Oxidationsvorgänge in der Regel zur vollständigen Mineralisierung der LCKW führen können, während unter reduzierenden Bedingungen häufig eine Anreicherung von Metaboliten, insbesondere von Cis-DCE auftritt.

Im Hinblick auf die Anwendung von MNA als Sanierungsstrategie bei LCKW-Grundwasserschäden drängen sich einige Anforderungen und Fragen auf, die bei der Bearbeitung von entsprechenbden Projekten zu berücksichtigen sind. Die wichtigsten Themen werden nachfolgend vorgestellt:

1. **Detaillierte Erkundung der räumlichen Verteilung des LCKW-Schadenherdes, insbesondere im Hinblick auf die vertikale Ausbreitung dieser Stoffe und möglicher Phasenanteile !**

Eine wesentliche Voraussetzung für die Bewertung von LCKW-Grundwasserschäden und die Konzeption von MNA-Strategien ist die möglichst genaue Kenntnis der räumlichen Stoffverteilung. (Problem der Quellstärken-Definition bei LCKW-Phasenkontaminationen im Aquifer).

2. **Charakterisierung der Milieubedingungen und hieraus ableitbar die grundsätzliche Eignung der Anwendbarkeit von MNA auf LCKW !**

   Ohne die Bestimmung der Milieubedingungen sind Aussagen zu den relevanten Abbauprozessen nicht möglich.

3. **Wie vollständig läuft der LCKW-Abbau ab ?**

   Hier ist insbesondere von Interesse, ob der Abbau bis hin zu nicht wassergefährdenden Stoffen bzw. bis zu den Endprodukten H_2O und CO_2 erfolgt.

4. **Unter welchen Milieubedingungen können welche Abbauprozesse und Abbauraten erwartet werden ?**

   Definition der entsprechenden Milieubedingungen und Abbauraten.

5. **Endet die Dechlorierung der LCKW bei Cis-DCE bzw. VC ?**

   Welche Prozesse spielen sich im Gleichgewichtsrand der Fahne ab ? Was sind die Gründe hierfür und gibt es Möglichkeiten zur Stimulierung des weiteren Abbaus (Einsatz von ENA: Enhanced Natural Attenuation) ?

6. **Welche Rolle spielen Auxiliarsubstrate beim LCKW-Abbau ?**

   Bestimmung der Auxiliarsubstrate (qualitativ und quantitativ), auch unter Berücksichtigung natürlicher Inhaltsstoffe (Humine).

7. **Ist unter Feldbedingungen ein signifikanter LCKW-Abbau über direkte „Elektronenatmung“ nachweisbar ?**

   Co-metabolitischer Abbau (Auxiliarsubstrate) gegen Dehalorespiration !

8. **Der VC-Anteil ist in vielen Fällen zu gering !**

   Was sind die Gründe hierfür ? (Entgasung aus dem Aquifer, unsachgemäße Probennahme)

9. **Bilden sich Ethen-Epoxide und wie beständig sind diese Verbindungen ?**

   Im Falle der Entstehung in signifikanten Konzentrationsbereichen sind die Auswirkungen dieser Stoffe in der gesättigten Zone zu ermitteln.

10. **In welchem Maße entgasen die besonders leichtflüchtigen LCKW und deren Abbauprodukte aus dem Grundwasser in die Bodenluft (VC, Ethen, Ethen-Epoxide) ?**

    Kann eine Anreicherung dieser Stoffe in der Aerationszone eintreten ?

11. **Wie beständig sind die toxikologisch kritischeren Abbauprodukte in der ungesättigten Zone und welche Auswirkungen sind zu erwarten ?**

    Können Gefährdungen in der ungesättigten Zone eintreten ?

12. **Können im Aquifersystem Strömungsverhältnisse auftreten, die zu einer vertikalen Verlagerung der LCKW innerhalb eines Grundwasserleiters oder darüber hinaus zwischen verschiedenen Grundwasserstockwerken führen können ?**

    Zur Abklärung ist das mögliche Auftreten von Vertikalströmungen zu untersuchen. Dieser Punkt ist grundsätzlich bei LCKW-MNA-Projekten genau zu beachten.

13. Rolle der Tonminerale hinsichtlich der Sorption von Chlorethenen !

Feldbeobachtungen deuten auf eine nennenswerte Retardierung durch Tonminerale hin. Folglich könnten neben den Mechanismen des biologischen Abbaus die Prozesse des natürlichen Rückhalts fallweise eine Rolle spielen. Hier besteht noch erheblicher Forschungsbedarf.

Eine besondere Bedeutung bei der Bearbeitung von MNA-Vorhaben kommt der LCKW-Komponente Cis-DCE zu. Aus der Bearbeitung vieler Grundwasserschäden kann der Schluss gezogen werden, dass die zeitliche Entwicklung der LCKW-Fahnen maßgeblich vom Schicksal des Zwischenproduktes Cis-DCE abhängt. In vielen Fällen endet die Dechlorierung an dieser Stelle, und es stellt sich die Frage nach den Gründen hierfür. Bei anderen Fällen ist zu beobachten, dass der Abbau weiter bis zum VC fortschreitet, und sich quasi stabile Fahnenränder ausbilden, die durch vergleichsweise konstante Gehalte der Stoffe TCE – cis-DCE – VC gekennzeichnet sind („Gleichgewichtsränder"). Durch entsprechende Untersuchungen sind die Ursachen für dieses elementar unterschiedliche Abbauverhalten zu verifizieren.

Bei einer Anwendung von MNA ist unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Fragestellungen und projektspezifischer Belange eine Aussage darüber zu leisten, wie sich die LCKW zukünftig im Grundwasser verhalten werden. Um diese Fragen für den Einzelfall beantworten zu können, müssen die geologisch-geochemisch-biologischen Untergrundbedingungen, die den Abbau bestimmen, messtechnisch erkundet und darüber hinaus in einem Modell abgebildet werden, mit dem die Prozesse im Untergrund simuliert und somit der Gleichgewichtsrand der Fahne und dessen zukünftige Entwicklung berechnet werden können. Dazu müssen die den Fahnen-Gleichgewichtsrand bestimmenden Prozesse bekannt sein und in einen Modellansatz zur Simulation von Ausbreitung und Abbau der Schadstoffe im Untergrund eingebracht werden, dessen Parameter bei der messtechnischen Erkundung in ausreichender Genauigkeit und mit angemessenem Aufwand zu erheben sind. Am Ende der MNA-Untersuchungen sollte somit die Aussage zur prognostischen Entwicklung der LCKW-Fahne auf der Grundlage eines hierfür erstellten Modells stehen.

Die Beantwortung der aufgeworfenen Fragen ist nur durch eine erhebliche Intensivierung der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten unter Einbeziehung der in der Praxis gewonnenen Erkenntnisse zu leisten. Ohne die Klärung dieser Fragen ist eine umfassende und fundierte Beurteilung von LCKW-Grundwasserverunreinigungen unter Würdigung des Einzelfalles nicht möglich. Darüber hinaus würde die Klärung dieser Fragen unter Einbeziehung von MNA neue Ansätze zur Bewertung von LCKW-Grundwasserschäden und darüber hinaus Entwicklungsmöglichkeiten für innovative biologische Sanierungstechnologien eröffnen.

Literaturverzeichnis

(1) Stupp, H. D. & Paus, L. (1999):
Migrationsverhalten organischer Grundwasserinhaltsstoffe und Ansätze zur Beurteilung von MNA
TERRA TECH 5/1999, S. 32 – 37

(2) Fogel, T. M. & MC Carthy, P.L. 1985):
Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene. Vinyl Chloride and Carbon Dioxide under methanogenic conditions.
Applied and environmental microbiology, 5/1985, p. 1080 – 1083

(3) Kohler-Staub, D. & Leisinger, T. (1985):
Dichlormethan-Dehalogenese of Hyphomirobium Sp. Strain DM 2.
J. Bacteriol., 162, 676 - 681

(4) 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

(5) Semprini, L., Roberts, P.V., Hopkins, B. D. & Mc Carthy, P.L. (1990):
A field evaluation of In-situ biodegradation of chlorinated ethenes: Part 2: results of biostimulation and biotransformation experiments
Ground water, 28(5), 715 – 725

(6) Travis, B. J., & Rosenberg, N. D. (1997):
Modeling In situ bioremediation of TCE at Savannah River: Effects of Product Toxicity and Microbal Interactions on (TCE) degradation.
Environ. Sci. Technol. 31(11), 3093 - 3102

(7) Schwille, F. (1984):
Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in porösen und klüftigen Medien – Modellversuche
Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, Nr. 46,
Hrsg.: Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz

(8) 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

(9) Stupp, H. D. 2001:
DNAPL in Boden und Grundwasser
Verhalten von LCKW und PAK-Ölen –
Hdb der Altlastensanierung, 25. Ergänzungslieferung

(10) Paus, L. & Stupp, H.D. (1999):
Vertikalströmungen in Lockergesteins-Aquiferen
Terra Tech, 4/99

(11) Nitsche, C.; Kritzner, W. & Barczewski, B. (1997):
Rezente Verfahren und Techniken zur tiefenorientierten Probennahme
Proceedings des DGFZ e.V., Hrsg. L. Luckner, Heft 11, 19 Seiten

(12) Haderlein, S. B. & Schwarzenbach, R.P. (1993):
Adsorption of Substituted Notrobenzenes and Nitrophenols to Mineral Surfaces
Environmental Science and Technology, Vol. 27, No. 2

(13) Hamzehi (1980):
Adsorption von Erdöl und Erdölprodukten an Tonmineralen und tonigen Gesteinen
Dissertationsschrift, Göttingen

(14) MAK- und BAT-Liste 1999
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Mittleilung 35
WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISSN 0417-1810

(15) 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

(16) 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

(17) 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

(18) Löfler, 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

Veröffentlicht in: Altlasten Spektrum 3/2002