

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

HESSEN

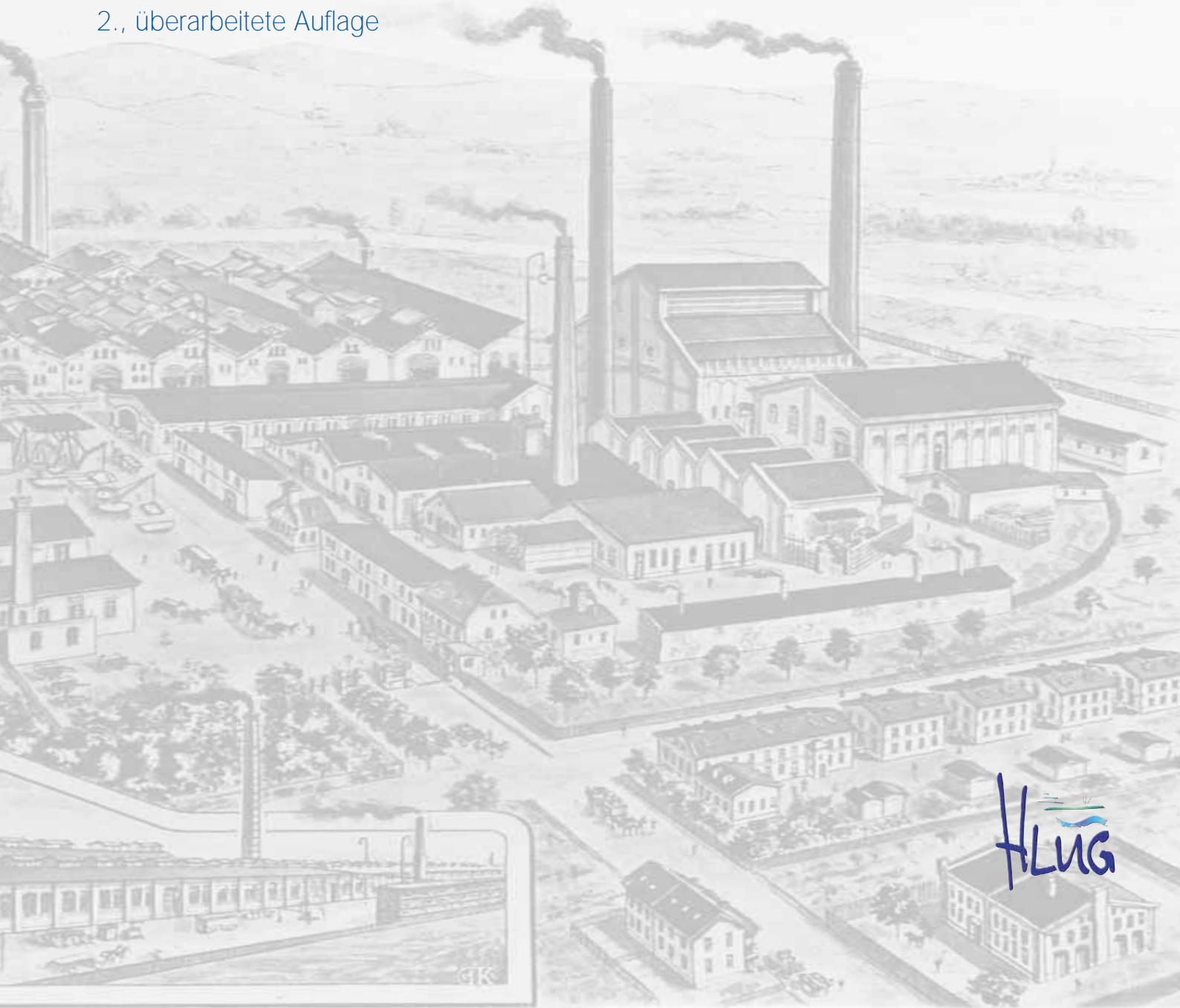


Handbuch Altlasten

Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser

(Monitored Natural Attenuation MNA)

2., überarbeitete Auflage



HLUG

Handbuch Altlasten, Band 8, Teil 1

Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser

(Monitored Natural Attenuation MNA)

1. Auflage 2004

2., überarbeitete Auflage 2005

Wiesbaden, 2005

Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Impressum

Handbuch Altlasten, Band 8, Teil 1
2., überarbeitete Auflage, März 2005

ISBN 3-89026-809-9

Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation MNA)

Bearbeitung: HLUZ Dezernat W4 – Altlasten und Schadensfälle
Dipl.-Geol. SABINE RUWWE
Dipl.-Ing. KORNELIA STOCK
Dipl.-Ing. VOLKER ZEISBERGER

Diese Arbeitshilfe wurde von einer Arbeitsgruppe erarbeitet, der folgende Mitglieder angehörten:

Dr. HELMUT ARNOLD	Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz
DIETER BINDER	Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Umwelt Hanau
PIA FRENKEN	Regierungspräsidium Gießen, Abteilung Umwelt Wetzlar
Dr. DIETER KÄMMERER	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
PETRA MEDER	Regierungspräsidium Kassel, Abteilung Umwelt Kassel
SABINE RUWWE	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Dr. GÜNTHER SIEGERT	Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz
WINFRIED SONNTAG	Regierungspräsidium Kassel, Abteilung Umwelt Bad Hersfeld
KORNELIA STOCK	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
KARIN TEICHMANN	Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Umwelt Frankfurt
THERESIA TRAMPE	Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Umwelt Darmstadt
SUSANNE WEBER	Landrat des Kreises Offenbach, Untere Wasserbehörde
BARBARA WILLIUS	Hessisches Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz
MICHAEL WOLF	Regierungspräsidium Darmstadt, Abteilung Umwelt Wiesbaden
VOLKER ZEISBERGER	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Titelbild: Hedderheimer Kupferwerk und Süddeutsche Kabelwerke AG
Bildnachweis: Denkmalamt Stadt Frankfurt am Main

Herausgeber und ©:
Hessisches Landesamt für
Umwelt und Geologie
Rheingaustraße 186
65203 Wiesbaden
Telefon: (06 11) 69 39-0

Hessisches Ministerium für Umwelt,
ländlichen Raum und Verbraucherschutz
Mainzer Straße 80
65189 Wiesbaden

Vertrieb:
Telefon: (06 11) 70 10 34
E-Mail: vertrieb@hlug.de
Telefax: (06 11) 9 74 08 13

Nachdruck – auch auszugsweise – nur mit Quellenangabe und unter Überlassung von 5 Belegexemplaren gestattet.
Für den Druck wurde Recycling-Papier verwendet.

Inhalt

Inhalt	3
Verzeichnis der Abkürzungen	4
Einleitung	5
1 Geltungsbereich der Arbeitshilfe	5
2 Begriffsbestimmungen	5
Monitored Natural Attenuation (MNA)	5
Sanierung	6
Grundwasser	6
Prüfwerte	6
Sanierungszielwerte „Grundwasser“	6
3 Rechtliche Einordnung von MNA	6
4 Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser	7
4.1 Relevante Schadstoffgruppen	7
4.2 Ausbreitungsverhalten organischer Schadstoffe	8
5 Grundlagen für die Akzeptanz von MNA	9
5.1 Voraussetzungen	9
5.2 Anwendungsbereich	10
5.3 Sanierungsdauer und Sanierungsziel	11
5.4 Sonstiges	11
6 Verfahrensablauf	13
6.1 Nachweis der potentiellen Wirksamkeit von NA am Standort	13
6.2 Nachweis der Wirksamkeit von NA – Monitoring –	14
6.3 Antragsunterlagen	15
7 Literatur	16
Anhang 1: Antragsunterlagen	17
Anhang 2: Abbauverhalten und Überwachung organischer Schadstoffe	18
2.1 MKW – Mineralölkohlenwasserstoff	18
2.2 BTEX – Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe	25
2.3 PAK – Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	29
2.4 LCKW – Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe	33
Anhang 3: Prüfwerte für Grundwasserverunreinigungen	39

Verzeichnis der Abkürzungen

AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
DIC	Dissolved inorganic carbon (Gelöster anorganischer Kohlenstoff)
DNAPL	Dense non-aqueous-phase liquid
DOC	Dissolved organic carbon (Gelöster organischer Kohlenstoff)
GWSV	Grundwassersanierungsverordnung
HQSG	Heilquellenschutzgebiet
HWG	Hessisches Wassergesetz
LABO	Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAGA	Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
LAWA	Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LCKW	Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe
LNAPL	Light non-aqueous-phase liquid
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MNA	Monitored Natural Attenuation
MTBE	Methyl-tertiär-Butylether
NA	Natural Attenuation
NAPL	Non-aqueous-phase liquid
OSWER	Office of Solid Waste and Emergency Response
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act
TOC	Total organic carbon (Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)
U.S.-EPA	United States Environmental Protection Agency
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
WSG	Wasserschutzgebiet

Einleitung

In den letzten Jahren wird in der Fachöffentlichkeit die Nutzung der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse zur Verminderung von Schadstoffbelastungen (sog. Natural Attenuation, NA) bei der Sanierung von Schadensfällen, Altlasten oder schädlichen Bodenveränderungen diskutiert. Infolgedessen werden die Genehmigungsbehörden zunehmend mit der Frage konfrontiert, ob die Nutzung dieser natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse bei entsprechender Langzeitüberwachung (sog. Monitored Natural Attenuation, MNA) als Alternative zur Durchführung von aktiven Sanierungsmaßnahmen genehmigt werden kann.

Der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ wird allerdings weder im BBodSchG [1] bzw. in der BBodSchV [2] noch in den wasserrechtlichen Vorschriften aufgeführt und ist daher rechtlich nicht unmittelbar eingeordnet. Auch andere Vorschriften oder Richtlinien, die als Entscheidungshilfe im Verwaltungsvollzug herangezogen werden können, fehlen bisher.

Die vorliegende Arbeitshilfe liefert die Grundlage für ein einheitliches Verwaltungshandeln im Umgang mit MNA in Hessen.

1 Geltungsbereich der Arbeitshilfe

Die Arbeitshilfe bezieht sich auf die natürlichen Abbau- und Rückhaltevorgänge im Grundwasser. Die ungesättigte Zone wird hier nicht berücksichtigt.

Es werden nur die natürlich ablaufenden Prozesse betrachtet. Sobald natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse durch aktive Maßnahmen initiiert, unterstützt oder verstärkt werden (sog. „Enhanced Natural Attenuation“), handelt es sich dabei um in-situ-Maßnahmen, welche nicht Gegenstand dieser Arbeitshilfe sind.

Die Arbeitshilfe enthält Grundsätze für die behördliche Beurteilung, in welchen Fällen auf eine (aktive) Grundwassersanierung zugunsten von natürlichen Abbau- und Rückhaltevorgängen verzichtet werden kann. Bei Anwendung dieser Arbeitshilfe kann davon ausgegangen werden, dass sich die Verunreinigung des Grundwassers nachhaltig abgebaut hat und das Sanierungsziel in einer vertretbaren Zeit erreicht ist. Die hierfür erforderlichen Nachweise sind vom Sanierungspflichtigen zu erbringen.

2 Begriffsbestimmungen

Monitored Natural Attenuation (MNA)

Der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ wurde hauptsächlich von der U.S.-Umweltbehörde EPA geprägt. In einer Richtlinie [3] hat die U.S.-EPA eine umfassende Definition geliefert, deren folgende Übersetzung auch für diese Arbeitshilfe übernommen wird:

Der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ bezieht sich auf das Vertrauen in natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse (in Verbindung

mit einem sorgfältig kontrollierten und überwachten Sanierungsansatz), um standortspezifische Sanierungsziele innerhalb eines Zeitrahmens, der im Vergleich mit anderen, aktiveren Methoden vernünftig ist, zu erreichen.

Die Natural Attenuation Prozesse, die bei einem solchen Sanierungsansatz ablaufen, beinhalten eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse, die unter geeigneten Bedin-

gungen ohne menschlichen Einfluss die Masse, Toxizität, Mobilität, das Volumen oder die Konzentration von Schadstoffen in Boden und Grundwasser verringern.

Diese in-situ-Prozesse beinhalten biologischen Abbau, Dispersion, Verdünnung, Sorption, Verflüchtigung, radioaktiven Zerfall und chemische oder biochemische Stabilisierung, Transformation oder Zerstörung von Schadstoffen.

Von nachhaltiger Wirkung sind nur die destruktiven vollständigen Abbauprozesse, die zu einem tatsächlichen Schadstoffabbau im Grundwasser führen. Im Gegensatz dazu führen nichtdestruktive Vorgänge wie Verdünnung oder Sorption nur zu einer Verlagerung, Verteilung oder Immobilisierung der Schadstoffe. Unter bestimmten Umständen können aber z. B. Schwermetallverbindungen auch nachhaltig sorbiert werden.

Sanierung

Der Begriff „Sanierung“ wird in dieser Arbeitshilfe auch für die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse (NA-Prozesse) verwendet, obwohl es sich bei MNA nicht um eine Sanierung im Sinne des § 2 Absatz 7 BBodSchG handelt, da weder aktive Dekontaminations- noch Sicherungsmaßnahmen durchgeführt werden. Es handelt sich um natürliche Standortgegebenheiten, die für das Erreichen des Ziels der Sanierung genutzt werden.

Grundwasser

Grundwasser ist alles unterirdische Wasser in der Sättigungszone, das in unmittelbarer Berührung

mit dem Boden oder dem Untergrund steht (§1 Absatz 1 Nr. 2 WHG [4].)

Prüfwerte

Prüfwerte nach § 77 Abs. 1a Satz 2 Nr. 1 des Hessischen Wassergesetzes (HWG) sind die im Bericht der LAWA¹ veröffentlichten Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS). In diesem Bericht sind die GFS als Konzentration, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserverordnung oder entsprechend abgeleiteter Werte eingehalten werden, definiert.

Die Geringfügigkeitsschwellenwerte sollen in Hessen in der geplanten „Verordnung zur Erfassung, Bewertung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen (Grundwassersanierungsverordnung - GWSVO)“ eingeführt werden. Bis zur Einführung der GWSVO kann sich die Wasserbehörde im Rahmen ihres Ermessens an dem Entwurf der GWSVO orientieren.

Sanierungszielwerte „Grundwasser“

Maßnahmen zur Beseitigung der Grundwasserverunreinigung sind so durchzuführen, dass die Sanierungszielwerte „Grundwasser“ erreicht und dauerhaft eingehalten werden. Sanierungszielwerte sind die für den Schadstoff festgelegten Prüfwerte. Die Wasserbehörde kann im Einzelfall einer vorzeitigen Beendigung der Maßnahmen zur Beseitigung der Grundwasserverunreinigung zustimmen.

3 Rechtliche Einordnung von MNA

Die rechtliche Einordnung von MNA ist zurzeit noch in der Diskussion. Beispielsweise sehen einige Autoren MNA als (passive) Dekontaminationsmaßnahme i. S. d. § 2 Abs. 7 BBodSchG an, andere als sonstige Maßnahme i. S. von § 2 Abs. 8 BBodSchG.

Nach der hier vertretenen Auffassung kann MNA insbesondere den Schutz- oder Beschränkungsmaßnahmen nach § 2 Abs. 8 BBodSchG zugeordnet werden. Als Schutzmaßnahmen sind dabei vor allem anzusehen:

¹⁾ Die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) sind in dem Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) "Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser" veröffentlicht. Die Umweltministerkonferenz (UMK) hat im Umlaufverfahren 20/2004 diesem Bericht zugestimmt. Der Bericht kann von der LAWA-Homepage (www.lawa.de - Veröffentlichungen - Grundwasser) heruntergeladen werden. Bericht und Datenblätter können gegen Kostenerstattung beim Kulturbuch-Verlag GmbH, Postfach 47 04 49, 12313 Berlin, Telefon: 030/661 8484, Fax: 030/661 7828, E-Mail: kbvinfo@kulturbuch-verlag.de, bezogen werden (ab Frühjahr 2005).

- der Nachweis, dass das Sanierungsziel durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse dauerhaft erreicht wird,
- die Überwachung, ob die prognostizierte Schadstoffabnahme eintritt,
- die erneute Einleitung von aktiven Sanierungsmaßnahmen, sofern erforderlich.

MNA ist mehr als nur „Liegenlassen und Beobachten“. Die vorgenommene Einordnung als Schutzmaßnahme gibt der Behörde die Möglichkeit, einem nach § 4 Abs. 3 BBodSchG Verpflichteten im Rahmen des MNA-Prozesses verwaltungsrechtlich gesichert gegenüber zu treten.

Die Entscheidung der Behörde, MNA statt oder in Verbindung mit einer Sanierungsmaßnahme nach § 2 Abs. 7 BBodSchG oder § 77 HWG [5] durchzuführen, hat sich am Grundsatz der Verhältnismäßigkeit auszurichten.

Der Grundsatz der Verhältnismäßigkeit orientiert sich am allgemeinen Verwaltungsrecht und hat als Kriterien die Eignung (Geeignetheit), Erforderlichkeit (Notwendigkeit) und Angemessenheit (Verhältnismäßigkeit im engeren Sinne) einer Maßnahme zur Erreichung eines bestimmten Ziels. Möglicherweise kann aufgrund dieser Verhältnismäßigkeitsprüfung von vornherein auf (aktive) Sanierungsmaßnahmen verzichtet werden. Ansonsten kann die Behörde während des gesamten Sanierungsprozesses jederzeit überprüfen, ob die bisher getroffene Sanierungsentscheidung zugunsten von MNA anzupassen ist. Liegen der Behörde neue fachliche Erkenntnisse vor, dass natürliche Abbauprozesse auch zum Erreichen des Sanierungszieles führen können, kann sie im Rahmen ihrer Überlegungen bei Vorliegen der not-

wendigen fachlichen Voraussetzungen dem Abbruch der aktiven Sanierungsmaßnahmen zustimmen und nunmehr MNA als das verhältnismäßige Vorgehen im Rahmen ihres Ermessens zulassen. Kriterien sind u. a.

- das Erreichen des Sanierungsziels
- die Dauer bis zum Erreichen des Sanierungsziels
- Kosten bis zum Erreichen des Sanierungsziels
- sonstige Belastungen des Verantwortlichen, eines Dritten oder der Allgemeinheit.

Diese Arbeitshilfe stellt fachliche Kriterien zur Verfügung, um die Prüfung der Verhältnismäßigkeit im Einzelfall beurteilen zu können. Die rechtliche Zulässigkeit von MNA ist sichergestellt, wenn diese fachlichen Kriterien im Rahmen der Prüfung der Verhältnismäßigkeit beachtet werden.

Verwaltungsmäßige Handlungsformen können insbesondere sein:

- Entscheidung entsprechend § 13 BBodSchG
- öffentlichrechtlicher Vertrag
- Anordnung nach § 10 BBodSchG
- Anordnung nach § 16 BBodSchG.

Die Europäischen Wasser-Rahmenrichtlinien (WRRL) bzw. die Umsetzungsvorschriften haben derzeit keine direkten Auswirkungen auf MNA. Nach den Umsetzungsanforderungen hat bis 31.12.2004 eine erstmalige Beschreibung (Bestandsaufnahme) aller Grundwasserkörper zu erfolgen. Aufgrund des Ergebnisses dieses Verfahrens und der dann eventuell folgenden weitergehenden Beschreibung werden Maßnahmeprogramme und Bewirtschaftungspläne (beide bis 2009) aufgestellt. Hieraus könnten sich dann zu gegebener Zeit Konsequenzen ergeben.

4 Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser

4.1 Relevante Schadstoffgruppen

Die meisten Grundwasserverunreinigungen werden durch Bodenverunreinigungen mit organischen Schadstoffen verursacht. Die häufigsten organischen Schadstoffgruppen im Grundwasserabstrom von Altlasten und Schadensfällen sind:

- leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW) wie z.B. Tetrachlorethen, Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan
- Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) als Hauptbestandteile der Mineralölprodukte Heizöl, Diesel, Kerosin und Ottokraftstoffe

- leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (BTEX) als Beimengungen in Ottokraftstoffen
- Methyltertiär-Butylether (MTBE) als Beimengung in Ottokraftstoffen
- polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wie z. B. Naphthalin und Methyl-naphthalin.

Bodenverunreinigungen mit anorganischen Schadstoffen (Schwermetalle, Halbmetalle, Cyanide) füh-

ren vergleichsweise selten zu Grundwasserverunreinigungen größeren Umfangs, da diese Stoffe häufig geringe Löslichkeit besitzen und i. d. R. eine hohe Neigung zur Adsorption an Bodenpartikel aufweisen.

Im Anhang 2 werden die organischen Schadstoffgruppen MKW, BTEX, PAK und LCKW im Hinblick auf deren Abbau- und Rückhalteigenschaften beschrieben.

4.2 Ausbreitungsverhalten organischer Schadstoffe

An den meisten Standorten, die mit Mineralölprodukten oder LCKW verunreinigt sind, liegen diese Stoffe auch als flüssige Phasen vor. Sie sind mit Wasser nicht mischbar und werden als sogenannte NAPL (non-aqueous-phase liquid) bezeichnet. Der Phasenkörper kann die ungesättigte Zone durchdringen und das Grundwasser erreicht haben. Schadstoffphasen stellen eine Langzeitquelle für die Freisetzung löslicher Schadstoffe und damit für die Bildung von Schadstofffahnen dar.

NAPL mit geringerer Dichte als Wasser (z. B. Mineralölprodukte) werden als LNAPL (light non-aqueous-phase liquid) bezeichnet. Diese können sich auf der Grundwasseroberfläche lateral in Phase ausbreiten und sich im Kapillarraum anreichern (sogenannte „aufschwimmende Phase“). LNAPL erzeugen eine Schadstofffahne zunächst im oberen Bereich des Grundwassers. Je nach den hydrogeologischen Gegebenheiten kann die Schadstofffahne mit zunehmender Entfernung vom Entstehungsort in tiefere Bereiche des Grundwasserleiters absinken.

NAPL mit höherer Dichte als Wasser (z. B. LCKW) werden als DNAPL (dense non-aqueous-phase liquid) bezeichnet. Sie können bis zur Sohle des Grundwasserleiters absinken und sich dort ansammeln. Die Ausbreitung der LCKW-Phasen im Grundwasser und in der ungesättigten Zone wird durch Inhomogenitäten in Boden und Gestein (z. B. Schichtgrenzen, Tonlinsen, Makroporen, Klüfte) sowie durch die Morphologie der Sohle des Grundwasserleiters beeinflusst. Dabei können sich LCKW-Phasen auch gegen die Grundwasserfließrichtung ausbreiten.

Der Transport und die Verteilung von gelösten Schadstoffen im Grundwasser (Migration) werden in erster Linie durch die Fließrichtung und -geschwindigkeit des Grundwassers bestimmt. Durch Sorptionsprozesse an den Feststoffpartikeln des Grundwasserleiters kann die Ausbreitung von Schadstoffen verzögert werden (Retardation). Stoffe mit unpolaren Eigenschaften und hoher Sorptionsneigung weisen eine relativ hohe Retardation auf, d. h. die Transportgeschwindigkeit dieser Stoffe ist deutlich langsamer als die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers.

Durch Abbauprozesse (in erster Linie mikrobieller Abbau und Hydrolyse) und durch Verflüchtigung von Schadstoffen in die ungesättigte Zone werden Schadstoffe abgebaut/umgewandelt bzw. aus der Schadstofffahne ausgetragen. Bei quasistationären Schadstofffahnen liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor, d. h. die zuströmende Schadstoffmenge ist etwa so hoch wie die durch Abbau und Verflüchtigung entzogene Schadstoffmenge.

Die zeitliche Entwicklung von Schadstofffahnen mit mikrobiell abbaubaren Schadstoffen lässt sich in Anlehnung an [6] schematisch idealisiert in fünf Phasen darstellen:

- Phase 1: Eintritt des Schadensereignisses: Lösung und Ausbreitung der Schadstoffe
- Phase 2: Einsetzen des biologischen Abbaus: die Schadstofffahne dehnt sich langsamer aus
- Phase 3: Erreichen eines stationären Zustandes: Gleichgewicht zwischen Zulieferung und biologischem Abbau

- Phase 4: Anhalten der Stationarität über lange Zeit: die Masse der Schadstoffquelle nimmt ab, die Schadstoffemission bleibt aber auf hohem Niveau
- Phase 5: Rückgang der Schadstoffemission mit zunehmender Auslaugung und Alterung der Schadstoffe in der Schadstoffquelle.

Statistische Auswertungen von Schadstofffahnen zeigen einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften einzelner Schadstoffgruppen und der Länge der ausgebildeten Schadstofffahnen. Im Einzelfall können aufgrund unterschiedlicher hydrogeologischer und hydrochemischer Standortbedingungen allerdings deutliche Abweichungen auftreten: (siehe auch [6, 7])

- LCKW: relativ gut wasserlöslich, geringe Retardation, langsamer Abbau; Schadstofffahnenlänge bis zu mehreren Kilometern
- BTEX: relativ gut wasserlöslich, geringe Retardation, häufig schneller Abbau; Schadstofffahnenlänge bis ca. 300 m
- MKW: gering wasserlöslich, geringe bis mittlere Retardation, häufig schneller Abbau; Schadstofffahnenlänge bis ca. 300 m
- PAK: Naphthalin (2er-Ring) und 3er-Ringe sind gering wasserlöslich, sonstige PAK sehr gering wasserlöslich. Die Retardation umfasst mehrere Größenordnungen, ein relevanter Abbau ist i. d. R. nur bei Naphthalin und 3er-Ringen möglich. Die Schadstofffahnenlänge ist sehr stark von der Zusammensetzung der PAK abhängig.

5 Grundlagen für die Akzeptanz von MNA

Grundsätzlich kann MNA in Betracht gezogen werden, wenn biologische, physikalische und chemische Prozesse aktiv sind, die zu einer Reduzierung der Menge, Toxizität und/oder Mobilität der Schadstoffe im Untergrund führen und eine Gefahr für Mensch und Umwelt am jeweiligen Standort ausgeschlossen werden kann.

MNA ist vor allem geeignet in Kombination mit oder in der Folge von aktiven Sanierungsmaßnahmen:

- zur Beseitigung von Restkontaminationen
- und in Teilbereichen mit geringeren Schadstoffkonzentrationen.

5.1 Voraussetzungen

5.1.1

Grundsätzlich ist MNA nur außerhalb von vorgesehenen oder festgesetzten Wasserschutzgebieten (WSG Schutzzone I, II, III, IIIA) und Heilquellenschutzgebieten (HQSG Schutzzone I, II, III und III/I) zulässig. Im Fassungsgebiet und in der engeren Schutzzone von Wasserschutzgebieten (WSG I, II) ist wegen der geringen Fließzeit zwischen Schadensfall und Trinkwassergewinnung

Grundsätzlich darf der Standort nur ein geringes Potential der Schadstoffausbreitung aufweisen. Der Anwendungsbereich von MNA liegt daher vor allem in der Überwachung natürlicher Abbauprozesse in Schadstofffahnen, die sich im nahezu stationären oder völlig stationären Zustand befinden.

Die folgenden Randbedingungen sind zu berücksichtigen, um die Eignung eines Standortes für MNA festzustellen.

MNA nicht zulässig. Die speziellen Bestimmungen der jeweiligen Schutzgebietsverordnungen sind zu beachten.

In Überschwemmungsgebieten ist MNA nur zulässig, wenn Schadstoffe bei Hochwasser nicht ausgewaschen werden können.

5.1.2.

Durch die Verunreinigung droht keine unmittelbare Gefahr für den Einzelnen, die Allgemeinheit sowie von Flora und Fauna. Es sind keine sofortigen Gefahrenabwehrmaßnahmen notwendig.

5.1.3

Es sollten keine Kluft- und Karstgrundwasserleiter vorliegen. Kluft- und Karstgrundwasserleiter sind nur mit großen Vorbehalten für eine MNA-Akzeptanz geeignet. In diesem Fall sind weitergehende Untersuchungen erforderlich. Wichtig ist die Kenntnis der tatsächlichen Fließgeschwindigkeit und der Fließrichtung des Grundwassers.

5.1.4

Eine Verlagerung von Schadstoffen in tiefere Grundwasserstockwerke ist grundsätzlich auszuschließen.

5.1.5

Die Art der Schadstoffe und deren Menge, Konzentration und Ausdehnung in der ungesättigten Zone und im Grundwasser ist bekannt. Die Schadstofffracht als Produkt aus kontaminiertem Grundwasservolumenstrom und Schadstoffkonzentration sollte abschätzbar sein.

5.1.6

Voraussetzung für die Anwendung von MNA ist i. d. R. die zuvor durchgeführte Sanierung der Schadstoffquelle. Dies beinhaltet auch die

Abschöpfung vorhandener Schadstoffphasen, soweit dies technisch möglich ist.

5.1.7

Vorgänge, die im Wesentlichen auf einer Verdünnung der Kontamination beruhen oder eine Verlagerung der Schadstoffe in andere Umweltbereiche bewirken, werden nicht als Nachweis eines nachhaltigen Abbaus akzeptiert.

5.1.8

MNA kann alternativ zu aktiven Sanierungsmaßnahmen nur dann akzeptiert werden, wenn dadurch laufende Sanierungsmaßnahmen, Baumaßnahmen oder geplante Nutzungsänderungen nicht behindert oder verhindert werden.

5.1.9

Bei außergewöhnlichen Schwankungen des Grundwasserstandes ist MNA dann nicht zulässig, wenn hierbei die im Kapillarraum befindlichen Schadstoffe verstärkt mobilisiert werden können. Zu beachten ist, dass bei wechselnden Grundwasserfließrichtungen die Beurteilung der Monitoringergebnisse stark erschwert ist.

5.1.10

Ein Beeinträchtigen von Oberflächengewässern durch die Grundwasserkontamination ist auszuschließen. Gemäß den Zielen der Wasserrahmenrichtlinie [8] dürfen Oberflächengewässer nicht über den guten Zustand hinaus beeinträchtigt werden. Dabei ist das Verschlechterungsverbot zu beachten.

5.2 Anwendungsbereich

5.2.1

Bei Kontaminationen, bei denen biologische Abbauprozesse maßgeblich sind, können folgende maximale Schadstoffkonzentrationen als Orientierungswerte zur Beurteilung der Zulässigkeit von MNA herangezogen werden:

MNA kann grundsätzlich toleriert werden, wenn die maximale Schadstoffkonzentration in der

Schadstofffahne **weniger als das 10-fache** der Prüfwerte Grundwasser beträgt.

Im Konzentrationsbereich **zwischen dem 10- und dem 50-fachen** Wert der Prüfwerte Grundwasser ist MNA nur möglich, wenn die Prüfung der Geeignetheit ergibt, dass das Sanierungsziel auch durch alleiniges Wirken der NA-Prozesse erreicht werden

kann. Eine Prognose ist durch entsprechende fundierte Nachweise zu erbringen.

Bei Schadstoffkonzentrationen **über dem 50-fachen Wert** der Prüfwerte Grundwasser ist MNA im Regelfall unzulässig.

Die zulässige Schadstoffkonzentration ist im Einzelfall auch abhängig von dem spezifischen Abbaupotential der relevanten Schadstoffe. Wenn gut abbaubare Schadstoffe unter günstigen Standortbedingungen vorliegen und ausreichende Schadstoffabbauraten nachgewiesen werden, können im Einzelfall auch höhere Schadstoffkonzentrationen toleriert werden. Die Abbaubarkeit der Schadstoffe und damit ihre Eignung für die Anwendung von MNA nimmt in der folgenden Reihenfolge ab: MKW > BTEX > PAK > LCKW (s. Kap. 4).

5.2.2

Bei einer laufenden aktiven Grundwassersanierung muss aus der Gesamtbetrachtung des bisherigen Sanierungsverlaufs hervorgehen, dass mit der Fortführung der Maßnahme keine wesentliche Reduzierung der Schadstoffe zu erwarten ist. Die entscheidenden Faktoren hierbei sind die Dynamik im

Konzentrationsverlauf (Abnahmerate der Schadstoffkonzentration) sowie die Höhe der ausgehenden Schadstofffrachten (Schadstoffmengen pro Zeiteinheit).

5.2.3

MNA ist nur zulässig, wenn nach Abschaltung der aktiven Sanierungsmaßnahmen die Schadstoffkonzentrationen nicht übermäßig ansteigen. Als „übermäßiger Anstieg“ ist eine Erhöhung der Schadstoffkonzentration um ≥ 1 Zehnerpotenz anzusehen. Dabei sind die Orientierungswerte zur Beurteilung der Zulässigkeit von MNA gemäß Abschnitt 5.2.1 zu beachten.

5.2.4

Bei Verunreinigungen mit Schwer- und Halbmetallen und Cyaniden kann MNA nur gestattet werden, wenn die Schadstoffe dauerhaft an Feststoffe gebunden werden und eine Remobilisierung mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Über die Zulässigkeit von MNA ist im Einzelfall aufgrund der hydrochemischen und hydrogeologischen Verhältnisse zu entscheiden. Von der Festlegung von Orientierungswerten wird deshalb abgesehen.

5.3 Sanierungsdauer und Sanierungsziel

5.3.1

Für MNA gelten grundsätzlich die gleichen Sanierungsziele wie bei aktiven Sanierungsmaßnahmen.

5.3.2

Die Dauer von MNA sollte sich an der Zeitdauer einer aktiven Sanierung zuzüglich ca. 10 Jahren

orientieren. Auf jeden Fall sollte es sich um einen überschaubaren Zeitraum handeln (ca. 10–30 Jahre). Eine rückläufige Entwicklung der Schadstoffkonzentration pro Zeiteinheit muss hierbei feststellbar sein. Die WRRL bzw. die Umsetzungsvorschriften und die darin enthaltenen Zeiträume haben derzeit keine direkten Auswirkungen auf MNA.

5.4 Sonstiges

5.4.1

Maßgebender NA-Prozess bei organischen Schadstoffen ist der mikrobiologische Abbau.

5.4.2

Die Bildung von Abbauprodukten, die toxischer und/oder mobiler als die Ausgangsprodukte sein können, kann die Nutzung von MNA einschränken oder ausschließen.

Tabellarische Entscheidungshilfe – Checkliste für MNA

Zusammenfassung der Prüfkriterien aus Kapitel 5 zur Abschätzung, ob MNA zugelassen werden kann. Auf die entsprechenden Abschnitte in Kap. 5 wird in Klammern verwiesen. Die Bedeutung der Prüfkriterien nimmt in der Tabelle von oben nach unten ab.

Nr.	Prüfkriterien für MNA	MNA grundsätzlich möglich	MNA begrenzt möglich	MNA i. d. R. nicht möglich
1.	Wasserschutzgebiet (WSG) Heilquellenschutzgebiet (HQSG) [5.1.1]	WSG IIIB HQSG III/2	WSG III, IIIA HQSG III/1	WSG I, II ¹⁾ HQSG I, II
2.	Biologischer Abbau [5.1.7/5.4.1]	guter Abbau	langsamer Abbau	kein Abbau
3.	Toxische Abbauprodukte (Zwischen- und Endprodukte) [5.4.2]	keine toxischen Zwischen- und Endprodukte	toxische Zwischenprodukte nicht auszuschließen	Bildung toxischer Endprodukte
4.	Verlagerung in tiefere Grundwasserleiter [5.1.4]	keine Verlagerung	–/–	Verlagerung stattgefunden oder nicht auszuschließen
5.	Art des Grundwasserleiters [5.1.3]	Porengrundwasserleiter	–/–	Kluft- oder Karstgrundwasserleiter
6.	Schadstoffquelle [5.1.6]	saniert	teilweise saniert oder geringes Schadstoffinventar	nicht saniert und hohes Schadstoffinventar
7.	Grundwasserschwankungen [5.1.9]	geringe Mobilisierung von Schadstoffen	–/–	erhebliche Mobilisierung von Schadstoffen
8.	Beeinträchtigung von Oberflächengewässern [5.1.10]	nicht beeinträchtigt	–/–	beeinträchtigt
9.	Schadstofffahne [5. (Einleitung, 3. Abs.)]	stationär oder rückläufig	–/–	expandierend
10.	Schadstoffkonzentration [5.2.1]	≤10 facher PWG ²⁾	≤50 facher PWG	>50 facher PWG ³⁾
11.	Schadstoffart [5.2.1/5.2.4]	MKW BTEX	PAK LCKW	Schwermetalle
12.	Schadstoffausträge bei aktiver Grundwassersanierung [5.2.2]	niedrig	mittel	hoch
13.	Wiederanstieg Schadstoffkonzentration nach Ende aktiver Grundwassersanierung [5.2.3]	niedrig (< Faktor 5)	mittel (~ Faktor 5–10)	hoch (> Faktor 10)
14.	Beeinträchtigung für oder durch benachbarte Bau- oder Sanierungsvorhaben [5.1.8/5.4.3]	keine Beeinträchtigung	geringe Beeinträchtigung	deutliche Beeinträchtigung
15.	Verlängerung der Sanierungsdauer durch MNA gegenüber aktiven Sanierungsmaßnahmen [5.3.2]	< 10 Jahre	~ 10–30 Jahre	> 30 Jahre
16.	Überschwemmungsgebiet [5.1.1]	nicht betroffen	–/–	betroffen

¹⁾ Im Fassungsgebiet und in der engeren Schutzzone von Wasserschutzgebieten (WSG I, II und HQSG) ist wegen der geringen Fließzeit zwischen Schadensfall und Trinkwassergewinnung MNA generell nicht zulässig.

²⁾ PWG = Prüfwert Grundwasser - Prüfwert zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen

³⁾ Beim Nachweis hoher Schadstoffabbauraten sind im Einzelfall auch höhere Konzentrationen zulässig.

5.4.3

Die mögliche Beeinflussung oder Einschränkung von NA-Prozessen durch Änderungen in der Standortumgebung wie Sanierungsmaßnahmen, Baumaßnahmen oder Nutzungsänderungen muss eingeplant werden. Zur Vermeidung von Veränderungen, die nachteilig auf NA-Prozesse wirken können, sind Beschränkungsmaßnahmen möglich.

5.4.4

Für den gesamten Zeitraum sind die bis zum Erreichen des Sanierungsziels erforderlichen Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, insbesondere Einschränkungen bei der Grundwassernutzung (z. B. Gartenbrunnen, Bewässerung oder Brauchwasserentnahme), sicherzustellen.

6 Verfahrensablauf

Die grundsätzlichen Verfahrensschritte bei der Anwendung von **Monitored** Natural Attenuation (MNA) sind

1. der Nachweis der Wirksamkeit der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse und die Prognose der Schadstoffentwicklung (s. Kap. 6.1),

2. die Durchführung eines Langzeit-Überwachungsprogramms (s. Kap. 6.2.1) sowie
3. die Konzeption von Alternativmaßnahmen im Falle des Versagens von MNA (s. Kap. 6.2.3).

6.1 Nachweis der potentiellen Wirksamkeit von NA am Standort

Voraussetzung für die Anwendung von MNA ist der Nachweis, dass die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse in ausreichendem Maße wirksam sind, um das Sanierungsziel innerhalb des vorgegebenen Zeitrahmens erreichen zu können (siehe Kapitel 5.3.2).

Als Grundlage hierfür ist zunächst eine umfassende Standortcharakterisierung erforderlich. Diese beinhaltet eine vertiefte Erkundung und Bewertung der geohydraulischen und hydrochemischen Verhältnisse im Bereich der Schadstoffquelle und der Schadstofffahne mit dem Ziel, die für NA bedeutsamen Prozesse und deren Auswirkungen festzustellen und in quantitativer Hinsicht abzuschätzen. Hierfür ist die Entwicklung einer konzeptionellen hydrogeologischen Modellvorstellung zwingend. Ergänzend kann ein numerisches Strömungs- und Stoff-

transportmodell entsprechend den Standortgegebenheiten sinnvoll sein.

Der natürliche Abbau von Schadstoffen am Standort muss qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Anhand von Labor- und/oder Feldversuchen sind für die Prognose der Schadstoffentwicklung die Abbauraten zu bestimmen und die mikrobiologische Aktivität zu ermitteln. Auf Labor- und Feldversuche kann nur verzichtet werden, wenn durch vorangegangene Grundwasseruntersuchungen nachgewiesen wurde, dass natürlicher Abbau stattfindet. Hierzu sind u. a. das hydrochemische Milieu im An- und Abstrom und typische Abbauprodukte zu ermitteln und im Hinblick auf natürliche Abbauprozesse zu interpretieren (s. Hinweise im Anhang 2).

6.2 Nachweis der Wirksamkeit von NA – Monitoring –

Die Wirksamkeit der NA-Prozesse ist durch ein begleitendes geohydraulisches und geohydrochemisches Grundwasserüberwachungsprogramm (Monitoring) zu kontrollieren.

6.2.1 Anforderungen an das Monitoringprogramm

Der prognostizierte Sanierungsverlauf ist zu überwachen und die Abbau- und Rückhalteprozesse sind zu dokumentieren und zu bewerten. In Absprache mit der Behörde sind regelmäßige Berichte vorzulegen, welche die Dokumentation und gutachterliche Beurteilung der Monitoring-ergebnisse enthalten.

Das Monitoring ist mindestens solange durchzuführen, bis die Sanierungsziele erreicht sind und sichergestellt ist, dass die Schadstoffkonzentrationen dauerhaft unterhalb der Zielwerte (Prüfwerte Grundwasser, siehe Kapitel 2) bleiben.

Durch die Überwachung muss nachprüfbar sein, ob:

- Natural Attenuation gemäß der Prognose stattfindet
- Änderungen in den Umweltbedingungen erkennbar sind, welche die Effektivität der NA-Prozesse mindern können
- toxische und/oder mobile Abbau-/ Zwischenprodukte vorliegen
- die Schadstofffahne sich in Größe und Lage verändert
- Schutzgüter beeinträchtigt werden
- eine erneute Freisetzung von Schadstoffen stattfindet
- das Sanierungsziel erreicht wird.

6.2.2 Festlegung von Messstellen, Parametern und Überwachungshäufigkeit

Bei der Festlegung der Überwachungshäufigkeit sind alle Erkenntnisse über den Schadensfall, die Altlast oder schädliche Bodenveränderung sowie die Schadstoffkonzentration und deren zeitliche Veränderung im Grundwasser zu berücksichtigen. Die Schadstofffahne ist durch Messstellen, die nach Lage und Ausbau dafür geeignet sind, einzugrenzen und zu überwachen.

Für die Beurteilung des Erfolges ist die Lage der Messstellen inner- und außerhalb der Schadstofffahne von Bedeutung. Die Lage der Grundwassermessstellen ist in Lageplänen darzustellen.

Für die räumliche Festlegung der Messstellen werden folgende Anordnungen empfohlen:

- Anstrom
- Schadstoffquelle
- naher Abstrom
- Schadstofffahnenrand (Spitze und seitlich)
- außerhalb der Schadstofffahne (d. h. außerhalb des belasteten Bereichs)
- Abstrom

Die Anzahl der Messstellen richtet sich nach der Ausdehnung der Schadstofffahne und der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers.

Die für MNA maßgeblichen Parameter können dem Anhang 2 entnommen werden.

Für die Festlegung der Überwachungshäufigkeiten bei MNA können folgende Fristen zur Orientierung herangezogen werden:

Schadstoffkonzentration im Grundwasser	Überwachungshäufigkeit
≥50facher Wert der Prüfwerte Grundwasser	Überwachung des Sanierungserfolges, mindestens 4 mal pro Jahr
≥10facher Wert der Prüfwerte Grundwasser	Überwachung des Sanierungserfolges mindesten 2 mal pro Jahr
≤10facher Wert der Prüfwerte Grundwasser (i. d. R. Sanierungsschwellenwert)	Überwachung des Sanierungserfolges 1 mal pro Jahr

Bei Veränderung der örtlichen Gegebenheiten, z. B. aufgrund von Grundwasserschwankungen durch Nass- oder Trockenperioden oder bei Grundwasserabsenkungen infolge von Baumaßnahmen, die Einfluss auf das Schadstoffverhalten haben können, muss das Überwachungsprogramm angepasst werden.

Alle Maßnahmen und ggf. Ereignisse, die Einfluss auf MNA haben, müssen der Behörde mitgeteilt werden.

6.2.3 Eingreifkriterien

Als Voraussetzung für die Entscheidung der Behörde, MNA zu akzeptieren, ist eine **Konzeption für Alternativmaßnahmen** vorzulegen. Sollten die NA-Prozesse entgegen der Prognose nicht in der vorgegebenen Zeit zum Erreichen des Sanierungsziels beitragen, ist eine erneute Gefahrenbeurteilung durchzuführen und unter Berücksichtigung der vorgelegten Konzeption zu prüfen, ob aktive Sanierungsmaßnahmen erforderlich sind.

Anhand folgender Eingreifkriterien kann entschieden werden, ob ein Ausweichen auf Alternativmaßnahmen notwendig ist:

- die Schadstoffkonzentrationen zeigen entgegen der Prognose einen ansteigenden Trend
- Messstellen in der Nähe der Schadstoffquelle zeigen einen hohen Konzentrationsanstieg, der auf neue Freisetzung von Schadstoffen hinweist
- in Grundwassermessstellen außerhalb der ursprünglichen Schadstofffahne werden Schadstoffe identifiziert
- die Verringerung der Schadstoffkonzentrationen erfolgt nicht im prognostizierten Zeitraum
- Veränderungen in der Boden- und/oder Grundwassernutzung oder gravierende Änderungen der hydrogeologischen und hydrochemischen Verhältnisse haben nachteilige Wirkung auf die natürlichen Abbauvorgänge.

6.3 Antragsunterlagen

Bei der Beantragung von MNA ist ein Konzept in Anlehnung an einen Sanierungsplan nach § 13 BBodSchG vorzulegen (MNA-Konzept). Die hierfür geltenden „Anforderungen an Sanierungsuntersuchungen und den Sanierungsplan“ in Anhang 3 der BBodSchV müssen allerdings im Hinblick auf die Beurteilung von MNA spezifiziert und ergänzt werden. Hierbei wird darauf hingewiesen, dass gemäß Anhang 3 BBodSchV in Nr.1 „Sanierungsuntersuchungen“ ergänzende Untersuchungen zur Prüfung der Eignung eines Verfahrens erforderlich sein können.

Die mit dem MNA-Konzept vorzulegenden Unterlagen müssen vor allem

- eine konzeptionelle Modellvorstellung der geologischen und hydrogeologischen Situation,
- eine Charakterisierung der hydrochemischen Standortgegebenheiten sowie
- eine Prognose der zu erwartenden NA-Prozesse enthalten.

Weitere notwendige Bestandteile des MNA-Konzeptes sind ein Monitoringprogramm zur Langzeit-Überwachung, ein Zeitplan für den zu erwartenden Erfolg der NA-Prozesse sowie ein Konzept für Alternativmaßnahmen für den Fall des Versagens von MNA.

Unterlagen, die bereits zu dem Sanierungsfall vorgelegt wurden, sind zu berücksichtigen, sofern sie für die Beurteilung des Standortes hinsichtlich der Anwendung von MNA geeignet sind.

Die spezifischen Anforderungen an die vorzulegenden Antragsunterlagen befinden sich im Anhang 1 zu dieser Arbeitshilfe.

7 Literatur

- [1] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz – BBodSchG) vom 17.03.1998, BGBl. I, S. 502, zuletzt geändert durch Gesetz vom 09.09.2001 (BGBl. I, S. 2331).
- [2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999, BGBl. I, S. 1554.
- [3] U.S.-EPA: Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action and Underground Storage Tank Sites. – United States Environmental Protection Agency, OSWER Directive 9200.4-17P, Washington, DC, 1999.
- [4] Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) vom 19.08.2002, (BGBl. I, S. 3245), zuletzt geändert durch Gesetz vom 06.01.2004 (BGBl. I, S. 2).
- [5] Hessisches Wassergesetz (HWG) i. d. F. vom 18.12.2002, (GVBl. I, 2003, S. 10).
- [6] TEUTSCH, G., RÜGNER, H., KOHLER, W.: Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. – Zwischenbericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie der Universität Tübingen – Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1999, unveröffentlicht.
- [7] AGEL, A. & LÖBEL, E.: Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager. Band 1 Entscheidungsgrundlagen. – Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Berlin, 1999.
- [8] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie).

Anhang 1: Antragsunterlagen

Für die Beantragung von MNA sind Unterlagen in der Qualität eines Sanierungsplans gem. BBodSchV vorzulegen.

Die Anforderungen an die Sanierungsuntersuchung und das MNA-Konzept ergeben sich aus Anhang 3 BBodSchV. Hierfür sind vom Sanierungspflichtigen Antragsunterlagen in Form von Gutachten, Karten, Untersuchungsberichten etc. vorzulegen. Bereits vorhandene Unterlagen zu dem Sanierungsfall sind zu aktualisieren und im Hinblick auf MNA zu spezifizieren.

1. Historische Standorterkundung

- 1.1. Beschreibung aller bekannten Standortnutzungen
- 1.2. Erläuterungen zu bekannten Verunreinigungen von Boden und Grundwasser (Schadensursache, Art der Verunreinigungen, Lage und Ausdehnung der Schadstoffquellen und Schadstofffahnen, Alter der Verunreinigungen, Zeitraum des Schadstoffeintrags, Menge der eingetragenen Stoffe)
- 1.3. Dokumentation aller bisherigen Maßnahmen zur Schadensbeseitigung und deren Ergebnisse

2. Aktuelle Standortsituation

- 2.1. Allgemeine Standortbeschreibung (Kartendarstellung und Objektdaten aller Eintragsstellen, Beprobungspunkte, Messstellen)
- 2.2. Lage des Standorts bezüglich Schutzgebieten (z. B. Trinkwasser-, Heilquellen-, Naturschutzgebiete) und Überschwemmungsgebieten
- 2.3. Modellvorstellung mit Dokumentation aller geologisch/hydrogeologisch relevanten Daten wie z. B. Schichtenverzeichnisse, Ausbaupläne der Grundwassermessstellen, Pumpversuchsdaten, Grundwasserspiegelmessungen (geologische und hydrogeologische Standortbeschreibung)
- 2.4. Erläuterung der aktuellen Schadenssituation (Kartendarstellung zur räumlichen Lage bekannter Schadstoffquellen und Schadstofffahnen, Schadstoffspektrum und -konzentra-

tionen in den Schadstoffquellen und Schadstofffahnen)

- 2.5. Hydrochemische Charakterisierung des Standortes (z. B. Redoxmilieubedingungen, Elektronenakzeptoren, Abbauprodukte)

3. Künftige Entwicklung und Maßnahmen

- 3.1. Beschreibung und Quantifizierung der zu erwartenden NA-Prozesse (Prognose des zu erwartenden natürlichen Abbaus und Rückhalts der Schadstoffe in der ungesättigten und gesättigten Boden- und Gesteinszone, insbesondere Prognose zur zeitlichen Entwicklung der Schadstoffkonzentrationen einer Schadstofffahne sowie deren räumlicher Ausdehnung)
- 3.2. Erläuterung des vorgesehenen Monitoringprogramms (Anzahl und Lage der Messstellen, Häufigkeit der geohydrologischen/hydrochemischen Messungen, vorgesehener Untersuchungsumfang, vorgesehene Berichterstattung)
- 3.3. Sanierungsziel und Zeitplan des zu erwartenden Erfolges der NA-Prozesse
- 3.4. Vorgehensweise zur aktiven Sanierung bei Nichteinhaltung des Zeitplanes oder bei weiterer Ausbreitung von Schadstoffen entgegen der Prognose (Alternativmaßnahmen)
- 3.5. Geplante Folgenutzung des Standorts, Eigentums und Besitzverhältnisse
- 3.6. Abschätzung der Kostenentwicklung

4. Begründung für MNA

- 4.1. Begründung, warum MNA der Vorzug vor aktiven Sanierungsverfahren gegeben wird
- 4.2. Technische und wirtschaftliche Begründung, warum technische Dekontaminationsmaßnahmen für das Erreichen des Sanierungsziels nicht sinnvoll oder nicht möglich sind; Begründung, warum einfache Mittel zur Abwehr und Beseitigung der Schadstoffe nicht angewendet werden können

5. Zusätzliche Unterlagen im Einzelfall

Nutzung von MNA in Kombination mit aktiven Sanierungsmaßnahmen

Anhang 2: Abbauverhalten und Überwachung organischer Schadstoffe

Anhang 2.1 MKW – Mineralölkohlenwasserstoffe

MKW sind Hauptbestandteile von Mineralölprodukten wie Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und Schmieröl.

Chemisch-physikalische Daten von Mineralölprodukten

	Benzin ca. C ₅ – C ₁₀	Kerosin ca. C ₈ – C ₁₇	Diesel, Heizöl EL ca. C ₉ – C ₂₄	Schmieröl > C ₁₇
Wasserlöslichkeit [mg/l]	ca. 100	ca. 10–100	ca. 5–20	sehr gering
Siedebereich [°C]	36–175	ca. 150–280	160–390	300–525
Dichte bei 20 °C [g/cm ³]	ca. 0,7	ca. 0,8	ca. 0,8	ca. 0,9

Definitionen:

Mineralöle und Mineralölprodukte enthalten als Hauptbestandteile aliphatische Kohlenwasserstoffe (n-Alkane, iso-Alkane, Cycloalkane; Alkene). Weitere Bestandteile sind aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Alkylbenzole und polycyclische Aromaten). **Mineralölprodukte** sind z. B. Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl und Schmieröl.

Der Begriff **Mineralölkohlenwasserstoff** bzw. **MKW** wird in der Analytik verwendet und hat so Eingang in gesetzliche Regelungen gefunden, z. B. in die BBodSchV. Der Parameter MKW ist ein Summenparameter¹⁾. Bei der gaschromatografischen Bestimmung von MKW in Boden [1, 2] und Wasser [3] werden nur diejenigen Verbindungen erfasst, deren Retentionszeiten zwischen n-Decan (C₁₀) und Tetracontan (C₄₀) liegen (diese beiden Verbindungen werden also mit dem MKW-Summenparameter nicht erfasst). Die detektierten Verbindungen weisen einen Siedebereich von 175 °C bis 525 °C auf und zählen insbesondere zu folgenden Verbindungsklassen:

- n-Alkane, iso-Alkane, Cycloalkane und Alkene ab C₁₀/C₁₁ bis C₃₉/C₄₀
- Alkylbenzole ab C₃-Benzolen (z. B. Trimethyl-Benzol)
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe²⁾ (PAK)

Nicht erfasst werden Stoffe mit einem Siedepunkt unter 175 °C, z. B. leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) und Methyl-tertiär-butylether (MTBE).

In dieser **Arbeitshilfe** werden unter **MKW** in erster Linie die **aliphatischen Kohlenwasserstoffe** verstanden, weiterhin die **Alkylbenzole ab C₃** und PAK. Dagegen werden die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX) sowie MTBE nicht zu den MKW im Sinne dieser Arbeitshilfe gerechnet (diese können insbesondere in Ottokraftstoffen höhere Anteile erreichen).

Verhalten im Grundwasser:

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

MKW liegen sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone überwiegend als Phasen vor. MKW-Phasen sind mit Wasser nicht mischbar. Bei hohen Gehalten an MKW stehen die MKW-

¹⁾ Mit Summenparametern werden keine Einzelkomponenten bestimmt, sondern es werden Stoffe mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst. Summenparameter sind z. B. TOC, AOX, MKW.

²⁾ PAK sind mit den MKW-Methoden nicht quantitativ bestimmbar, da beim „clean-up“ ein Teil der PAK zurückgehalten wird.



Phasen über die Porenkanäle miteinander in Kontakt („zusammenhängende Phase“), bei geringen Gehalten sind die MKW-Phasen tröpfchenförmig zwischen den Bodenpartikeln verteilt. Wegen der geringen Dichte und der Phasenabgrenzung verweilen MKW i. d. R. im Kapillarraum („aufschwimmende Phase“). Die wasserlöslichen MKW-Bestandteile diffundieren aus der Phase in das Sicker- bzw. Grundwasser.

Benzine, die als Ottokraftstoffe eingesetzt werden, sind Gemische insbesondere aus kurzkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Alkane und Alkene von C₅ bis C₉) und leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX). Die BTEX sind aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit im Grundwasser sehr mobil. Auch die kurzkettigen aliphatischen MKW weisen im Vergleich zu Diesel/Heizöl eine hohe Mobilität auf. Die Tabelle zeigt die typische Zusammensetzung von Ottokraftstoffen:

Stoffgruppen, Stoffe	Anteil im Ottokraftstoff	Bemerkungen
Alkane	ca. 45 bis 60 %	iso-Alkane (ca. 30%), n-Alkane (ca. 15%)
Alkene	ca. 10 %	
Alkylbenzole, darunter – Benzol – Toluol – Xylol – Ethylbenzol	ca. 25 bis 45 % ca. 1 %, max. 5 % ca. 8 % ca. 8 % ca. 2 %	BTEX (ca. 20 %) und Alkylbenzole ab C ₃
PAK	ca. 0,6 %	Naphthalin und Methylnaphthalin je 0,3%
MTBE	0 bis 5 %	Hohe Gehalte bei SuperPlus
Bleitetramethyl, -ethyl (TML, TEL)	0 bis 1 g/l Pb	

Diesel (ca. C₁₀–C₂₂) und **Heizöl** EL (ca. C₉–C₂₄) weisen als Hauptbestandteile Alkane auf, weiterhin Alkene, Alkylbenzole ab C₃, Indan und alkylierte PAK. Die Wasserlöslichkeit dieser Substanzen ist

relativ gering, so dass deren Mobilität im Grundwasser nur mäßig ist. Die Tabelle zeigt die typische Zusammensetzung von Dieseldieselkraftstoffen:

Stoffgruppen, Stoffe	Anteil im Diesel	Bemerkungen
n-Alkane und iso-Alkane	25–60 %	überwiegend n-Alkane mit Maximum bei C ₁₃ bis C ₁₅ , Pristan/Phytan je ca. 0,5 %
Mono- und dicyclische Alkane	20–30 %	überwiegend Monocyclen
Alkylbenzole	5–20 %	Anteil der BTEX ca. 0,7 %, Benzol <0,1 %
Indane, Indene, Tetraline	ca. 10 %	Indan:  Tetralin: 
PAK	ca. 5%	ca. 0,2 % Naphthalin, ca. 5 % Alkyl-naphthaline, ca. 2 % nichtalkylierte PAK

Winterdiesel hat verbesserte Kälteeigenschaften. Dies wird durch die Zugabe von Kerosin (s. u.) und Fließverbesserern (z.B. Polymerisate) erreicht. I. d. R. wird kein Ottokraftstoff zugemischt (Explosionsgefahr bei der Lagerung).

Biodiesel besteht nahezu ausschließlich aus Fettsäure-Methylestern. Er enthält keine MKW und ist kein Mineralölprodukt.

Kerosin (ca. C₈–C₁₇) setzt sich in erster Linie aus Alkanen, Alkylbenzolen ab C₃ und Alkyl-naphtha-

linen zusammen. Einige Sorten können auch BTEX und leichtflüchtige Alkane enthalten (z. B. das früher für Militärflugzeuge eingesetzte Kerosin JP-4). In diesem Fall ist die Mobilität im Wasser hoch. Ansonsten ist die Mobilität etwas höher als bei Diesel und Heizöl EL.

MKW mit Kettenlängen über C_{17} , z. B. **Schmieröle** und **Heizöl S**, sind bei Raumtemperatur zähflüssig bis fest. Die Mobilität im Grundwasser ist aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit gering. Diese MKW sind im Grundwasser selten nachweisbar.

Abbaubarkeit:

Alkane und Alkene sind abbaubar, sie dienen den Mikroorganismen als Kohlenstoff- und Energiequelle. Bevorzugt werden die unverzweigten Kohlenwasserstoffketten mit mittlerem Molekulargewicht (C_{10} – C_{17}) abgebaut. Bei länger-kettigen MKW ($>C_{17}$) ist die Wasserlöslichkeit und damit die Bioverfügbarkeit gering. Kurze Kohlenwasserstoffketten (C_4 – C_9) sind stärker flüchtig und leicht membran-gängig, so dass sie auf Mikroorganismen toxisch wirken können. Je höher der Verzweigungsgrad der iso-Alkane oder die Anzahl der Doppelbindungen der Alkene ist, desto weniger gut abbaubar sind die MKW. Auch die ringförmigen Cycloalkane sind relativ schwer abbaubar. Vor dem Abbau der Hauptkette der MKW werden bei iso-Alkanen zuerst die Verzweigungen abgespalten, bei Cycloalkanen der Ring aufgespalten und bei den Alkenen die Doppelbindung aufgebrochen. Der Abbau dieser MKW erfolgt entsprechend langsamer als der Abbau der n-Alkane.

Unter aeroben Bedingungen (Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff) werden Alkane über Alkohole und Aldehyde zunächst zu Fettsäuren oxidiert, Alkene werden über Epoxide zu Fettsäuren oxidiert. Die intermediär entstandenen Fettsäuren werden mikrobiell rasch abgebaut. Toxische Metaboliten treten i. d. R. nicht auf. Bei Sauerstoffmangel können sich kurzkettige MKW anreichern.

Unter anaeroben Bedingungen (Nitrat-Atmung, Sulfat-Atmung, Fe(III)-Reduktion) sind MKW ebenfalls abbaubar, jedoch verläuft der Abbau wesentlich langsamer als unter aeroben Bedingungen.

Die Länge von Schadstofffahnen im Grundwasser ist bei Diesel- und Heizölschäden i. d. R. kleiner als 100 m [6].

Auswertung von Gaschromatogrammen:

Die Auswertung von Gaschromatogrammen lässt Aussagen zur Zusammensetzung, zum Abbaugrad und zur Mobilität von Mineralölprodukten zu.

Zusammensetzung: Diesel, Heizöl und Kerosin zeigen im Gaschromatogramm die regelmäßigen Peaks der n-Alkane (s. Abb. 1). Durch PAK wird ein unregelmäßiges Muster erzeugt. Das Gaschromatogramm von Ottokraftstoff zeigt bei kurzen Retentionszeiten unregelmäßige Peaks, die durch eine Vielzahl von leichtflüchtigen Aliphaten und Aromaten hervorgerufen werden (s. Abb. 2).

Abbaugrad: In MKW-Chromatogrammen von älteren Diesel/Heizöl/Kerosin-Schadensfällen fehlen die typischen n-Alkan-Muster, da Mikroorganismen zuerst die n-Alkane abbauen. Die im Gaschromatogramm erkennbaren Peaks sind unregelmäßig bzw. es bildet sich ein „Buckel“ (s. Abb. 3).

In Mineralölprodukten wie Diesel und Heizöl sind die beiden isoprenoiden iso-Alkane Pristan und Phytan enthalten, die im Einzelfall als Indikatoren für den Abbaugrad herangezogen werden können. Bei Anwendung spezieller, hochauflösender GC-Analysenverfahren ist der Pristan-Peak im Chromatogramm hinter dem n-Alkan C_{17} erkennbar, der Phytan-Peak hinter dem n-Alkan C_{18} . Mit zunehmendem mikrobiellen Abbau werden die Peaks der leicht abbaubaren n-Alkane kleiner, während die Peaks der schwer abbaubaren Verbindungen Pristan und Phytan vergleichsweise groß erscheinen.

Mobilität: Je kürzer die Retentionszeiten der einzelnen MKW sind, desto mobiler sind diese MKW im Boden und Grundwasser. Dabei ist zu beachten, dass bei gleicher Retentionszeit Aromaten und Alkylaromaten mobiler sind als Aliphaten.

Parameter zur Beurteilung von Abbauprozessen:

Mit den in der Tabelle aufgeführten Parametern können die im Grundwasser vorliegenden Milieubedingungen und die Schadstoffkonzentrationen

Abb. 1:
Diesel, Originalprobe.

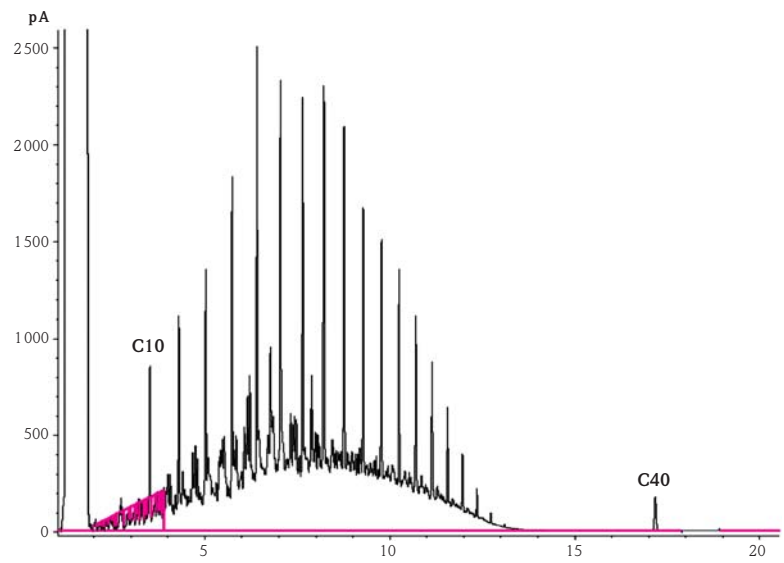


Abb. 2:
Superbenzin, Originalprobe.

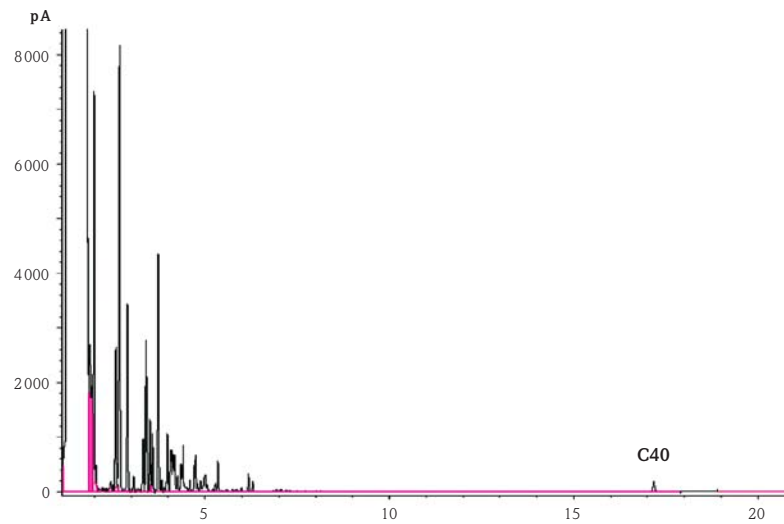
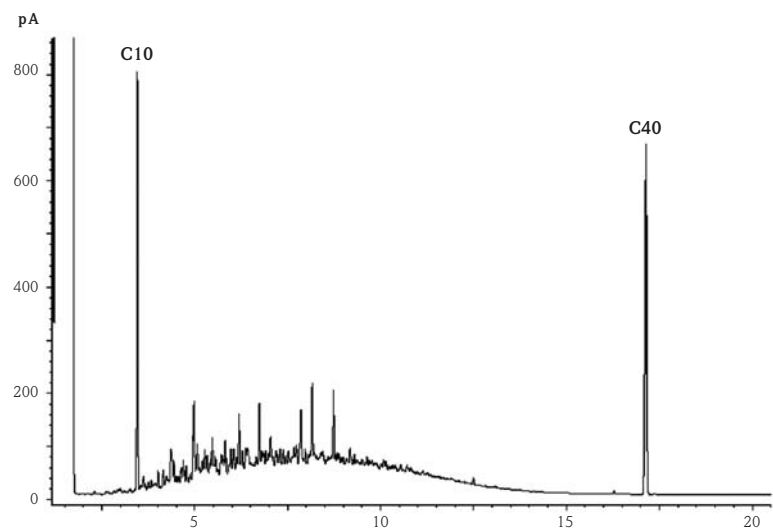


Abb. 3:
Diesel, teilweise abgebaut.



ermittelt werden. Änderungen der Parameter im Vergleich zum Anstrom sowie in unterschiedlichen Bereichen der Schadstofffahne geben Hinweise auf mögliche mikrobielle Abbauvorgänge (siehe Erläuterungen in der Tabelle).

Zusätzlich sind in regelmäßigen Abständen (z. B. jährlich) die Standardparameter³⁾ zu analysieren. Neben den in der Tabelle aufgeführten Standardparametern Sulfat, Nitrat, Nitrit, Hydrogenkarbonat, Phosphat-P und Ammonium-N sind dann noch Chlorid, Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium zu analysieren.

Bei langfristigen Überwachungsmaßnahmen im Rahmen von MNA kann der genannte Parameterumfang im Einzelfall reduziert werden:

- optionale Parameter wie Nitrit, DOC und die Zellzahlen können wertvolle Hinweise auf NA-Prozesse geben, sind jedoch nicht zwingend erforderlich
- die Parameter BTEX und MTBE können dann entfallen, wenn die vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen keine Hinweise auf diese Stoffe gegeben haben.

³⁾ Standardparameter sind erforderlich zur Qualitätssicherung (Ionenbilanz) und zur qualitativen Charakterisierung des Grundwasserleiters.

Parameter	Hinweise für die Beurteilung von NA-Prozessen (MKW)
Feldparameter	
Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor.
Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend/reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
pH-Wert	Standard-Feldparameter; der Bereich pH 5 bis 9 wird von Mikroorganismen i. d. R. bevorzugt.
Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter; die Leitfähigkeit kann als Indikator genutzt werden um hydrochemische Zonen zu unterscheiden.
Anionen	
Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist; eine Abnahme zeigt Denitrifikation an.
Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind; eine Abnahme zeigt Sulfat-Atmung an.
Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung; eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin.
Phosphat-P	Nährstoff, häufig Minimumfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen.
Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat).
Kationen	
Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu.
Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Reduktion schwerlöslicher Mn(IV)-Verbindungen zu löslichem Mn(II).
Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Fe(III)-Reduktion zu wasserlöslichem Fe(II).
organische Summenparameter	
MKW (GC-FID)	Ermittlung der MKW-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von MKW-Abbauprozessen
DOC	optionaler Parameter; gelöster organischer Kohlenstoff; eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
organische Einzelparameter	
BTEX	Bestandteile von Ottokraftstoffen, u. U. auch von Kerosin.
MTBE	Bestandteil von Ottokraftstoffen mit geringer Abbaubarkeit.
sonstige Parameter	
DIC, Säurekapazität	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}); eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin. Alternativ ist die Bestimmung der Säurekapazität möglich.
Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzellzahl; Keimzahl (Lebendzellzahl); Keimzahlen MKW-abbauender Bakterien, denitrifizierender, sulfatreduzierender, Fe(III)-reduzierender Bakterien.

Literatur zu Anhang 2.1:

- [1] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG): Handbuch Altlasten Band 7 Analyseverfahren – Fachgremium Altlasten –, Teil 3 Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen mittels Kapillargaschromatographie in Feststoffen aus dem Altlastenbereich, 2001
- [2] EN DIN ISO 16703: Soil quality – Determination of mineral oil content by gas chromatography
- [3] EN DIN ISO 9377-2: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie
- [4] K. HOLTZMANN: Das Ausbreitungsverhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden, altlasten spektrum 6/99
- [5] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 7 Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung, 1992
- [6] G. ALFKE et al., Bodenverunreinigungen durch Mineralölprodukte, Erdöl Erdgas Kohle 112, 341–347
- [7] H.D. STUPP, L. PAUS: Migrationsverhalten organischer Grundwasser-Inhaltsstoffe und Ansätze zur Beurteilung von MNA, TerraTech 5/1999, 32–37
- [8] C. HOLLINGER, A.J.B. ZEHNDER: Anaerobic biodegradation of hydrocarbons, Curr. Opin. Biotechnol. 7, 326–330, 1996
- [9] P. MARTUS, W. PÜTTMANN: Anforderungen bei der Anwendung von 'Natural Attenuation' zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen, altlasten spektrum 2/2000, 87-106
- [10] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, 2000
- [11] J. MICHELS, T. TRACK, U. GEHRKE, D. SELL: Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“, Hrsg. Umweltbundesamt, grün-weiße Reihe des BMBF (2001)
- [12] H.G. SCHLEGEL: Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 1985
- [13] V. RIIS, D. MIETHE, W. BABEL: Grenzen der Sanierbarkeit von Mineralölschäden, altlasten spektrum 4/98, 214–218

Anhang 2.2 BTEX – Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe⁴⁾

Chemisch-physikalische Daten:

	Benzol	Toluol	Xylol	Ethylbenzol	Styrol
Wasserlöslichkeit bei 20 °C [mg/l]	1 780	515	162–185	152	280
Siedepunkt [°C]	80	111	138–144	136	145
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	ca. 135	ca. 490	ca. 1 600	ca. 1 600	ca. 1 000
Dichte bei 20 °C [g/cm ³]	0,88	0,87	0,86–0,88	0,87	0,91

Verhalten im Grundwasser:

Die Mobilität der leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX) ist hoch. Einerseits ist die Wasserlöslichkeit der Verbindungen im Vergleich zu Alkanen relativ hoch (z. B. Benzol 1 780 mg/l, Hexan 12 mg/l), andererseits ist die Sorptionsneigung an organische Bodenbestandteile und an Tonmineralien nur mäßig, so dass die Retardation der BTEX im Grundwasserleiter i. d. R. relativ gering ist. Weiterhin können im Grundwasser gelöste BTEX aufgrund ihres hohen Dampfdruckes vom Grundwasser über den Kapillarraum in die Bodenluft bzw. die Atmosphäre übergehen. Dieser Effekt ist in erster Linie bei sandig/kiesigen Grundwasserleitern relevant [1].

Aufgrund der geringen Dichte können BTEX im Kapillarraum eine „aufschwimmende Phase“ bilden. An den Grenzflächen zwischen der Phase und dem Grundwasser kommt es durch Diffusionsvorgänge zu Lösungsprozessen, so dass BTEX durch das anströmende Grundwasser ausgewaschen werden können [2].

Unter den BTEX weist Benzol die weitaus höchste Mobilität auf, gefolgt von Toluol. Die Mobilität der C₂-Benzole⁵⁾ (Xylol, Ethylbenzol, Styrol) und C₃-Benzole ist wesentlich geringer. Die C₃-Benzole wie Isopropylbenzol (Cumol) und Trimethylbenzol zählen nicht zu den BTEX im engeren Sinne, s. a.

Anhang „MKW“. In BTEX-Fahnen ist Benzol aufgrund der relativ hohen Wasserlöslichkeit häufig die Hauptkomponente.

Abbaubarkeit:

BTEX sind unter günstigen Randbedingungen relativ gut mikrobiell abbaubar. Toluol ist sowohl unter aeroben und als auch unter anaeroben Bedingungen i. d. R. gut abbaubar. Die Abbaubarkeit der anderen BTEX hängt sehr stark von den im Grundwasser vorliegenden Verhältnissen ab (z. B. aerobe/anaerobe Verhältnisse, Konzentrationen von Nitrat, Sulfat, dreiwertigem Eisen und Cosubstraten im Grundwasser, Störeinflüsse mit Auswirkungen auf die hydrochemischen Verhältnisse). Nach Adaption der Mikroorganismen nimmt deren Abbauleistung zu. Der Abbau erfolgt unter aeroben Bedingungen rascher als unter anaeroben Bedingungen.

Aerobes Abbau [3, 7]:

Unter aeroben Bedingungen (Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff) erfolgt im ersten Schritt eine Oxidation zu Phenolen bzw. zu Diolen wie Brenzkatechin. Nach Ringspaltung entstehen offenkettige Karbonsäuren, die rasch mineralisiert werden. Bei Alkylbenzolen wie z. B. Toluol kann auch als erstes die Seitenkette oxidiert werden. Metaboliten treten i. d. R. nicht in höheren Konzentrationen auf.

⁴⁾ Benzol und die alkylierten Benzolderivate Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Xylol (o,m,p). Teilweise werden auch die C₃-Benzole Cumol und n-Propylbenzol zu den BTEX gerechnet.

⁵⁾ Alkylbenzole mit 2 C-Atomen in der Seitenkette bzw. in den Seitenketten.

Toluol ist unter den BTEX am besten abbaubar. Auch die anderen BTEX sind aerob abbaubar, wenn auch in der Literatur unterschiedliche Angaben über die Reihenfolge der Abbaubarkeit gemacht werden.

Anaerober Abbau [3–12]:

Unter anaeroben Bedingungen sind BTEX prinzipiell abbaubar. Der Abbau erfolgt in Teilschritten, an denen jeweils spezialisierte Mikroorganismengruppen beteiligt sind. Zum vollständigen Abbau (Mineralisierung) ist daher eine geeignete Mischbiozönose erforderlich. Beim anaeroben Abbau treten i. d. R. typische Metabolite auf, insbesondere aromatische Säuren wie Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Dimethylbenzoesäure und Phthalsäure. Die Analyse dieser Metabolite kann im Einzelfall sinnvoll sein, z. B. um die Vollständigkeit bzw. Hemmung des BTEX-Abbaus zu dokumentieren. Die Metaboliten sind i. d. R. weniger wassergefährdend als die Ausgangsprodukte.

Bei raschen Änderungen der hydrochemischen Verhältnisse im Grundwasser kann die Abbaurrate stark zurückgehen. Beispielsweise sind sulfatreduzierende Bakterien obligat anaerob, d. h. sie werden beim Kontakt mit sauerstoffhaltigem Grundwasser geschädigt.

Nitratreduzierende Bedingungen (Nitrat-Atmung, Denitrifikation):

- Benzol ist häufig nicht abbaubar
- Toluol ist gut abbaubar
- Ethylbenzol und m-Xylol sind abbaubar
- p-Xylol ist nicht abbaubar, bei o-Xylol ist die Abbaubarkeit fraglich

Sulfatreduzierende Bedingungen (Sulfat-Atmung):

- Benzol ist abbaubar
- Toluol ist gut abbaubar
- Xylole sind abbaubar

Eisenreduzierende Bedingungen:

- Benzol und Toluol sind abbaubar

Methanogene Bedingungen:

- Benzol, Toluol und o-Xylol sind abbaubar.

Abbaugleichungen und -bilanzen:

Aerob er Abbau:

Für den Abbau von 1 mg Benzol C_6H_6 sind nach der untenstehenden Reaktionsgleichung ca. 3,1 mg

Sauerstoff O_2 erforderlich (Molmassen: Benzol 78 g/mol, molekularer Sauerstoff 32 g/mol).



Anaerober Abbau:

Bei der Nitrat-Atmung werden pro mg Benzol 4,8 mg Nitrat, bei der Sulfat-Atmung 4,6 mg Sulfat verbraucht. Bei der Reduktion von Eisen(III) bzw. Mangan(IV) werden pro mg Benzol 22 mg/1 Fe^{2+} bzw. 11 mg/1 Mn^{2+} gebildet. Nachfolgend steht beispielhaft die Reaktionsgleichung für die Sulfat-Atmung (Molmassen: Benzol 78 g/mol, Sulfat 64 g/mol).



Parameter zur Beurteilung von Abbauprozessen:

Mit den in der Tabelle aufgeführten Parametern können die im Grundwasser vorliegenden Milieubedingungen und die Schadstoffkonzentrationen ermittelt werden. Änderungen der Parameter im Vergleich zum Anstrom sowie in unterschiedlichen Bereichen der Schadstofffahne geben Hinweise auf mögliche mikrobielle Abbauprozesse (siehe Erläuterungen in der Tabelle) [13].

Zusätzlich sind in regelmäßigen Abständen (z. B. jährlich) die Standardparameter⁶⁾ zu analysieren. Neben den in der Tabelle aufgeführten Standardparametern Sulfat, Nitrat, Nitrit, Hydrogencarbonat, Phosphat-P und Ammonium-N sind dann noch Chlorid, Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium zu analysieren.

Bei langfristigen Überwachungsmaßnahmen im Rahmen von MNA kann der genannte Parameterumfang im Einzelfall reduziert werden:

- optionale Parameter wie Nitrit, DOC, Benzoesäure, Methan und die Zellzahlen können wertvolle Hinweise auf NA-Prozesse geben, sind jedoch nicht zwingend erforderlich
- der Parameter MTBE kann dann entfallen, wenn die vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen keine Hinweise auf diesen Stoff gegeben haben. Dies gilt auch für den Summenparameter MKW.

⁶⁾ Standardparameter sind erforderlich zur Qualitätssicherung (Ionenbilanz) und zur qualitativen Charakterisierung des Grundwasserleiters.

Parameter	Hinweise für die Beurteilung von NA-Prozessen (BTEX)
Feldparameter	
Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor.
Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend/reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
pH-Wert	Standard-Feldparameter; der Bereich pH 5 bis 9 wird von Mikroorganismen i. d. R. bevorzugt.
Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive biologische Abbauprozesse hin.
Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter; die Leitfähigkeit kann als Indikator genutzt werden, um hydrochemische Zonen zu unterscheiden.
Anionen	
Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist; eine Abnahme zeigt Denitrifikation an.
Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind. Eine Abnahme zeigt Sulfat-Atmung an. Optional: $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Isotopenverhältnis, die Zunahme der ^{34}S -Werte deutet auf Sulfat-Atmung hin.
Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung; eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauprozesse hin.
Phosphat-P	Nährstoff, u. U. limitierender Faktor bei mikrobiellen Abbauprozessen.
Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat).
Kationen	
Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu.
Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung; Reduktion schwerlöslicher Mn(IV)-Verbindungen zu löslichem Mn(II).
Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung; Fe(III)-Reduktion zu wasserlöslichem Fe(II).
organische Summenparameter	
BTEX	Ermittlung der BTEX-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von BTEX-Abbauprozessen; Bestandteile von Ottokraftstoffen, u. U. auch von Kerosin.
DOC	optionaler Parameter; gelöster organischer Kohlenstoff; eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
organische Einzelparameter	
BTEX	Bestandteile von Ottokraftstoffen, u. U. auch von Kerosin.
Benzoesäure	optionaler Parameter; Metabolit von Toluol, zeigt anaerobe Abbauprozesse an. Die Untersuchung weiterer Abbauprodukte kann im Einzelfall sinnvoll sein.
Methan	optionaler Parameter; Abbauprodukt unter methanogenen Bedingungen; Analyse ist relativ aufwändig
MTBE	Bestandteil von Ottokraftstoffen mit geringer Abbaubarkeit und hoher Mobilität.
sonstige Parameter	
DIC, Säurekapazität	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}); eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauprozesse hin. Alternativ ist die Bestimmung der Säurekapazität möglich.
Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzellzahl; Keimzahl (Lebendzellzahl); Keimzahlen BTEX-abbauender Bakterien, denitrifizierender, sulfatreduzierender, Fe(III)-reduzierender Bakterien.

Literatur zu Anhang 2.2:

- [1] K.C. WEBER: Bilanzierung und Modellierung des BTEX-Austrags aus dem Grundwasser eines Gaswerksgebietes; Dissertation UNI Karlsruhe 2002
- [2] K. HOLTSMANN: Das Ausbreitungsverhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen im Boden, altlasten spektrum 6/99
- [3] J. MICHELS, T. TRACK, U. GEHRKE, D. SELL: Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“. Hrsg. Umweltbundesamt, grün-weiße Reihe des BMBF (2001)
- [4] M. MEIER-LÖHR, G. BATTERMANN: Sanierung durch überwachte Selbstreinigung am Beispiel einer Kerosinverunreinigung, TerraTech 1/2000
- [5] R. SCHMITT, H.-R. LANGGUTH, W. PÜTTMANN: Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und Metabolitenbildung im Grundwasserleiter eines ehemaligen Gaswerksstandorts, Grundwasser 2/98
- [6] S. GÖDEKE: Benzolabbau durch Sulfatreduktion, in: Dechema-Tagungshandbuch 3. Symp. Natural Attenuation 2001, S. 95–97
- [7] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, 2000
- [8] C. LINKE, M. STIEBER, A. THIEM: Verwertung von Nitrat beim mikrobiellen Abbau von BTEX und PAK unter sauerstoffarmen und anoxischen Bedingungen, in: Dechema-Tagungshandbuch 2. Symp. Natural Attenuation 2000, S. 84–86
- [9] TH. RAPHAEL: Umweltbiotechnologie, Springer 1996
- [10] G. HOLLEDERER et al.: Probleme der mikrobiologischen Sanierung eines altölkontaminierten Geländes, WaBoLu 1/1992
- [11] F. WISOTZKY, P. OBERMANN, P. ECKERT: Hydrochemische Reaktionen im Bereich einer Grundwasserbelastung mit monoaromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Modellierung, N. Jb. Paläont. Abh. 208, 55–72, 1998
- [12] S. GÖDECKE et al.: Benzenabbau im Grundwasser unter verschiedenen Redoxbedingungen, Grundwasser 4/2003, S. 232–237
- [13] P. MARTUS, W. PÜTTMANN: Anforderungen bei der Anwendung von 'Natural Attenuation' zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen, altlasten spektrum 2/2000, 87–106
- [14] H.D. STUPP, L. PAUS: Migrationsverhalten organischer Grundwasser-Inhaltsstoffe und Ansätze zur Beurteilung von MNA, TerraTech 5/1999, 32–37

Anhang 2.3 PAK – Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Chemisch-physikalische Daten:

	Naphthalin 2er-Ring	2-Methylnaphthalin 2er-Ring	Acenaphthen 3er-Ring	Phenanthren 3er-Ring	Anthracen 3er-Ring
Wasserlöslichkeit [mg/l]	32	25	3,8	1,3	0,14
Siedepunkt [°C]	218	241	278	340	314
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	ca. 2 300	ca. 10 000	ca. 16 000	ca. 25 000	ca. 35 000
Dichte bei 20 °C [g/cm ³]	1,15	1,01	1,19	1,17	1,24

Verhalten im Grundwasser:

Die Mobilität der PAK ist vor allem von der Anzahl und auch von der Geometrie der Ringe abhängig. Mit steigender Ringzahl verringert sich die Mobilität, da einerseits die Wasserlöslichkeit abnimmt und andererseits die Adsorptionsneigung an Bodenpartikel zunimmt. Die weitaus größte Mobilität weist Naphthalin auf (mit 32 mg/l ist die Wasserlöslichkeit jedoch deutlich geringer als die der BTEX). Dann folgen die 3er-Ringe Acenaphthen, Acenaphthylen und Phenanthren. Die alkylierten PAK sind etwas weniger mobil als die jeweiligen unalkylierten Verbindungen.

Die Mobilität der 4er-, 5er- und 6er-Ringe im Boden und Grundwasser ist im Allgemeinen gering, jedoch kann sie durch Co-Transport mit mobilen Sorbentien (z. B. löslichen Huminstoffen) oder Lösungsvermittlern (z. B. BTEX, Phenole) deutlich erhöht werden.

PAK treten häufig in Phase auf, z. B. als Teeröllinse oder als residuale Tröpfchen in der Feststoffmatrix. Sie sind dann persistente Schadstoffquellen für das Grundwasser [1]. Wenn die Schadstoffquellen nicht vollständig eliminiert werden können, ist mit einer sehr lang anhaltenden Grundwasserbelastung zu rechnen (Jahrzehnte bis Jahrhunderte).

Abbaubarkeit:

PAK sind unter aeroben Bedingungen (Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff) prinzipiell abbaubar. Un-

ter anaeroben Bedingungen können einige PAK ebenfalls abgebaut werden, jedoch ist dann die Abbaubarkeit deutlich geringer. PAK treten häufig mit anderen Schadstoffen auf (BTEX, Phenole) und weisen eine relativ hohe aquatische Toxizität auf. Beide Aspekte erschweren eine Abschätzung der Abbaubarkeit und Abbauraten der PAK, so dass gezielte Grundwasseruntersuchungen für die Beurteilung des Abbauverhaltens unverzichtbar sind. Der Abbau von PAK kann durch Zufuhr von Elektronenakzeptoren (Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, evtl. Nitrat und Sulfat) deutlich verbessert werden. Im Allgemeinen nimmt die Abbaubarkeit mit steigender Ringzahl deutlich ab.

Unter aeroben Bedingungen können 2er- und 3er-Ringe relativ gut abgebaut werden [2]. Auch bei den anderen PAK ist ein aerober Abbau prinzipiell möglich, wenn auch meist mit geringen Abbauraten. Unter den 2er-Ringen werden Naphthalin und 2-Methylnaphthalin am schnellsten abgebaut, dagegen 2,6-Dimethylnaphthalin nur langsam [4].

Der mikrobielle Abbau kann einerseits über eine Degradation des PAK-Gerüsts (Mineralisation, vollständiger Abbau), andererseits über den Einbau in Huminstoffe (Humifizierung) erfolgen. Beide Wege können parallel stattfinden [2, 5]. Zur Erreichung niedriger PAK-Konzentrationen müssen im Grundwasser i. d. R. Co-Substrate⁷⁾ vorhanden sein. Bei

⁷⁾ Co-Substrate sind energiereiche, gut abbaubare organische Stoffe (z. B. Hefeextrakt, Toluol). Diese bilden das Wachstumssubstrat, das die Mikroorganismen zur Aufrechterhaltung ihres Stoffwechsels benötigen. Beim cometabolischen Abbau werden PAK „nebenbei“ mit abgebaut.

PAK mit 4 und mehr Ringen erfolgt der Abbau ausschließlich cometabolisch [3].

Der anaerobe PAK-Abbau kann unter nitrat-reduzierenden Bedingungen (Nitrat-Atmung) und sulfatreduzierenden Bedingungen (Sulfat-Atmung) möglich sein [5]. Z.B. können Naphthalin und Acenaphthen anaerob abgebaut werden [2].

Parameter zur Beurteilung von Abbauprozessen:

Mit den in der Tabelle aufgeführten Parametern können die im Grundwasser vorliegenden Milieubedingungen und die Schadstoffkonzentrationen ermittelt werden. Änderungen der Parameter im Vergleich zum Anstrom sowie in unterschiedlichen Bereichen der Schadstofffahne geben Hinweise auf mögliche mikrobielle Abbauvorgänge (siehe Erläuterungen in der Tabelle).

Bei langfristigen Überwachungsmaßnahmen im Rahmen von MNA kann der genannte Parameterumfang im Einzelfall reduziert werden:

- Einzelne Parameter wie z. B. die Standardparameter⁸⁾ Chlorid, Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium sowie Phosphat sind nicht bei jeder Beprobung zu analysieren, sondern in regelmäßigen Abständen, z. B. jährlich.
- Optionale Parameter wie Nitrit und die Zellzahlen können wertvolle Hinweise auf NA-Prozesse geben, sind jedoch nicht zwingend erforderlich.
- Der Parameter BTEX kann dann entfallen, wenn die vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen keine Hinweise auf diese Stoffe gegeben haben.
- Der Parameter MKW kann dann entfallen, wenn die vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen keine Hinweise auf Mineralölkohlenwasserstoffe wie Diesel, Heizöl und Schmieröl gegeben haben.

⁸⁾ Standardparameter sind erforderlich zur Qualitätssicherung (Ionenbilanz) und zur qualitativen Charakterisierung des Grundwasserleiters.

Parameter	Hinweise für die Beurteilung von NA-Prozessen (PAK)
Feldparameter	
Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor beim PAK-Abbau.
Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend/reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
pH-Wert	Standard-Feldparameter.
Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive biologische Abbauvorgänge hin.
Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter; die Leitfähigkeit kann als Indikator genutzt werden, um hydrochemische Zonen zu unterscheiden
Anionen	
Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); u. U. relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist; eine Abnahme zeigt Denitrifikation an.
Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); u. U. relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind; eine Abnahme zeigt Sulfat-Atmung an.
Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung; eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin.
Phosphat-P	Nährstoff, häufig Minimumfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen.
Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat).
Kationen	
Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu.
Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Mn(IV)-Reduktion zu wasserlöslichem Mn(II).
Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Fe(III)-Reduktion zu wasserlöslichem Fe(II).
organische Einzelparameter	
PAK	Ermittlung der PAK-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von PAK-Abbauprozessen.
BTEX	BTEX können einerseits als Co-Substrate den Abbau von PAK begünstigen, andererseits durch Sauerstoffzehrung behindern.
Methan	optionaler Parameter; Abbauprodukt unter methanogenen Bedingungen; Analyse ist relativ aufwändig.
organische Summenparameter	
MKW (GC-FID)	Mineralölprodukte wie Kerosin, Diesel und Heizöl können einerseits als Co-Substrate den Abbau von PAK begünstigen, andererseits durch Sauerstoffzehrung behindern.
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff; eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle (und evtl. cometabolische) Abbauprozesse.
sonstige Parameter	
DIC, Säurekapazität	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}); eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin; alternativ kann die Säurekapazität bestimmt werden.
Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzellzahl; Keimzahl (Lebendzellzahl).

Literatur zu Anhang 2.3:

- [1] P. GRATHWOHL: Zeitskalen der Schadstofflösung und -desorption, Forum Geoökol. 12 (3), 2001
- [2] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, 2000
- [3] J. MICHELS, T. TRACK, U. GEHRKE, D. SELL: Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“; Hrsg. Umweltbundesamt, grün-weiße Reihe des BMBF (2001)
- [4] J. LEBLOND, T.W. SCHULTZ, G.S. SAYLER: Observations on the preferential biodegradation of selected components of polyaromatic hydrocarbon mixtures, Chemosphere 42 (2001) 333–343
- [5] B. MAHRO: Natürliche Selbstreinigung von PAK-Altlasten, Dechema 1. Symposium Natural Attenuation 1999, S. 95–109

Anhang 2.4 LCKW – Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

Chemisch-physikalische Daten einiger LCKW [1, 2]:

	Abkürzungen	Wasser- löslichkeit bei 20 °C [mg/l]	Siedepunkt [°C]	Dichte bei 20°C [g/cm ³]	Henry- Konstante $C_{\text{Luft}}/C_{\text{Wasser}}$ bei 15 °C [dimensionslos]
Chlormethane					
Tetrachlormethan	PCM, TETRA	1 160	76,5	1,46	0,81
Trichlormethan	TCM	7 900	61,7	1,48	0,10
Dichlormethan	DCM	19 400	40,0	1,33	0,07
Chlorethane					
1,1,1-Trichlorethan	1,1,1-TCA	720	74,1	1,34	0,50
1,1-Dichlorethan	1,1-DCA	5 100	57,0	1,18	0,16
1,2-Dichlorethan	1,2-DCA	8 700	83,6	1,24	0,06
Chlorethan	CA		12,3	0,92	
Chlorethene					
Tetrachlorethen	PCE, PER	140	122,4	1,62	0,48
Trichlorethen	TCE, TRI	1 100	86,6	1,46	0,26
cis-1,2-Dichlorethen	cis-1,2-DCE	3 500	60,3	1,28	0,14
trans-1,2-Dichlorethen	trans-1,2-DCE	6 300	47,5	1,26	0,30
1,1-Dichlorethen	1,1-DCE	400	37,0	1,22	0,86
Vinylchlorid	VC	2 700	-13,7	0,91	0,71

Allgemeines:

Die leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (LCKW) umfassen die bis 180 °C siedenden chlorierten Verbindungen, in erster Linie Chlormethane, Chlorethane und Chlorethene. Höher siedende Verbindungen werden den schwerflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (SCKW) zugeordnet [3]. Die häufigsten Grundwasser-Kontaminanten sind Tetrachlorethen, Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan sowie die Abbauprodukte/Metaboliten⁹⁾ cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid. [4].

Toxizität:

Verschiedene LCKW und deren Abbauprodukte können toxisch auf Mikroorganismen wirken und so den Abbau der LCKW verhindern bzw. verzögern. Da der mikrobielle Abbau von LCKW sehr komplex ist und dabei mehrere Bakterienarten beteiligt sind, können keine allgemeingültigen Aussagen getroffen werden. Daher sollten Hemmschwellen fallbezogen bestimmt werden [5]. Humankanzerogen sind vor allen Vinylchlorid, Trichlorethen (TRI) und 1,2-Dichlorethan [6]. Weitere Stoffe mit hohem kanzero-

⁹⁾ Die Begriffe „Abbauprodukte“ und „Metabolite“ beschreiben hier diejenigen Stoffwechselprodukte des LCKW-Abbaus, die in relevanten Konzentrationen im Grundwasser auftreten und prinzipiell einem weiteren Abbau unterliegen können. Die Begriffe werden synonym verwendet. In der Literatur wird auch der Begriff „Transformationsprodukt“ verwendet. „Endprodukte“ des LCKW-Abbaus sind Chlorid und Kohlendioxid/Hydrogencarbonat.

genem Potenzial sind Tetrachlorethen, Dichlormethan und das Abbauprodukt Ethen.

Anwendbarkeit von MNA:

Bei LCKW-Verunreinigungen im Grundwasser ist MNA nur sehr eingeschränkt anwendbar. Einerseits ist der mikrobielle Abbau unter den hydrochemischen Standortbedingungen i. d. R. unvollständig, andererseits treten häufig toxische Abbauprodukte wie z. B. Vinylchlorid in relevanten Konzentrationen auf. Bei der Prüfung der Anwendbarkeit von MNA bei LCKW-Verunreinigungen sind daher sehr strenge Kriterien anzuwenden. In allen Fällen soll geprüft werden, ob der mikrobielle Abbau durch Zugabe geeigneter Hilfsstoffe gefördert werden kann (biologische in-situ-Sanierung).

Verhalten im Grundwasser:

Aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften sind LCKW sehr mobil im Boden, im Grundwasser und in der Bodenluft. Im Allgemeinen steigt die Mobilität der LCKW mit abnehmender Zahl der Chloratome. Generell sind die LCKW relativ gut wasserlöslich. Die hohen Henry-Konstanten zeigen, dass ein Teil der LCKW aus dem Grundwasser in die Bodenluft übergeht. Dies gilt vor allem für Vinylchlorid, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan.

LCKW liegen sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone überwiegend in Phasen vor, die mit Wasser nicht mischbar sind. Da die meisten LCKW eine höhere Dichte als Wasser haben, können mobile LCKW-Phasen in den Grundwasserleiter eindringen. LCKW-Phasen können u. U. bis zur Basis des Grundwasserleiters vordringen und sich dabei über die gesamte Tiefe des Grundwasserleiters ausbreiten. Aus den LCKW-Phasen gehen die LCKW durch Lösungsprozesse in das Grundwasser über.

Abbaubarkeit^{10, 11)}:

LCKW-Verunreinigungen im Grundwasser sind wesentlich schwerer mikrobiell abbaubar als MKW- und BTEX-Verunreinigungen. Die Längen von

LCKW-Kontaminationsfahnen erreichen daher häufig 1000 m und können mehrere Kilometer betragen [3]. Für den Abbau sind spezielle hydrochemische Voraussetzungen erforderlich. In Grundwasserfließrichtung sind i. d. R. auffallende Veränderungen im Kontaminationsmuster erkennbar, da der Abbau stufenweise erfolgt und typische Abbauprodukte auftreten. Günstige Bedingungen für den vollständigen Abbau von LCKW liegen i. d. R. dann vor, wenn nahe der Schadstoffquelle anaerobe Verhältnisse vorliegen (z. B. Mischkontamination LCKW/BTEX) und im weiteren Abstrom wieder aerobe Verhältnisse eintreten.

Wenn im Grundwasser die hydrochemischen Voraussetzungen für den vollständigen Abbau von LCKW nicht vorliegen, dann sind ergänzende aktive Maßnahmen erforderlich (z. B. biologische in-situ-Sanierung).

Anaerober Abbau:

Die hochchlorierten Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorethen und Tetrachlormethan werden im Grundwasser nur unter anaeroben Bedingungen abgebaut, die höher chlorierten Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethen bevorzugt unter anaeroben Bedingungen. Zwei Abbaumechanismen kommen beim anaeroben Abbau in Betracht:

- a. Bei der reduktiven Dechlorierung ist der LCKW-Abbau an das Vorhandensein von gut abbaubarer organischer Substanz (Co-Substrat, Auxiliarsubstrat) gebunden, die den abbauenden Mikroorganismen als Kohlenstoff- und Energiequelle dient [7]. Als Co-Substrat können z. B. organische Säuren wie Milchsäure dienen [8]. Im Zuge des anaeroben Abbaus des Co-Substrates werden Elektronen auf die LCKW übertragen (cometabolische Reduktion). Elektronendonator ist Wasserstoff, der beim anaeroben Abbau des Co-Substrates gebildet wird.
- b. Bei der Chloro-Respiration (Chloratmung) bzw. der Halo-Respiration treten die abzubauenen LCKW-Moleküle als Elektronenakzeptoren auf. Ebenso wie bei der reduktiven Dechlorierung ist Wasserstoff als Elektronen-

¹⁰⁾ Die folgenden Ausführungen sind eine Zusammenfassung aus verschiedenen Literaturquellen. Zu beachten ist, dass der LCKW-Abbau sehr komplex ist und sehr stark von den jeweiligen Standortgegebenheiten abhängt, so dass die getroffenen Aussagen nicht in jedem Fall gültig sein müssen.

¹¹⁾ Hinweis für die Erstellung von Abbaubilanzen: Die Molekulargewichte der LCKW sind stark von der Anzahl der Chloratome abhängig (z. B. Tetrachlorethen 160 g/mol, Trichlorethen 131 g/mol, cis-1,2-Dichlorethen 97 g/mol, Vinylchlorid 63 g/mol). Dies ist bei Konzentrationsangaben in den Einheiten [mg/l] bzw. [µg/l] zu berücksichtigen.

donator erforderlich. Dieser wird beim anaeroben Abbau organischer Begleitsubstanzen geliefert [9].

Auf beiden Abbauwegen werden Chloratome stufenweise durch Wasserstoffatome ersetzt (siehe Abbildung unten). Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmendem Grad der Chlorierung ab. Daher ist beim anaeroben Abbau immer mit einer Akkumulation von niedriger chlorierten Metaboliten zu rechnen, insbesondere von cis-1,2-Dichlorethen, weiterhin von Vinylchlorid und 1,1-Dichlorethan.

Bei den ein- und zweifach chlorierten Kohlenwasserstoffen ist der anaerobe Abbau von geringerer Bedeutung, da diese Stoffe unter aeroben Bedingungen deutlich besser abgebaut werden (s. u.).

Aerobes Abbau:

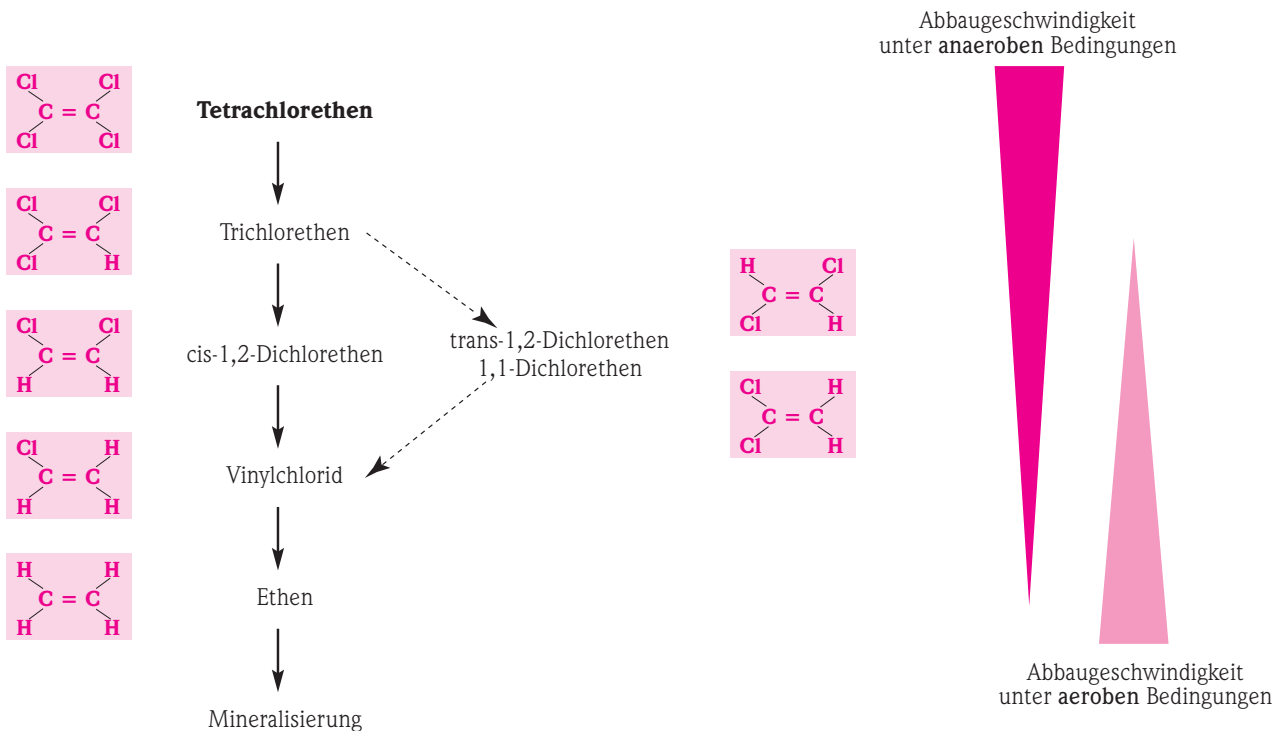
Unter aeroben Bedingungen (Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff) sind die niedrig chlorierten Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid abbaubar. Der Abbau erfolgt als oxidative oder hydrolytische Dechlorierung. Mit einer Akkumulation von Abbauprodukten ist i. d. R. nicht zu rechnen. Die

Abbaugeschwindigkeit steigt i. d. R. mit abnehmendem Grad der Chlorierung [4].

Der aerobe Abbau von cis-1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid ist i. d. R. an das Vorhandensein eines Co-Substrates gebunden, z. B. Methan, Phenol oder Toluol. Das Co-Substrat induziert bei den Mikroorganismen die Bildung von Enzymen, die den oxidativen Abbau der LCKW ermöglichen [7].

Der beim Abbau von Tetrachlorethen und Trichlorethen gebildete Metabolit Vinylchlorid sollte aufgrund seiner Toxizität/Humankarzinogenität besondere Beachtung finden. Sein weiterer Abbau hängt in starkem Maße von kleinräumigen biogeochemischen Prozessen ab.

Die nachfolgende Abbildung zeigt die wichtigsten Metaboliten beim Abbau von Tetrachlorethen. Der mikrobielle (biotische) Abbau verläuft entlang der durchgezogenen Pfeile. Durch abiotische Abbauprozesse können trans-1,2-Dichlorethen und 1,1-Dichlorethen entstehen [4]:



Der mikrobielle Abbau von Tetrachlormethan verläuft stufenweise über die Metaboliten Trichlormethan, Dichlormethan, Chlormethan und Methan.

Der mikrobielle Abbau von 1,1,1-Trichlorethan verläuft über die Metaboliten 1,1-Dichlorethan, Chlorethan und Ethan. Durch abiotische Prozesse können auch 1,1-Dichlorethen, Vinylchlorid, Ethanol, Ethen sowie Chloressigsäure und Essigsäure entstehen [7].

Parameter zur Beurteilung von Abbauprozessen:

Mit den in der Tabelle aufgeführten Parametern können die im Grundwasser vorliegenden Milieubedingungen und die Schadstoffkonzentrationen ermittelt werden. Änderungen der Parameter im Vergleich zum Anstrom sowie in unterschiedlichen Bereichen der Schadstofffahne geben Hinweise auf mögliche mikrobielle Abbauvorgänge (siehe Erläuterungen in der Tabelle). Weiterführende Literatur: [9, 10].

Hinweise zur Analytik:

Das Standard-Analysenverfahren für LCKW in Grundwässern ist das gaschromatographische Verfahren nach EN ISO 10301 [12] bzw. DEV F4 aus dem Jahr 1997 (statische Dampfraum/Headspace-Analyse oder Extraktion unter Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (GC-ECD)). Monochlor-Verbindungen wie Vinylchlorid sind mit dieser Methode jedoch nicht quantitativ bestimmbar. Speziell für Vinylchlorid gibt es die GC-FID-Methode nach DIN 38413-2 (= DEV P2) [13]. Allerdings sind die Probennahme und die Überführung der Probe in das Messgerät die kritischsten Schritte, so dass i. d. R. Minderbefunde auftreten. Auf internationaler Ebene wird zurzeit ein GC/MS-Verfahren entwickelt (dynamische-Dampfraum-Analyse mittels Purge und Trap), mit der alle LCKW einschließlich Vinylchlorid bestimmt

werden können (DIN EN ISO 15680 von April 2004 [14]).

Als Alternative zu Grundwasseruntersuchungen auf die Monochlor-Verbindungen Vinylchlorid, Chlorethan und Chlormethan kommen direkte Bodenluftuntersuchungen in Frage, allerdings sind dabei relativ hohe Bestimmungsgrenzen in Kauf zu nehmen.

Um eine vollständige Dechlorierung von Chlorethenen, -ethanen und -methanen nachweisen zu können, ist neben den Ausgangssubstanzen und den chlorierten Abbauprodukten auch Ethen, Ethan und Methan im Grundwasser oder alternativ in der Bodenluft zu bestimmen. Die (halb)quantitative Bestimmung dieser extrem flüchtigen Abbauprodukte im Grundwasser ist schwierig und kann nur von spezialisierten Laboratorien durchgeführt werden (z. B. mittels GC-FID) [15].

Bei langfristigen Überwachungsmaßnahmen im Rahmen von MNA kann der genannte Parameterumfang im Einzelfall reduziert werden:

- Optionale Parameter wie Sulfid/Hydrogensulfid/H₂S, flüchtige Fettsäuren, Hydrogencarbonat und Kohlendioxid können wertvolle Hinweise auf NA-Prozesse geben, sind jedoch nicht zwingend erforderlich.
- Bei den optionalen Parametern Wasserstoff, Ethen, Ethan und Methan ist jeweils zu entscheiden, ob der hohe Analysenaufwand erforderlich ist.
- Bei den extrem leichtflüchtigen LCKW Chlorethan und Chlormethan ist ebenfalls jeweils zu entscheiden, ob der hohe Analysenaufwand erforderlich ist.
- Die Parameter MKW, BTEX oder Phenole können dann entfallen, wenn die vorangegangenen Grundwasseruntersuchungen keine Hinweise auf diese Stoffe gegeben haben.

Parameter	Hinweise für die Beurteilung von NA-Prozessen (LCKW)
Feldparameter	
Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der oxidativen/hydrolytischen Dechlorierung und aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Konzentrationen über 0,5 mg/l unterdrücken reduktive Dechlorierung; bei mehr als 1 mg/l kann Vinylchlorid aerob oxidiert werden.
Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend/reduzierend).
pH-Wert	Standard-Feldparameter. Der Bereich pH 6 bis 8 wird von Mikroorganismen i. d. R. bevorzugt; pH 5 bis 9 wird bei reduktiver Dechlorierung toleriert.
Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter.
Anionen	
Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung). Nitrat reagiert nicht direkt mit den LCKW, kann aber die Abbaubarkeit der LCKW (negativ) beeinflussen; z. B. kann Nitrat in höheren Konzentrationen (> 1mg/l) mit den LCKW als Substrat bei reduktiven Reaktionen konkurrieren.
Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); in höheren Konzentrationen (>20 mg/l) kann Sulfat mit den LCKW als Substrat bei reduktiven Reaktionen konkurrieren.
Sulfid, Hydrogensulfid, H ₂ S	Optionaler Parameter: Bei Konzentrationen über 1 mg/l sind reduktive Reaktionen möglich.
Hydrogencarbonat	Optionaler Parameter, u. U. relevant bei Mischschäden wie z. B. LCKW/BTEX; Hydrogencarbonat ist Endprodukt bei der aeroben und anaeroben Atmung; eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin, jedoch nicht zwingend auf LCKW-Abbau.
Phosphat-P	Nährstoff, häufig Mangelfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen.
Kationen	
Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu.
Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung.
Eisen	bei Zunahme Hinweis auf Abbauprozesse infolge anaerober Atmung. Bei Konzentrationen über 1 mg/l sind reduktive Reaktionen möglich.
organische Einzelparameter	
Tetrachlorethen	Primärkontaminant
Trichlorethen	Primärkontaminant oder Metabolit des Tetrachlorethen-Abbaus
cis-1,2-Dichlorethen	Metabolit des Trichlorethen-Abbaus; wenn deutlich höhere Konzentrationen als bei den beiden anderen Dichlorethenen gemessen werden, finden sehr wahrscheinlich mikrobielle Abbauvorgänge statt.
trans-1,2-Dichlorethen	abiotischer Metabolit des Trichlorethen-Abbaus
1,1-Dichlorethen	abiotischer Metabolit des Trichlorethen-Abbaus bzw. des 1,1,1-Trichlorethan-Abbaus
Vinylchlorid	Metabolit des Dichlorethen-Abbaus; schwierige Analyse (s. o.).
1,1,1-Trichlorethan	Primärkontaminant
1,1-Dichlorethan	Metabolit des Trichlorethan-Abbaus
Chlorethan	Optionaler Parameter; Metabolit; Analyse sehr schwierig
Tetrachlormethan	Primärkontaminant
Trichlormethan	Primärkontaminant oder Metabolit des Tetrachlormethan
Dichlormethan	Primärkontaminant oder Metabolit des Dichlormethan
Chlormethan	Optionaler Parameter; Metabolit des Dichlormethan-Abbaus; schwierige Analyse.
Flüchtige Fettsäuren	Optionaler Parameter; Metabolite aus dem biologischen Abbau z. B. von MKW; dienen als Kohlenstoff- und Energiequellen.
BTEX	Kohlenstoff- und Energiequelle; beschleunigt Dechlorierung
Phenole	Kohlenstoff- und Energiequelle; beschleunigt Dechlorierung
Methan, Ethen, Ethan	Optionale Parameter; Analyse schwierig (s. o.); Methan ist Metabolit des Auxiliarsubstrates bzw. von chlorierten Methanen.
sonstige Parameter	
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff; Kohlenstoff- und Energiequelle; ein hoher DOC beschleunigt die mikrobielle Dechlorierung; eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
DIC	Gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻); eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin.
Kohlendioxid	optionaler Parameter; Endprodukt aerober Stoffwechselwege
Wasserstoff (H ₂)	optionaler Parameter; Analyse extrem schwierig; bei Konzentrationen > 1 nmol sind reduktive Reaktionen möglich und Vinylchlorid kann akkumulieren.

Literatur zu Anhang 2.4:

- [1] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Richtlinie 3865 Blatt 1 (Entwurf), Messen organischer Bodenverunreinigungen für die Untersuchung der Bodenluft auf leichtflüchtige organische Verbindungen, 2003
- [2] G. RIPPEN: Handbuch Umwelt-Chemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften 3. Auflage, ecomed Landsberg/Lech, Loseblattsammlung
- [3] H.D. STUPP: Migration und Dechlorierung von LCKW in Grundwasserleitern, *altlasten spectrum* 3/2002
- [4] Hessische Landesanstalt für Umwelt (HLfU): Schriftenreihe Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 263, Fachliche Grundlagen zur Beurteilung von flüchtigen organischen Substanzen in der Bodenluft bei Altlasten, 1999
- [5] J. MICHELS, T. TRACK, U. GEHRKE, D. SELL: Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“, Hrsg. Umweltbundesamt, grün-weiße Reihe des BMBF (2001)
- [6] Deutsche Forschungsgemeinschaft, MAK- und BAT-Werte-Liste 2002, Wiley-VCH
- [7] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Materialien zur Altlastenbehandlung, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, 2000
- [8] T. RAPHAEL: Erfahrungen zum Einsatz von „Enhanced Natural Attenuation“, Seminarband zum Fachgespräch Sickerwasserprognose/Natural Attenuation am 20.11.2001 des Landesamtes für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz
- [9] T.H. WIEDEMEIER et al.: *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*, John Wiley & Sons, New York, 1999
- [10] P. MARTUS, W. PÜTTMANN: Anforderungen bei der Anwendung von ‚Natural Attenuation‘ zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen, *altlasten spectrum* 2/2000
- [11] Umweltbundesamt: UBA Texte 96/99, Band 1 und 2, Erarbeitung von Programmen zur Überwachung von altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten, 1999
- [12] DIN EN ISO 10301: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe – Gaschromatographische Verfahren, 1997
- [13] DIN 38413-2: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Einzelkomponenten (Gruppe P); Bestimmung von Vinylchlorid (Chlorethen) mittels gaschromatographischer Dampfdruckanalyse (P 2), 1988
- [14] DIN EN ISO 15680: Wasserbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl von mono-cyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthalin und einiger chlorierter Substanzen mittels Purge und Trap und thermischer Desorption, Entwurf Stand 4/2004
- [15] D.H. KAMPBELL, S.A. VANDEGRIFT: Analysis of Dissolved Methane, Ethane, and Ethylene in Ground Water by a Standard Gas Chromatographic Technique, *Journal of chromatographic science*, 36 (5), S. 253–256, 1998

Anhang 3: Prüfwerte für Grundwasserverunreinigungen¹²⁾**Tab. 1:** Organische Parameter

Organische Parameter	Prüfwerte [$\mu\text{g/l}$]
Summe PAK ¹⁾	0,2
Anthracen, Benzo[a]pyren, Dibenz(a,h)anthracen	jeweils 0,01
Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Benzo[ghi]perylen, Fluoranthen, Indeno(123-cd)pyren	jeweils 0,025
Summe Naphthalin und Methylnaphthaline	1
Summe LHKW ²⁾	20
Summe Tri- und Tetrachlorethen	10
1,2 Dichlorethan	2
Chlorethen (Vinylchlorid)	0,5
Kohlenwasserstoffe	100
Summe alkylierte Benzole ³⁾	20
Benzol	1
Phenol ⁴⁾	8

¹⁾ Summe PAK: Summe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ohne Naphthalin und Methylnaphthaline; in der Regel Bestimmung über die Summe von 15 Einzelsubstanzen gemäß Liste der US Environmental Protection Agency (EPA) ohne Naphthalin; ggf. unter Berücksichtigung weiterer bedeutsamer PAK (z. B. aromatische Heterocyklen wie Chinoline).

²⁾ LHKW, gesamt: Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, d. h. Summe der halogenierten C₁ und C₂ Kohlenwasserstoffe, einschließlich Trihalogenmethane. Die Prüfwerte zu Tri- und Tetrachlorethen, Dichlorethan und Chlorethen sind zusätzlich zu berücksichtigen.

³⁾ Einkernige Aromaten (BTEX), gesamt: Summe der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol und alle Alkylbenzole); der Prüfwert für Benzol ist wegen dessen Karzinogenität zusätzlich zu berücksichtigen.

⁴⁾ Derzeit steht für Phenol kein genormtes Verfahren zur Verfügung, dessen untere Anwendungsgrenze niedriger oder gleich dem Prüfwert ist. Es muss daher auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Üblicherweise wird eine Bestimmung des Phenolindex durchgeführt. Bei positivem Befund ist eine Bestimmung der maßgebenden Einzelstoffe durchzuführen.

¹²⁾ Die Prüfwerte sind dem Bericht der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) „Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser“ (Entwurf 09.07.2004) entnommen. Im Einzelfall kann die Wasserbehörde entsprechend den örtlichen Gegebenheiten oder beim Vorliegen neuerer Erkenntnisse zur Gefährlichkeit der Stoffe abweichende Prüfwerte festlegen.

Tab. 2: Bestimmungsmethoden für organische Stoffgruppen und organische Einzelstoffe

Parameter	Bestimmungsmethode	Methodenhinweise	untere Anwendungsgrenze [$\mu\text{g/l}$] ¹⁾
PAK ²⁾	DIN 38407-18 ISO 17993 DIN 38407-7-1 ³⁾ (Screening) DIN 38407-7-2 ³⁾ DIN 38409-13-2 ³⁾ (Screening)	Hexan-Extraktion, HPLC-FLD Hexan-Extraktion, HPLC-FLD HPTLC HPTLC HPTLC	0,005–0,01 0,005–0,01 – 0,04 –
LHKW	DIN EN ISO 10301 (F 4) DIN EN ISO 15680	Pentan-Extraktion, GC-ECD Headspace, GC-ECD Purge- and Trap, GC-ECD oder GC-MS	0,01–50 0,1–200 0,01–1
Chlorethen (Vinylchlorid)	DIN 38413-2 DIN EN ISO 15680	GC-FID Purge- and Trap, GC-ECD oder GC-MS	5 0,02
Kohlenwasserstoffe ⁴⁾	DIN EN ISO 9377-2 Überblicksanalyse	Extraktion mit Aceton/ Petrolether, GC-FID Fingerprintidentifizierung: GC-FID ohne Quantifizierung	0,1
Einkernige Aromaten (BTEX)	ISO 11423-1 DIN 38407-9-1 ISO 11423-2 DIN 38407-9-2 DIN EN ISO 15680	Dampfraum, GC-FID Dampfraum, GC-FID Pentan-Extraktion, GC-FID Pentan-Extraktion, GC-FID Purge- and Trap, GC-ECD oder GC-MS	5 5 5 5 0,02–0,05
Phenole ⁵⁾ – monovalente Phenole ⁶⁾	(E) ISO 8165-1 (E) ISO 8165-2 analog DIN EN 12673 (F 15)	Flüssigextraktion, GC-FID oder GC-ECD Derivatisierung, GC-ECD Derivatisierung, GC-MS	0,1 0,1 0,1
– Phenolindex ⁷⁾	DIN 38409-16-2 DIN EN ISO 14402 (H 37)	Spektralphotometrie Fließanalytik	10 10

¹⁾ Die unteren Anwendungsgrenzen sind sowohl stoff- als auch matrixabhängig. Im Altlastenbereich sind diese Grenzen möglicherweise nach oben zu korrigieren. Die Angaben erfolgen in $\mu\text{g/l}$, falls nicht anders angegeben.

²⁾ Bei positivem Befund im Auswahltest z. B. mittels Dünnschichtchromatographie nach DIN 38409-13-2 (Ergebnis $>50 \text{ ng/l}$) oder bei anders begründetem Verdacht sind zu Beginn des Untersuchungsablaufes sowie zwischendurch Probenextrakte zur Identifizierung von PAK-haltigen technischen Produkten und sonstigen branchenspezifischen Parametern mittels GC-MS zu untersuchen (GC-MS-Screening). Auf Grund der dabei gewonnenen Kenntnisse ist die Bestimmungsmethode für die Routinemessung festzulegen.

³⁾ Jeweils 6 PAK nach der Trinkwasserverordnung.

⁴⁾ Zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex ist die gaschromatographische Methode der DIN EN ISO 9377-2 einzusetzen. Das GC-Verfahren ermöglicht es, neben der Summenauswertung, zusätzlich die Identifizierung von Einzelstoffen und ggf. die Bestimmung der Art des technischen Produktes. Wenn im Chromatogramm einzelne Messsignale auftreten, die üblicherweise in Mineralölgemischen nicht vorkommen, dann ist durch Wiederholung der Reinigung mit Florisil zu prüfen, ob es sich bei diesen Signalen um KW handelt. Im Falle von KW müssen die Signalintensitäten im Verhältnis zu den übrigen KW gleich bleiben. Bei verhältnismäßiger Abnahme der Signale ist die Reinigung ggf. mehrfach zu wiederholen. Höhere Konzentrationen ($>50 \text{ mg/l}$) können gravimetrisch nach E DIN EN ISO 9377-1 quantifiziert werden, wobei durch Verdunstung der nieder siedenden Anteile Minderbefunde in Betracht zu ziehen sind. Gleichzeitig erfasst diese Methode auch die höher siedenden Kohlenwasserstoffe KW $>C_{40}$.

⁵⁾ Steht kein genormtes Verfahren zur Verfügung, mit dem der Prüfwert erreicht bzw. unterschritten werden kann, muss auf nicht genormte Verfahren zurückgegriffen werden, die nach den einschlägigen Regeln für Analysenverfahren zu validieren sind. Das Verfahren ist zu beschreiben.

⁶⁾ Ausgewählte monovalente Phenole.

⁷⁾ Bei Überschreitung des Prüfwertes für den Phenolindex (vgl. Fußnote 1 in Tab. 1) ist eine Bestimmung der Einzelstoffe durchzuführen.