

**Bremer Geowissenschaftliche Berichte des GDfB
-Geologischer Dienst für Bremen-**

Band 1

Titel:

Literaturstudie zum Abbau und Transport von PAK- und BTEX-
haltigen Schadstoffgemischen in heterogenen
Porengrundwasserleitern

Autoren:

K. Seiter
B. Panteleit
K. Hamer

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber:

Geologischer Dienst für Bremen (GDfB)

Bremen, im August 2016

Die vorliegende Arbeit ist vom GDfB gemeinsam mit dem Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie der Universität Bremen erstellt worden.

Für den GDfB:

Dr. Katherina Seiter
Dr. Björn Panteleit
Leobener Straße - marum -
28359 Bremen
+49 (0)421-218-65911
info@gdfb.de • www.gdfb.de

Für die Universität Bremen:

Dr. Kay Hamer
Fachbereich Geowissenschaften
Fachgebiet Geochemie & Hydrogeologie
Klagenfurter Straße - Geo I -
28359 Bremen
+49 (0)421-218-65118
+49 (0)421-218-65105
khamer@uni-bremen.de • www.geochemie.uni-bremen.de

Copyright Shaker Verlag 2016

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4760-8
ISSN

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Inhalt

1	EINLEITUNG	5
2	DEFINITIONEN	6
3	GRUNDLAGEN ZUR GESETZESLAGE MIT BEZUG AUF DIE ANWENDUNG VON "NATURAL ATTENUATION" (NA)	8
3.1	Prüfung auf Verhältnismäßigkeit.....	10
3.2	Gefährdungsabschätzung und Prüfung geeigneter Maßnahmen	11
4	PRÜFUNG AUF ANWENDUNG EINES MNA-KONZEPTE IM SCHADENSFALL	12
4.1	Standortbezogene Untersuchungen zur Verfolgung eines MNA-Konzeptes.....	14
5	NATÜRLICHE SELBSTREINIGUNG (NA): ZUGRUNDELIEGENDE PROZESSE	20
5.1	Hydrodynamische Prozesse	21
5.1.1	Advektion	21
5.1.2	Molekulare Diffusion	23
5.1.3	Hydrodynamische Dispersion	25
5.2	Hydrogeochemische Prozesse	29
5.2.1	Mehrphasenfluss	29
5.2.2	Volatisierung (Verflüchtigung).....	32
5.2.3	Löslichkeit und Solubilisierung	34
5.2.4	Sorption und Retardation.....	36
5.2.5	Abiotischer Abbau	44
5.2.6	Humifizierung	44
5.2.7	Mikrobieller Abbau organischer Schadstoffe	44
6	HERKUNFT, STOFFEIGENSCHAFTEN UND VERHALTEN VON PAK UND BTEX IM GRUNDWASSER	48
6.1	Mikrobieller Abbau unter spezifischen Redoxbedingungen	54
6.1.1	Abbaupotential und Abbau der Schadstoffe im Grundwasserkörper	66
6.1.2	Einflussfaktoren und Limitationen auf den mikrobiellen Schadstoffabbau relevanter Schadstoffgruppen.....	67

7	SCHLUSSFOLGERUNGEN ZUM MONITORING VON GRUNDWASSERSCHÄDEN ...	71
8	LITERATURVERZEICHNIS	72
9	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	82
10	TABELLENVERZEICHNIS.....	83
11	ANHANG	84
11.1	Tabelle I- Übersicht der zu analysierenden Parameter bei Prüfung einer Sanierungsstrategie (Monitoring Programm)	84
11.2	Tabelle II - Zusammenstellung wichtiger Kenngrößen der relevanten Schadstoffe.....	90
11.3	Tabelle III – Gegenüberstellung berechneter und gemessener K _{oc} - Werte	96
11.4	Tabelle IV-Online Datenbanken	98
11.5	Tabelle V-Quellennachweise der Veröffentlichungen zum mikrobiellen Abbau durch verschiedene Elektronenakzeptoren	99

1 Einleitung

Die vorliegende Studie stellt einen aktuellen Wissenstand zum Transportverhalten von Polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und den Vertretern der BTEX- Gruppe in einem heterogenen Aquifer dar. Die Studie wurde im Rahmen des von der *Angewandten Umweltforschung Bremen* (AUF) geförderten Forschungsprojektes FV224 mit dem Titel „Grundwassersanierungen in Bremen-PAK/BTEX – Methodenentwicklung zur Beurteilung von Natural Attenuation (NA) in heterogenen Porengrundwasserleitern“ erstellt. Das Projekt befasst sich mit dem Verhalten von PAK- und BTEX- haltigen Schadstoffen in heterogenen Grundwasserleitern an einem Modellstandort in Bremen. Die Kooperationspartner, Geologischer Dienst für Bremen (GDfB) und Fachbereich 5 der Universität Bremen, prüfen in enger Abstimmung mit dem Senator für Umwelt Bau und Verkehr (SUBV, Referat 24 die Umsetzung natürlicher Selbstreinigungskräfte (Natural Attenuation) und erstellen eine Handlungsempfehlung zur Bewertung von MNA bei Grundwasserverunreinigungen in Bremen.

Neben einem Überblick zur Gesetzeslage in Bezug auf die Nutzung natürlicher Selbstreinigungskräfte (Natural Attenuation) werden hydrodynamische und geochemischen Prozesse dargestellt, wobei ein Schwerpunkt auf dem Stand der Forschung zum Abbau- und Transportverhalten organischer Schadstoffe in differenzierten Redoxmilieus liegt. Ein Tabellenwerk zur Primärliteratur erlaubt einen raschen Zugriff auf weitergehende Informationen und die verfügbare Literatur.

Durch den wenig umsichtigen Umgang mit mobilen organischen Schadstoffen in der jüngsten Vergangenheit, haben wir es heute mit bedeutenden Altlastenvorkommen in Böden und Grundwasserreservoirien zu tun. Bundesweit liegen laut einer Statistik des Bundesumweltamtes aus dem Jahre 2014 rund 320.000 Altlastenverdachtsflächen vor sowie rund 16.000 als Altlasten eingestufte Standorte. Laut dieser Statistik wurden in Bremen 3526 altlastenverdächtige Flächen registriert und 415 Standorte als Altlasten eingeordnet (LABO, 2014). Einen hohen Anteil der Schadstoffe bilden die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX) und die Polyzyklischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

Neben der Primärquelle, dem Schadensherd, kann es zur Ausbildung sogenannter Sekundärquellen in Form von Phasenkörpern in der Sickerwasser- und Grundwasserzone und in gelöster Form zu einer Verfrachtung wasserlöslicher, mobiler Komponenten kommen. Sind die Schadstoffe im Grundwasserkörper angekommen, können sie durch verschiedene physikalische, chemische und biologische Prozesse temporär oder dauerhaft aus dem Stoffkreislauf entfernt werden; man spricht dann von natürlicher Selbstreinigung (engl. Natural Attenuation = NA). Die amerikanische Umweltschutzbehörde (US-EPA, Environmental Protection Agency) führte den Begriff erstmalig ein. Das Stoffverhalten, die Mobilität, hängt dabei nicht nur von den spezifischen Stoffeigenschaften des Schadstoffes, sondern auch von den hydrogeologischen Gegebenheiten eines verunreinigten Bodenkörpers und

Grundwasserleiters ab. Eine besonders große Rolle spielt bei natürlichen Selbstreinigungsprozessen der mikrobiologische Abbau der Schadstoffe.

Die dort stattfindenden natürlichen Prozesse sorgen dafür, dass Schadstofffahnen im Grundwasser nur eine begrenzte Ausdehnung erfahren. Hat sich bereits ein Gleichgewicht zwischen Nachlieferung aus der Quelle und Schadstoffabbau eingestellt, spricht man von stationären Verhältnissen, d.h. die Fahne breitet sich nicht weiter aus. Wurde die Schadstoffquelle beseitigt oder hat sich durch die zunehmende Alterung der Quelle die Schadstoffemission bereits verringert, kann die Fahne sogar regressiv sein.

Die oft sehr kostenintensiven und aufwendigen Sanierungsmaßnahmen lenken die öffentliche Hand seit einigen Jahren vermehrt auf das Potential der natürlichen Selbstreinigungskraft des kontaminierten Untergrundes. Das Bodenschutzgesetz der Bundesrepublik Deutschland (BBodSchG, 1998) sieht zudem vor, dass im Rahmen einer Gefährdungsabschätzung die natürlichen Rückhalte- und Abbauprozesse untersucht werden müssen.

Im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA wurde von 2002 bis 2008 in 74 Einzelvorhaben an 24 kontaminierten Standorten die Wirkung der natürlichen Schadstoffminderung untersucht. Im Rahmen dieses Projektes wurden in Handlungsempfehlungen, Methodensammlungen und Leitfäden (Themenverbund 1-6) die Ergebnisse zusammengetragen und präsentiert.

2 Definitionen

In den USA wird die natürliche Selbstreinigung bereits seit den 90er Jahren angewendet. Der *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act* (CERCLA) ist das Pendant zum *Bundes-Bodenschutzgesetz* und regelt dort den Umgang mit Altlasten sowie Empfehlungen zu Sanierungsmaßnahmen. In den USA ist die amerikanische Umweltschutzbehörde (US-EPA, *Environmental Protection Agency*) die für die Altlastensanierung zuständige Behörde. Die US-EPA hat 1999 eine Verwaltungsvorschrift über die Berücksichtigung der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse, die sogenannte *EPA OSWER Directive*, herausgegeben (US-EPA, 1999).

Nach (US-EPA, 1999) definiert sich der Begriff *Natural Attenuation* (kurz NA) wie folgt:

Der Begriff **Natural Attenuation** fasst eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse zusammen, die unter geeigneten Bedingungen ohne menschlichen Einfluss die Masse, Toxizität, die Mobilität, das Volumen oder die Konzentration von Schadstoffen in Boden und Grundwasser verringern. Diese *In-situ* Prozesse umfassen den biologischen Abbau, die Dispersion, die Verdünnung, die Sorption, die Verflüchtigung, den radioaktiven Zerfall, die chemische oder biochemische Stabilisierung, die Transformation oder die Zerstörung von Schadstoffen.

Darüber hinaus gibt es Leitfäden und Handlungsanweisungen zur Evaluierung von NA-gesteuerten Prozessen (US-EPA, 1997; US-EPA, 1999). Im Gegensatz zum deutschen

Bundesbodenschutzgesetz wird das begleitete und in einem Monitoring Programm überwachte Verfahren (*Monitored Natural Attenuation*, kurz MNA) in der *OSWER Directive* als Sanierungsmaßnahme ausdrücklich benannt und anerkannt, wenn hierdurch die menschliche Gesundheit und Umwelt im Vergleich zu anderen Sanierungsmaßnahmen in einem vertretbaren Zeitraum hinreichend geschützt wird. Die *OSWER Directive* der US-EPA (1997) wurde für Boden und Grundwasserverunreinigungen sogenannter *Superfund*-Standorte konzipiert. Es müssen behördliche Sanierungsziele und Sanierungszielwerte in einem bestimmten Zeitraum erreicht werden. In der Regel wird davon ausgegangen, dass MNA eine Quellensanierung durch Abschöpfen und Bodenaushub vorausgeht (Wöstmann, 2007)

In der Bundesrepublik Deutschland wird sich im Wesentlichen in den entsprechenden Gremien den amerikanischen Definition und Verfahrensweise angeschlossen (LABO, 2009; LABO, 2015). *Natural Attenuation* wird als Ergebnis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse angesehen.

Eine alleinige Nutzung des Natural Attenuation (NA) kann nach einschlägiger behördlicher Prüfung und Beurteilung des Nutzens nur in Begleitung einer Überwachung erfolgen, welche sich über geeignete, häufig sehr lange, Zeiträume erstreckt (KORA, 2007a). Dieses Verfahren, als ***Monitored Natural Attenuation*** bezeichnet (MNA), setzt sich in der Regel aus drei Abschnitten zusammen:

1. Festlegung von räumlichen und zeitlichen Zielvorgaben für Ergebnisse und Zwischenergebnisse auf der Basis der Prognose (siehe Kapitel 4 Prüfung auf Anwendung eines MNA-Konzeptes im Schadensfall).
2. Festlegung von zeitlich abgestuften Überwachungsmaßnahmen mit Berichtspflichten.
3. Vorbehalt weiterer Maßnahmen.

(KORA, 2007a; LABO, 2009; LABO, 2015)

Während es sich nach geltender deutscher Auffassung also bei NA und MNA nicht um Sanierungsmaßnahmen handelt, kann bei ***Enhanced Natural Attenuation*** (ENA) durchaus von In-situ- Sanierungsmaßnahmen gesprochen werden. Bei diesem Verfahren werden die natürlichen Selbstreinigungskräfte durch Stimulierung oder Initiierung durch Einbringen dritter Substanzen unterstützt (Wöstmann, 2007).

3 Grundlagen zur Gesetzeslage mit Bezug auf die Anwendung von “Natural Attenuation“ (NA)

Das *Bundes-Bodenschutzgesetz* (BBodSchG, in der geltenden Fassung vom 17. März 1998) regelt die Pflichten zur **Gefahrenabwehr** und, unter Beachtung der jeweiligen **Verhältnismäßigkeit**, die Verfahrensweise zur Beseitigung der Kontamination bzw. zum vorschriftsmäßigen Umgang mit der Altlast im Boden und der ungesättigten Zone.

Die untergesetzliche *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung* (BBodSchV, vom 12. Juli 1999, in der geänderten Fassung vom 24. Februar 2012) regelt die Anwendung des BBodSchG. Im Folgenden werden nur einige wenige für die vorliegende Studie relevante Paragraphen erwähnt und im Übrigen auf die entsprechenden Gesetzestexte bzw. Verordnungen verwiesen.

Das **BBodSchG** legt in **§4** jedem, der auf den Boden einwirkt oder gar der Eigentümer des betroffenen Grundstückes ist, eine Pflicht zur Gefahrenabwehr auf und kann nach **BBodSchG §4 Abs. 1** und **Abs. 2** vom Eigentümer gegebenenfalls die Ergreifung geeigneter Maßnahmen zur Gefahrenabwehr oder aber nach **§4 Abs. 5** die Sanierung des betroffenen Grundstückes verlangen.

Sind jedoch schädliche Bodenveränderungen bereits eingetreten, müssen diese, unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit, nach **BBodSchG §4 Abs. 5** beseitigt werden. Die bei der Sanierung von Gewässern zu erfüllenden Anforderungen oder Maßstäbe sollen sich, nach **§4 Abs. 4** des BBodSchG, nach dem Wasserrecht richten, wobei die Pflicht zur Sanierung verunreinigter Gewässer im BBodSchG direkt geregelt ist.

In **§7 BBodSchG** geht der Gesetzgeber mit Erlass der Vorsorgepflicht explizit auf die Pflichten der Grundstückseigentümer bzw. der Nutzer eines Grundstückes ein, welche dafür Sorge zu tragen haben, dass keine schädlichen Bodenveränderungen eintreten. Nach **BBodSchG §8 Abs. 1.1** und **Abs. 1.2** sowie **BBodSchG §8 Abs. 2.1** werden zur Beurteilung der möglichen Verunreinigung insgesamt drei Werte zum Bewerten des Verunreinigungszustandes des Wirkungspfades Boden-Sickerwasser festgelegt, welche in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) im Anhang 2 nachzulesen sind: **Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte**. Die Vorsorgewerte sollen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen verhindern. Der Prüfwert (Warnwert) beträgt 75 % des Maßnahmenwertes (LAWA, 1994). Für die Gruppe der PAK und BTEX sind für den Gefährdungspfad Boden – Grundwasser derzeit Werte für die Summe von 15 der PAK der US-EPA sowie für Naphthalin, BTEX und Benzol im Anhang 2 der BBodSchV (1999) verfügbar. Die in der BBodSchV (1999) im Anhang 2 aufgeführten Werte stellen somit keine vollständige Auflistung dar. Die in der BBodSchG (1998) erwähnten und in der BBodSchV (1999) aufgeführten Prüfwerte beziehen sich auf den Gefährdungspfad Boden – Grundwasser. Sie geben Schadstoffgehalte im Sickerwasser an, welches sich durch den Boden auf dem Weg in das Grundwasser befindet (SUBV, 2006). Die Übernahme der Prüfwerte nach Inkrafttreten der BBodSchV (1999) und des (BBodSchG, 1998) für den Gefährdungspfad Boden-Grundwasser wurde in einem ersten Schritt zur Beurteilung

von Grundwasserverunreinigungen beschlossen. Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG, 1998) und die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) enthalten für das Grundwasser selbst keine Grenzwerte. Es werden daher in der Regel die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1994) erarbeiteten Prüf- und Maßnahmenwerte als Bewertungsgrundlage in Bremen herangezogen (SUBV, 2006).

Die LAWA (2004) erarbeitete in einem Unterausschuss „Geringfügigkeitsschwellen“ für Grundwasseraltlasten einen als geeignet angesehen Maßstab, den sogenannten Geringfügigkeitsschwellenwert (GFS). Er bildet die Grenze zwischen einer geringfügigen Veränderung des Grundwassers und einer schädlichen Verunreinigung (= Gefahrenschwelle) (LABO, 2015). Die Prüfwerte des BBodSchV (1999) liegen dabei teilweise über den Geringfügigkeitsschwellenwerten der LAWA (2004). Der GFS wird auch als Maßnahmenwert herangezogen. In Hessen, Berlin und Baden-Württemberg wurden rechtlich unverbindliche Verwaltungsvorschriften auf der Grundlage des GFS erlassen (siehe Kapitel 3.2; LAWA (2004)). Das Spektrum der verfügbaren GFS dieser Listen geht weit über das Spektrum der BBodSchV hinaus, so dass hier explizit Werte für Einzelsubstanzen genannt werden.

Das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) nimmt an verschiedenen Stellen (z.B. **BBodSchG §4 Abs. 5** und **BBodSchG §8 Abs. 2.1** -Werte und Anforderungen) Bezug auf eine natürliche oder siedlungsbedingte Hintergrundbelastung. Diese Vorbelastungen sind bei der Ermittlung der Höhe der umweltgefährdenden Belastung zu berücksichtigen (**BBodSchV §4 Abs. 8**). So liegt eine Gefahr für das Grundwasser erst dann vor, wenn im Grundwasser Stoffkonzentrationen gemessen werden, die die regionalen Hintergrundkonzentrationen (LAWA & LABO, 2006), bzw. den Geringfügigkeitsschwellenwert überschreiten. Mitunter kann es in diesem Zusammenhang zu Unstimmigkeiten kommen. So kann im Einzelfall der GFS allein durch die regionale anthropogene Hintergrundbelastung deutlich überschritten werden und ein eventuelles Sanierungsziel im Sinne der Verhältnismäßigkeit so als unangemessen anzusehen sein. Der Unterausschuss „Aktualisierung des GFS“ der LAWA hat sich mit dieser Problematik befasst und stellt in einem unveröffentlichten internen Papier vom Juni 2015 angepasste und aktualisierte GFS und Definitionen vor. Der GFS stellt nunmehr auch keine direkte Verbindung zu einer eventuellen Grundwasserverunreinigung mehr dar, wie noch in LAWA (2004), sondern definiert einen handlungsbedürftigen Zustand als eine, *nachteilige Veränderung des Grundwassers, die den Wasserhaushalt nachteilig und schädlich beeinflusst*“ und lehnt sich somit an das Wasserhaushaltsgesetz (WHG, 2009) an. Überschreitungen des GFS können nun, müssen aber keine schädliche Verunreinigung darstellen. Der Behörde wird im Einzelfall somit künftig ein gewisser Handlungsspielraum ermöglicht.

Besteht der Verdacht auf eine schädliche Bodenveränderung bzw. nachteilige Veränderung des Grundwassers, so bildet **§9** des **BBodSchG** (Gefährdungsabschätzung und Untersuchungsanordnungen) die Grundlage für weitergehende Untersuchungen (orientierende Untersuchung und gegebenenfalls die sich anschließende Detailuntersuchung

einer Altlastenverdachtsfläche) während **§13** des **BBodSchG** die gesetzliche Grundlage zum Vorgehen im Falle einer als notwendig festgestellten Sanierung bildet.

Ziel der **orientierenden Untersuchung** ist es, einen Schadensverdacht zu prüfen. Lässt sich der Verdacht nicht ausräumen, muss eine **Detailuntersuchung** erfolgen. Eine Detailuntersuchung findet nach **BBodSchV §3 Abs. 4 und Abs. 5** genau dann statt, wenn die Überschreitung von Prüfwerten bzw. des GFS (75 % Kriterium) gegeben oder diese anzunehmen sind.

Zeigt das Ergebnis der Detailuntersuchung, dass ein abgestimmtes Vorgehen zur Sanierung des Schadensfalles notwendig ist, kann von den Verpflichteten (**BBodSchG §4 Abs. 3, 5** oder **6**) eine Sanierungsuntersuchung sowie die Vorlage eines Sanierungsplanes verlangt werden (**BBodSchG §13**).

Der Sanierungsplan soll insbesondere die folgenden Punkte enthalten:

1. Eine Zusammenfassung der Gefährdungsabschätzung und der Sanierungsuntersuchungen
2. Angaben über die bisherige und künftige Nutzung der zu sanierenden Grundstücke
3. Die Darstellung des Sanierungsziels und die hierzu erforderlichen Dekontaminations-, Sicherungs-, Schutz-, Beschränkungs- und Eigenkontrollmaßnahmen sowie die zeitliche Durchführung dieser Maßnahmen

Die Durchführung der Sanierung ist in **§6** der **BBodSchV** geregelt.

3.1 Prüfung auf Verhältnismäßigkeit

MNA ist nach erfolgter negativer **Verhältnismäßigkeitsprüfung** eine mögliche Handlungsoption (LABO, 2015), kann aber auch Inhalt einer Sanierungsuntersuchung sein. Ob es sinnvoll ist, natürliche Schadstoffminderungsprozesse zu nutzen, muss über eine vorherige Prognose geprüft werden. Im Allgemeinen wird dies mit einer Transportmodellierung erreicht (KORA, 2007a).

Die **Verhältnismäßigkeit** bei der Beurteilung eines potentiellen Schadens ist in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit, den technischen Aufwand und das Nutzungsinteresse zu prüfen (Wöstmann, 2007). Diese Regelung stützt sich auf §40 des Verwaltungsverfahrensgesetzes (VwVfG, 1976) und die dort erwähnte Ermessensregelung (Maßnahmenermessen).

Die **Verhältnismäßigkeitsprüfung** sieht vor, dass drei Kriterien erfüllt sein müssen:

1. Die Sanierungsmaßnahme muss geeignet sein, d.h. die Sanierungsmaßnahme lässt erwarten, dass das Sanierungsziel erreicht wird (**Geeignetheit**).
2. Sie muss erforderlich sein, d.h. die Maßnahme beeinträchtigt den Pflichtigen am geringsten (**Erforderlichkeit**).
3. Sie muss angemessen sein. Die Angemessenheit meint eine Verhältnismäßigkeitsprüfung im engeren Sinne (**Angemessenheit**).

Abbildung 1: Schema zur Prüfung auf Verhältnismäßigkeit (LABO, 2015)

Eine Untersuchung auf natürlichen Rückhalt und die damit verbundenen Prozesse, einschließlich Schadstoffabbau, ist nach dem BBodSchG und der BBodSchV anzustreben. In diesem Zusammenhang nimmt das BBodSchG und die BBodSchV auch Bezug auf die Prüfung der Wirksamkeit natürlicher Schadstoffrückhalteprozesse im Boden und Grundwasser (z.B. **BBodSchG §9 Abs.1, BBodSchV§2 Pkt. 4, BBodSchV§4 Abs. 7, BBodSchV§5 Abs.3**). Das Prinzip der natürlichen Selbstreinigungskräfte des Bodens und Grundwasserleiters (Natural Attenuation oder kurz „NA“) wird im BBodSchG und in der BBodSchV jedoch nicht explizit als Begrifflichkeit erwähnt. So besagt z.B. **§9 Abs. 1 BBodSchG**, dass im Falle einer Schadstoffbelastung und entsprechender Feststellung von Prüf- bzw. Maßnahmenwerten, zur Gefährdungsabschätzung die Art und Konzentration der Schadstoffe sowie die Möglichkeit ihrer Ausbreitung untersucht werden sollen.

3.2 Gefährdungsabschätzung und Prüfung geeigneter Maßnahmen

Liegt ein konkreter Verdacht auf eine Kontamination vor oder werden die Prüfwerte überschritten (**§3 BodSchV Abs. 4**), so dass sich der Verdacht eines Altlastenschadens erhärtet, ist eine **Gefährdungsabschätzung** zur Prüfung geeigneter Maßnahmen vorzunehmen (**§9 BBodSchG**). Die Gefährdungsabschätzung schließt grundsätzlich die Verpflichtung zur Abschätzung der Entwicklung der von einer Altlast ausgehenden Gefahr in Bezug auf schädliche Bodenveränderungen ein.

Gibt die erste **orientierende Untersuchung (BodSchV §3, Abs. 3)** Anlass zu der Vermutung, dass natürliche schadstoffmindernde Prozesse maßgeblich zur Schadstoffminderung beitragen, sind während der **Detailuntersuchung (BodSchV §3, Abs. 4)**, spätestens aber zur **Sanierungsuntersuchung**, die in Abbildung 2, Punkt 1 bis 4 (siehe Kapitel 4) aufgelisteten Aspekte zu prüfen (**BBodSchG §9; BBodSchV §3**). Nach **§9 Abs. 2 BBodSchG** kann vom Pflichtigen (BodSchG §4 Abs. 3) verlangt werden, dass die Detailuntersuchungen von einem Sachverständigen durchgeführt werden müssen.

Kommt es zu einer einvernehmlichen Einigung zwischen allen Beteiligten, kann es auch ohne **Sanierungsuntersuchung** zu einer standortbezogenen Prüfung zur Verfolgung eines MNA-Konzeptes kommen (siehe Kapitel 4.1). Um die stattfindenden Prozesse bewerten, eine Prognose zum weiteren Schadstoffverhalten und letztlich eine Risikoeinschätzung für mögliche Schutzgüter abgeben zu können, müssen nach **§9 Abs. 1 BBodSchG** die geochemischen Prozesse verstanden, die Quelle räumlich eingegrenzt und die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser quantifiziert bzw. die Geometrie der Fahne und ihr Mobilitätsverhalten beschrieben werden. Dies schließt Untersuchungen zur Abschätzung der Entwicklung der von der Altlast hervorgerufenen Auswirkungen und somit die Prüfung natürlicher schadstoffmindernder Prozesse sowie die zeitliche Entwicklung der Grundwasserverunreinigung ein (LABO, 2015; LAWA, 2004). Nach **BBodSchV §3 Abs. 5** soll nicht nur die räumliche Ausbreitung der Schadstoffe, sondern auch die Bedeutung für angrenzende unbelastete Flächen im Rahmen einer Detailuntersuchung geprüft werden. Im Allgemeinen kann von einer Detailuntersuchung abgesehen werden, wenn davon auszugehen ist, dass der Schaden mit einfachen Mitteln abgewehrt werden kann. Zeitlich wiederkehrende Maßnahmen im Sinne eines Monitorings sind in **BBodSchV §3 Abs. 7** geregelt.

Liegen im Sinne der **Verhältnismäßigkeit** (siehe Prüfung auf Verhältnismäßigkeit, Kapitel 3.1) nur geringe Schadstoffkonzentrationen vor, kann nach **BodSchV §4 Abs. 7** von einer Sanierung Abstand genommen werden. Sind jedoch signifikante Mengen eines oder mehrerer Schadstoffe im Sickerwasser oder Grundwasser festgestellt worden, kommt es entweder zur Sanierungsuntersuchung und in diesem Rahmen ggf. zur Betrachtung und Einbeziehung von MNA oder bei Erfüllung bestimmter Voraussetzungen, zur ausschließlichen Anwendung von MNA. Letzteres bedeutet, dass im Einzelfall, einvernehmlich zwischen Pflichtigem und Geschädigtem in Vertretung durch die zuständige Behörde (z.B. Senator für Umwelt, Bau und Verkehr, Bremen, SUBV), die Behandlung des Schadens auf der Grundlage eines MNA-Konzeptes erfolgt.

Diese Vorgehensweise erfordert, dass eine **Detailuntersuchung** zeigt, dass die Voraussetzungen für die Umsetzung von MNA-Konzepten gegeben sind (LABO, 2009; LABO, 2015), (siehe auch Kapitel 4).

4 Prüfung auf Anwendung eines MNA-Konzeptes im Schadensfall

Die behördliche Entscheidung für ein MNA-Konzept erfordert, dass die Schadstoffmenge in der Quelle bzw. der Austrag von Schadstoffen aus der Quelle reduziert wird, um weitere Gefahren für das Grundwasser bzw. Schutzgüter abzuwehren und/oder den Zeitraum der Gefährdung zu verkürzen. Außerdem sollte die Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse, wie biologischer Abbau, Sorption, oder chemische Transformation den maßgeblichen Anteil an schadstoffreduzierenden Prozessen bilden, Verdünnung dagegen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Darüber hinaus müssen ausreichende Untersuchungsergebnisse vorliegen, so

dass das Fahnenverhalten im Grundwasser prognostizierbar wird. Die Schadstofffahne sollte dabei quasistationär sein oder sich in ihrer maximalen räumlichen Ausdehnung zurückziehen (LABO, 2009; LABO, 2015).

-
1. Schadstofffahne: **Quantifizierung** der Schadstoffe und der Geometrie der Fahne
=> Nachweis der Schadstofffracht aus der Quelle und in der Fahne, sowie die räumliche Ausdehnung des Fahnenkörpers
-
2. **Identifizierung** und Quantifizierung der **schadstoffmindernden Prozesse**
=> Nachweis der relevanten Prozesse und der Dominanz von biologischem Abbau und Sorption
-
3. **Bewertung und Prognose** zum Fahnenverhalten
=> Nachweis der Stationarität bzw. Quasi-Stationarität der Fahne
bzw. mögliches Verringern der räumlichen maximalen Ausdehnung der Fahne ist mit geeigneten Untersuchungsmethoden zu belegen
-
4. **Gefährdungsabschätzung:**
=> Betrachtung potentieller Gefährdungen von Schutzgütern nach erfolgter Prognose

Abbildung 2: notwendige Untersuchungen zur Prüfung auf Eignung eines MNA-Konzeptes (LABO, 2009; LABO, 2015)

4.1 Standortbezogene Untersuchungen zur Verfolgung eines MNA-Konzeptes

Die Prüfung zur Durchführbarkeit eines MNA-Konzeptes kann nach dem in Abbildung 2 aufgeführten Schema durchgeführt werden und erfordert folgende Informationen (LAWA & LABO, 2006):

- Charakterisierung des Grundwasserleiters
- Wasserwirtschaftliche Bedeutung des Grundwasserleiters
- Chemische Hintergrundbeschaffenheit des Grundwasserleiters und ggf. des Bodens (§4 Abs. 8 BBodSchV)
- Ausdehnung der Grundwasserverunreinigung (Status und Prognose)
- Nachgewiesene natürliche Schadstoffminderungsprozesse
- Schadstoffeinträge aus der ungesättigten und gesättigten Bodenzone in das Grundwasser
- Schadstoffbild mit stoffspezifischer Charakterisierung
- Prüfung betroffener Schutzgüter
- Prüfung zur Einschränkung der Nutzung des Grundwassers

Der Transport und die räumliche Ausdehnung der Schadstoffe im Grundwasser und somit die Geometrie und geochemische Zusammensetzung der Fahne werden durch hydrodynamische Prozesse, wie sie in Kapitel 5 näher erläutert werden, gesteuert. Die Migration der Stoffe in Grundwasserfließrichtung wird durch Advektion und hydrodynamische Diffusion ermöglicht. Das räumlich-zeitliche Verhalten der Schadstofffahne hängt jedoch von vielen Faktoren, wie der Schadstofffreisetzung aus der Quelle, der Schadstoffzusammensetzung, dem Alter des Schadens, dem Aufbau des Aquifers und den hydrochemischen und hydrodynamischen Wechselwirkungen mit dem Aquifermaterial zusammen (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Einflussparameter auf das Migrationsverhalten von Schadstoffen (nach Stupp & Paus (1999))

Quelle ↓	Aquifer ↓	Stoffparameter ↓
Stoffmenge	Durchlässigkeit	Löslichkeit
Quellstärke	Fließgeschwindigkeit/hydraulischer Gradient	Sorptionsstärke/Retardation
Alter des Schadens	Advektion/Dispersion	Diffusion
Migrationszeit	Verdünnung (allgemein)	Mikrobiologischer Abbau (Metabolite)
Co-Kontaminanten	GW-Milieu/GW-Chemismus	Volatilisierung (Verflüchtigung)
	Art der Sorbenten (C_{org} , Schichtsilikate)	
	Art der Mikroorganismen	
	Nährstoffangebot	
		Bestimmungsgrenze

Siehe Anhang, 11.1

Neben den Grundparametern (Redoxindikatoren, Temperatur und Vorortparameter) sollten Parameter identifiziert werden, die die natürlichen Abbauprozesse anzeigen, wie etwa die Metabolite als Abbauprodukte der Schadstoffe (siehe Anhang 11.1).

Die Schadstoffquelle:

Die aus einer Schadstoffquelle freigesetzte Schadstoffmasse pro Zeit und Flächeneinheit, die **Quellstärke** (J_Q) ergibt sich aus dem Produkt aus der Sickerwasserrate (SWR) und der Schadstoffkonzentration (c_s) im Sickerwasser (HLUG, 2008b).

$$J_Q = \text{SWR} \cdot c_s \quad (1)$$

Quellstärke J_Q : [$\text{mg} \cdot (\text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$]; Sickerwasserrate SWR: [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]; Schadstoffkonzentration c_s : [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$];

Die **Sickerwasserfracht** (E_S) ergibt sich durch das Produkt aus Quellstärke (J_Q) und horizontaler Ausdehnung (F) der Schadstoffquelle (HLUG, 2008b).

$$E_S = J_Q \cdot F \quad (2)$$

Sickerwasserfracht E_S : [$\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$]; Quellstärke J_Q [$\text{mg} \cdot (\text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$]; Fläche F : [m^2]

Die Sickerwasserfracht kann auch durch Rückrechnung aus der Grundwasseranalytik berechnet werden, wenn sich die Schadstoffquelle nicht oder nur teilweise im Grundwasser befindet. Die Querkonzentration errechnet sich dann aus dem Zu- und Abstrom nahe der Quelle (siehe hierzu HLOG (2008b)). Abbauprozesse oder Rückhalteprozesse im Grundwasser verfälschen das Ergebnis.

Die **Schadstofffracht** (E_G) im Grundwasser errechnet sich folgendermaßen:

$$E_G = k_f \cdot I \cdot B \cdot H \cdot c_{\max} \quad (3)$$

Schadstofffracht E_G : [$\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$]; Durchlässigkeitsbeiwert k_f : [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]; hydraulischer Gradient I ; Breite der Fahne B : [m]; Höhe der Fahne H : [m]; Schadstoffkonzentration c [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Es ist zwar nicht zwingend erforderlich die Schadstoffquelle zu entfernen, eine Sanierung oder Entfernung kann aber maßgeblich zum Erfolg in Form eines verminderten Eintrags beitragen, da sich die Emission aus der Schadstoffquelle unmittelbar auf die Ausbreitung der Fahne auswirkt. In jedem Fall sollte eine Reduzierung des Schadstoffeintrags über die Quelle erfolgen.

Die Schadstofffahne (Abstrombereich):

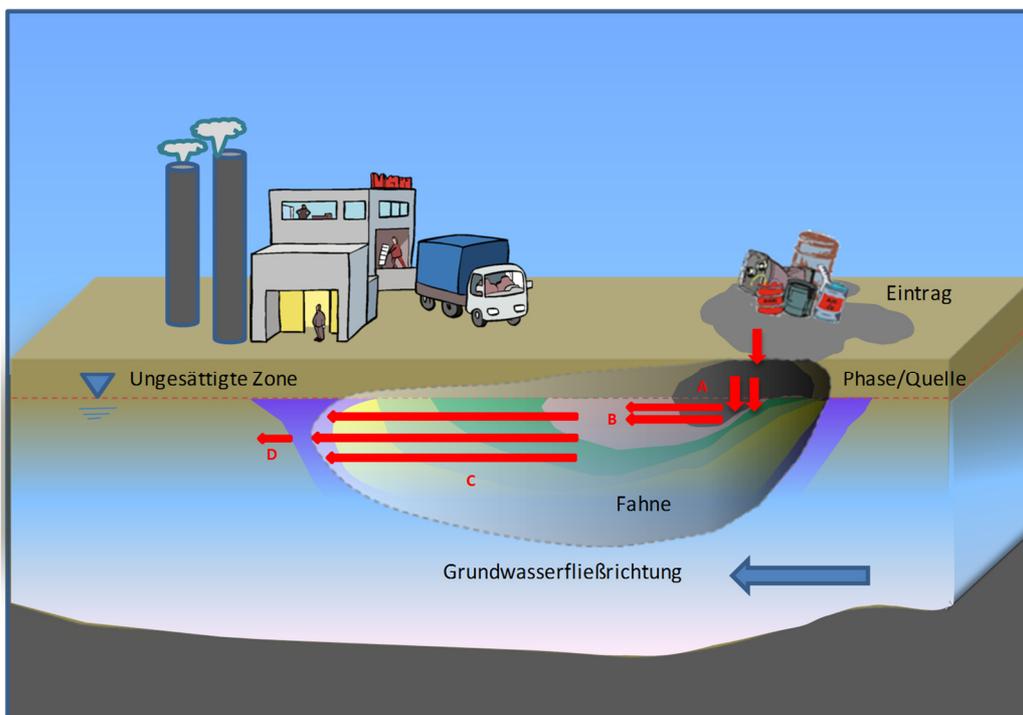


Abbildung 3: Kontaminierter Grundwasserleiter mit Ausbildung einer Schadstofffahne. Die Zonen A-D kennzeichnen die Zonen des Stoffaustrages

Die Fahne grenzt sich gegenüber dem unbelasteten Grundwasser durch die Überschreitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) (LABO, 2015; LAWA, 2010) ab. In diesem Zusammenhang ist das Schadstoffinventar in seiner Masse und seiner räumlich und zeitlichen Auflösung zu betrachten. Nach LABO (2015) sollten verschiedene Zonen der Schadstoffquelle und Schadstofffahne (Abbildung 3, Zone A-D) betrachtet und bilanziert werden (Schadstofffracht-Masse/Zeiteinheit). So ist die Nachlieferung aus der ungesättigten Zone (A), der Stoffaustrag aus der Quelle (B) sowie die Schadstofffracht in der Fahne (C) und am Ende der Fahne (D) zu untersuchen. Die farblich abgesetzten Zonen markieren die Redoxzonen, die sich während des mikrobiellen Abbaus im Grundwasser ausbilden (siehe Kapitel 5.2.7).

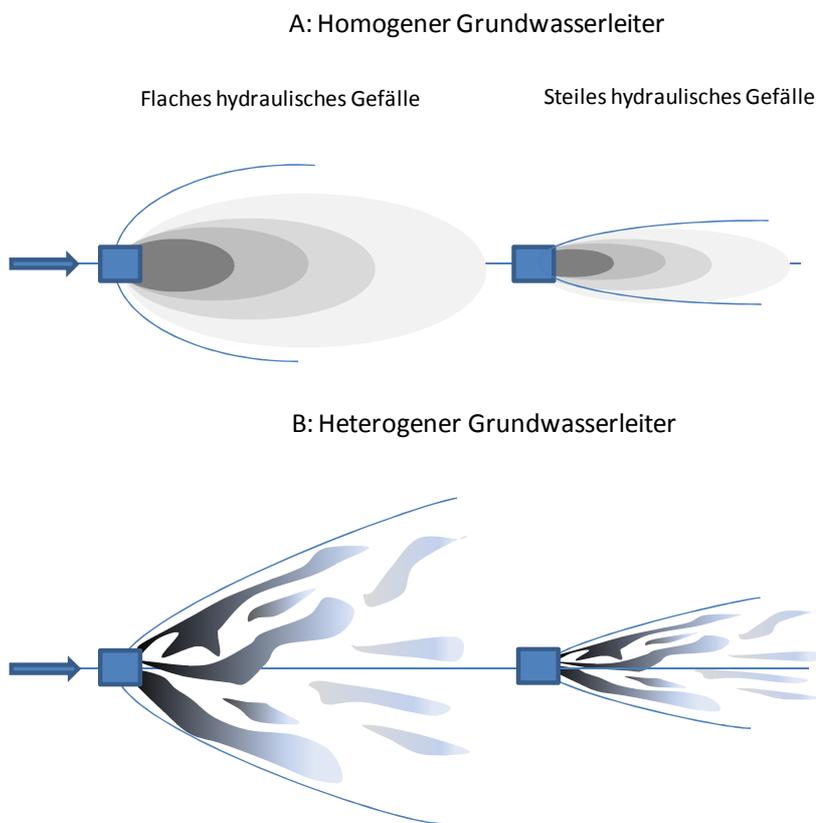


Abbildung 4: Abstrombereich eines A: homogenen Aquifers und B: heterogenen Aquifers und die Verteilung der Schadstoffe (MALBO, 2003)

In einem homogenen, isotropen Grundwasserleiter besitzt die Schadstofffahne die Geometrie einer Parabel mit der vertikalen Achse parallel zur Grundwasserfließrichtung. Der Abstrombereich wird breiter, je geringer der hydraulische Gradient und die Durchlässigkeit eines Porengrundwasserleiters sind. In heterogenen Grundwasserleitern hingegen erfolgt die Strömung entlang präferenzzieller Pfade (siehe Abbildung 4). Werden nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten in den Grundwasserleiter eingetragen, so spricht man von NAPL (Non-Aqueous-Phase-Liquids), wobei man L-NAPL (spez. Dichte < Dichte_{Wasser}) und DNAPL (Dense-Non-Aqueous-Phase-Liquids, spez. Dichte > Dichte_{Wasser}) unterscheidet. Leichte hydrophobe Flüssigkeiten (L-NAPL) bilden ihre Phase auf der Grundwasseroberfläche aus, während sich

schwere hydrophobe Flüssigkeiten (D-NAPL) absenken und im Allgemeinen mit dem Grundwasser entlang der Fließrichtung und in Abhängigkeit von der Heterogenität des Grundwasserleiters ausbreiten (siehe Kapitel 5.2.1). Liegen geologische oder künstliche Barrieren vor (Bauwerke), kann die Ausbreitung separater Phasen auch gegen die Grundwasserfließrichtung erfolgen.

Schadstoffe unterliegen einer zeitlichen Dynamik, in der die Einflussfaktoren (hydrodynamische und hydrochemische Parameter) auf das Migrationsverhalten in veränderlichen Anteilen zueinander stehen (Abbildung 5). Man unterscheidet regressives, stabiles und progressives Migrationsverhalten (Punkt 1-4):

In der ersten Phase breitet sich die Schadstofffahne aus. Es dominieren die Transportprozesse über den Schadstoffabbau. Die Fahne ist instationär, d.h. sie wirkt progressiv, die Quelle wirkt dabei kontinuierlich (Phase 1). Stehen Ausbreitungs- und Abbauprozesse im Gleichgewicht zueinander, erlangt die Fahne ihre maximale Länge (L), es liegen stationäre Verhältnisse vor (Phase 2) bis die Quelle durch Entfernung oder maximale Lösung der Schadstoffe (Erschöpfung) zum Erliegen kommt (Phase 3, 4) (Teutsch et al., 1997; Yadav et al., 2013). Es kann vorkommen, dass nach Entfernung der Quelle die Fahne abreißt, auch diese „Rest-Fahnen“ können ihrerseits expandieren, quasi-stationär oder rückläufig sein (HLUG, 2008a).

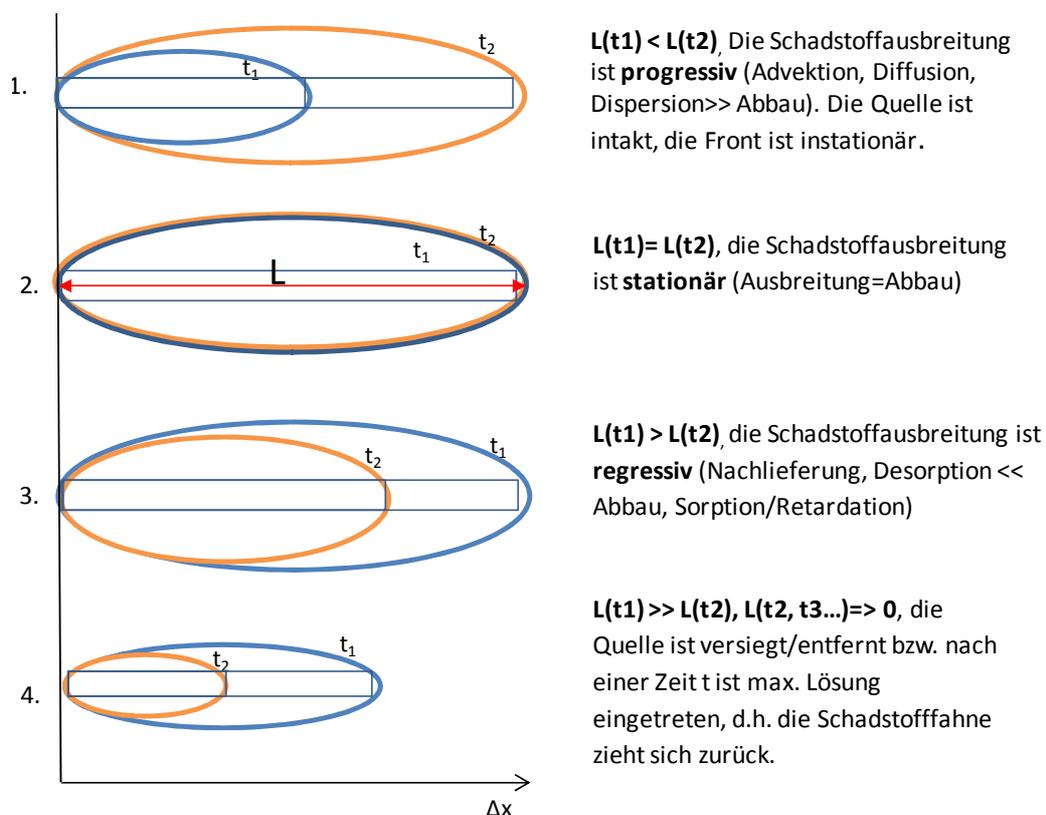


Abbildung 5: Räumlich-zeitliche Fahnenentwicklung von progressiver, stabiler bis regressiver Fahnenausbreitung nach Teutsch et al. (1997) und Yadav et al. (2013) bei kontinuierlicher Quelle (Fall 1-3), bzw. nach Entfernung der Quelle (Fall 4)

Der stationäre Zustand einer Fahne ist hauptsächlich auf den biologischen Abbau zurückzuführen (Teutsch et al., 1997). Es wird davon ausgegangen, dass die stationäre Phase im Schadstoffverhalten von BTEX mehr als 90 % der Gesamtlebensdauer einer Fahne ausmachen wird (KORA-TV1, 2008). Bei Altlasten mit relativ weit fortgeschrittenem Schadensalter und/oder inaktiver Primärquelle (Fabrik, undichte Fässer) ist im Allgemeinen von quasi-stationären Zuständen auszugehen (Wöstmann, 2007).

Nach Yadav et al. (2013) ist neben der Quellstärke (Produkt aus Austrag aus der Quelle und Sickerwasserstrom) die Mischung der am Abbau beteiligten Reaktanten die dominierende hydrogeochemische Größe für die Gestalt der Fahne. Die hydrodynamische Haupteinflussgröße ist die hydrodynamische Dispersivität als Summe aus Dispersion und Diffusion (siehe Kapitel 5.1.3). Sie führt zu einem Verwischen der Fahngrenzen, d. h. zu einer Verringerung der maximalen Schadstoffkonzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt ($t_1 \Rightarrow t_2$) im Vergleich mit einem rein advektiven Transport. Gleichzeitig führt die Dispersion auch zu einer Vergrößerung des belasteten Wasservolumens und zu einem verfrühten Auftreten des Schadstoffes im Vergleich mit einem rein advektiven Transport. Sorption führt zu einer verzögerten Ausbreitung, während erst die Abbauprozesse ein tatsächliches Herabmindern der transportierten Frachten hervorrufen (siehe Abbildung 6).

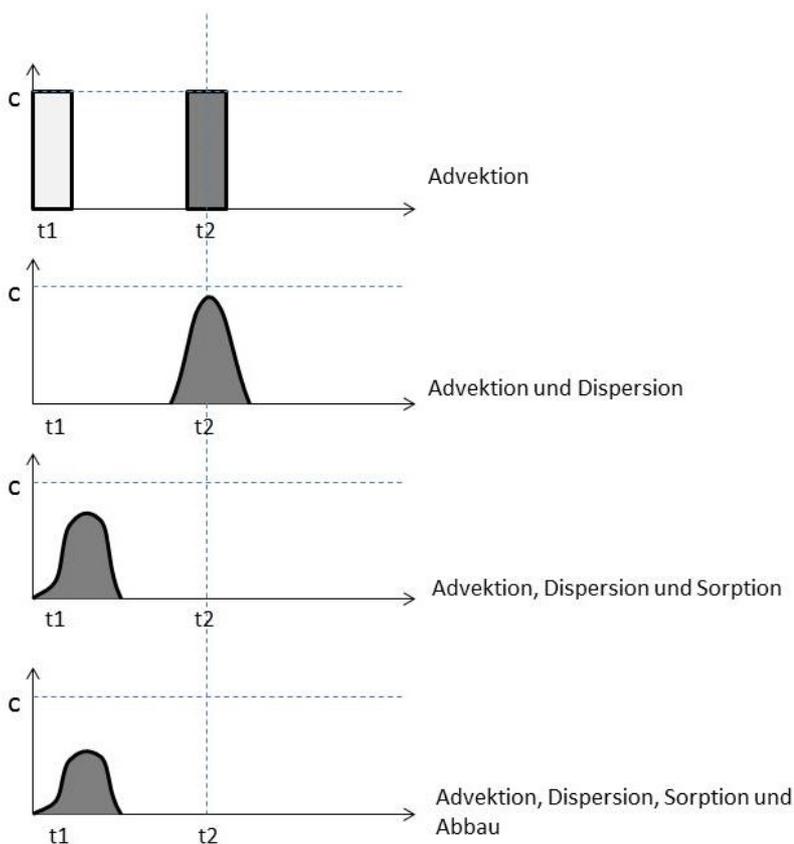


Abbildung 6: Einfluss von Adsorption, Desorption, Diffusion und Advektion entlang einer Fließstrecke Δx in Abhängigkeit von der Zeit Δt bei punktförmiger, diskontinuierlicher Quelle verändert nach Kinzelbach & Rausch (1995)

5 Natürliche Selbstreinigung (NA): Zugrundeliegende Prozesse

Maßgebliche Prozesse für die Schadstoffausbreitung in der gesättigten Bodenzone sind der advective und dispersive Transport sowie der Rückhalt des Schadstoffes durch Sorption (Retardation) und der mikrobielle Schadstoffabbau.

Grundsätzlich sind der mikroskopische und der makroskopische Skalenraum zu differenzieren. Für den Transport von Schadstoffen im Grundwasser wird im Wesentlichen nur der makroskopische Bereich betrachtet, der den mikroskopischen Bereich einbezieht. In Abbildung 7 sind die grundlegenden Prozesse schematisch dargestellt, welche in Kapitel 5.1 näher erläutert werden.

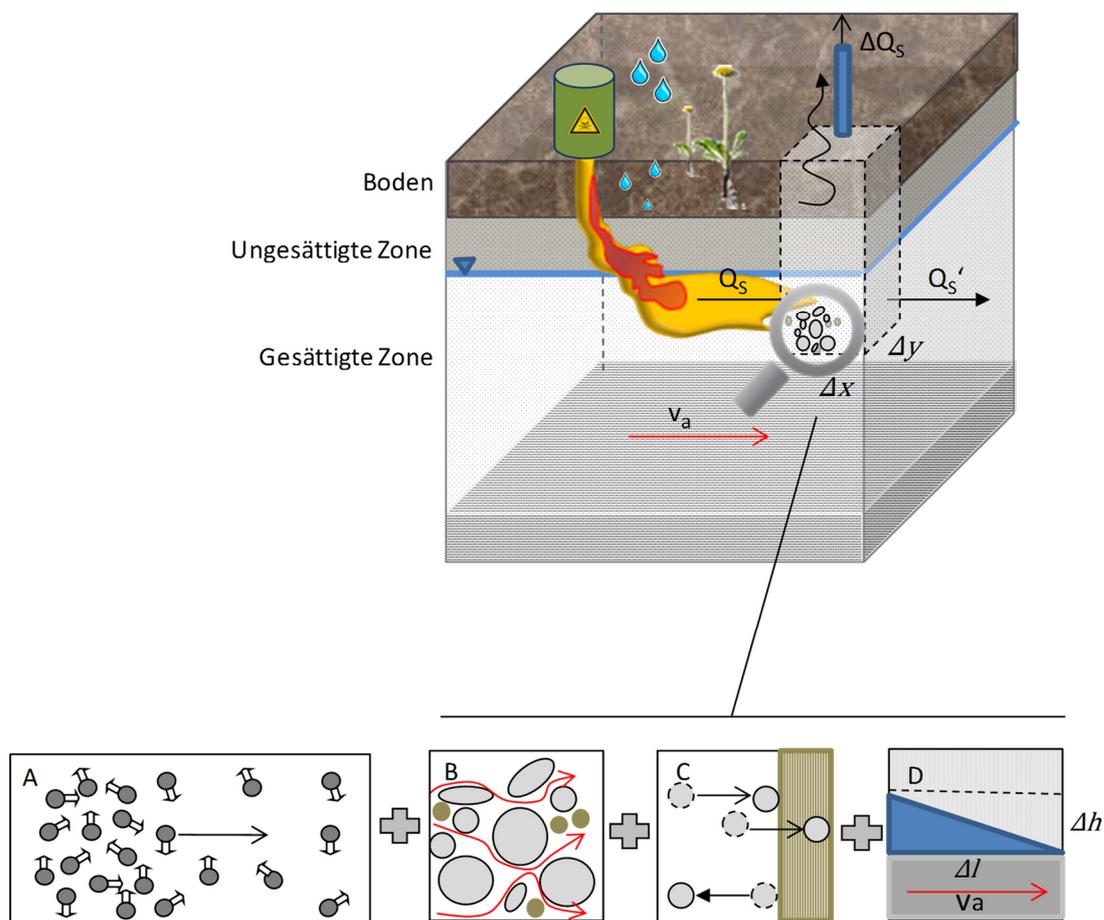


Abbildung 7: Schematische Darstellung der hydrodynamischen und hydrogeochemischen Prozesse als Beitrag zur Schadstoffbilanz (destruktiven und nicht destruktiven Prozesse) am Beispiel eines BTEX- Schadens (Leicht-Phase, fiktiv). A: Diffusion, B: Dispersion, C: Sorption und Desorption, D: Advektion

5.1 Hydrodynamische Prozesse

Der hydrodynamische Transport eines Schadstoffs im Untergrund wird durch den advektiven und diffusiven Transport und die hydrodynamische Dispersion bestimmt.

5.1.1 Advektion

Die mittlere Geschwindigkeit, mit der sich ein Teilchen ungestört und laminar in einem porösen Medium mit der Grundwasserströmung bewegt, leitet sich aus dem **Darcy-Gesetz** ab. Demnach gilt in einem isotropen Medium, dass die durch eine bestimmte Fläche (A) strömende Grundwassermenge (Q) dem hydraulischen Gradienten $i = \frac{\Delta h}{\Delta l}$ direkt proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor heißt Durchlässigkeitsbeiwert (k_f -Wert). Die Geschwindigkeit, die sich auf den gesamten durchströmten Querschnitt bezieht, nennt man auch Filtergeschwindigkeit (u_f).

$$\frac{Q}{A} = \frac{\Delta h}{\Delta l} \cdot k_f = u_f \quad (4)$$

Grundwassermenge Q: [m³]; durchflossene Fläche m: [m²]; Filtergeschwindigkeit u_f : [m s⁻¹];

Durchlässigkeitsbeiwert k_f -Wert: [m · s⁻¹]; Gradient $\frac{\Delta h}{\Delta l} = i$ [-]

Der k_f -Wert ist eine gesteinspezifische Konstante. Allgemein gilt, je feinkörniger das Material ist, desto geringer ist sein Durchlässigkeitsbeiwert. Zahlreiche Autoren entwickelten empirische Verfahren zur Schätzung des k_f -Wertes aus der Siebanalyse (e.g. Bayer, 1964; Hazen, 1893; Kozeny, 1927). Fuchs (2010) entwickelte ein deterministisches Verfahren zur automatisierten Ableitung des k_f -Wertes aus der petrographischen Bohrgutansprache nach dem „Symbolschlüssel Geologie“.

Das Darcy-Gesetz ist nur anwendbar, wenn die Strömung laminar ist. Als Maß für die Turbulenz einer Strömung wird die Reynoldszahl (R_e) herangezogen. Das Darcy-Gesetz ist dann gültig, wenn sich die R_e -Zahl im Bereich zwischen 1 und 10 befindet. Natürliche Grundwasserströme in Porengrundwasserleitern überschreiten die Reynoldszahl von $R_e \leq 10$ in der Regel nicht. Strömungen mit höheren R_e -Zahlen werden als turbulente Strömungen bezeichnet.

Die Abstandsgeschwindigkeit (u_a) berücksichtigt die durchflusswirksame Querschnittsfläche unter Einbeziehung der effektiven Porosität oder auch durchflusswirksamer Hohlraumanteil (n_e) genannt. Die Abstandsgeschwindigkeit beschreibt die mittlere fiktive Geschwindigkeit mit der sich z.B ein Tracer in einem Grundwasserleiter bewegt ($v_{amin} < v_a < v_{amax}$). Die als linear angenommene Abstandsgeschwindigkeit ist immer höher als die Filtergeschwindigkeit.

$$u_a = \frac{u_f}{n_e} \quad (5)$$

Abstandsgeschwindigkeit u_a : [$m \cdot s^{-1}$]; Filtergeschwindigkeit u_f : [$m \cdot s^{-1}$]; effektive Porosität n_e : [-]

n_e lässt sich vereinfacht empirisch ermitteln (aus Hölting & Coldewey, 2013; Marotz, 1968):

$$n_e = 0.462 + 0.045 \cdot \ln k_f \quad (6)$$

effektive Porosität n_e : [-]; $\ln k_f$ aus k_f : [$m \cdot s^{-1}$]

Anmerkung: Die Gleichung (6) ist für feinkörnige Sedimente unterhalb eines k_f -Wertes von $-\log k_f = 4,4$ nicht geeignet (Umrechnung auf den Logarithmus zur Basis 10 notwendig). Hier sollte auf experimentelle Literaturdaten zurückgegriffen werden.

Tabelle 2: Zusammenstellung einzelner Kenngrößen für Lockergesteine

	n [%]	n_e [%]	k_f [m·s ⁻¹]	Durchlässigkeit [-]
Ton-schluffiger Ton	45-65	2-5	< 10 ⁻⁸ bis ~10 ⁻⁹	sehr gering durchlässig
sandiger Schluff	35-40	5-10	5·10 ⁻⁵ bis 10 ⁻⁶	schwach durchlässig
schluffiger Sand	33-40	8-12	2·10 ⁻⁴ bis 10 ⁻⁵	durchlässig
Mittelsand	30-38	10-15	4·10 ⁻⁴ bis 10 ⁻⁴	gut durchlässig
kiesiger Sand	28-35	15-20	1·10 ⁻³ bis 2·10 ⁻⁴	gut durchlässig
sandiger Kies	25-35	20-25	3·10 ⁻³ bis 5·10 ⁻⁴	gut durchlässig

Busch et al. (1993) zitiert in Hölting & Coldewey (2013), Langguth & Voigt (2004)

Die Bewegung der Teilchen bzw. der Transport der Schadstoffe im Grundwasserleiter erfolgt **advektiv** und **diffusiv**. Durch Umwege der Teilchen im Grundwasserleiter, hervorgerufen durch Matrixeffekte, können die Schadstoffe aber nicht den direkten Weg nehmen, sie werden von ihrer Bahn abgelenkt. Diesen Prozess nennt man Dispersion, welche zu Verdünnungseffekten an den Fahnenrändern und besonders zu einer Aufweitung der Fahne in und quer zur Fließrichtung führt.

Der **Advective Transport** (erzwungener konvektiver Transport durch die Grundwasserströmung) wird durch Gleichung (7) beschrieben.

$$j_{adv} = n_e \cdot c \cdot u_a \quad (7)$$

advektiver Fluss j_{adv} : [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

Der advektive Transport beschreibt die mittlere geradlinige Bewegung eines inerten Stoffes mit der Abstandsgeschwindigkeit u_a durch ein Medium mit einem wirksamen Porenvolumen n_e und der Konzentration c .

Ist die Abstandsgeschwindigkeit $> 0,1 \text{ m/d}$ kann die molekulare Diffusion vernachlässigt werden (Kinzelbach & Rausch, 1995). Bei geringdurchlässigen Schichten ist der Anteil des advektiven Transports gering, die Diffusion jedoch der einflussreichere Transportprozess (Ton). Ebenso ist in stehenden Gewässern die Diffusion der dominante Prozess. Betrachtet man makroskopische Maßstäbe ist die Diffusion häufig zu vernachlässigen, wie bei der Betrachtung von Schadstofffahnen.

5.1.2 Molekulare Diffusion

Die **molekulare Diffusion**, also der Transport verursacht durch Konzentrationsgradienten, wird bei stationären Verhältnissen durch das **1. Ficksche Gesetz** beschrieben:

$$j = -D_{m,0} \cdot \frac{\partial c}{\partial x,y,z} \quad (8)$$

Diffusionskoeffizient, molar in freier Lösung $D_{m,0}$: [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; diffusiver Stofffluss j : [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

Der Proportionalitätsfaktor wird durch den Diffusionskoeffizienten ausgedrückt. Das negative Vorzeichen zeigt den Massestrom in Richtung abnehmender Konzentrationen an (siehe Gleichung (8)).

Die diffusive Transportgeschwindigkeit wird als Diffusionskoeffizient (D) bezeichnet und lässt sich durch Gleichung (9) vereinfacht darstellen:

$$D = \frac{s^2}{t} \quad (9)$$

Diffusionskoeffizient D : [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]; Zeit t : [s], Wegstrecke s : [m]

Der Diffusionskoeffizient, der in freier Lösung gilt, muss in einem Sedimentkörper durch die **Tortuosität** $[\tau]$ korrigiert werden, die als Maß für den Grad der Gewundenheit der Transportwege in den Poren poröser Materialien gilt.

Die Tortuosität kann als Formationsfaktor quantifiziert werden, der nach Archie (1942) als das Verhältnis des spezifischen elektrischen Widerstandes des Sedimentes zum spezifischen elektrischen Widerstandes von reinem Wasser definiert ist.

Der Formationsfaktor (F) selber wird, vereinfacht nach Archie (1942), als eine Funktion der effektiven Porosität (n_e) definiert (Appelo & Postma, 1999). Nach McNeil (1980) variiert der Exponent a in Lockergesteinen zwischen 1,4 und 2,0.

$$F = \frac{1}{n_e^a} \quad (10)$$

Formationsfaktor F: [-]; a=2

Zwischen der Tortuosität und dem Formationsfaktor bzw. der effektiver Porosität besteht nach Berner (1980) folgender Zusammenhang:

$$\tau^2 = n_e \cdot F \quad (11)$$

Tortuosität τ : [-]

In Gleichung (12) ist die Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten in freier Lösung ($D_{m,0}$) und im Porenwasser ($D_{m,eff}$) gegeben (Berner, 1980).

$$D_{m,eff} = D_{m,0} \cdot \tau^{-2} \quad (12)$$

Diffusionskoeffizient in freier Lösung $D_{m,0}$: [$m^2 \cdot s^{-1}$];
Diffusionskoeffizient im Porenwasser $D_{m,eff}$: [$m^2 \cdot s^{-1}$]; τ = [-]

Mit $a=2$ aus Gleichung (11) resultiert aus den Gleichungen (10), (11) und (12) die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizienten im Sediment und effektiver Porosität (Gleichung (13)):

$$D_{m,eff} = D_{m,0} \cdot n_e \quad (13)$$

$D_{m,0}$; [$m^2 \cdot s^{-1}$]; $D_{m,eff}$; [$m^2 \cdot s^{-1}$]; n_e : [-]

Unter nicht stationären Verhältnissen beschreibt das **2. Ficksche Gesetz** den Stofffluss, d.h. es ändert sich die Konzentration mit der Strecke und damit mit der Zeit (Gleichung (14)):

$$D_{m,0} \approx \frac{x^2}{t} \Leftrightarrow t \approx \frac{x^2}{D_{m,0}} \quad (14)$$

$$\frac{\delta c}{\delta t} = n_{eff} \cdot D_{m,0} * \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

5.1.3 Hydrodynamische Dispersion

Die Dispersion umfasst die Wirkung der kleinskaligen Variation des Geschwindigkeitsfeldes auf die Ausbreitung von Stoffen im Porengrundwasserleiter. Die Unterschiede im Geschwindigkeitsfeld werden durchkorngerüstbedingte Heterogenitäten hervorgerufen. Die Geschwindigkeitsvariationen lassen sich in zwei Skalen betrachten: Mikroskopisch betrachtet ist die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit in der Mitte einer Pore größer als am Rand, so dass die Ausbreitung eines Schadstoffs in der Mitte einer Pore höher ist als am Rand mit Kontakt zum Sedimentkorn. Makroskopisch betrachtet strömt eine Flüssigkeit durch große Porenkanäle schneller als durch kleine und die Teilchen legen auf ihrem Weg durch den Porengrundwasserleiter unterschiedlich lange Wegstrecken (siehe Tortuosität) in gleicher Zeit zurück (Lege et al., 1996). Gerade in heterogenen Grundwasserleitern übt die Makrodispersion einen großen Einfluss aus und ist nach nur wenigen Metern dominant, d.h. sie ist skalenabhängig und nimmt bei großräumiger Betrachtung zu. Im fließenden Grundwasser kann im Allgemeinen nicht zwischen der beschriebenen mechanischen Dispersion und der Diffusion unterschieden werden (siehe Kapitel 5.1.2). Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit, hat die Diffusion nur noch geringen Einfluss und kann vernachlässigt werden, da im Allgemeinen die Strömungsgeschwindigkeiten in porösen Grundwasserleitern den Wert von 0,1 m/d übersteigen (Kinzelbach & Rausch, 1995).

Als Maß der relativen Bedeutung des diffusiven Stofftransportes gegenüber dem advektiven Transport dient die Pecletzahl (P_e). Es gilt allgemein: Ist die Pecletzahl $\ll 1$ ist die hydrodynamische Dispersion im Wesentlichen von der Diffusion des Stoffes bestimmt. Ist die Pecletzahl dagegen $\gg 1$ tritt die Diffusion in den Hintergrund und der advektive Transport dominiert (Kinzelbach & Rausch, 1995).

$$P_e = \frac{D_L}{D_{m,0}} ; P_{e = \frac{v_a \cdot L}{D_{m,0}}} \quad (15)$$

Pecletzahl P_e : [-]; Abstandsgeschwindigkeit v_a : [$m \cdot s^{-1}$], Länge des Transportphänomens L : [m], Diffusionskoeffizient $D_{m,0}$: [$m^2 \cdot s^{-1}$]; Dispersionskoeffizient, longitudinal D_L : [$m^2 \cdot s^{-1}$]

Die mechanische Dispersion und die Diffusion werden unter dem Begriff **Hydrodynamische Dispersion** zusammengefasst und als richtungsabhängige Dispersionskoeffizienten D_L (longitudinal) und D_T (Transversal) quantifiziert (Scheidegger, 1969). Die Dispersion ist stärker in Grundwasserfließrichtung (longitudinal) und schwächer in transversaler Richtung (senkrecht dazu).

Dispersion ist demnach anisotrop, d.h. es handelt sich um einen Tensor zur Beschreibung des Konzentrationsgradienten in longitudinaler (D_L) und transversaler Richtung (D_T) (Hauptachsentransformation).

$$D = \begin{bmatrix} D_L & 0 \\ 0 & D_T \end{bmatrix}; \partial_{x,y,z} = \nabla c$$

Die Dispersionkoeffizienten berechnen sich aus dem Produkt der longitudinalen bzw. transversalen Dispersivität ($\alpha_{L,T}$) und der Abstandsgeschwindigkeit ($u_a = u_f \cdot n_e$) (siehe Gleichung (16)).

$$D_L = u_a \cdot \alpha_L \quad (16)$$

$$D_T = u_a \cdot \alpha_T$$

Longitudinale Dispersivität, Vermischung in Fließrichtung α_L : [m]; Transversale Dispersivität, Vermischung senkrecht zur Fließrichtung α_T : [m]; Abstandsgeschwindigkeit u_a : [$m \cdot s^{-1}$]; Filtergeschwindigkeit u_f : [$m \cdot s^{-1}$]; Nutzbare Porosität n_e : [-]; Dispersionskoeffizient, longitudinal, transversal $D_{L,T}$: [$m^2 \cdot s^{-1}$]

Die korngerüstbedingte Dispersivität (α) ist eine Bodenkenngröße. Sie wächst mit abnehmender Porosität und Rundungsgrad, wachsender Korngröße und Unförmigkeit und nimmt mit der zurückgelegten Strecke zu. Sie liegt zwar in Laborversuchen in der Größeneinheit von einigen Zentimetern, stellt aber so unrealistische Bedingungen nach und sollte daher auch nicht mit Feldversuchsdaten verglichen werden. In Feldversuchen nimmt sie aufgrund der Heterogenität des durchströmten Mediums Größenordnungen von einigen Metern bis zu 100 m ein (Marsily, 1986). Eine Abschätzung der hydrodynamischen Dispersion kann mit Hilfe von konservativen Tracern durchgeführt werden (Gelhar et al., 1985). Die Abhängigkeit der Größenordnung der longitudinalen Dispersivität von der Länge des Schadstoffereignisses zeigt die Abbildung 8. Sie ist am größten bei hohem Kies bzw. Steinanteil, bei bindigen Schichten eher klein und wird als Längenmaß in [m] angegeben.

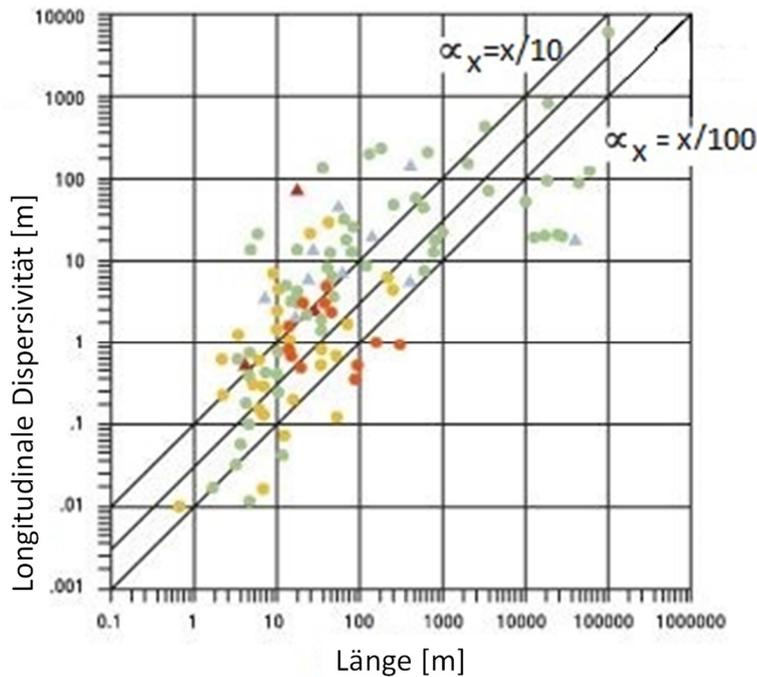


Abbildung 8: Darstellung der longitudinalen Dispersivität als Funktion des Maßstabes (Länge) x aus Gelhar et al. (1992)

Für die Abschätzung der longitudinalen Dispersivität an einem bestimmten Punkt, mit gegebenem Abstand (x) von einer Schadstoffquelle, gilt näherungsweise die allgemeine Beziehung in Gleichung (17) (Appelo & Postma, 1999; Kobus et al., 1992).

Die Werte für b schwanken je nach Beschaffenheit des Grundwasserleiters. So liegen die Größenordnungen für poröse Medien üblicherweise bei $b=1/10$ können jedoch auch vereinzelt auf Werte bis zu $1/100$ sinken, wie aus der einfachen Beziehung in Gleichung (17) zu sehen ist (Appelo & Postma, 1999; Ptak & Teutsch, 1994).

$$\alpha_L = b \cdot (x - x_0) \quad (17)$$

$$\frac{1}{100} < b < \frac{1}{10}$$

Longitudinale Dispersivität, Vermischung in Fließrichtung α_L : [m]; Fließstrecke zwischen Startpunkt und Betrachtungspunkt $x-x_0$: [m]; Koeffizient b [-]

Nach Xu & Eckstein (1995) lässt sich die Darstellung einer linearen Beziehung zwischen der Fließstrecke und der longitudinalen Dispersivität (α_L) nicht mit einer Beziehung über mehrere Größenordnungen klar beschreiben. So ist die Beziehung aus Gleichung (17) nur innerhalb von Größenordnungen von 10 m bis 1000 m zuverlässig. Xu & Eckstein (1995) decken mit ihrer nicht-linearen Beziehung aus Gleichung (18) einen größeren Datenbereich ab und erweitern somit die Betrachtung auf eine größere Fließstrecke.

$$\alpha_L = 0.83 \cdot (\log(x - x_0))^{2.414} \quad (18)$$

Longitudinale Dispersivität, Vermischung in Fließrichtung α_L : [m]; Fließstrecke zwischen Startpunkt und Betrachtungspunkt $x-x_0$: [m]

Für einen Grundwasserleiter aus homogenen jedoch unendlich ausgedehnten Einzelschichten kann die longitudinale Dispersivität in Abhängigkeit des Fließweges, des mittleren k_f -Wertes und seiner Varianz nach Mercado (1967) und Gelhar et al. (1979) angegeben werden (siehe Gleichung (19)).

$$\alpha_L = \left(\frac{\sigma k_f}{k_f}\right)^2 \cdot x \quad (19)$$

Longitudinale Dispersivität, Vermischung in Fließrichtung α_L : [m]; mittlerer Durchlässigkeitsbeiwert \bar{k}_f : [$m \cdot s^{-1}$]; Varianz des k_f - Wertes σk_f : [$m \cdot s^{-1}$]

Zu einer Unterschätzung der Dispersivität kommt es bei starker Inhomogenität des Grundwasserleiters. Mehrschichttransportmodelle von Schröter (1983) berücksichtigen auch horizontale Inhomogenitäten (Matthess, 1994).

Im Allgemeinen ist die transversale Dispersivität (α_T) deutlich kleiner als die longitudinale Dispersivität (α_L). Das Verhältnis von transversaler zu longitudinaler Dispersivität liegt nach Lege et al. (1996) und Marsily (1986) in etwa zwischen 1/4 und 1/10. Kobus et al. (1992) schlagen ein Verhältnis von 1/20 vor. Nach Kinzelbach (1986) kann es im Einzelfall auch 1/100 betragen. Appelo & Postma (1999) geben einen ungefähren Anteil der transversalen Dispersivität von 10 % an der longitudinalen Dispersivität in porösen Medien an. Matthess (1997) weist auf sehr geringe transversale Dispersivitäten von 1/100 bis 1/1000 des longitudinalen Dispersionskoeffizienten in geschichteten Grundwasserleitern hin. Der transversale Dispersionskoeffizient wird in einen horizontalen und vertikalen Anteil zerlegt. Die vertikale Komponente des transversalen Dispersionskoeffizienten ist sehr klein und reflektiert die geringe vertikale Durchmischung. Nach Gelhar et al. (1992) liegt sie im Zentimeter bis Meter Bereich, nach Langguth & Voigt (2004) im Bereich der molekularen Diffusion.

Die Formulierung des dispersiven Stoffflusses in Gleichung (20) erfolgt analog zum diffusiven Stofffluss (siehe Gleichung (12)) unter stationären Bedingungen nach dem **1. Fickschen Gesetz**:

$$J_{\text{disp}} = -n_e \cdot D \cdot \nabla c \quad (20)$$

Dispersiver Fluss j : [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]; Dispersionskoeffizient D : [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];
Nutzbare Porosität n_e : [-]; $\partial_{x,y,z} = \nabla c$

5.2 Hydrogeochemische Prozesse

Hydrogeochemische Prozesse sind Prozesse, die die Konzentrationen eines Schadstoffes in den einzelnen Kompartimenten Luft-Wasser und Boden nachhaltig beeinflussen. Besonders der Abbau der Schadstoffe durch mikrobielle Prozesse ist dabei von großer Bedeutung, da er tatsächlich zu einer nicht-reversiblen Reduktion der Schadstoffe führt.

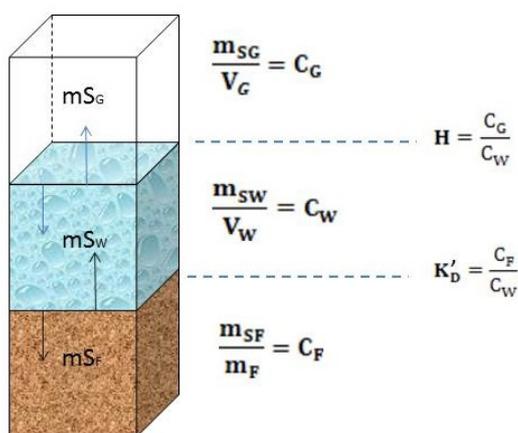
5.2.1 Mehrphasenfluss

Die Verteilung von Schadstoffen im 3-Phasensystem - Boden-Wasser-Luft in der ungesättigten Zone hängt vor allem von den Größen: Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und Polarität, ausgedrückt durch den Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten, ab (Grathwohl, 1997). Die Verteilung zwischen Bodenluft und Boden wird durch den Dampfdruck bestimmt, während die Verteilung zwischen Bodenluft und Bodenwasser zusätzlich durch die Löslichkeit beeinflusst wird (Fiedler et al., 1997). Die jeweiligen Verteilungskoeffizienten sind ein Maß für die Gleichgewichtslage des Systems. Unter stationären Verhältnissen, d.h. es hat sich ein Gleichgewicht zwischen einem Fluid und den Phasen Luft, Bodenwasser und Feststoff eingestellt, kann man aus den entsprechenden Verteilungskoeffizienten die Konzentrationen des Fluids in den jeweiligen Phasen berechnen. Im ungesättigten Raum unterscheidet man die Kompartimente Luft, Wasser und Boden (fest).

Grundsätzlich bewegen sich drei Phasen durch den Porenraum des Bodens: Luft, Wasser und Fluid (Schadstoffflüssigkeit). Alle Phasen stören sich dabei gegenseitig bei der Migration durch den Porenraum. Jede einzelne Phase muss eine spezifische Mindestsättigung erreichen, um fließen zu können, die vom Fluid selbst und vom jeweiligen Boden abhängen. Die phasenbezogenen Mindestsättigungen betragen für Wasser 28 %, für Luft 14 % und für organische Flüssigkeiten 30 % (Stupp, 2001). Dringt eine Flüssigkeit in den Boden ein, überwiegt in der **ungesättigten Zone** zunächst der vertikale Fluss. Sickerwasser bewegt sich genau dann, wenn die Mindestsättigung an Wasser überschritten ist. Im Bereich der Bodenkunde wird dieser Wassergehalt, der der Mindestsättigung entspricht auch Feldkapazität genannt. Solange der Wassergehalt der Mindestsättigung unterschritten ist, halten Kapillarkräfte und Haftwasser die Flüssigkeit zurück (Wöstmann, 2007).

Das Grundwasser bewegt sich ausschließlich in Abhängigkeit des Potentialgefälles und der Durchlässigkeit der Sedimente. Die Schadstoffe können dabei a) gelöst oder b) als eigene Phase auftreten (siehe Tabelle 3). Die in Wasser gelösten Stoffe, werden mit dem Grundwasserstrom transportiert, geochemische Reaktionen treten dabei innerhalb des gesamten Verteilungsraumes im Aquifer auf. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten können diese Reaktionen an der Grenzfläche auftreten. Durch unterschiedliche Dichten, kommt es bei nicht mischbaren Flüssigkeiten zu Verdrängungsströmungen. Oft kommt es zu sogenannten Mischphasen, die im Gegensatz zu ihren Primärphasen veränderte physikalische Eigenschaften und auch Dichten aufweisen (Wöstmann, 2007).

Die nicht mit Wasser mischbaren, leichten Flüssigkeiten (LNAPL = Light-Non-Aqueous-Phase-Liquids, spez. Dichte < Dichte_{Wasser}) schwimmen auf dem Grundwasser auf, es tritt in der gesättigten Zone eine Zwei-Phasen-Strömung auf (Wöstmann, 2007). Die LNAPL-Phase breitet sich mit dem Gefälle aus, jedoch ist die Abstandsgeschwindigkeit in der Regel kleiner als die des nicht verunreinigten Wassers. Die Phase kann sich solange ausbreiten, bis Kapillarkräfte und Schwerkraft im Gleichgewicht sind. Ändert sich der hydraulische Gradient durch Absenken des Grundwasserspiegels, kann die Phase erneut mobilisiert werden (Wöstmann, 2007). Schwerölphasen (Teeröl) sinken infolge der hohen Dichte herab (DNAPL = Dense-Non-Aqueous-Phase-Liquids, spez. Dichte > Dichte_{Wasser}), wozu eine bestimmte Schichtdicke an der Grundwasseroberfläche notwendig ist. Der kapillare Eintrittswiderstand ist bei feinkörnigen Sedimenten größer als bei grobkörnigen, die Phase neigt daher auch zum Umfließen von feinkörnigen Sedimenten. Nach Hölting & Coldewey (2013) ist für Mittelsande ($k_f = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) eine Höhe von 0,1 m zu überwinden, um absinken zu können.



Gleichungen zur Berechnung von H siehe Gleichung (21) und K_D' siehe Gleichung (29)

m_{SG} : Schadstoffmasse in der Gasphase [kg]; m_{SW} : Schadstoffmasse in der wässrigen Phase [kg]; m_{SF} : Schadstoffmasse im Boden [kg]; V_G : Volumen der Gasphase [l]; V_W : Volumen der wässrigen Phase [l]; m_F : Bezugsgröße Boden [kg]; C : Konzentration der Schadstoffe in der Gasphase und Flüssigphase [mg/l]; Schadstoff im Boden [mg/kg]; H [-], K_D' [l/kg]

Abbildung 9: Schadstoffverteilung im 3-Phasensystem. G: Gas (Luft), W: Wasser, F: Boden der ungesättigten Bodenzone (Reisinger & Grathwohl, 1996)

Die DNAPL-Phase kann sich bis auf die Sohle des Grundwasserleiters (Aquitarde) ausbreiten und nach Erreichen der Restsättigung in Richtung des Grundwasserstromes strömen (Abstrom). Es ist jedoch auch theoretisch möglich, dass der Schadstoff bis zum Erreichen der Restsättigung, entsprechend des Reliefs des Grundwasserleiters, entgegengesetzter Richtung (Zustrom) fließt (Wöstmann, 2007).

Auch das Ausbreiten einer Phase auf dem GW-Spiegel (LNAPL) und die Ausbreitung als Schwerphase (DNAPL) erfordert Fluidgehalte oberhalb der Mindestsättigung. Wird die Mindestsättigung unterschritten, verhartet die LNAPL auf dem GW-Spiegel oder die DNAPL

erreicht die GW-Sohle nicht. Diese verharrende NAPL-Phase unterliegt nun nur noch chemischen Folgereaktionen wie Volatilisierung, Lösung oder Abbau (s.u.).

Während in der ungesättigten Zone die Phasen Luft, Wasser, Boden, DNAPL und LNAPL vorliegen, reduziert sich das Phasensystem in der **gesättigten Zone** auf die Phasen Aquifermaterial (Fest) und Grundwasser (Flüssig) und NAPL. Im Kompartiment Wasser/Luft beschreibt die Henry-Konstante K_H , (bzw. der Henry Koeffizient H) und im Kompartiment Boden/Wasser der Verteilungskoeffizient K_D die Verteilung des Schadstoffs zwischen den einzelnen Phasen (siehe auch Kapitel 5.2.4, Retardation und Sorption und Kapitel 5.2.2, Volatilisierung).

Das Risiko, das von einem Grundwasserschadensfall, der durch organische Flüssigkeiten verursacht wird, ausgeht, hängt neben den Eigenschaften des Aquifers und dem Chemismus des Grundwassers also auch von den Lösungsseigenschaften des Schadstoffes ab. Drei Fälle sind zu unterscheiden:

Tabelle 3: Phasenbildung aufgrund von Dichteunterschieden (MALBO, 2006)

Phase	Löslichkeit	Dichteeffekt	Dichte [g/cm ³](20°C)	Löslichkeit ¹ [mg/l] (25°C)	Beispiel
Keine Phase	Vollständige Lösung	Kein Dichteeffekt	~1 Verhält sich wie Grundwasser		Polare Lösungsmittel wie Ethanol, einige LCKW
Eigene Phase, LNAPL = light non-aqueous phase	Geringe oder unvollständige Lösung	Leichtphase (schwimmt auf)	<1	175 bis 1780	BTEX, MKW
Eigene Phase, DNAPL = Dense non-aqueous phase	Geringe oder unvollständige Lösung, hoher Eintrag	Schwerphase (sinkt ab)	>1	<0,000062 bis 31	PAK, LCKW

¹: Angaben nach Anhang 11.2

5.2.2 Volatisierung (Verflüchtigung)

Die Verflüchtigung von Schadstoffen wird zwischen den Kompartimenten Wasser-Luft im Wesentlichen durch seinen Dampfdruck bestimmt, welcher von der Temperatur und der Diffusionsgeschwindigkeit im Medium abhängt. Im Kompartimenten Boden-Wasser-Luft beeinflussen auch Sorptions- und Desorptionsprozesse die Verflüchtigung. Die Wasserlöslichkeit der Gase verringert sich mit steigender Temperatur und abnehmendem Dampfdruck. Ebenso verringert sich die Gasdiffusion, bzw. die Bewegungsenergie der Moleküle an den Phasenübergängen, mit steigendem Wassergehalt in den Poren (Scheffer et al., 2010).

Der Henry-Koeffizient (H) beschreibt das Lösungsgleichgewicht zwischen den Konzentrationen in der flüssigen und gasförmigen Phase und ist formal dimensionslos. In der Literatur werden häufig die molaren Konzentrationen in [mol/l] zu einander ins Verhältnis gesetzt:

$$H = \frac{c_G}{c_W} \quad (21)$$

Henry-Koeffizient H: [-]; Verhältnis der Konzentration Schadstoff in der Gasphase zu Schadstoff in Wasser gelöst mit c_G/c_W : jeweils in [mg/l]

Die Konzentration in der Gasphase kann näherungsweise über das ideale Gasgesetz berechnet werden:

$$c_G = \frac{n}{V} = \frac{\sigma}{R \cdot T} \quad (22)$$

allgemeine Gaskonstante R: [8.314 Pa m³ mol⁻¹K⁻¹]; Konzentration in der Gasphase c_G : [mol/l]; Partialdruck σ : [Pa]; Temperatur in Kelvin T; 20°C=293,15K

Aus Gleichung (21) und Gleichung (22) folgt das Henry' sche Gesetz in Gleichung (24), welches die Volatisierung einer in Wasser gelösten flüchtigen Verbindung beschreibt. Anstelle des dimensionslosen Henry-Koeffizienten (H) tritt hier H' auf:

$$H' = R \cdot T \cdot H \quad (23)$$

Henry-Koeffizient H: [-]; Henry – Koeffizient H': Gasaufnahme-fähigkeit der Gas in Wasser – Lösung: [Pa · m³ · mol⁻¹]; Temperatur in Kelvin T; 20°C=293,15K; allgemeine Gaskonstante R: [8,314 Pa m³ mol⁻¹K⁻¹]

Henry-Gesetz:

$$\sigma = H' \cdot c_W \Leftrightarrow H' = \frac{\sigma}{c_W} \quad (24)$$

Henry – Koeffizient H': Gasaufnahme-fähigkeit der Gas in Wasser – Lösung [Pa m³ mol⁻¹]; Partialdruck σ : [Pa]; Konzentration des Schadstoffes in Wasser c_w : [mg · l⁻¹] oder [mol · m⁻³]

In der Literatur wird auch häufig die Henry-Konstante, K_H , beschrieben. Sie ist der inverse Wert des Henry-Koeffizienten H' . In der Literatur sind diese Begriffe jedoch oft nicht konsequent eindeutig zugeordnet. Demzufolge werden auch unterschiedliche Varianten des Henry-Gesetzes angegeben. Es ist darauf zu achten, die passenden Koeffizienten zu verwenden.

Da die Verteilung eines Schadstoffes zwischen Bodenluft und Bodenwasser maßgeblich vom Dampfdruck, bzw. der Löslichkeit des Stoffes in Wasser abhängen (Fiedler et al. 1997), kann der Henry-Koeffizient auch näherungsweise nach Reisinger & Grathwohl (1996) aus der Wasserlöslichkeit und dem Dampfdruck berechnet werden (Gleichung (25)):

$$H' = \frac{P_S}{L} \text{ und mit Gleichung (23) } \rightarrow H = \frac{P_S}{L \cdot R \cdot T} \quad (25)$$

Henry-Koeffizient H' : Gasaufnahme-fähigkeit der Gas-in-Wasser-Lösung: [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]

Henry-Koeffizient H : [-]; Wasserlöslichkeit L : [mol l^{-1}]; Sättigungsdampfdruck P_S : [kPa]

Die Substanzen können nach ihrer Flüchtigkeit wie folgt eingeteilt werden (Fiedler et al., 1997):

- $H' > 100$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]: Die Substanz ist sehr **leicht flüchtig**: Der Diffusionswiderstand kontrolliert den Verteilungsprozess. Die Substanz kann bereits ausgasen, ohne dass mikrobieller Abbau stattgefunden hat. Beispiele: LCKW ($H_{25^\circ\text{C}} > 0,04$), BTEX (Toluol, Ethylbenzol, Benzol)
- $25 > H' > 100$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]: Die Substanz ist bedingt durch einen höheren Diffusionswiderstand bedeutend **mäßig flüchtig** ($0,01 < H_{25^\circ\text{C}} < 0,04$). Beispiel: Naphthalin: $H: 3,04 \cdot 10^{-2}$ [-], Phenanthren: $H: 1,07 \cdot 10^{-3}$ [-]. Anthracen: $H: 1,32 \cdot 10^{-3}$ [-]
- $1 < H' < 25$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]: Die Substanz ist **sehr gering flüchtig**. Konkurrierende Prozesse, wie beispielsweise die Sorption an Kolloide oder Feststoffe, herrschen eher vor ($0,0004 < H_{25^\circ\text{C}} < 0,01$)
- $H' < 1$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]: Die Verflüchtigung aus der Wasserphase ist **nicht signifikant**. ($H_{25^\circ\text{C}} < 0,0004$). Beispiel: Phenol: $2,58 \cdot 10^{-5}$ [-]

H : berechnet nach Gleichung (25) nach Reisinger & Grathwohl (1996). Gemessene Werte können davon abweichen, liegen aber in der gleichen Größenordnung.

Der Henry-Koeffizient kann von einigen Parametern, durch Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen, beeinflusst werden. So nimmt der Henry-Koeffizient mit abnehmender Temperatur ab und zeigt somit eine Verschiebung des Phasengleichgewichts in Richtung des Wassers an. Dies muss bei der Berechnung von Schadstoffkonzentration im Sickerwasser bei einer mittleren Temperatur von ca. 10 °C im Untergrund berücksichtigt werden (Reisinger & Grathwohl, 1996).

Darüber hinaus können organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe eine Verschiebung des Gleichgewichtes durch Erhöhung oder Erniedrigung der Löslichkeit bewirken. An dieser

Stelle sei nur kurz auf die Anwesenheit von Salzen oder polaren Lösungsmitteln hingewiesen, die in geringen Konzentrationen zunächst eine Erhöhung der Löslichkeit, also eine Verschiebung in Richtung wässriger Phase, bewirken können. Steigt die Ionenkonzentration jedoch an, kann die Löslichkeit herabgesetzt werden. Der Prozess begünstigt die Phasentrennung und wird *Salting out* (Aussalzeffekt) genannt. Es kann bei leichtflüchtigen Komponenten wie z.B. Benzol zu einer Verschiebung des Verteilungskoeffizienten in Richtung Gasphase und damit zu einem Anstieg des Henry-Koeffizienten kommen (Reisinger & Grathwohl, 1996). Eine Folge wäre in diesem Zusammenhang das Mitführen von PAKs in der Gasphase durch hohe Benzolausgasung. Allerdings ist dieser Effekt nach Reisinger & Grathwohl (1996) selbst bei Salzkonzentrationen, die dem Meerwasser entsprechen, äußerst gering und kann für Grundwasserverunreinigungen vernachlässigt werden. In der Regel ist der beobachtete Effekt eher die Verschiebung des Phasengleichgewichtes in Richtung fester Phase in Folge einer Erhöhung der Sorptionskapazität im Sediment (siehe Kapitel 5.2.4).

Der *Kosolvent-Effekt* bewirkt eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen bei Anwesenheit weiterer organischer Lösungsmittel wie Methanol, Benzol, Toluol, etc. (Lösungsvermittlung, siehe Kapitel 5.2.3 und 6.1.2). Dies führt zu einer Reduzierung des Henry-Koeffizienten und dadurch zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung Flüssiger Phase (Reisinger & Grathwohl, 1996; Wöstmann, 2007).

Erwähnenswert ist hier ebenso der Einfluss gelöster organischer Substanz (DOC), bzw. kolloidaler organischer Stoffe, auf die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zwischen gasförmiger und wässriger Phase. Je höher der Anteil an DOC umso kleiner wird der Henry-Koeffizient, d.h. die Flüchtigkeit einer Substanz wird herabgesetzt (Fiedler et al., 1997; Yin & Hassett, 1989) und das Gleichgewicht zu Gunsten der wässrigen Phase verschoben. Betrachtet man nun den Einfluss von gelöster organischer Substanz auf Desorptionsprozesse und das Mobilitätsverhalten der Schadstoffe, bewirkt eine Erhöhung von DOC auch einen Anstieg der Mobilität der Schadstoffe (Solubilisierung) und begünstigt die Desorption (Reisinger & Grathwohl, 1996) (siehe dazu Kapitel 6.1.2).

Dass alle Kompartimente und die dort ablaufenden Prozesse eng mit einander verzahnt sind und ein zusammenhängendes System bilden, zeigt auch der von Scheunert & Geyer (1989) erarbeitete Zusammenhang zwischen dem Anteil organischer Substanz eines Moor-Sandbodens und dem Henry-Koeffizienten. Je höher der Gehalt an organischer Substanz ist, desto höher ist auch die Sorptionsfähigkeit des Bodens und umso geringer der Henry-Koeffizient (siehe Kapitel 5.2.4).

5.2.3 Löslichkeit und Solubilisierung

Wasser gilt durch seinen ausgeprägten Dipolcharakter als sehr gutes Lösungsmittel. Dabei wird unter der Löslichkeit eines Stoffes die Fähigkeit verstanden, unter definierten Druck und Temperaturverhältnissen eine maximale Menge eines Stoffes lösen zu können. Die Löslichkeit steigt im Allgemeinen mit zunehmender Temperatur, höherer Konzentrationsunterschiede und

zunehmender Kontaktfläche der Phasen. Die meisten Kohlenwasserstoffe lösen sich schlecht bis mäßig in Wasser, so auch BTEX und PAK. Je polarer eine Verbindung ist, umso besser ist sie löslich (Wöstmann, 2007). Die Polarität wird durch funktionelle Gruppen erhöht. BTEX mit funktionellen Gruppen oder Heterozyklen, PAK mit eingebauten Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefelatomen, sind daher auch besser löslich als z.B. reine PAK. Hochmolekulare Ringstrukturen werden mit steigender Ringzahl unpolarer.

Die Polarität eines Stoffes kann durch den **Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten** beschrieben werden (K_{OW}). Der K_{OW} -Wert ist ein dimensionsloser Verteilungskoeffizient, der das Verhältnis der Konzentrationen einer Chemikalie in einem Zweiphasensystem aus *n*-Oktanol und Wasser angibt. Je unpolarer (hydrophob, lipophil) der Charakter des zu untersuchenden Schadstoffes ist, desto größer der K_{OW} -Wert, umso geringer ist die Löslichkeit in Wasser und demzufolge auch die Mobilität des Schadstoffes im Grundwasserleiter. PAK weisen eine geringe Polarität auf, jedoch steigt diese mit der Anzahl der Ringe in der Struktur (Appelo & Postma, 1999; Fetter, 1999). Der K_{OW} -Wert ist definiert als:

$$K_{OW} = \frac{C_{Oktanol}}{C_{Wasser}}; [-] \quad (26)$$

Häufig wird in der Literatur der logarithmierte Wert verwendet ($\log K_{OW}$).

Reine Stoffgemische kommen aber in der Regel selten vor. So kann die Löslichkeit in Anwesenheit von Salzen, anderen Schadstoffen oder auch gelöster organischer Substanz (DOC) erhöht oder erniedrigt werden (siehe ausführlich in den Kapiteln 5.2.2 und 6.1.2). Die effektive Löslichkeit in einem Mehrkomponentengemisch ähnlicher Substanzen weicht von der Löslichkeit eines einzelnen Stoffes ab und kann näherungsweise nach dem **Raoult'schen Gesetz** (siehe Gleichung (27)) berechnet werden (Wisotzky, 2011).

Das Gesetz leitet sich ursprünglich aus den idealen Gasgesetzen ab, welches für die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels in einer Lösung besagt, dass der Partialdampfdruck (P_i) einer Komponente gleich dem Stoffmengenanteil (x_{mol}) dieser Komponente, multipliziert mit dem Dampfdruck des Reinstoffes (P_{rein}) ist.

$$P_i = x_{mol} \cdot P_{rein} \quad (27)$$

Dampfdruck des Reinstoffes P_{rein} : [Pa]; Partialdampfdruck P_i : [Pa]; x_{mol} der Anteil der Fraktion am Gesamtgemisch in Mol berechnet [-]

Hieraus lässt sich die effektive Wasserlöslichkeit (C_w) ableiten (Wisotzky, 2011):

$$C_w \cong x_{mol} \cdot L \quad (28)$$

effektive Löslichkeit C_w : [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]; x_{mol} der Anteil der Fraktion am Gesamtgemisch in Mol berechnet [-]; Wasserlöslichkeit der Einzelfraktion L: [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

So kann die Herabsetzung der Wasserlöslichkeit einzelner BTEX Komponenten durch die Anwesenheit anderer BTEX erklärt werden (Wisotzky, 2011). Allerdings bleiben hierbei Effekte, wie der bereits erwähnte *Kosolvent-Effekt* (Lösungsvermittlung) unberücksichtigt (Rommel et al., 1998) (siehe auch Kapitel 5.2.2 und 6.1.2).

5.2.4 Sorption und Retardation

Die Sorption organischer Schadstoffe in Böden und Sedimenten ist größtenteils auf relativ schwache physikalische, chemische und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Sorbenten und dem organischen Schadstoff zurückzuführen (Chiou et al., 1982; Karickhoff, 1981; Karickhoff et al., 1979; Schwarzenbach & Westall, 1981). Als Sorbenten wirken vor allem Tonminerale, Eisen- und Manganhydroxide und organische Substanzen, wie Huminstoffe, mikrobielle Schleime, Mikroorganismen und Pflanzenbestandteile. Tonminerale gelten besonders in Aquifern, in Deckschichten oder eingeschalteten Linsen, der norddeutschen Tiefebene als häufig auftretende Sorbenten für Kationen oder auch Anionen. Lokal treten Eisen- und Manganhydroxide (Aluminiumhydroxide) als Kolloide auf, die ebenfalls Ionen, bevorzugt Schwermetalle, binden können (Matthess, 1994). Wirksame Sorbenten der festen Phase stellen vor allem organische Einschaltungen, wie Huminstoffe, Torf, kohlige Substanzen dar. Aufgrund der vorherrschenden Heterogenität in Böden und Sedimenten der Norddeutschen Tiefebene, treten sowohl Adsorptions- als auch Absorptionsphänomene auf, die unter dem Begriff Sorption zusammengefasst werden (Grathwohl, 1997).

Im allgemeinen ist die Sorption reversibel, nur in seltenen Fällen wird von einer irreversiblen Resorption, die auf Komplexbildung zurückzuführen ist, berichtet, wie Isaacson & Frick (1984) dies für chlorierte Phenolverbindungen erwähnen. Häufig ist jedoch eine sehr langsame Reaktionskinetik für die vermeintlich irreversible Sorption verantwortlich (Grathwohl, 1997).

Zur mathematischen Beschreibung der Sorption dienen Adsorptionsisothermen. Sie beschreiben, dass sich bei konstanter Temperatur ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration eines Stoffes (Sorbentiv) in einer Lösung, die in Kontakt mit einem Feststoff (Sorbens) steht, und der am Feststoff sorbierten Konzentration dieses Stoffes (Beladung, Gleichung (29)). Hierbei werden die zugrundeliegenden Sorptionsprozesse als ein Prozess zusammengefasst. Die Isothermen drücken somit die unterschiedlichen Sorptionsprozesse als Summe in ihrer Wirkung aus (Grathwohl, 1997).

Gleichung (29) beschreibt am einfachsten die Verteilung zwischen Sorbens und Sorbat mit K_D' als lineare **Henry-Isotherme**. Dieses Modell kann nur bei unpolaren Verbindungen und niedrigen Konzentrationsniveaus der Schadstoffe ($c < 50$ % der Wasserlöslichkeit eines Stoffes), bzw. noch nicht vollständiger Beladung des Sorbens, verwendet werden. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Beladung pro Zeiteinheit ab wodurch die lineare Beziehung zwischen Lösungskonzentration und Beladung nicht mehr gegeben ist (Scheffer et al., 2010). Es wird von einer homogenen Verteilung des Sorbens, bezüglich der zu belegenden Sorptionsplätze, im Sediment ausgegangen. Das maximale Fassungsvermögen eines Sorbens,

die Sorptionskapazität, ist jedoch nicht homogen verteilt und variiert je nach Zusammensetzung (Karickhoff, 1981; Karickhoff et al., 1979; Kleineidam et al., 1999; Rügner et al., 2004). Im einfachsten, linearen Fall, ergibt sich der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_D') aus der Steigung der Isotherme und drückt damit mit zunehmender Steigung die ansteigende Sorptionsfähigkeit eines Stoffes aus (Grathwohl, 1997; Scheffer et al., 2010).

$$K_D' = \frac{C_F}{C_W} \Leftrightarrow C_F = K_D' \cdot C_W \quad (29)$$

Verteilungskoeffizient K_D' : [l/kg]; sorbierte Konzentration C_F : [mg/kg]; Konzentration in der flüssigen Phase C_W : [mg/l]

Teilweise wird in der Literatur der Verteilungskoeffizient auch einheitenlos angegeben. Dann errechnet sich der Wert des K_D -Wertes durch Multiplikation des K_D' -Wertes mit dem Quotienten aus der Lagerungsdichte (θ_L) und der Porosität (n) wie folgt:

$$K_D = K_D' \cdot \frac{\theta_L}{n} \quad (30)$$

Lagerungsdichte θ_L : [kg/l]; Porosität n [-]; K_D : [-]; Verteilungskoeffizient K_D' : [l/kg]

Die **Freundlich-Isotherme** (Gleichung (30)) beschreibt einen nicht linearen Beladungszustand solange noch keine Maximalbeladung erreicht ist. Dieser Ansatz setzt keine Homogenität der Beladungsplätze innerhalb eines Sorbens voraus, welche auf eine Verschiedenartigkeit der Adsorptionsstellen zurückzuführen sein kann oder aber erst beim eigentlichen Adsorptionsvorgang durch die Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Atomen oder Molekülen entstehen, wie dies bei stark polaren oder ionisierenden Verbindungen der Fall sein kann. Allerdings konnte für sehr stark sorbierende und unpolare Verbindungen bislang keine nicht-Linearität festgestellt werden (Scheffer et al., 2010), so dass die Gültigkeit von Gleichung (29) angenommen wird. Dies bestätigen die Arbeiten verschiedener Autoren und zeigen, dass mit guter Näherung die häufig verwendete Freundlich Isotherme mit $1/n = 1$ aus Gleichung (31) als lineare Adsorptionsisotherme analog Gleichung (29) aufgefasst werden kann und die Sorptionsprozesse auch bei höheren Schadstoffkonzentrationen so gut beschreibbar sind (Fiedler et al., 1997).

$$C_F = K_F \cdot C_W^{\frac{1}{n}} \quad (31)$$

Freundlich-Sorptionskoeffizienten K_F ; Freundlich-Exponenten $1/n$: (n beschreibt die Krümmung der Isotherme); sorbierte Konzentration C_F : [mg/kg]; Konzentration in der flüssigen Phase C_W : [mg/l].

Bedenkt man, dass die Anzahl der Plätze endlich ist, wird sich die Konzentration am Feststoff asymptotisch einem Maximalwert nähern. Diese Beziehung wird durch die **Langmuir-Beziehung** beschrieben (Grathwohl, 1997).

Während die Beziehungen nach Henry und Freundlich aus empirischen Beobachtungen stammen, führt Langmuir (Gleichung (32)) seine Ableitung auf physikalische Gesetzmäßigkeiten zurück. In kleinen Konzentrationsbereichen entspricht die Langmuir-Gleichung der linearen Henry-Beziehung. Auch hier wird die Steigung der Isotherme durch den Verteilungskoeffizienten (K_L) beschrieben. Die maximale Belegung des Sorbens (C_{max}) entspricht dem Wert der Asymptote.

$$C_F = \frac{K_L \cdot C_W \cdot C_{max}}{1 + K_L \cdot C_W} \quad (32)$$

Langmuir-Koeffizienten K_L ; maximale Belegung C_{max} ; sorbierte Konzentration C_F : [mg/kg]; Konzentration in der flüssigen Phase C_W : [mg/l]

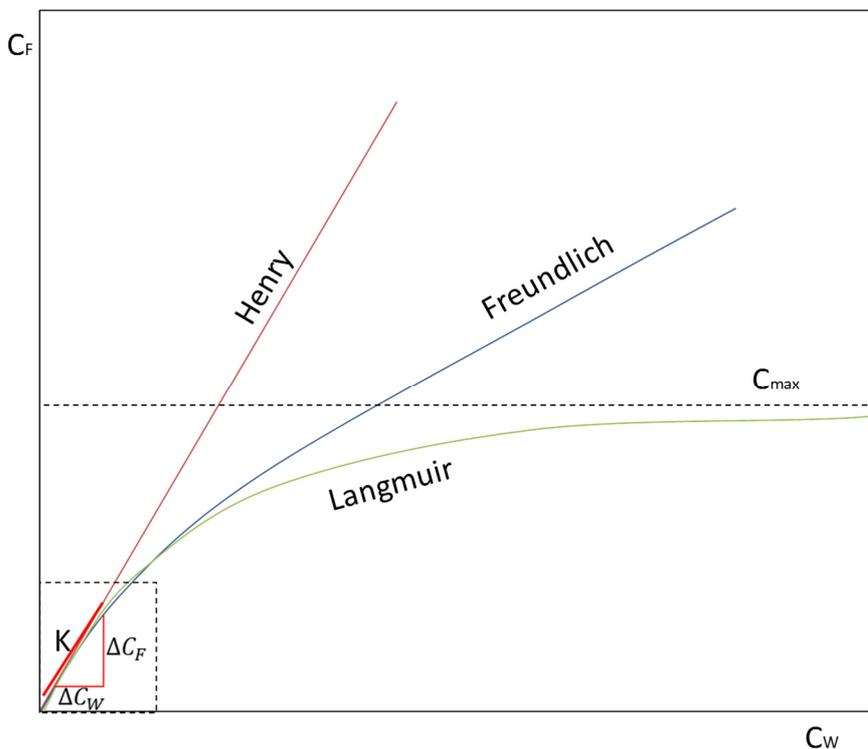


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen nach Henry, Freundlich und Langmuir

Die Feststellung einer linearen Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten genannt K'_D -Wert und dem Anteil an organischer Substanz f_{oc} geht auf Karickhoff et al. (1979) zurück (Gleichung (33)), der dadurch die enorme Bedeutung des organischen Materials als Sorbens für organische Schadstoffe deutlich macht.

$$K'_D = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (33)$$

f_{oc} : Werte zwischen 0 und 1 als Anteil organischen Kohlenstoffs von 100 Teilen berechnet in [g/g]; Gleichgewichtsverteilungskoeffizient Boden/Wasser K'_D : [l/kg], K_{oc} [l/kg]. Anmerkung: DiToro (1985) ersetzt f_{oc} durch f_s (Anteil organischen Kohlenstoffs plus Tonfraktion in [g/g])

Die Sorption im Boden wird hiernach vereinfacht durch den Bodensorptionskoeffizienten K_{oc} ausgedrückt. Karickhoff et al. (1979) weisen jedoch darauf hin, dass die Korngrößenverteilung im Sediment den Verteilungskoeffizienten K_D' mitbestimmt. So haben sandig dominierte Sedimente einen deutlich geringeren Verteilungskoeffizienten, als die tonig-siltig ausgeprägten Proben, d.h. der Sandanteil wirkt eher verdünnend (Karickhoff, 1981). Steht nur ein geringer Anteil organischer Substanz zur Verfügung, geht die Bedeutung des organischen Materials zugunsten der Tonminerale als Sorbens zurück (Schwarzenbach & Westall, 1981) und die Gleichung verliert ihre Gültigkeit. (Scheffer et al., 2010). Die Linearität der Sorption ist nach Karickhoff et al. (1979) und Karickhoff (1981) jedoch nur gegeben, wenn die Löslichkeit des organischen hydrophoben Schadstoffes $< 10^{-3}$ mol/l beträgt. Dies trifft für die PAK aber auch für Trimethylbenzol zu (siehe Anhang 11.2). Die Berechnung wird im Allgemeinen nur für C_{org} -Gehalte $\geq 0,1$ % und ein Ton/ C_{org} Verhältnis < 40 , besonders für unpolare Verbindungen, als sinnvoll erachtet (Scheffer et al., 2010). Aus den genannten Gründen ist daher die Berechnung von K_D' Werten aus Gleichung (33) kritisch zu betrachten. Piwoni & Banaerjee (1989) verweisen auf eine direkte Beziehung zwischen $\log K_D$ und $\log K_{ow}$ für unpolare Verbindungen in Böden mit einem C_{org} -Gehalt unterhalb 0,1 % an. Die Neigung der Korrelationsgeraden aus Gleichung (33) liegt für C_{org} -Gehalte $> 0,1$ % in einem Bereich zwischen 0,7 und 0,03 gemäß ihrer Lipophilität (Matthess, 1994).

Da das Verteilungsgleichgewicht zwischen Sorbens und Schadstoff durch stoffspezifische Eigenschaften, wie der Wasserlöslichkeit, dem Dampfdruck und der Polarität maßgeblich bestimmt wird, können Sorptionskoeffizienten, wie der Bodensorptionskoeffizient (K_{oc}), insbesondere für hydrophobe Verbindungen ($\log K_{ow} > 4$) mit Hilfe des Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) abgeschätzt werden. Es wurden bisher zahlreiche empirische Beziehungen zwischen dem Bodensorptionskoeffizienten (K_{oc}) und dem n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) hergeleitet (Gleichung (34)). Diese Beziehungen gelten in einem theoretischen Modellboden, der aus 100 % organischem Kohlenstoff besteht ($f_{oc} = 1$).

Die lineare Beziehung zwischen K_{oc} und K_{ow} drückt sich in dem nahe bei 1 liegenden Faktor a der Gleichung (34) (Tabelle 4) für PAK und BTEX aus. Somit ergibt sich im Allgemeinen eine vereinfachte Beziehung von $K_{oc} = K_{ow} \cdot 1 \cdot 10^b$. Die Mehrzahl der in den verschiedenen Quellen zu findenden Korrelationen zwischen K_{oc} und K_{ow} liegt innerhalb eines Variabilitätsfaktors von 2 eng beieinander und lassen sich daher grundsätzlich gut zur Abschätzung der K_{oc} -Werte einsetzen (Förstner & Grathwohl, 2007).

$$\log K_{OC} = b + a \cdot \log K_{OW}$$

(34)

Tabelle 4: Zusammenstellung der empirisch ermittelten Konstanten (a, b) und Angabe von R² aus verschiedenen Quellen zur Berechnung des kohlenstoffnormierten Verteilungskoeffizienten (K_{OC})

Koeffizient	a	b	R ²	Quelle
$\log K_{OC} = b + a \cdot \log K_{OW}$				
PAK	0,99-1,08 (1,03)	-0,81bis - 0,41 (-0,61)	0,89	Seth et al. (1999)
PAK	0,699	0,755	0,69	Chu & Chan (2000) ¹
PAK, Böden mit hohem C _{org} Anteil	1,06	-0,72	0,96	XIA & Ball (1999) ¹
BTEX/PAK	0,989	-0,35	0,997	Karickhoff (1981) ⁵
leicht flüchtig	0,7919	0,0784	0,97	DiToro (1985) ²
nicht oder gering flüchtig	0,983	0,00028		DiToro (1985) ²
nicht polare organische Stoffe	0,72	0,49	0,95	Schwarzenbach & Westall (1981) ⁴
$\log K_{OC} = b - a \log L$				
BTEX/PAK (Aromaten)	~1	0,340	0,99	Chiou et al. (1982) ³
Diverse	0,88	0,07		Seth et al. (1999)

¹: Gleichungen aus (KORA-TV1, 2008), ²: US-EPA (1996), ³: Konstanten gelten nur für Aromaten. ⁴: mit $\log K_D' = \log f_{OC} + \log K_{OC}$, ⁵: Karickhoff et al. (1979): $\log K_{OC} = 1 \cdot \log K_{OW} - 0.21$

Die empirischen Beziehungen berücksichtigen zwar das unterschiedliche Sorptionsverhalten bestimmter Schadstoffgruppen, jedoch nicht die Variabilität der Struktur und Zusammensetzung des organischen Materials als Sorbens. Die Qualität und Zusammensetzung der organischen Verbindungen wirkt jedoch entscheidend auf die Sorptionseigenschaften der Böden ein und bestimmt daher maßgeblich die Art der Sorption und die Sorptionskapazität (Karickhoff et al., 1979; KORA-TV1, 2008; Scheffer et al., 2010; Schwarzenbach & Westall, 1981). In einem für Aquifere typischen, diagenetisch nicht oder nur wenig verändertem Material, lässt sich eine lineare Sorption annehmen. Chiou et al. (1982) stellen hierzu die Sorption einer hydrophoben Phase als Verteilung zwischen organischer Phase und Wasser dar.

Dieser Prozess wird daher in der Literatur auch in Analogie zu einem Lösungsprozess verstanden und als *partitioning* bezeichnet. Die organischen Schadstoffe werden im Material eingelagert (absorbiert), so dass die Sorption über weite Bereiche einem linearen Sorptionsverhalten, wie in Gleichung (29) dargestellt, entspricht (KORA-TV1, 2008). Dies gilt besonders für Substanzen mit einem niedrigen Henry-Koeffizienten (Fiedler et al., 1997). Da DiToro (1985), entgegen der üblichen empirischen Korrelationen, davon ausgeht, dass sich kein steady state Zustand zwischen Desorption und Sorption eingestellt hat, greift er bei seinen Korrelationen auf die Unterscheidung durch stoffspezifische Parameter wie dem Henry-Koeffizienten (H) zurück. DiToro (1985) unterscheidet daher zur Berechnung der K_{oc} -Werte zwischen leicht-flüchtigen und flüchtigen Substanzen (Tabelle 4) (siehe Kapitel 5.2.2). Ebenso geht in seine empirische Gleichung der Anteil der Tonfraktion ein, so dass in Gleichung (33) der Term f_{oc} durch f_s (= Anteil Ton und Organik in g/g) ggf. zu ersetzen ist. Eine Limitierung der Gleichung durch eine untere C_{org} -Grenze ist nicht angegeben. Durch dieses Vorgehen wird durch DiToro (1985) dem hohen Anteil an Sorptionsfähigkeit des feinkörnigen Materials Rechnung getragen. Es ist jedoch zu bedenken, dass bereits geringe Gehalte an Organik diesen Einfluss stark reduzieren und so, insbesondere für hydrophobe Substanzen, bei einem Ton/ C_{org} Verhältnis < 40 (Scheffer et al., 2010) eine Berücksichtigung des Ton-Gehaltes unterbleiben kann. Ebenso ist zu bedenken, dass die Tonfraktion nur dann einen Einfluss haben kann, wenn sie feinverteilt und nicht in Linsenform, vorliegt. Letzteres führt dazu, dass die Linsen umflossen werden und es zu Sorptionsprozessen lediglich an den Kontaktzonen im Randbereich kommt. Eine Abschätzung des Einflusses ist generell schwierig und sollte von regionalen Untersuchungen abhängig gemacht werden. Um bei berechneten KD' -Werten Intervalle mit einer oberen und unteren Grenze bei schwankenden C_{org} -Gehalten angeben zu können, empfiehlt die US-EPA daher eine obere und untere Gültigkeitsgrenze von $f_{oc} = 0,03$ bis $0,77$ einzuführen und als Einzelwert das Geometrische Mittel anzugeben (US-EPA, 2014a). Diese Einschränkung ist als kritisch einzustufen, da auch hier die Sinnhaftigkeit des angegebenen Intervalls regional überprüft werden muss.

Die SCDM Datenbank der US-EPA die „Superfund Chemical Database (US-EPA, 2014a; US-EPA, 2014b) führt an, dass die entsprechenden K_{oc} -Werte nach DiToro (1985) berechnet werden sollten, wenn keine experimentell bestimmten Messdaten zum Verteilungskoeffizienten vorliegen (z.B. Batchversuch). In einer groß angelegten Studie der U.S. amerikanischen Umweltbehörde EPA (US-EPA, 1996) wurden hierzu experimentell bestimmte und nach DiToro (1985) berechnete K_{oc} Daten mit einem Bestimmtheitsmaß für die Regression von $R^2 = 0,97$ gegenübergestellt (siehe Anhang 11.2 und 11.3).

Die K_{oc} -Werte können ebenso über empirische Beziehungen mit Hilfe der Wasserlöslichkeit (L) der entsprechenden Substanz abgeschätzt werden, wie Gleichung (35) zu entnehmen ist (Chiou et al., 1982). Die entsprechenden Parameter sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

$$\log K_{OC} = b - a \log L \quad (35)$$

Wasserlöslichkeit L: [mol · l⁻¹]

Die Qualität des organischen Materials kann im Boden hinsichtlich der diagenetischen oder thermischen Überprägung mitunter beträchtlich schwanken. Die Schadstoffe werden eher adsorptiv und nicht-linear an das Sorbens gebunden (KORA-TV1, 2008). Dies kann besonders im Zusammenhang von im Boden befindlichen kohleartigen (Kohle, Kerogen) Substanzen gezeigt werden, die aromatische Kohlenwasserstoffe um ein vielfaches besser sorbieren als Huminstoffe (Scheffer et al., 2010). Kohlepartikel in Aquifern können daher für eine starke Retardation sorgen. Gauthier et al. (1987) konnten zeigen, dass die Sorption von Pyren an Humin- und Fulvinsäuren stark, je nach Zersetzungsgrad des humosen Materials, schwankt. Die Bindungsstärke der hydrophoben organischen Substanz an das Sorbens korrelierte eng mit dem Grad der Aromatizität des humosen Materials. Aufgrund der Heterogenität von Aquifersedimenten können sowohl lineare als auch nicht-lineare Sorptionsprozesse nebeneinander auftreten. Die sandigen Grundwasserleiter der norddeutschen Tiefebene führen in der Regel eher diagenetisch nicht bis wenig überprägtes Material in den Sedimenten, so dass die Sorption anhand linearer Beziehungen hergeleitet werden kann (KORA-TV1, 2008).

Von Aussalzphänomenen (*Salting out*, siehe Kapitel 5.2.2) wie etwa einer Erhöhung der Sorptionskapazitäten wird gelegentlich in Küstensedimenten oder Salzwasserintrusionen durch Kontaktwasser in der Nähe von Salzstöcke berichtet (Oh et al., 2013).

Die Sorption verursacht eine Verzögerung des Stofftransportes im Untergrund bzw. die Zurückhaltung eines Schadstoffes gegenüber der mittleren Transportgeschwindigkeit des Grundwassers. Dieses Verhalten bezeichnet man als **Retardation**. Mit sogenannten Tracern (Chlorid, Farbstoffe oder auch der Wasserschadstoff MTBE) kann die Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers als Vergleichswert (Wöstmann, 2007) im Feldversuch bestimmt werden. Durch die Beschreibung der Retardation (R) in Gleichung (36) wird der Zusammenhang zwischen der Abstandsgeschwindigkeit des Wasser (v_a) und des sorbierten Stoffes (v_s) ausgedrückt (Grathwohl, 1997; Wöstmann, 2007). v_s kann man auch als Migrationsgeschwindigkeit oder scheinbare Stoffgeschwindigkeit bezeichnen. Bei allen K_D Werten > 0 wird die scheinbare Bewegung des Stoffes gegenüber der Bewegung des Grundwassers verzögert.

$$R = \frac{v_a}{v_s} \Rightarrow \frac{v_a}{R} = \frac{v_f}{R \cdot n_e} = \frac{k_f \cdot i}{R \cdot n_e} = v_s \quad (36)$$

Abstandsgeschwindigkeit v_a : [m s⁻¹]; Geschwindigkeit des Schadstoffes v_s : [m s⁻¹];
Durchlässigkeitsbeiwert k_f : [m s⁻¹], Grundwassergefälle i : [-], Retardationsfaktor R: [-]

Die Retardation lässt sich über die Massenbilanz herleiten. Das Maß des Rückhaltes hängt unter anderem von der Sorptionsfähigkeit und der Kapazität des Trägermaterials bzw. den

Sorptionseigenschaften des Sorbats ab. Die Massenbilanz für die Gesamtmasse setzt sich dabei aus der gelösten (M_W) und der sorbierten Masse zusammen (M_F).

Der Retardationsfaktor (R) gibt also an, wievielfach größer die Gesamtmasse im Vergleich zur gelösten Masse ist (Kinzelbach & Rausch, 1995).

$$M_{ges} = M_W + M_F = M_W \cdot R \quad (37)$$

Masse gelöst M_W : [mg]; Masse adsorbiert M_F : [mg]; Masse gesamt M_G : [mg]; Retardationsfaktor R [-]

Die Summe aus gelöster und adsorbierter Masse ergibt sich unter Verwendung des linearen Gleichgewichtskoeffizienten K_D' aus Gleichung (29) wie folgt:

Mit

$$M_W = c_W \cdot \Delta V \cdot n$$

$$M_F = c_F \cdot (1 - n) \cdot \Delta V \cdot \theta_{Korn}$$

$$M_{ges} = c_W \cdot \Delta V \cdot n \cdot \left(1 + K_D' \cdot \theta_{Korn} \cdot \frac{1-n}{n}\right) = M_W \cdot R \quad (38)$$

Konzentration gelöster Substanz c_W : [mg/l]; Konzentration sorbierter Substanz c_F : [mg/kg], Volumeneinheit ΔV : [l], Korndichte θ_{Korn} : [$\frac{kg}{l}$], Porosität n [-]; Gleichgewichtsverteilungskoeffizient Boden/Wasser K_D' : [l/kg]; Retardationsfaktor R : [-]; Masse gesamt M_{ges} : [mg]; Masse gelöst M_W : [mg]

$$M_{ges} = c_W \cdot \Delta V \cdot n \cdot \left(1 + \frac{K_D' \cdot \theta_{Korn} \cdot (1-n)}{n}\right) \quad (39)$$

Als Retardation bezeichnet man nach Mayer & Tompkins (1947) dabei folgenden Term:

$$R = \left(1 + \frac{K_D' \cdot \theta_{Korn} \cdot (1-n)}{n}\right) \text{ bzw } R = \left(1 + \frac{K_D'}{n} \cdot \theta_L\right) \quad (40)$$

Mit

$$n = 1 - \left(\frac{\theta_L}{\theta_{Korn}}\right)$$

$$\theta_{Korn}, \theta_L: [kg/l] = [g/cm^3]$$

Die Korndichte oder auch Feststoffdichte (θ_{Korn}) kann durch die Lagerungsdichte (θ_L) des Bodens ersetzt werden (Gleichung (40)).

5.2.5 Abiotischer Abbau

Die Persistenz einer Substanz in der Umwelt wird neben dem biologischen Abbauvermögen noch von abiotischen Prozessen bestimmt. Der abiotische Abbau erfolgt durch physikalische oder (photo)-chemische Vorgänge. Zu diesen Abbauprozessen zählen im Wesentlichen die Hydrolyse und Photolyse in Wasser und die Photooxidation in der Luft. Im Grundwasser spielen diese Prozesse eine untergeordnete Rolle und werden daher nicht weiter ausgeführt.

5.2.6 Humifizierung

Bei der Humifizierung wird organisches Ausgangsmaterial zersetzt und in amorphe, hochpolymere dunkelgefärbte Huminstoffe (Fulvosäuren, Huminsäuren) umgewandelt, die vor allem im Oberboden angereichert werden und wesentliche Bodeneigenschaften wie Bodenfruchtbarkeit, Durchlüftung und Wasserhaushalt positiv verändern. Bei den, im Rahmen der Humifizierung gebildeten, Huminstoffen handelt es sich um amorphe, organische Kolloide ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) mit großer spezifischer Oberfläche und der Fähigkeit, Wassermoleküle und Ionen reversibel anzulagern. Huminstoffe sind auf Grund ihres guten Wasserhalte- und Adsorptionsvermögens insbesondere für die Wasserbindung, Gefügebindung und Nährsalzadsorption des Bodens von Bedeutung, aber auch wegen ihrer Fähigkeit Schadstoffe zu komplexieren. Wegen ihrer dunklen Farbe beeinflussen sie auch den Wärmehaushalt des Bodens. Häufig gehen sie mit anorganischen Tonmineralen sehr stabile Verbindungen ein (= Ton-Humus-Komplexe) und verleihen dem Mineralboden damit eine hohe Gefügestabilität. Zwar werden die Schadstoffe komplexiert oder durch Sorption festgelegt, jedoch handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang, bei dem die Schadstoffe dauerhaft in der Bodenmatrix festgelegt werden und sogenannte nicht-extrahierbare Rückstände bilden.

5.2.7 Mikrobieller Abbau organischer Schadstoffe

Organische Substanz kann durch Mikroorganismen umgesetzt (mineralisiert) und als Energiequelle sowie zum Einbau körpereigener Substanz genutzt werden. Kästner et al. (1993) unterscheiden dabei zwischen der **vollständigen Mineralisierung** durch den metabolischen Umsatz, **der co-metabolischen Transformation** und **der unspezifischen radikalischen Oxidation**. Die drei Formen werden im Folgenden näher erläutert.

Bei der **vollständigen Mineralisierung** wird der organische Schadstoff von den Mikroorganismen als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt. Während des mikrobiellen Abbaus wird unter Einsatz eines Elektronenakzeptors (Berner, 1981; Bouwer, 1992) der Schadstoff vollständig zu CO_2 mineralisiert. Die mikrobielle Zersetzung einer organischen Substanz folgt demnach einer bestimmten thermodynamischen Sequenz, wobei die organische Substanz von den Mikroorganismen als kohlenstoff- und energielieferndes Substrat benutzt und, falls genügend Elektronenakzeptoren zur Verfügung stehen, vollständig zu CO_2 oxidiert wird (Schink, 2006). Sauerstoff wird dabei als Elektronenakzeptor zu H_2O umgesetzt. Ist der zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht, werden zunächst Nitrat,

dann Eisen- und Manganoxide und schließlich Sulfat reduziert. Als letzte Phase, wenn alle anderen Elektronenakzeptoren verbraucht sind, findet die methanogene Umsetzung von organischen Verbindungen statt. Dabei wird H₂O als Elektronenakzeptor benutzt; die organischen Verbindungen werden zu CO₂ und Methan umgesetzt (Berner, 1981; Bouwer, 1992; Schink, 2006).

Der Energiegewinn für die Mikroorganismen und damit die Abbaugeschwindigkeit ist unter aeroben Verhältnissen in der Regel am größten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Mögliche Abbaureaktionen am Beispiel von Benzol (als Vertreter der BTEX-Gruppe) und Naphthalin (als Vertreter der PAK-Gruppe)

Prozess	Abbaureaktionen am Beispiel des Benzols und Naphthalins ¹	Redoxpaar	Eh[mV] ²
O ₂ -Red.	$7,5 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $12\text{O}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 10\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	O ₂ /H ₂ O	+810
Mn(IV)-Red.	$15\text{MnO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6 + 30\text{H}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 15\text{Mn}^{2+}$ $24\text{MnO}_2 + \text{C}_{10}\text{H}_8 + 48\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O} + 24\text{Mn}^{2+}$	MnO ₂ /Mn ²⁺	+610
NO ₃ ⁻ Abbau	$6\text{NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$ $9,6\text{NO}_3^- + \text{C}_{10}\text{H}_8 + 9,6\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 8,8\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{N}_2$	NO ₃ /NO ₂	+430
Fe(III)-Red.	$30\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_6 + 60\text{H}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 78\text{H}_2\text{O} + 30\text{Fe}^{2+}$ $48\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_{10}\text{H}_8 + 96\text{H}^+ \rightarrow 10\text{CO}_2 + 124\text{H}_2\text{O} + 48\text{Fe}^{2+}$	FeOOH/ Fe ²⁺	+150
SO ₄ -Red.	$3,75\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3,75\text{S}^{2-}$ $6\text{SO}_4^{2-} + \text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 10\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{S}^{2-}$	SO ₄ ²⁻ /HS ⁻	-218
CH ₄ - Fermentation	$4,5\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow 2,25\text{CO}_2 + 3,75\text{CH}_4$ $8\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{CH}_4$	CO ₂ /CH ₄	-244

¹: Wisotzky (2011)

²: Schink (2006)

Nach Berner (1981) werden Sedimente in Redoxzonen, in Abhängigkeit von An- oder Abwesenheit der Redoxpartner, eingeteilt. Die oxische und damit gut belüftete Zone ist durch ständige Nachlieferung von Sauerstoff durch Diffusion und Advektion aus den Kompartimenten Luft-Boden-Wasser gekennzeichnet. Die Mächtigkeit der Zone wird durch das Verhältnis aus Nachlieferung und Verbrauch bestimmt. Unter aeroben Bedingungen vollzieht sich der metabolische Abbau durch Einführung des molekularen Sauerstoffs in den aromatischen Ring der Verbindung. Während des aeroben Abbaus wird der freie Sauerstoff als Elektronenakzeptor benötigt und die organische Substanz, bzw. der Schadstoff, als

Elektronendonator. Da der aerobe Abbau unter Energieaufwand für die Mikroorganismen, durch die Hydroxylierung der organischen Substanz, katalysiert durch Mono- oder Dioxygenasen, eingeleitet wird, kommt dem Sauerstoff also damit, neben seiner Funktion als Elektronenakzeptor, auch noch eine weitere Bedeutung als Reaktionspartner zu (Boll & Heider, 2010).

Ist der Sauerstoff verbraucht, gelangt man über die suboxische (Nitrat, Mangan, Eisen) Zone in die sulfidische Zone (Sulfat) und schließlich in die methanogene Zone. Die Konzentrations- und Speziesänderungen sind durch Phasenübergänge der einzelnen Spezies gekennzeichnet, wie dies z.B. beim Reduzieren und Auflösen des FeOOH zu Fe^{2+} geschieht. Der Verbrauch an Fe(III) ist daher mit einem Anstieg an Fe(II) verbunden, während die sulfidische Zone durch Sulfatabreicherung und Anreicherung der festen sulfidischen Mineralphasen gekennzeichnet ist. Das Nutzen von Fe(III) ist jedoch schwierig, da sich die Mikroorganismen das Fe(III) bei den aquifertypischen pH-Werten von 5-8 erst verfügbar machen müssen.

In der Umgebung eines natürlichen Aquifers bilden sich aufgrund der Heterogenität des Untergrundes Mikrozonen und somit auch differenzierte Strömungs- und Transportbedingungen innerhalb des Aquifers aus, so dass es zwischen den Produkten der verschiedenen Abbaureaktionen ihrerseits wieder zu Redoxreaktionen und Fällungs- bzw. Auflösungsprozessen kommen kann. Konsequenterweise muss die Darstellung in Abbildung 11 als schematisch angenommen werden. Realistischer ist die Annahme, dass sich die einzelnen thermodynamischen Sequenzen überlagern oder auch scheinbar nebeneinander ablaufen können (KORA, 2007a; KORA, 2007b). Zum einen ist dies durch räumliche Mikrozonen in heterogenen Aquifern bedingt zum anderen durch parallel ablaufende Reaktionen. So beobachtet Berghoff (2008) in Mikrokosmenversuchen eines ehemaligen Kokereigeländes das gleichzeitige Abfließen von Fe(III) -Reduktion und Sulfat-Reduktion unter Bildung von FeS .

Der metabolische Abbau einer organischen Verbindung findet unter Energiegewinn für die beteiligten Mikroorganismen, in der Regel Bakterien, statt. Die Verbindung fungiert als Energiequelle, als Elektronendonator. Für diese Form des Abbaus ist die Anpassungsphase, die sogenannte **LAG-Phase** typisch, d.h. es findet eine Anpassung der Mikroorganismen an das Substrat und die Milieubedingungen statt. In dieser Zeit kann es zu Verzögerungen oder sogar zu einem gänzlich unterdrückten Abbau kommen, der im weiteren Verlauf von einer exponentiellen Abnahme gekennzeichnet ist (Wöstmann, 2007). Besonders nicht aromatische Kohlenwasserstoffe und Naphthalin werden metabolisch unter aeroben Bedingungen vollständig abgebaut.

Die Verfügbarkeit von Sauerstoff in kontaminierten Grundwasservorkommen ist jedoch limitiert und bei Redoxpotentialen unterhalb 200 mV verlaufen Abbaureaktionen unter Ausschluss von Sauerstoff (Wöstmann, 2007). Die unter anaeroben Bedingungen wirksamen Elektronenakzeptoren (Nitrat, Eisen, Mangan und Sulfat) können die katalytisch eingeleitete aerobe Hydroxylierung allerdings nicht so wirksam ersetzen (KORA, 2007a; KORA, 2007b).

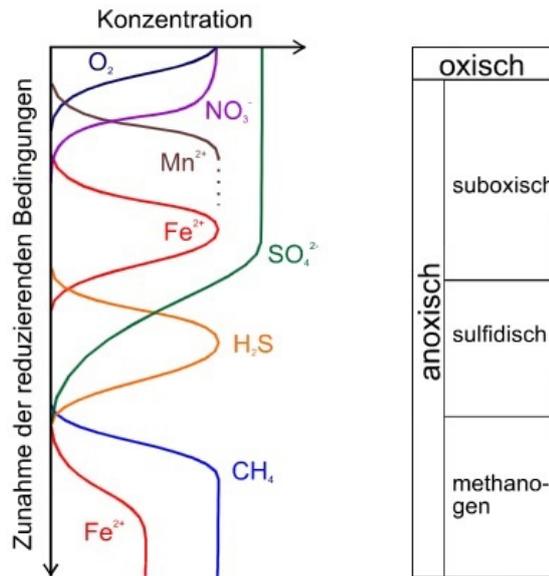


Abbildung 11: Darstellung der thermodynamischen Sequenzen aus Berner (1981) und Bouwer (1992)

Nur wenige Verbindungen werden metabolisch abgebaut und vollständig mineralisiert. Die meisten Umwandlungen finden co-metabolisch, d.h. durch **co-metabolische Transformation**, unter Nutzung einer weiteren verwertbaren Kohlenstoff- und Energiequelle statt. Zu diesen Verbindungen zählen auch die Vertreter der BTEX- und der PAK-Gruppe. Der co-metabolische Abbau ist nicht mit einem Energiegewinn durch den Abbau des Schadstoffes verbunden. Die für den Abbau benötigte Energie ist an das Vorhandensein natürlich vorkommender organischer Substanz oder naturähnlicher Verbindungen gebunden. Der Abbau erfolgt umso langsamer, je stärker der naturfremde Charakter des Schadstoffes, d.h. je höher der refraktäre Anteil infolge des Abbaus der organischen Substanz ist. Der co-metabolische Abbau ist sehr viel stärker von den Standort- und Bodeneigenschaften, wie Substrat (Boden) und Redoxbedingungen (Boden und Grundwasser) abhängig.

Häufig finden nur Transformationen in andere, polare Verbindungen, den sogenannten Metaboliten statt und kein vollständiger Abbau zu CO_2 . Man spricht in diesem Fall von einem Primärabbau unter Bildung von Sekundärstrukturen, wie Metaboliten. Dieser Abbau kann metabolisch verlaufen, läuft aber in der Regel co-metabolisch mit Hilfe von Pilzen oder Bakterien ab.

Bei der **unspezifischen radikalischen Oxidation** durch Weißfäulepilze verwenden die Mikroorganismen Peroxidasen (Wasserstoffperoxid) als Substrat. Die dabei entstehenden Sauerstoffradikale leiten die Spaltung der Aromaten ein.

Der Abbau von organischer Substanz stellt also häufig Prozessketten dar, die abhängig von der Verfügbarkeit von organischer Substanz, Nährstoffen und der Anwesenheit von abbauenden Mikroorganismen ablaufen. Teilweise ändern sich die Prozesse zeitlich oder räumlich, je nach Verfügbarkeit von Nährstoffen und Anwesenheit von Organismen, so dass eine mathematische Beschreibung sehr komplex ist oder sie so vereinfachend ist, dass die Aussagen einfacher Modelle sehr begrenzt belastbar sind (Näheres siehe Kapitel 6.1.1).

6 Herkunft, Stoffeigenschaften und Verhalten von PAK und BTEX im Grundwasser

Zur Gruppe der **BTEX**-Aromaten werden **Benzol** (C_6H_6) sowie dessen alkylierte Derivate zusammengefasst: **Toluol**, **Ethylbenzol**, *ortho*-, *meta*-, *para*-Xylol, oft auch die **Trimethylbenzole**, **Ethylmethylbenzole** oder **Isopropylbenzole** sowie **Cumol** (C_3 -Benzole) und die **Tetramethylbenzole** und **Diethylbenzole** (C_4 -Benzole).

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (kurz **PAK**) bilden eine Stoffgruppe von organischen Verbindungen, die aus mindestens zwei verbundenen (kondensierten) aromatischen Ringsystemen bestehen.

Definiert man PAK im weitesten Sinne als Gruppe der kondensierten aromatischen Ringverbindungen, so zählen über 10.000 Verbindungen zu Ihnen. Da man für die meisten Umweltüberwachungsmaßnahmen nicht alle erfassen kann, wurden für diese große Stoffgruppe Stellvertreterverbindungen festgelegt. So werden in der Trinkwasserverordnung (TVO) 6 PAK aufgeführt. Die amerikanische Umweltbehörde hat in der sogenannten EPA-Liste (**Environmental Protection Agency**, EPA-PAK) 16 PAK (siehe Anhang 11.2) sowie auch die Schadstoffe **Benzol**, **Toluol**, **Ethylbenzol** und *m*-, *p*-, *o*- Xylol aufgenommen (US-EPA, 2002). In der EPA-Liste sind reine PAK zusammengefasst, diese bestehen aus mindestens 2 Benzolringen ohne Derivate oder substituierte Elemente.

Die Stoffgruppen der PAK und BTEX stellen einen natürlichen Bestandteil der fossilen Rohstoffe Kohle und Erdöl und deren Destillate dar und fallen darüber hinaus bei der Raffination von Erdöl durch Destillation und Cracken an. Bei der Raffination von Erdöl entstehen Produkte wie Gase, Benzin, Heizöl, Bitumen und Teer aber auch Wachse und Öle. In einer Kokerei wird aus Kohle mittels eines trockenen Destillationsverfahrens Koks und Rohgas erzeugt, als Nebenprodukte fallen Teer und auch Benzol an unter anderem aber auch Schlacken, die bedeutende Mengen an BTEX und PAK enthalten. Werden die Aromaten und deren Kondensate nicht entfernt, gelangen sie bei ihrer Verbrennung in die Atmosphäre oder werden im Straßenbau mitverarbeitet. Teeröle und bestimmte Öle aus der Erdölverarbeitung können als Weichmacher Gummi oder Kunststoffen beigemischt werden (Umweltbundesamt, 2012). Benzol wird Kraftstoffen hinzugefügt, da es die Klopfestigkeit des Benzins erhöht. Den weitaus größten Anteil an der Benzol Emission stellt, mit 75 % am Gesamtausstoß, der Kraftverkehr dar. Erdöl enthält zwischen 0,2 % und 7 % PAK (Umweltbundesamt 2012: National Research Council, 2003). Benzol wird, über das natürliche Vorkommen hinaus, aufgrund des hohen

Bedarfs in der Kraftfahrzeugindustrie und chemischen Industrie, in beträchtlichen Mengen von jährlich etwa 35 Mio. t hergestellt. PAK und BTEX entstehen ebenso bei der thermischen Zersetzung von Zellulose, Tabak, verschiedenen Kunststoffmaterialien und der Verbrennung fossiler Brennstoffe unter pyrolytischen Bedingungen (z.B. zur Energiegewinnung). Sie werden daher auch unter natürlichen Voraussetzungen bei Verbrennungsprozessen, etwa bei Waldbränden oder auch bei Vulkanausbrüchen gebildet.

Steinkohleteer fiel zunächst gegen Ende des 18. Jahrhunderts als Nebenprodukte bei der Kohleentgasung ab. Steinkohleteere sind komplexe Vielkomponentengemische, die zu einem beträchtlichen Teil aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bestehen. Ihr Anteil beträgt ca. 85 %. 5-13 % des Gemisches wird von heterozyklischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (NSO-Heterozyklen) und ca. 1 % von monoaromatischen Kohlenwasserstoffen (BTEX) gebildet (Meyer, 1999). Die bekanntesten heterozyklischen Verbindungen sind Chinolin, Indol, Benzofuran und Carbazol. Mit Beginn der Industrialisierung bis Mitte dieses Jahrhunderts gewann der Steinkohleteer bei der Erzeugung von Teerfarben, Holzschutzmitteln aber auch in der Kosmetikindustrie immer mehr an Bedeutung. Seit 1991 ist das Inverkehrbringen von Teerölen und deren Erzeugnissen laut Teerölverordnung verboten. Bis in die 70er Jahre basierten viele Asphaltprodukte auf Pechbasis, so dass auch heute noch bei Instandsetzungsmaßnahmen die Verwertung und Lagerung ein Problem sein kann. Auch das Vorkommen von substituierten Benzolverbindungen beschränkt sich nicht auf die Vertreter der BTEX-Gruppe nach der EPA-Liste. In Mineralölprodukten, insbesondere in Ottokraftstoffen können zahlreiche weitere unterschiedlich substituierte Benzolverbindungen vorliegen, wie z. B. Styrol ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) oder lineare Alkylbenzole (LAB), die z.T. sehr lange Seitenketten aufweisen können. Ferner liegen Alkylbenzole mit verzweigten Seitenketten vor (SLUG, 2000).

Die höchsten Konzentrationen von Verunreinigungen des Grundwassers mit PAK wurden auf den Grundstücken ehemaliger Raffinerien, Tanklagern, Kokereien, Gaswerkgebäuden oder der teerverarbeitenden Industrie gefunden (KORA-TV2, 2008; Meyer, 1999). Bodenkontaminationen auf Steinkohleteerbasis gehören dabei zu den häufigsten Altlasten mit sehr hohem PAK Anteil. Die Ursachen der Boden- und Grundwasserkontaminationen liegen häufig Jahrzehnte zurück und sind auf deren unsachgemäße Handhabung während der Nutzung oder auf undichte Lagerbehälter bzw. Abwassersysteme zurückzuführen (Martus, 2003).

Reine PAK sind fest, kommen in der Natur jedoch als solche nicht vor. Ebenso treten sie in der Regel nicht als Einzelsubstanzen in Erscheinung, sondern als Stoffgemisch, wie etwa mit NSO-heterozyklischen Verbindung oder methylierten PAK-Verbindungen.

PAK zeichnen sich durch eine relative hohe Sorptionsfähigkeit an organischem Material aus, somit werden sie stark an Böden sorbiert. Die hohe Sorptionsfähigkeit drückt sich durch den

hohen K_{ow} -Wert bzw. $\log K_{ow}$ -Wert aus und nimmt vom Naphthalin zum Benzo[a]pyren mit zunehmender Ringzahl zu (Siehe Anhang 11.2):

Die Wasserlöslichkeit ist geringer als für die Vertreter der BTEX-Gruppe und liegt zwischen 31 mg/l (Naphthalin) und $< 0,000062$ mg/l (Indeno(1,2,3-cd) pyren). Der Übergang von der Sickerwasserzone in die gesättigte Zone ist also entscheidend von Sorptionsvorgängen geprägt. Es hängt jedoch davon ab, um welche Böden es sich handelt. In einer Literaturstudie zum Sorptionsverhalten von Vertretern der PAK-Gruppe in Böden erwähnen Rommel et al. (1998) den linearen Zusammenhang von K_{oc} und K_D (siehe Gleichung (33), Kapitel 5.2.4) einer auf C_{org} normierten Substanz, weisen jedoch ebenso darauf hin, dass in humusärmeren Bodenhorizonten die Sorptionseigenschaften durch die Anwendung des K_{oc} -Wertes unterschätzt werden. Hier seien demnach andere Bodenparameter (Gehalt an Tonmineralen und Sesquioxiden) entscheidend für die Immobilisierung von PAK. Die Sorptionsfähigkeit steigt im Allgemeinen mit zunehmender Anzahl der Benzolringe. Dies wird bestätigt durch eine relative Verschiebung des PAK-Musters zu einem mit der Tiefe oder Entfernung zunehmenden Anteil an niederkernigen PAK. Höherkernige Verbindungen werden meistens in Verbindung mit Lösungsvermittlern, wie gewisse DOC-Bestandteile, gebracht und können so mobilisiert werden (siehe 5.2.2 und 6.1.2).

Tabelle 6: Relevanz bestimmter Prozesse für die Ausbreitung von PAK und BTEX im Grundwasser

Prozess	Löslichkeit/ Mobilität	Sorption/ Retardation	Volatisierung ^a	Mikrobieller Abbau aerob	Mikrobieller Abbau ^b anaerob	Mobilität
Schadstoff						
PAK	(+)	x	-	(x)	((x))	(+)
Naphthalin	+	x	(x)	x	(x)	+
BTEX	+	(x)	x	x	(x)	+

Löslichkeit/Mobilität: +: gut, (+): weniger gut

Sorption/Volatisierung/Abbau: x: gut, (x): eingeschränkt/mäßig, ((x)): schlecht, -: nicht relevant

^a: siehe Kapitel 5.2.2

^b: mit steigender Ringzahl verlangsamt

Modifiziert nach *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz des LUA NRW*, MALBO (2005)

Die Dichte der PAK liegt zwischen $0,89 \text{ kg/m}^3$ (Acenaphthylen, 3 Kerne) und $1,27 \text{ kg/m}^3$ (Chrysen, 4 Kerne) und somit, mit Ausnahme des Acenaphthylen oberhalb der Dichte von Wasser. Die PAK gehören damit zu den DNAPL und sinken nach Überwindung einer Mindest-Schichtdicke auf die Grundwassersohle ab (siehe Kapitel 5.2.1).

Da die Dichte der BTEX Aromaten unterhalb der Dichte von Wasser liegt ($0,86$ bis $0,88 \text{ g/cm}^3$), werden BTEX Aromaten zu den LNAPL mit der Ausbildung einer entsprechenden Belastungsfahne gezählt. Einige Schadensfälle in Lockergesteinen, wie z.B. eine ehemalige

Benzolfabrik in Düsseldorf-Flingern (KORA-TV2, 2008), bestätigen ein gewisses Retardationsvermögen der BTEX aufgrund der Stationarität der Fahne und geringeren Reichweite als aufgrund der hydrodynamischen Situation vermutet werden konnte (Wisotzky, 2011). Hier spielt weniger das Sorptionsvermögen, als die relative gute biologische Abbaubarkeit eine Rolle.

Die Vergleichbarkeit der Daten zu erreichten Fahnenlängen verschiedener Studien, ist generell als schwierig einzustufen. In der Studie von Teutsch et al. (1997) wurden Daten aus einer Vielzahl von Quellen, überwiegend aber aus den USA statistisch ausgewertet. Um standortspezifische Besonderheiten herauszufiltern, wurden nur die Werte berücksichtigt, die innerhalb von 75 % der Werte der Normalverteilung lagen. Für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ergab sich so eine sehr geringe Datendichte (10=MW, 14=Max). Stupp & Paus (1999) dagegen untersuchten 93 ausgewählte Standorte in Deutschland, so dass zu beachten ist, dass neben der Variabilität in der Probandendichte auch die Standortunterschiede sowie auch die unterschiedliche Schadstoffzusammensetzung der Quellen (Gastanks, Benzolfabriken) nicht weiter unterschieden und demnach nicht berücksichtigt werden können. Ein weiterer Aspekt stellt die Analytik und dementsprechend die Bestimmungsgrenze der Schadstoffe dar. Stupp & Paus (1999) geben für BTEX eine Bestimmungsgrenze von 1-10 µg/l an, während für PAK eine Bestimmungsgrenze von 0,01-1 µg/l angegeben ist.

Allgemein lässt sich nach Teutsch et al. (1997) dennoch ableiten, dass sich für die relativ gut biologisch abbaubaren BTEX maximale Transportweiten von weniger als 300 m feststellen lassen. Die Angaben variieren jedoch stark. In einer vergleichbaren Studie von Mace et al. (1997) konnte gezeigt werden, dass das gut wasserlösliche Benzol in 75 % aller Fälle sogar nur maximal 80 m weit transportiert wurde (n= 217), bei Rice et al. (1995) beträgt die maximale Fahnenlänge 100 m (90 %). Die BTEX-Gruppen Vertreter werden im Untergrund nur mäßig retardiert und die Unterschiede innerhalb der Gruppe sind deutlich. Wöstmann (2007) spricht in diesem Zusammenhang von einem dem Verhalten der PAK ähnlich ausgeprägten Chromatographieeffekt, der sogar dazu führen kann, dass die Metabolitenfahne der Schadstofffahne vorausseilt. Am Fahnenrand erfolgt die hydrochemische Regenerierung (Verdünnung) durch Zumischung unbelasteter Grundwässer oder Grundwasserneubildung (Wöstmann, 2007). Hier überwiegt trotz hoher Mobilität aufgrund hoher Wasserlöslichkeit und hohem Dampfdruck, der Abbau bei mäßiger Sorption.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Fahnenlängen aus der Literatur

	Max. [m]	MW [m]	Allg. [m]	Front- bildner	Prozesse	Lösungs- vermittler	Quelle
BTEX	400	141		Benzol	Gut wasserlöslich, mäßige Sorption, sehr mobil, gute Abbaubarkeit (aerob)	LCKW (Fahnen > 1.2 km)	1
PAK	300	127		Acn./ Naph	Sorptionsneigung nimmt mit Ringzahl zu, Abbaubarkeit nimmt ab.	Benzol, org. Säuren (Humin-, Fulvinsäuren)	1
BTEX	<300 ^c	143 ^b		Benzol	Siehe oben		2
Benzol	<375 ^c	114 ^b			Gut wasserlöslich, mäßige Sorption, sehr mobil, gute Abbaubarkeit (aerob)		2
PAK	<300 ^c	200 ^b		Acn./ Naph	Siehe oben		2
Acenaphthen (Acn.)			>>250 ^a		Gut löslich, mäßige Sorption, schlecht abbaubar	Benzol, org. Säuren (Humin-, Fulvinsäuren)	2
Naphthalin (Naph.)			>250 ^a		Mäßige Sorption, rel. gut löslich und abbaubar, sehr mobil	Benzol, org. Säuren (Humin-, Fulvinsäuren)	2

¹: Stupp & Paus (1999): Die Datenbasis nach Stupp & Paus (1999) umfasst ca. 93 statistisch auswertbare Grundwasserverunreinigungen aus überwiegend industriell genutzten Standorten.

². Rice et al. (1995): a: basierend auf einer Literaturstudie nach Teutsch et al. (1997) b: Mittelwert (MW) aller Fälle, jedoch wurden nur 75 aller Fälle statistisch berücksichtigt. c: Fahnenlänge, die von 75 % der publizierten Fälle unterschritten wird.

Datenbasis b und c nach Mittelwert (MW): Anzahl der Fälle: BTEX: n=73, Benzol: n= 21, PAK (überwiegend Naphthalin): n= 10 Maximalwert (Max.): BTEX: n=96, Benzol: n= 27, PAK (überwiegend Naphthalin): n= 14.

BTEX besitzen eine begrenzte Wasserlöslichkeit mit einer Spanne von 1780 bis 175 mg/l innerhalb der BTEX-Gruppe, wobei Benzol mit 1780 mg/l als relativ gut löslich gilt. Der Sättigungsdampfdruck der Vertreter der BTEX-Gruppe ist relativ niedrig und sie verfügen über

eine hohe Henry-Konstante. Besonders die leichtflüchtigen BTEX können hierdurch eine signifikante Konzentrationsabnahme der Schadstoffe erfahren (Wöstmann, 2007).

Die Löslichkeit nimmt vom Benzol über Toluol, Styrol zu Ethylbenzol ab, wie es durch die Löslichkeitskonstante und den K_{ow} -Wert ausgedrückt wird. Generell gilt dies auch für leicht flüchtige Verbindungen für den K_{oc} -Wert. Die Angaben aus der Literatur sind sehr variable und hängen stark von den zugrundeliegenden Formeln bzw. Bedingungen ab. So legt die Datenbank der US-EPA, Superfund Chemical Data Matrix (SCDM), die Flüchtigkeit als Maß für die jeweils geltende empirische Formel zugrunde (siehe Kapitel 5.2.4, Tabelle 4). Abweichungen in der Literatur findet man daher besonders für die leichtflüchtigen Verbindungen. Leitet man den K_{oc} -Wert aus dem K_{ow} -Wert jedoch nach US-EPA (2014a) für leicht flüchtige Verbindungen ab, ergibt sich die analoge Reihenfolge für das Sorptionsverhalten der jeweiligen Verbindungen. Der Dampfdruck (Flüchtigkeit) verhält sich analog und nimmt vom Benzol über Toluol, Ethylbenzol zu Styrol ebenfalls ab.

Im Vergleich zu den Vertretern der PAK-Gruppe haben die BTEX-Vertreter geringere K_{ow} -Werte, d.h. sie gelten als besser wasserlöslich, zeigen aber auch ein geringeres Sorptionsverhalten.

Für PAK gilt, dass mit steigender Ringzahl das Sorptionsvermögen zunimmt, der Abbau und die Löslichkeit jedoch abnimmt. Die Schadstoffe der Stoffgruppe der PAK werden demnach mit steigender Ringzahl weniger weit transportiert. So beschränken sich die hochmolekularen refraktären Phasen auf den Bereich um die Quelle in einem niedrigen Konzentrationsniveau, während die gut wasserlöslichen PAK wie Naphthalin und Acenaphthen an der Fahnenfront dominieren (Wöstmann, 2007). Die maximalen Transportweiten für die Vertreter der BTEX-Gruppe sind in der Studie von Stupp & Paus (1999) und Teutsch et al. (1997) in etwa gleich weit mit ~ 300 m angegeben. Der Mittelwert liegt nach Teutsch et al. (1997) bei etwa 200 m (75 %), bei Stupp & Paus (1999) bei 127 m. Naphthalin weist mit nur 2 Ringen die größte Löslichkeit auf, verfügt jedoch über ein geringes Sorptionsvermögen und wird gut biologisch abgebaut. Acenaphthen nimmt aufgrund seiner molekularen Struktur eine Sonderstellung ein und wird trotz geringer Ringzahl (3 Ringe, siehe Anthracen) schlecht abgebaut und zeigt zudem geringe Sorptionseigenschaften. Dies führt dazu, dass Acenaphthen im Vergleich mit Naphthalin weiter transportiert wird ($\gg 250$ m, Teutsch et al., 1997). Die Stationarität einer Fahne ist das Resultat des Zusammenspiels aller Faktoren. Eine hohe Sorptionsfähigkeit bei intakter Primärquelle führt zu einer langsameren Ausdehnung der Fahne, nicht aber zum Erliegen also zur Stationarität. Die Ausbreitung wird nicht verhindert, sondern behindert. Die Stationarität kann nur bei hinreichendem Abbau erreicht werden. Wird die Quelle entfernt, muss sich erneut ein neues Gleichgewicht zwischen Sorptions- und Desorptionsprozessen einstellen.

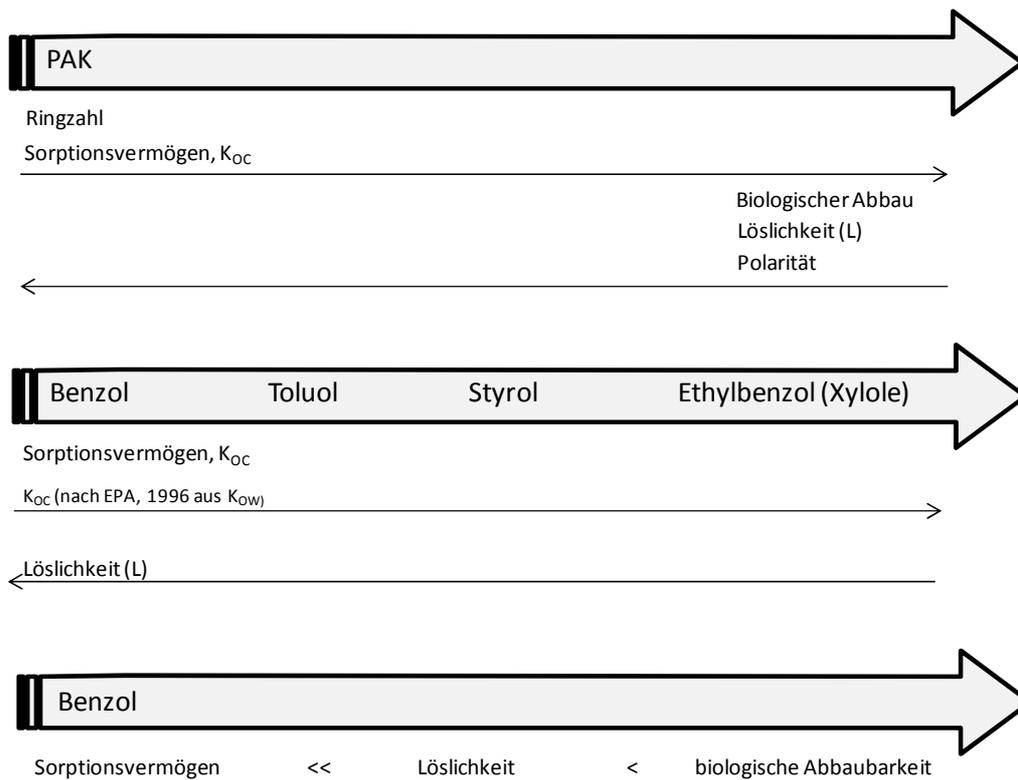


Abbildung 12: Verhalten der Schadstoffgruppen am Beispiel einiger Parameter als Beitrag zur Fahnenbildung

6.1 Mikrobieller Abbau unter spezifischen Redoxbedingungen

Ob der biologische Schadstoffabbau aerob oder anaerob stattfindet, hängt wesentlich von den dominanten Elektronenakzeptoren und den zur Verfügung stehenden beteiligten Mikroorganismen ab. Auch der Abbauweg ist eng an die verfügbaren Bakterienstämme oder Pilze, bzw. die Art des Substrates und die dort gebildeten Enzyme gebunden. Die Kenntnis über anaerob wirksamen Bakterienstämme hat in den vergangenen Jahren kontinuierlich zugenommen und mittlerweile sind bereits viele Genome entschlüsselt, so dass auch die ablaufenden enzymatischen Reaktionen besser verstanden werden können (Boll & Heider, 2010). Heider et al. (1999) konnten zeigen, dass die zum Metabolismus benötigten Enzyme mit Bakterienstämmen auf dem abzubauenen Substrat wachsen. Sie werden von den Organismen produziert und reagieren demzufolge spezifisch auf den jeweiligen Schadstoff. Die Aufnahme der Schadstoffe in die Mikroorganismenzelle, in der sich die Enzyme befinden, kann dabei auf verschieden Weise erfolgen (KORA-TV1, 2008). In der Regel verfügt die Bakterienzelle über hydrophobe Strukturen an der Zelloberfläche. Bildet die Zelle oberflächenaktive Verbindungen aus, die Biotenside, können die organischen Schadstoffe dispergiert werden. Dabei lagern sich kleine Biotensidmizellen um Mikrotröpfchen des Schadstoffes und oxidieren den Schadstoff im Inneren oder die Mizellen transportieren den umschlossenen Schadstoff ins Zellinnere des Bakteriums, wo mit Hilfe spezifischer Enzyme der Abbau stattfindet (KORA-TV1, 2008).

Während BTEX unter aeroben Bedingungen generell gut und rasch abbaubar sind, gilt dies für PAK nur bis zum 2.-3. Ring, bzw. ebenso für Pyren (Umweltbundesamt, 2002). Die niedermolekularen PAK sind aerob am besten abbaubar, besonders Naphthalin kann so durch Bakterien vollständig zu CO₂ oxidiert werden. Bei Verbindungen mit mehr als drei Kernen läuft der Abbau nur noch co-metabolisch ab, d.h. in Verbindung mit dem Abbau anderer organischer Verbindungen oder Substrate. PAK mit mehr als fünf kondensierten Ringen werden nur noch teilweise mineralisiert mit deutlichem Bezug zwischen Abbaubarkeit und Struktur (Cerniglia, 1992; Leblond et al., 2001; Umweltbundesamt, 2002).

Die Geschwindigkeit des Abbaus von Aromaten bezogen auf das Redoxmilieu nimmt im Allgemeinen in der folgenden Reihenfolge ab (Umweltbundesamt, 2002):

aerob > anaerob-denitrifizierend > anaerob sulfatreduzierend (+ Fe(III)) > methanogen

Der Schadstoffabbau der Aromaten unter aeroben Bedingungen verläuft in der Regel nach einem stets gleichen Muster (Abbildung 13). Der Abbau wird dabei enzymatisch unter Energieverbrauch und Bildung von Dihydrodiolverbindungen durch Mono- und Dioxygenasen katalytisch eingeleitet. Durch eine Dehydrogenase wird ein Dihydroxy-Aromat (Catechol) gebildet, wobei die Substituenten (Methylgruppen) am Ring verbleiben können, in der Regel jedoch abgespalten werden. Durch eine weitere Dioxygenierung kommt es schließlich zur Ringspaltung und zur Bildung von Hydroxycarbonsäuren, die weiter zu CO₂ und Biomasse abgebaut werden können (Cerniglia, 1992; Schulze, 2004; Umweltbundesamt, 2002).

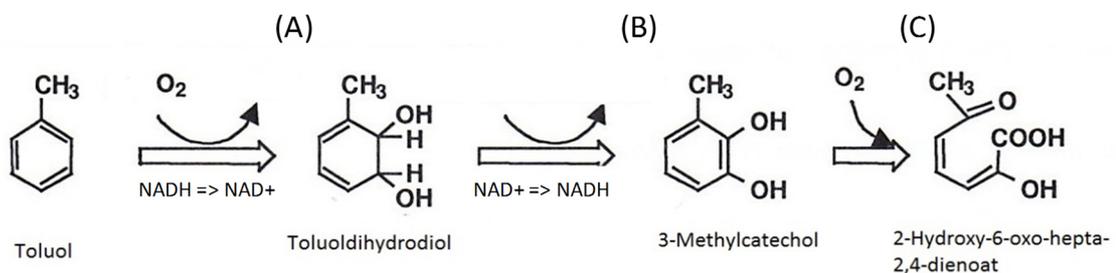


Abbildung 13: Abbausequenz des enzymatisch katalysierten aeroben Abbaus am Beispiel von Toluol aus Schulze (2004) nach Cerniglia (1992). (A) Durch Mono- oder Dioxygenasen wird Sauerstoff angelagert und eine Dihydrodiol- Verbindung gebildet. (B) Durch Dehydrogenase wird Wasserstoff abgespalten und ein Catechol gebildet. (C) Durch erneute katalytische Spaltung durch Mono- oder Dioxygenase erfolgt die Ringspaltung

Die gängige Meinung, dass ein anaerober Abbau für BTEX und PAK grundsätzlich nicht möglich sei, galt bis in die 80er Jahre hinein als Standard (Berghoff, 2008; Kuhn et al., 1985; Schink, 2006; Spormann & Widdel, 2000). Bereits in den 80er Jahren belegten Kuhn et al. (1985) nicht nur den aeroben, sondern auch den anaeroben Abbau unter Nitrat-reduzierenden Bedingungen für Xylol. Mittlerweile konnte für alle Vertreter der BTEX-Gruppe der aerobe und anaerobe Abbau mit allen terminalen Elektronenakzeptoren (O₂, NO₃²⁻, SO₄²⁻, Fe³⁺, CH₄) nachgewiesen werden (e.g. Chakraborty & Coates, 2004; Foght, 2008; Schulze, 2004). PAK sind

zwar unter anaeroben Bedingungen in der Regel schlechter abbaubar als die Vertreter der BTEX-Gruppe, es gilt aber auch hier ein Abbau unter reduzierenden Verhältnissen als möglich.

So gibt es bereits eine Vielzahl an Untersuchungen, die sich mit dem anaeroben, mikrobiell katalysierten Abbau von BTEX und PAK durch unterschiedliche terminale Elektronenakzeptoren auseinandersetzen, wie in Säulen-, Mikrokosmen- und Feldversuchen belegt werden konnte (e.g. Beller & Spormann, 1997; Berghoff, 2008; Berghoff et al., 2014; Boll & Heider, 2010; Boll et al., 2014; Borges et al., 2014; Chakraborty & Coates, 2004; Chaudhuri & Wiesmann, 1995; Gieg & Suflita, 2002; Gödeke et al., 2008; Heider & Fuchs, 1997; Heider et al., 1999; Johnson et al., 2003; Krieger et al., 1999; Kuhn et al., 1985; Langenhoff et al., 1996; Lovley, 2000; Meckenstock et al., 2004a; Musat et al., 2009; Safinowski et al., 2006; Safinowski & Meckenstock, 2006; Ulrich & Edwards, 2003; Villatoro-Monzón et al., 2008; Weelink et al., 2010).

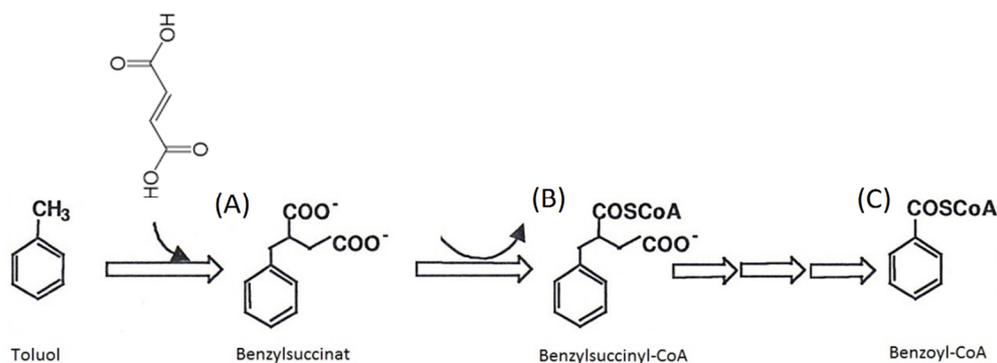


Abbildung 14: Prinzipieller anaerober Abbau von Toluol durch Fumarat-Addition aus Schulze (2004) nach Heider et al. (1999) (A) Enzymatisch katalysierte Aktivierungsreaktion durch Addition von Fumarat (Dicarbonsäuren), (B) Aktivierung durch CoA-Ligase Enzym und Anlagerung des Co-Enzyms Succinyl-CoA unter Sauerstoffabspaltung. (C) Dehydroxylierung zu Benzoyl-CoA

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen **fakultativen Anaerobiern**, Organismen die auch bei Anwesenheit von Sauerstoff überleben können und **obligaten Bakterienstämmen**, für die Sauerstoff eine schädigende oder sogar tödliche Wirkung hat.

Für den Abbau der substituierten Aromaten durch fakultative Anaerobier, wie sauerstofftolerante Nitrat- oder Sulfat-reduzierende Mikroorganismen, wird in der Literatur ein weit verbreiteter Abbauweg über die enzymatische Aktivierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Dicarbonsäuren (Benzylsuccinaten) in Form einer Addition von Fumaraten und weiterem Abbau unter Energieverbrauch zu einem zentralen, aromatischen Zwischenprodukt, wie Benzoyl-CoA beschrieben (Beller & Spormann, 1997; Boll et al., 2014; Chakraborty & Coates, 2004; Coates et al., 2002; Heider & Fuchs, 1997; Heider et al., 1999; Krieger et al., 1999; Meckenstock et al., 2004a; Schulze, 2004; Spormann & Widdel, 2000; Weelink, 2008; Weelink et al., 2010). Diese sogenannten Benzylsuccinatsynthesereaktionen (Abbildung 14, Abbildung 15) oder Analoge wurden vielfach unter anderem am Beispiel des Toluol Abbaus erforscht. Der zentrale Metabolit Benzoyl-CoA kann, katalysiert durch Benzoyl-

CoA Reduktase, weiter reduziert und über die Öffnung des Ringes durch Hydrolyse zu Acetyl-CoA transformiert oder vollständig zu CO₂ abgebaut werden (Boll et al., 2014; Harwood et al., 1999; Leutwein & Heider, 1999; Spormann & Widdel, 2000).

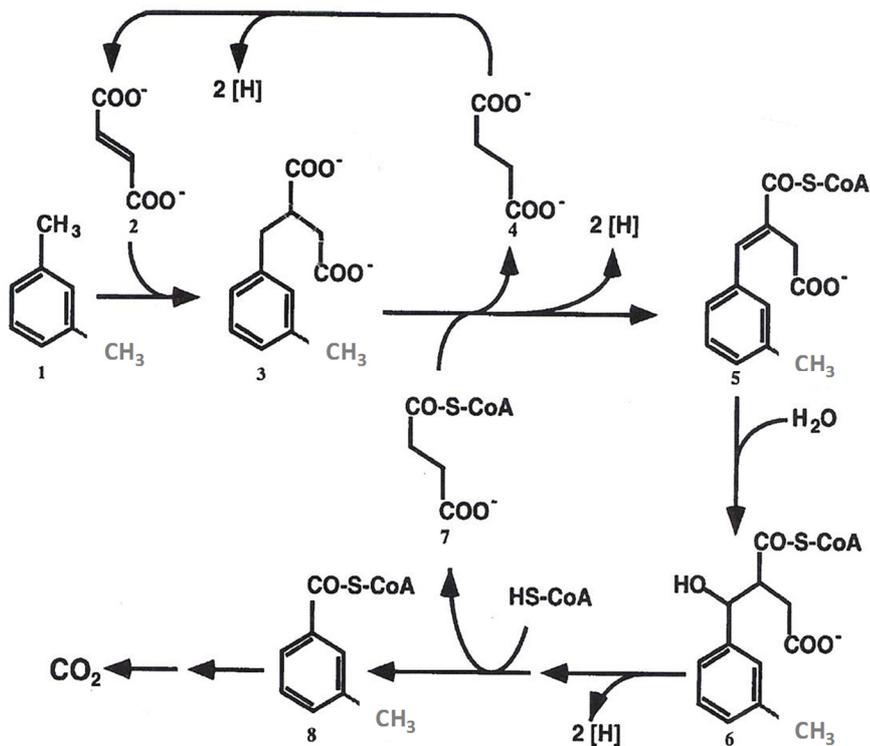


Abbildung 15: Abbaupfad für Toluol unter denitrifizierenden Bedingungen nach (Spormann & Widdel, 2000). Die graue Methylgruppe kennzeichnet m-Xylol

Der Abbau durch obligate Anaerobier ist erst in jüngerer Zeit untersucht worden. Zu diesen gehören besonders die Sulfat- und Fe(III)-Reduzierer, deren anaerober Metabolismus mit Sulfat und Eisen oder anderen Metallionen als Elektronenakzeptor ablaufen werden kann (Lovley, 2000; Schink, 2006; Villatoro-Monzón et al., 2008). Nachgewiesen werden konnte in diesem Zusammenhang unter anderem der Abbau von Toluol, Benzol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX) und Naphthalin (Botton & Parsons, 2007; Jahn et al., 2005; Johnson et al., 2003; Lovley, 2000; Lovley et al., 1994; Rooney-Varga et al., 1999; Villatoro-Monzón et al., 2008).

Ein Abbau von Benzol und Naphthalin sowie weiteren höherkernigen, nicht substituierten PAK galt unter anaeroben Bedingungen deshalb lange als unmöglich, da die destabilisierenden Substituenten wie Methylgruppen fehlen und die C-H Bindungen und C-C Bindungen sehr stabil sind (Boll et al., 2002; Boll & Heider, 2010; Coates et al., 2002; Langenhoff et al., 1996; Weelink et al., 2010). Generell ist jedoch ein Abbau in Versuchen mit Mikrokosmen, Laborkulturen, Säulenversuchen aber auch in Feldstudien unter Nitrat- und Sulfat-reduzierenden aber auch methanogenen Bedingungen nachweisbar (Spormann & Widdel, 2000). Man nimmt an, dass unsubstituierte Aromaten zur Aktivierung zunächst z.B. methyliert werden, bevor der Abbau teilweise analog zur Benzylsuccinatsynthesereaktion (siehe Abbildung 14, Abbildung 15) erfolgen kann (Safinowski & Meckenstock, 2006).

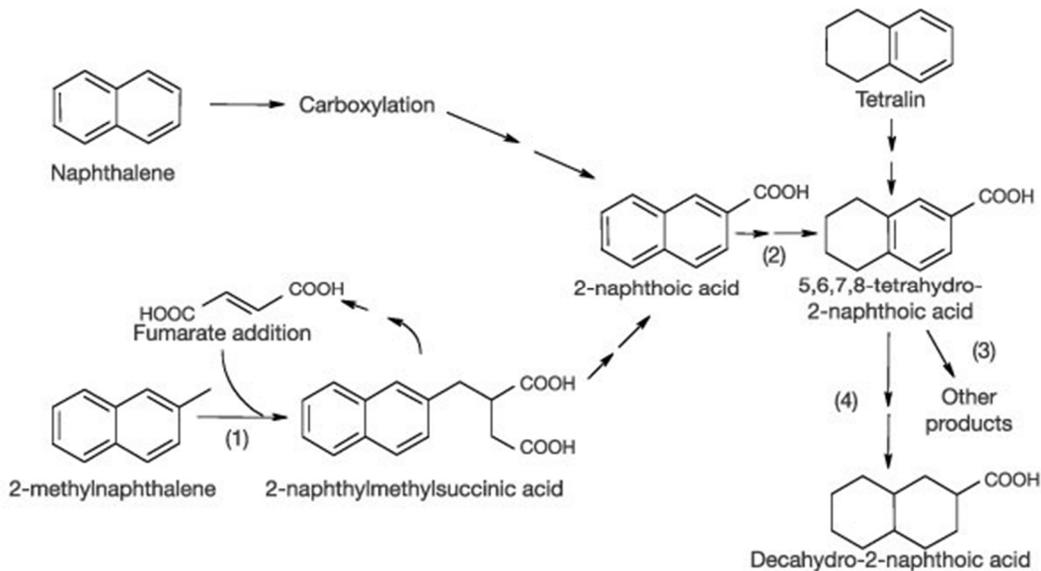


Abbildung 16: Reduktive Abbaureaktion des Naphthalins nach Aitken et al. (2004)

Die initiale Methylierung am Naphthalinmolekül zeigen Heider (2007) und Safinowski & Meckenstock (2006) auf. Die Methylierung erfolgt unter Anwesenheit eines Sulfat-reduzierenden Bakterienkonsortiums zu 2-Methylnaphthalin als Elektronendonator mit anschließender Fumarat-Addition unter Bildung von 2-Naphthylmethylsuccinat und weiterem Abbau in Analogie zum Toluol bis zum Zentralmetabolit 2-Napthoesäure-CoA-ester (Annweiler et al., 2000; Meckenstock et al., 2004a; Widdel & Rabus, 2001). Annweiler et al. (2002) wiesen in einer Studie unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen sowohl 2-Naphthylmethylsuccinat aus einer vorhergehenden Methylierung, als auch 2-Napthoesäure aus einer vorangegangenen Carboxylierung als Zentralmetabolit nach (Aitken et al., 2004; Meckenstock et al., 2004a; Widdel & Rabus, 2001; Zhang & Young, 1997).

Aitken et al (2004) und Annweiler et al. (2002) nehmen an, dass 2-Napthoesäure sowohl aus der Methylierungsreaktion nach erfolgter Fumarat-Addition, als auch aus der direkten Carboxylierung stammen kann (Abbildung 16). Wird während des anaeroben Abbaus von Naphthalin oder 2-Methylnaphthalin 2-Napthoesäure gebildet, wird diese nach Ringspaltung über 5,6,7,8-Tetrahydro-2-Napthoesäure zu 2-Carboxycyclohexylacetat abgebaut (Annweiler et al., 2002; Griebler et al., 2004; Meckenstock et al., 2004a), während nach Fumarat-Addition und 2-Naphthylmethylsuccinatbildung der Abbau analog zum Toluol zum CoA-Ester erfolgt.

Coates et al. (2002) vermuten, dass während des anaeroben Benzol-Abbaus, die benötigte Aktivierungsenergie, die für eine Fumarat-Addition mit anschließendem Abbau über die Succinatsynthesereaktion benötigt würde, zu hoch ist und so ein Umweg über andere initiale Aktivierungsmechanismen notwendig sei. So wurden unter anderem in mineralölkontaminierten Grundwasserleitern die Metabolite Phenol, Toluol und Benzoat (Benzoessäure) unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen detektiert (Caldwell & Suflita, 2000; Chakraborty & Coates, 2005; Coates et al., 2002). Während des Abbaus wurde die

Anreicherung von Phenol, Benzoat und Cyclohexan aber auch Toluol registriert. Die Herkunft der Metabolite und die Carboxylgruppe des Benzoates konnte durch ein $^{13}\text{-C}$ Label Verfahren einwandfrei festgestellt werden (Caldwell & Suflita, 2000). Coates et al. (2002) nehmen an, dass die Hydroxylierung des Benzols zu Phenol die initiale Reaktion während des Benzol-Abbaus ist (Abbildung 17 A).

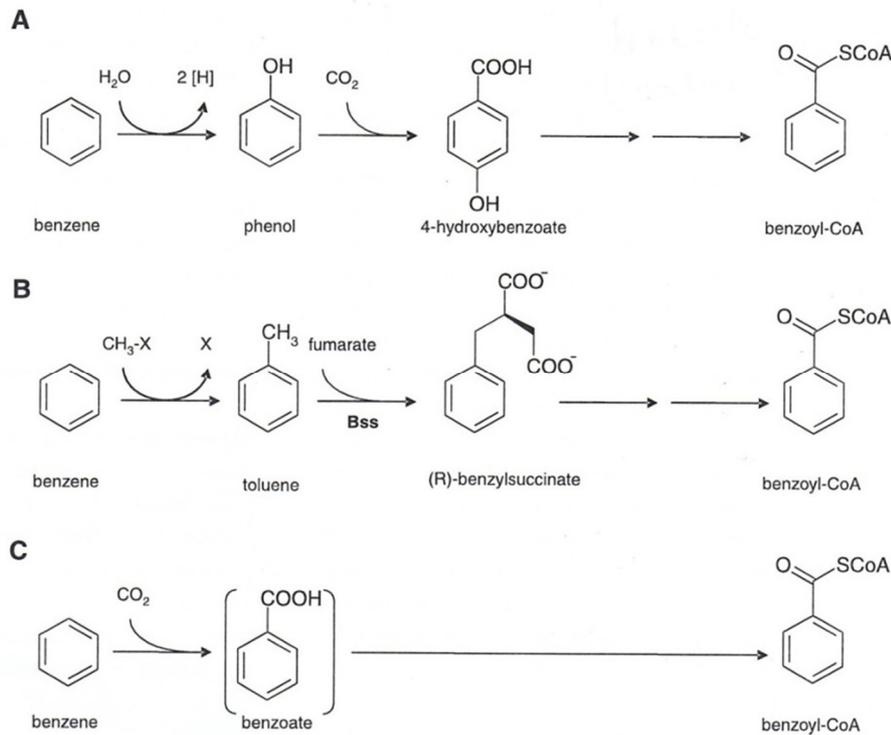


Abbildung 17: Mögliche Mechanismen des Benzol Abbaus unter anaeroben Bedingungen (exemplarisch für BTEX) (aus Weelink et al., 2010)

Während unter methanogenen Bedingungen eine subsequeute Reduktion des Phenols zu Cyclohexanon angenommen wird, ließ sich unter Sulfat- oder Fe(III)-reduzierenden Bedingungen der Metabolit 4-Hydroxybenzoate aus einer Carboxylierungsreaktion nachweisen. Nach erfolgter Aktivierung durch ein CoA-Ligase Enzym, wird die Hydroxy-Gruppe reduktiv zu Benzoat entfernt (Botton & Parsons, 2007; Coates et al., 2002; Weelink et al., 2010) oder, analog zum anaeroben Abbau von Toluol, zu Benzoyl-CoA dehydroxyliert (siehe auch Abbildung 14, Abbildung 15).

Nach hydrolytischer Ringspaltung kann ein vollständiger Abbau zu CO_2 erfolgen. Coates et al. (2002) halten die direkte Carboxylierung für unwahrscheinlich. Phenol und Benzoat werden nach Chakraborty & Coates (2005) außerhalb des Zytoplasmas gebildet und müssen sukzessive zum Abbau zu CO_2 in die Zelle transportiert werden. Es werden, wie in Abbildung 17 A-C dargestellt, folgende Szenarien zur initialen Substitution der destabilisierenden funktionalen Gruppen postuliert (Caldwell & Suflita, 2000; Chakraborty & Coates, 2004; Chakraborty & Coates, 2005; Coates et al., 2002; Weelink et al., 2010).

- (A) Hydroxylierung
- (B) Methylierung
- (C) Carboxylierung

Während die initiale Methylierung von Naphthalin zu 2-Methylnaphthalin, sowie der weitere Abbau durch Fumarat-Addition und anschließender Benzylsuccinatsythesereaktion (Aitken et al., 2004; Annweiler et al., 2000; Widdel & Rabus, 2001) bereits mehrfach postuliert wurde (Abbildung 16), wiesen Ulrich et al. (2005) analog hierzu für den Benzolabbau unter Nitrat-reduzierenden und methanogenen Bedingungen durch ¹³C-Markierungen die Herkunft der Toluol Metaboliten aus dem Benzol-Abbau nach; ein weiterer Abbau in Analogie zum Toluol-Abbau durch Benzylsuccinatsynthese wird vermutet. Benzol abbauende Mikroorganismen zu isolieren, wie Heider et al. (1999) zusammenfassend beschreiben, ist jedoch schwierig; Kasai et al. (2006) wiesen diese jedoch in Feldversuchen unter anaeroben Bedingungen nach. Abu Laban (2010) identifizierte in Laborversuchen unter Fe(III)- und Sulfat-reduzierenden Bedingungen mit substratspezifischen Mikroorganismen Metabolite wie Benzoat. Unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen wurde zum ersten Mal das Proteom anaerob Benzol abbauender Kulturen charakterisiert, wodurch die an der initialen Aktivierung von Benzol beteiligten Enzyme identifiziert werden konnten. Dou et al. (2010) isolierten unter Nitrat-reduzierenden Bedingungen spezifische Bakterienstämme und die Metabolite Benzoat und Phenol aus mineralölkontaminierten Böden.

Der Abbau der Mono-Ringaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol, m, o, p-Xylol und Benzol konnte zwar unter Nitrat- und Sulfat-reduzierenden Bedingungen bereits mehrfach nachgewiesen werden, unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen gilt der Abbau jedoch nur eingeschränkt als möglich, da Fe(III)-Verbindungen aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit bei aquifertypischen pH-Werten von 5-8 weniger gut verfügbar sind (e.g. Chakraborty & Coates, 2004; Lovley, 2000). Über die genauen Abbauprozesse und vor allem über die Initialisierungsreaktionen des anaeroben Abbaus ist allerdings nur sehr wenig bekannt (Abu Laban, 2010; Chakraborty & Coates, 2004). Villatoro-Monzón et al. (2008) wiesen in Batch- und Säulenversuchen die Abbaubarkeit von Benzol unter anaeroben Bedingungen explizit durch Mn(IV) und Fe(III) als Elektronenakzeptoren nach. Möglicherweise können Humin- oder Fulvinsäuren, die Chinone enthalten, den Fe(III)-Transfer zwischen den Mikroorganismen und den schlechtlöslichen Fe(III)-Verbindungen ermöglichen (Lovley, 2000; Lovley et al., 1996; Lovley et al., 1994; Vogt et al., 2007). Unter bestimmten Umständen kann jedoch auch Fe(III) in Verbindung mit Sulfat am anaeroben Abbau beteiligt sein.

So ist die Bildung polarer Metaboliten des Toluols unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen möglich. Fe(III) kann durch die Metabolite komplexiert und somit in Lösung gebracht werden. Nach einer verlängerten Adaptationszeit kann so der Toluol-Abbau unter Fe(III)-reduzierenden Bedingungen induziert werden (SLUG, 2000). Schink (2006) konnte in Laborexperimenten zeigen, wie Fe(III)-Oxide ohne Kontakt zum Organismus reduziert werden. Sie nehmen an, dass

Schwefelverbindungen als Elektronenüberträger zwischen Zelle und Elektronenakzeptor fungieren können. Versuche mit Sulfat-reduzierenden Organismen, die nachweislich nicht in der Lage sind Fe(III)-Oxide oder Chelate zu reduzieren, haben gezeigt, dass diese reduziert werden bei Anwesenheit schon geringer Konzentrationen von H₂S oder Thiosulfatverbindungen.

Für den BTEX Abbau lässt sich zusammenfassend feststellen, dass sich Toluol und Ethylbenzol von allen BTEX am besten anaerob abbauen lassen und zwar mit allen aufgeführten Elektronenakzeptoren. Xylole lassen sich gut mit Nitrat, Eisen(III) und Sulfat abbauen. Für Benzol konnten ebenfalls alle Elektronenakzeptoren als abbaurelevant nachgewiesen werden (Foght, 2008), allerdings nur in Mikrokosmen- oder Säulenversuchen (KORA-TV1, 2008). Der Nachweis von reinen, ausschließlich Fe(III)-reduzierenden Bakterienkulturen gelang erstmals (Botton & Parsons, 2007) in einer Laborstudie.

BTEX gehören zu den gut abbaubaren Schadstoffen, wobei in erster Näherung mit zunehmendem Substitutionsgrad die Abbaubarkeit abnimmt. Folge der unterschiedlichen Retardationseigenschaften der Benzole ist ein ausgeprägter Chromatographieeffekt. Innerhalb der BTEX-Gruppe ergibt sich folgende Reihenfolge des bevorzugten Abbaus (Dou et al., 2008).

Toluol > Ethylbenzol > m-Xylol > o-Xylol > Benzol > p-Xylol

PAK sind anaerob unter Nitrat-reduzierenden (z.B. Naphthalin, Acenaphthen) aber auch unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen abbaubar, wie bereits für Naphthalin dargestellt.

Acenaphthen gilt als persistent unter anoxischen Bedingungen, dennoch haben Untersuchungen in jüngerer Zeit ergeben, dass es unter bestimmten Bedingungen auch im anoxischen Milieu möglich ist, Acenaphthen abzubauen.

Felduntersuchungen eines mit BTEX und PAK kontaminierten Testfeldes in SW-Deutschland (Testfeld Süd) eines ehemaligen Gaswerksgeländes haben in mit Substrat angereicherten Mikrokosmenversuchen teilweise deutliche Abnahmen der Konzentrationen an Acenaphthen und Acenaphthylen im Abstrom der Kontaminationsfahne ergeben. Das Substrat wurde mit Naphthalin und 2-Methylnaphthalin als Co-Substrat angereichert. Es konnten sowohl Acenaphthen- als auch Acenaphthylencarbonsäure als Metaboliten nachgewiesen werden (Safinowski et al., 2006).

In Mikrokosmenversuchen, die mit BTEX und PAK kontaminiertem Grundwasser und Sediment durchgeführt wurden, konnte ein anaerober Abbau von Acenaphthen unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen nachgewiesen werden (Berghoff, 2008). Der Abbau wurde durch Zugabe von Fe(III)-Salzen deutlich beschleunigt. Die Zugabe von Sauerstoff und Nitrat erhöhte in der Regel den Abbau, jedoch konnten auch gute Erfolge unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen, insbesondere bei Zugabe von amorphem Fe(III), verzeichnet werden. In diesem Zusammenhang ist besonders zu erwähnen, dass die Sulfatreduktion der dominierende Prozess ist, wie die Bilanzierung des Elektronenakzeptorverbrauchs nach Berghoff (2008)

zeigte. Es wurde angenommen, dass Sulfat besser bioverfügbar für die Bakterienspezies war und somit bevorzugt Sulfat-reduzierend agierte oder spezielle Elektronen-Transfer-Mechanismen notwendig wären, um den Elektronentransfer außerhalb der Zelle von Fe(III) als Akzeptor zum Kontaminant bzw. der co-metabolischen organischen Substanz (Donator) möglich zu machen (Lovley, 2000; Schink, 2006).

Berghoff et al. (2014) konnten die Mikrokosmenversuche erfolgreich auf einen Standort in Castrop-Rauxel übertragen. Es wurde dort an einem ehemaligen Kokerei Standort einwandfrei festgestellt, dass NA-Prozesse stattfinden. Da anzunehmen war, dass Sulfat eine entscheidende Rolle als Elektronenakzeptor zukommt, wurden Isotopenanalysen durchgeführt und die standardisierten Verhältnisse der Isotope $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ($\delta^{34}\text{S}$) ermittelt um den mikrobiellen Abbau durch Sulfat nachzuweisen (Isotopenfraktionierung). Zunächst war festzustellen, dass die BTEX und PAK Konzentrationen (Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren) mit dem Grundwasserfluss von der Quelle weggerichtet abnahm. Die $\delta^{34}\text{S}$ Untersuchungen ergaben bei hohen $\delta^{34}\text{S}$ -Verhältnissen im Sediment (entsprechend einer hohen mikrobiellen Aktivität), eine Abnahme der Schadstoffkonzentration im Grundwasser aber auch der dortigen Sulfatkonzentrationen. Um den Ursprung des Kohlenstoffs und damit ebenfalls den mikrobiellen Abbau nachzuweisen wurden analog auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse anhand des Toluol Abbaus, ansteigend mit dem Grundwasserstrom, gemessen. Dies konnte jedoch nicht für Naphthalin und Benzol bestätigt werden. Es wird angenommen, dass die Eingangskonzentrationen im Untersuchungsgebiet zu hoch waren und das Verhältnis zwischen abgebautem Benzol (Benzolresiduen) und Rest-Benzol nicht ausreichend war. Im Falle des Naphthalins wird von Meckenstock et al. (2004a) postuliert, dass das Molekül zu groß ist für eine exakte Isotopenanalyse.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der PAK äußern sich auch in einem ausgeprägten Chromatographieeffekt in horizontaler Ebene. Am Ende der Abbauketten stehen häufig die als „dead end“ bezeichneten nicht weiterabbaubaren und oft sehr giftigen End-Metabolite. Die refraktären hochmolekularen PAK konzentrieren sich so auf die Schadensquelle, während an der Fahnenfront Naphthalin- bzw. Acenaphthen-Gehalte dominieren. Die stark belasteten Böden verharzen und verkleben zunehmend, so dass eine Belüftung und damit der Abbau der Schadstoffe zusätzlich erschwert werden kann. Als Substrate dienen native Quellen oder niederkondensierte PAK. Im Allgemeinen ist die geringe mikrobielle Abbaubarkeit der PAK im Grundwasser auf zwei Dinge zurückzuführen a) geringe Wasserlöslichkeit und b) schlechte Durchlüftung des durchströmten Bodens. Die Rangfolge der Abbaubarkeit stellt sich wie folgt dar:

Naphthalin > Acenaphthylen = Acenaphthen > Fluoren > Phenanthren

⇒ Im Anhang 11.1 sind ausgewählte Metabolite mit Quellenangaben aufgeführt

Zwar werden Metabolite, die dem Metabolismus von Acenaphthen zugeordnet werden, in der Literatur genannt, der zugrundeliegende Prozess ist jedoch weitgehend unklar. Jobelius et al.

(2011) wiesen in einem anoxischen Aquifer, eines mit Teeröl kontaminierten ehemaligen Gaswerkes, Acenaphthen-5-carbonsäure nach (Acenaphthen-3-carbonsäure). Es handelt sich um einen co-metabolischen Prozess, das heißt der Acenaphthenabbau ist demnach an das Vorhandensein anderer organischer Substanz gebunden. Problematisch ist jedoch, dass andere PAK wie Naphthalin energetisch bevorzugt abgebaut werden, so dass Acenaphthen erst verzögert oder überhaupt nicht bei Anwesenheit von Naphthalin abgebaut wird. So kann es bei gleichzeitiger Oxidation von Naphthalin zu einem verzögerten bzw. geschwächtem Abbau von Acenaphthen kommen (Selifonov et al., 1998).

Morasch et al. (2011) postulieren die Addition von Fumarat an Acenaphthen unter Bildung von Acenaphthylmethylsuccinat, welches eindeutig durch eine $\delta^{13}\text{C}$ Isotopensignatur nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 8: Zusammenstellung der möglichen terminalen Elektronenakzeptoren (A) aus verschiedenen Studien (siehe Anhang 11.5)

Schadstoff EA	O ₂	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Quelle
Naphthalin	X	X	X	X	Annweiler et al. (2000), Annweiler et al. (2002), Berghoff (2008), Berghoff et al. (2014), Cerniglia (1992) ³ , Coates et al. (1996), Coates et al. (1997), Foght (2008), Galushko et al. (1999), Gieg & Suflita (2002), Griebler et al. (2004), Harayama et al. (1992), Heider (2007), Heider et al. (1999), Jobelius et al. (2011) ² , Kümmel et al. (2015), Langenhoff et al. (1996), Langenhoff et al. (1997), Meckenstock et al. (2004a), Mihelcic & Luthy (1988a), Mihelcic & Luthy (1988b), Ramsey et al. (2003), Rockne & Strand (2001), Rockne et al. (2000), Safinowski & Meckenstock (2006), Safinowski et al. (2006), Selifonov et al. (1996) ³ , Spormann & Widdel (2000), Widdel & Rabus (2001), Zhang & Young (1997)
Acenaphthylen	X	X	-	X	Leduc et al. (1992), Nayak et al. (2009) ² ; Poonthrigpun et al. (2006) ² , Safinowski et al. (2006), Schocken & Gibson (1984) ² , Selifonov et al. (1996) ³
Acenaphthen	X	X	X	X	Berghoff (2008), Cerniglia (1992) ³ , Jobelius et al. (2011) ² , Leduc et al. (1992), Mihelcic & Luthy (1988a), Mihelcic & Luthy (1988b), Safinowski et al. (2006), Schocken & Gibson (1984) ² , Selifonov et al. (1996) ³ , Meckenstock et al. (2004a)
Fluoren	X	X	-	X	Berghoff (2008), Coates et al. (1997), Leduc et al. (1992), Selifonov et al. (1996) ³
Phenanthren	X	X	X	X	Cerniglia (1992) ³ , Coates et al. (1996), Coates et al. (1997), Davidora et al. (2007), Foght (2008), Heider et al. (1999), McNelly et al. (1998), Rockne & Strand (2001), Spormann & Widdel (2000), Tang et al. (2005), Zhang & Young (1997), Meckenstock et al. (2004a)
Anthracen	X	X	X	(X) ¹	Cerniglia (1992) ³ , Leduc et al. (1992), McNelly et al. (1998), Ramsey et al. (2003)
Fluoranthren	X	-	(X)	X	Cerniglia (1992) ³ , Coates et al. (1997)
Pyren	X	X	-	-	Cerniglia (1992) ³ , McNelly et al. (1998)

Schadstoff EA	O ₂	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	Quelle
Benzol	X	X	X	X	Abu Laban (2010), Berghoff (2008), Berghoff et al. (2014), Botton & Parsons (2007), Burland & Edwards (1999), Caldwell & Sufлита (2000), Chakraborty & Coates (2004), Chakraborty & Coates (2005), Chaudhuri & Wiesmann (1995), Coates et al. (2002), Dou et al. (2010), Foght (2008), Gödeke et al. (2008), Griebler et al. (2004), Harayama & Kok (1992), Jahn et al. (2005), Kasai et al. (2006), Langenhoff et al. (1996), Langenhoff et al. (1997), Leblond et al. (2001) ³ , Leduc et al. (1992), Lovley (2000), Lovley et al. (1994) ⁴ , Lovley et al. (1995), Rooney-Varga et al. (1999), Ulrich & Edwards (2003), Ulrich et al. (2005), Villatoro-Monzón et al. (2008), Weelink et al. (2010), Widdel & Rabus (2001)
Toluol	X	X	X	X	Beller & Spormann (1997), Berghoff (2008), Boll et al. (2002), Botton & Parsons (2007), Chakraborty & Coates (2004), Dou et al. (2010), Foght (2008), Griebler et al. (2004), Harayama & Kok (1992) ² , Heider (2007), Heider et al. (1999), Jahn et al. (2005), Jobelius et al. (2011) ² , Langenhoff et al. (1996), Langenhoff et al. (1997), Leutwein & Heider (1999), Spormann & Widdel (2000), Weelink et al. (2010), Widdel & Rabus (2001)
Ethylbenzol		X	X	X	Boll et al. (2002), Dou et al. (2010), Gieg & Sufлита (2002), Heider (2007), Jahn et al. (2005), Rabus & Widdel (1995), Spormann & Widdel (2000), Weelink et al. (2010), Widdel & Rabus (2001)
Xylol	X	X	X	X	Beller & Spormann (1997), Berghoff (2008), Botton & Parsons (2007), Dou et al. (2010), Foght (2008), Gieg & Sufлита (2002), Griebler et al. (2004), Heider (2007), Jahn et al. (2005), Jobelius et al. (2011) ² , Krieger et al. (1999), Kuhn et al. (1985), Spormann & Widdel (2000), Weelink et al. (2010), Widdel & Rabus (2001)

Fortsetzung Tabelle 8

¹: keine Metabolite detektiert, ²: anaerob, unspezifisch, ³: nur aerob (O₂), ⁴: Grundwasserproben

6.1.1 Abbaupotential und Abbau der Schadstoffe im Grundwasserkörper

Das Abbaupotential für organische Schadstoffe an einem Standort lässt sich vereinfacht aus der Differenz der Konzentrationen der Elektronenakzeptoren und der Reaktionsprodukte im Grundwasser errechnen (Wöstmann, 2007).

Zur Berechnung des mikrobiellen Abbaus dient als einfachstes Modell der Abbau erster Ordnung. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Abbaurrate proportional der Konzentration des abbaubaren Schadstoffes ist. Diese Herleitung lehnt sich an den radioaktiven Zerfall an, hat sich als gute Abschätzung jedoch bewährt.

$$\frac{\delta c}{\delta t} = -\Lambda c \quad (41)$$

$$C_t = C_0 \cdot e^{-\Lambda t}$$

$$\text{Mit } \Lambda = \ln 2 / T_{1,2}$$

$$C_x = C_0 \cdot e^{-\Lambda x / v_a}$$

Daraus folgt:

$$T_{1,2} = \ln(2) / \Lambda$$

Konzentration C [$\mu\text{g/l}$], Anfangskonzentration C_0 : [$\mu\text{g/l}$]; Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit C_t : [$\mu\text{g/l}$]; Konzentration auf dem Fließweg C_x : [$\mu\frac{\text{g}}{\text{l}}$]; Abbaukonstante 1. Ordnung Λ : [$1/\text{d}$]; Grundwasserabstandsgeschwindigkeit v_a : [m/d]; Zeit t : [d]

Es ist oft schwierig, den mikrobiellen Abbau von den anderen wirksamen Transportprozessen zu differenzieren. So wird in der Regel aus der Konzentrationsentwicklung eines sich, in Bezug auf den mikrobiellen Abbau, nahezu konservativ verhaltenen Stoffes auf der Fließstrecke ein Minderungsfaktor ermittelt werden, der auf rein verdünnenden oder umverteilenden Prozessen beruht (Wisotzky, 2011). Ein Vergleich mit einem ebenfalls transportierten aber mikrobiell abgebauten Schadstoff zeigt dann den mikrobiellen Abbau an.

Die in 5.2.7 beschriebenen Abbaureaktionen laufen in Mikrozonon, oft auch zeitlich parallel ab, so dass großräumig betrachtet eine spezifische Abbaureaktion nicht realistisch ist. Eine einzelne spezifische Abbaurrate kann also gar nicht berechnet werden. Ermittelt man die biologische Abbaurrate im Feld, benötigt man Korrekturen durch konservative Tracer. Die Gesamtabbaurrate wird in diesem Fall von den Einflüssen der Verdünnung, wie Dispersion aber auch Sorption bereinigt, die Verflüchtigung wird oft vernachlässigt (Wöstmann, 2007). Die Feldabbaurrate errechnet sich dann nach Gleichung (41), wobei C_t ersetzt wird durch die

korrigierte Konzentration des Schadstoffes an einem Punkt x und C_0 wird als Startkonzentration an der Quelle eingesetzt. Die stattfindenden Prozesse können durch die Analyse der Metaboliten identifiziert und im Modell in ihrer Gesamtheit quantifiziert werden.

Da Dispersion und Sorption nicht zu einer Isotopen-Anreicherung führen, eignen sich Isotopenuntersuchungen sehr gut zur Ermittlung von Abbauraten (Berghoff et al., 2014; Meckenstock et al., 2004a). Dabei reichern sich die schweren Isotope wie z.B. ^{13}C , ^{34}S oder ^2H in den residualen Restfraktionen des organischen Schadstoffes an und können so den Beleg für einen mikrobiell induzierten Abbau liefern (siehe Kapitel 5.2.7).

6.1.2 Einflussfaktoren und Limitationen auf den mikrobiellen Schadstoffabbau relevanter Schadstoffgruppen

Sowohl beim Co-metabolischen als auch beim metabolischen Abbau spielen die Redoxmilieubedingungen im Grundwasser eine entscheidende Rolle. Neben diesen thermodynamischen Einflussfaktoren, wurden die stoffspezifischen Randparameter, wie Schadstoffkonzentration, Anzahl kondensierter Ringe, Löslichkeit, Polarität, aber auch die umweltspezifischen physikochemischen Randparameter, wie pH-Wert, Temperatur, Nährstoffgehalte, TOC-Gehalt (Co-Substrat), Heterogenität des Aquifers, wie Porenvolumen, k_f -Wert etc. bereits eingehend in den vorangehenden Kapiteln erläutert.

Aber auch Wechselwirkungen durch weitere Inhaltsstoffe können das geochemische Verhalten beeinflussen. So können nach Meyer & Steinhart (2000) einzelne PAK durch die Anwesenheit heterozyklischer PAK in ihrem geochemischen Abbauverhalten gehemmt werden (zitiert aus Blotvogel et al., 2008), wie dies unter anderem in einer Studie anhand von Modellböden von Meyer (1999) nachgewiesen werden konnte (Tabelle 9). Die Anlaufphase (LAG-Phase) der enzymatischen Aktivität verlängerte sich, die Abbauraten verringerten sich und am Ende des Untersuchungszeitraumes konnte eine erhöhte Restkontamination festgestellt werden. Im Allgemeinen beruht ihre Wirkung auf einer Hemmung oder auch Induktion der Schadstoff abbauenden Enzyme, so dass es je nach Mikroorganismus zu einem eingeschränkten aber auch erhöhten Umsatz kommen kann. Meyer (1999) untersuchte nicht nur den Abbau der Schadstoffe, sondern auch die Wechselwirkungen untereinander anhand von 9 PAK Substanzen und 10 Hetero-PAK.

Die PAK-Vertreter Naphthalin, Acenaphthen (3), Fluoren (3), Phenanthren (3), Anthracen (3), Fluoranthren (4), Pyren (4), Benz(a)anthracen (4), Benzo(a)pyren (5) wiesen alle mindestens ein hemmendes Kriterium durch den Einfluss von gleichzeitig anwesenden Hetero-PAK auf. Naphthalin wurde hier zwar vollständig abgebaut, allerdings verzögerte sich der Abbau deutlich. Der Abbau der drei- und vierkernigen PAK verlangsamte sich und es konnten deutlich höhere Restkontaminationen am Ende der Versuchszeit festgestellt werden. Sehr deutlich war diese Wirkung für Naphthalin, Fluoren und Fluoranthren zu verzeichnen, Benzo(a)pyren blieb fast vollständig erhalten.

Tabelle 9: Zusammenstellung einiger Wechselwirkungen in einem Teerölgemisch

Schadstoffe	Phen- anthren	Naph.	Fluoren	Fluoranthren	Toluol	o- Xylol	Benzol/ p-Xylol	Methyl- naphthalin
/	Naph.	Misch- Hetero- PAK	Misch- Hetero- PAK	Misch- Hetero- PAK	Misch- Hetero- PAK	Toluol	Toluol	Fluoren
	-	-	-	-	-	-	+	-

Quellen: hemmendes Kriterium aus Meyer (1999), Meckenstock et al. (2004b), KORA-TV1 (2008).

Fördernd: +, Hemmend: -. Naph.: Naphthalin

Der Unterschied zwischen einem Abbau mit und ohne Hetero-PAK Zusatz, war jedoch bei den niederkernigen mit Ausnahme des Naphthalins signifikant höher. Die generelle Reihenfolge des Abbaus blieb bei PAK und Hetero-PAK substituierten Böden jedoch gleich. Millette et al. (1998) folgern aus Säulenexperimenten, dass der Abbau des Schadstoffes mit der geringsten Polarität, also dem höchsten $\log K_{ow}$ -Wert am stärksten gehemmt wird. Die signifikante Hemmung der PAK durch die Anwesenheit der Hetero-PAK stellt die gängige Praxis, lediglich die PAK aber nicht die Hetero-PAK zu untersuchen, in Frage. Meyer (1999) empfiehlt demnach neben den 16 EPA-PAK ebenso eine Auswahl an Hetero-PAK zu untersuchen.

Der Abbau von Benzol kann durch die Anwesenheit anderer, leichter abbaubaren BTEX Aromaten gestört sein (Johnson et al., 2003). Meckenstock et al. (2004b) konnten zeigen, dass Toluol den Abbau von o-Xylol hemmen. Dou et al. (2010) erwähnen in ihrer Studie das Abbauverhalten von BTEX in kontaminierten Bodenproben bei gleichzeitiger Anwesenheit der Gruppenpartner Toluol, Ethylbenzol, m, o, p-Xylol und Benzol unter Nitrat-reduzierenden Bedingungen. Die Hemmung hängt demnach stark von der initialen Schadstoffkonzentration der einzelnen Parameter ab, es ließ sich jedoch kein hemmender Effekt bei geringer Eingangskonzentration feststellen.

Durch den sogenannten *Kosolvent-Effekt* (siehe Kapitel 5.2.2) können bestimmte organische Lösungsmittel wie Benzol und andere Verbindungen der BTEX -Gruppe, aber auch Methanol die Löslichkeit einiger PAK wie Benz(a)pyren in Wasser heraufsetzen, die Sorptionsfähigkeit jedoch herabsetzen und so eine höhere Mobilität induzieren (Förstner & Grathwohl, 2007; Wöstmann, 2007). BTEX lösen sich gut in LCKW-haltigen Grundwässern und PAK werden durch Mitführen von bestimmten Biotensiden (Finkel, 1999) und eigenen Abbauprodukten, den Metaboliten, mobiler (Wöstmann, 2007). Interessanterweise beobachteten Kimble & Chin (1994) zwar eine umgekehrte Proportionalität zwischen Sorption und Methanolkonzentration, jedoch keinen Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Methanolanteil. Verschueren & Visschers (1988) erwähnen die experimentell beobachtete bessere Löslichkeit von Aromaten in einem Teer/Xylol Gemisch. Wie in einer Literaturstudie von Fiedler et al. (1997) zusammengefasst, berichten Tebaay et al. (1991) von der Erhöhung der Löslichkeit von

Phenanthren, Fluoranthren, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren und Benzo(a)pyren durch Anthracenöl. Der *Kosolvent-Effekt* ist umso stärker, je besser der Kosolvent in Wasser löslich ist. Reisinger & Grathwohl (1996) weisen aber darauf hin, dass z.B. die Erhöhung der Löslichkeit von Naphthalin erst ab einer Methanolkonzentration von 10 % signifikant um den Faktor 1,4 zunimmt.

Berghoff (2008) konnte in Mikrokosmenversuchen zum anaeroben Schadstoffabbau an einem ehemaligen Kokereistandort in Castrop-Rauxel den sequentiellen Abbau einiger Schadstoffe der Gruppen BTEX und PAK zusammen nachweisen. Zunächst wurde **Toluol** abgebaut, dann **Naphthalin** und **m-, p-Xylol**. Erst im Anschluss daran fand ein Abbau von **Acenaphthen** und **Fuoren** statt. **Benzol** wurde erst ganz zum Schluss abgebaut. Das bedeutet, dass in BTEX-PAK Gemischen die Vertreter der BTEX-Gruppe Einfluss auf die Abbaureihenfolge der PAK ausüben und sich unter anaeroben Verhältnissen folgende Abbausequenz einstellt (Berghoff, 2008):

Toluol > Naphthalin > m-, p,- Xylol > Acenaphthen > Fuoren > Benzol

Die Anwesenheit von Lösungsvermittlern wie Humin- und Fulvinsäuren kann zu einer Erhöhung der Mobilität führen, dabei werden die Schadstoffe komplex in Lösung gehalten und die Löslichkeit der einzelnen Stoffe scheinbar erhöht (=> Solubilisierung). Rommel et al. (1998) und Wöstmann (2007) weisen in diesem Zusammenhang auf erhöhte DOC-Gehalte in Verbindung mit einer höheren Mobilität der PAK hin. Der Co-Transport hängt dabei entscheidend von der Qualität der gelösten organischen Substanz und damit auch von dessen Herkunft ab, wie Rommel et al. (1998) in einer Literaturstudie zum Transfer in organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanze und Boden/Sickerwasser zusammenfassen. Die Autoren erwähnen die Förderung der PAK-Desorption und damit die Erhöhung der Löslichkeit durch DOC, außerdem war der Effekt bei den 4-5 Ring Aromaten deutlich stärker ausgeprägt als bei den niederkernigen PAK. Je höher der Anteil an Aromaten, also auch je stärker der hydrophobe Charakter einer organischen Substanz, desto stärker ist auch die mobilisierende Wirkung (Rommel et al., 1998). Allerdings benötigt man eine gewisse Konzentration des Lösungsvermittlers um eine wirksame Steigerung der Löslichkeit herbeizuführen. Nach Wöstmann (2007) liegen allgemein relevante Konzentrationen erst bei 1‰ des Lösungsvermittlers vor. Reisinger & Grathwohl (1996) erwähnen hierzu in Bezug auf DOC als Lösungsvermittler, dass erst für die höherkernigen PAK, ab einem logK_{ow}-Wert von 3,47 und einer DOC-Konzentration von mindestens 100 mg/l eine relevante Steigerung der Löslichkeit zu verzeichnen ist.

Tabelle 10: Zusammenstellung der verschiedenen Wechselwirkungen von Schadstoffkomponenten auf PAK und BTEX- Vertreter

Einflussnehmender Schadstoff	Prozess	PAK	BTEX	Quelle
Hetero-PAK	Abbau	Hemmung (bei den höher-kernigen kann der Abbau zum Erliegen kommen)		10
BTEX (z.B. Toluol)	Abbau		Hemmung des Benzolabbaus bei hoher (TEX-) Konz.	9
Phenol/Benzoat				8
BTEX (Benzol, Xylol)	Löslichkeit (Kosolvent-Effekt)	Erhöhung der Löslichkeit von z.B. Benzo(a)pyren	Erniedrigung der Löslichkeit bei BTEX Gemischen (Raoult'sches Gesetz)	1,2,3,5
Anthracenöl	Löslichkeit (Solubilisierung)	Erhöhung der Löslichkeit von Phenanthren, Fluoranthren, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(a)pyren		6
Biotenside	Löslichkeit, Abbau	Erhöhung der Löslichkeit, Abbau	Erhöhung der Löslichkeit, Abbau	4, 11
Metabolite des PAK Abbaus	Löslichkeit	Erhöhung der Löslichkeit		2
LCKW	Löslichkeit		Erhöhung der Löslichkeit	4
Methanol	Löslichkeit	Erhöhung der Löslichkeit	Erhöhung der Löslichkeit	1, 2
Humin-Fulvinsäuren	Löslichkeit (Erhöhung des DOC-Gehaltes)	Erhöhung der Löslichkeit (besonders bei den 4-5 kernigen PAK)	Bei methylierten Monoaromaten (Cumol)	1, 7
Erhöhte Ionenkonzentration	„Salting out“-	Mitführen von PAK mit Benzol (Ausgasen). Abnahme der Löslichkeit		1

¹: Reisinger & Grathwohl (1996), ²: Wöstmann (2007), ³: Förstner & Grathwohl (2007), ⁴: Finkel (1999)
⁵: Verschueren & Visschers (1988), ⁶: Tebaay et al. (1991), ⁷: Rommel et al. (1998), ⁸: Johnson et al. (2003), ⁹: Dou et al. (2010), ¹⁰: Meyer (1999), ¹¹: KORA-TV1 (2008)

7 Schlussfolgerungen zum Monitoring von Grundwasserschäden

Die dargestellten Prozesse zeigen, dass es bei einem Monitoring von Grundwasserschadensfällen unter Beteiligung von PAK- und BTEX-Vertretern wichtig ist, nicht nur die fraglichen Schadstoffkonzentrationen am Standort zu messen. Sobald Prozessanalysen notwendig sind, also Fragen nach Abbaureaktionen oder Auswirkungen von Dispersion oder Sorption beantwortet werden müssen, können nur Vollanalysen, die das Grundwasser als Einheit beschreiben, ein vollständiges Bild liefern. Ebenso sollten Abbauprodukte einzelner Teilreaktionen erfasst werden (Metabolite) um mögliche Abbaupfade zu verifizieren. In diesem Zusammenhang kann die reine Metabolitenanalyse qualitativ Aufschluss über stattfindende Abbauprozesse liefern. Eine quantitative Aussage ist allerdings nur durch die Ermittlung von Abbauraten durch verlässliche Methoden, wie der kostenintensiven Isotopenanalytik möglich (siehe Kapitel 6.1 und 6.1.1; Berghoff et al., 2014; Meckenstock et al., 2004a). Darüber hinaus kann es sinnvoll sein, bei Schadstoffgruppen bekannter Herkunft, nicht nur die fraglichen Stellvertreter selbst, sondern auch weitere assoziierte Substanzen zu messen. Dies können etwa NSO-Heterozyklen sein, die im weitesten Sinne zu den PAK gezählt werden, wie dies bereits auch innerhalb des BMBF-Förderschwerpunktes KORA gefordert wurde. NSO-Heterozyklen sind ein gutes Beispiel für die Bedeutung anderer, üblicherweise nicht analysierter Stoffvertreter, da sich einige der durchaus toxikologisch relevanten NSO-Heterozyklen durch ihre funktionellen Gruppen mobiler im Grundwasser verhalten können als ihre nicht substituierten Hauptvertreter (KORA-TV2, 2008). Die Verschiebung des Schadstoffspektrums zu einem höheren Anteil polarer Substanzen kann weitreichende Folgen haben und unter anderem zu vergleichsweise langen Schadstoffhalten führen. Ebenso können Heterozyklen einen Einfluss auf das Lösungs- und Abbauverhalten der Vertreter der EPA-PAK-Gruppe haben (siehe Kapitel 6.1.2) (Meyer, 1999).

(Anhang 11.1, Monitoring Programm).

8 Literaturverzeichnis

- Abu Laban, N.M.F.H., 2010, Anaerobic benzene degradation by iron- and sulfate-reducing enrichment cultures, Dissertation, Technische Universität München, 1-129.
- Aitken, C.M., Jones, D.M. & Larter, S.R., 2004, Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. *Letters to Nature*, 431.
- Annweiler, E., Materna, A., Safinowski, M., Kappler, A., Richnow, H.H., Michaelis, W. & Meckenstock, R.U., 2000, Anaerobic Degradation of 2-Methylnaphthalene by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 5329-5334.
- Annweiler, E., Michaelis, W. & Meckenstock, R.U., 2002, Identical Ring Cleavage Products during Anaerobic Degradation of Naphthalene, 2-Methylnaphthalene, and Tetralin Indicate a New Metabolic Pathway. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 852-859.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D., 1999, *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, A.A. Netherlands
- Archie, G.E., 1942, The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics *Petroleum Technology*.
- Bayer, W., 1964, Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilungskurve. *WWT: Wasserwirtschaft, Wassertechnik - Zeitschrift für Technik und Ökonomik der Wasserwirtschaft*, 14: 165-168.
- BBodSchG, 1998, Bundes-Bodenschutzgesetz- BBodSchG. *Bundesgesetzblatt Bl. I S. 502*), zuletzt geändert durch Artikel 101 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474). Bundesregierung.
- BBodSchV, 1999, Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV). *Bundesgesetzblatt (BGBl. I S. 1554)*, zuletzt geändert durch Artikel 102 der Verordnung vom 31. August 2015 (BGBl. I S. 1474). Bundesregierung.
- Beller, H.R., A.M., S., Sharma, P.K., Cole, J.R. & Reinhard, M., 1996, Isolation and Characterization of a Novel Toluene-Degrading Sulfate-Reducing Bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 1188-1196.
- Beller, H.R. & Spormann, A.M., 1997, Anaerobic activation of toluene and o-xylene by addition to fumarate in denitrifying strain T. *Journal of Bacteriology*, 179: 670-676.
- Beller, H.R., 2000, Metabolic indicators for detecting in situ anaerobic alkylbenzene degradation. *Biodegradation*, 11: 125-139.
- Beller, H.R., 2002, Analysis of Benzylsuccinates in Groundwater by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry and Its Use for Monitoring In Situ BTEX Biodegradation. *Environmental Science & Technology*, 36: 2724-2728.
- Berghoff, A.-M., 2008, Eignung von Mikrokosmen zur Bewertung von Selbstreinigungsprozessen (Natural Attenuation) im Grundwasser eines ehemaligen Kokereigelandes, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg, 1-182.
- Berghoff, A., Berning, A., Wortmann, C., Möller, A. & Mahro, B., 2014, Comparative Assessment of Laboratory and Field-Based Methods to Monitor Natural Attenuation Processes in the Contaminated Groundwater of a Former Coking Plant Site. *Environmental Engineering and Management Journal*, 13: 583-596.
- Berner, R.A., 1980, *Early diagenesis-A theoretical approach*. Princeton University Press. Princeton New York: 241.
- Berner, R.A., 1981, A new geogeochemical classification of sedimentary environments. *Journal of sedimentary petrology*, 51: 359-365.

- Blotevogel, J., Reineke, A.-K., Hollender, J. & Held, T., 2008, Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritäts-substanzen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte. *Grundwasser*, 13: 147-157.
- Boll, M., Fuchs, G. & Heider, J., 2002, Anaerobic oxidation of aromatic compounds and hydrocarbons. *Current Opinion in Chemical Biology*, 6: 604-612.
- Boll, M. & Heider, J., 2010, Anaerobic Degradation of Hydrocarbons: Mechanisms of C–H-Bond Activation in the Absence of Oxygen. In: Timmis, K. (ed.), *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer Berlin Heidelberg 1011-1024.
- Boll, M., Löffler, C., Morris, B.E.L. & Kung, J.W., 2014, Anaerobic degradation of homocyclic aromatic compounds via arylcarboxyl-coenzyme A esters: organisms, strategies and key enzymes. *Environmental Microbiology*, 16: 612-628.
- Borges, J.M., Dias, J.M. & Danko, A.S., 2014, Influence of the Anaerobic Biodegradation of Different Types of Biodiesel on the Natural Attenuation of Benzene. *Water Air and Soil Pollution*, 225: 1-10.
- Botton, S. & Parsons, J.R., 2007, Degradation of BTX by dissimilatory iron-reducing cultures. *Biodegradation*, 18: 371-382.
- Bouwer, E., 1992, *Bioremediation of organic contaminants in the subsurface*. Wiley-Liss. New York
- Burland, S.M. & Edwards, E.M., 1999, Anaerobic Benzene Biodegradation Linked to Nitrate Reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 529-533.
- Busch, K.F., Luckner, L. & Tiemer, K., 1993. *Bornträger*, Berlin 497 p.
- Caldwell, M.E. & Suflita, J.M., 2000, Detection of Phenol and Benzoate as Intermediates of Anaerobic Benzene Biodegradation under Different Terminal Electron-Accepting Conditions. *Environmental Science & Technology*, 34: 1216-1221.
- Cerniglia, C.E., 1992, Biodegradation of polycyclic aromatic compounds. *Biodegradation*, 3: 351-368.
- Chakraborty, R. & Coates, J.D., 2004, Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64: 437-447.
- Chakraborty, R. & Coates, J.D., 2005, Hydroxylation and Carboxylation—Two Crucial Steps of Anaerobic Benzene Degradation by *Dechloromonas* Strain RCB. *Applied and Environmental Microbiology*, 71: 5427-5433.
- Chaudhuri, B.K. & Wiesmann, U., 1995, Enhanced anaerobic degradation of benzene by enrichment of mixed microbial culture and optimization of the culture medium. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43: 178-188.
- Chiou, C.T., Schmedding, D.W. & Manes, M., 1982, Partitioning of Organic Compounds in Octanol-Water Systems. *Environmental Science & Technology*, 16: 4-11.
- Chu, W. & Chan, K.-H., 2000, The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *Science of The Total Environment*, 248: 1-10.
- Coates, J.D., Anderson, R.T. & Lovley, D.R., 1996, Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Sulfate-Reducing Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 1099-1101.
- Coates, J.D., Woodward, J.C., Allen, J., Philip, D. & Lovley, D.R., 1997, Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Alkanes in Petroleum-Contaminated Marine Harbor Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 63: 3589-3593.
- Coates, J.D., Chakraborty, R. & McInerney, M.J., 2002, Anaerobic benzene biodegradation—a new era. *Research in Microbiology*, 153: 621-629.
- Davidora, I.A., Gieg, L.M., Duncan, K.E. & Suflita, J.M., 2007, Anaerobic phenanthrene mineralization by a carboxylating sulfate-reducing bacterial enrichment. *The ISME-Journal*, 1: 436-442.
- DFG, 1995, *Langzeitverhalten von Umweltchemikalien und Mikroorganismen aus Abfalldeponien im Grundwasser*, Report, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1-737 p.

- DiToro, 1985, A Particle Interaction Model of Reversible Organic Chemical Sorption. *Chemosphere*, 14: 1503-1538.
- Dou, J., Liu, X. & Hu, Z., 2008, Anaerobic BTEX degradation in soil bioaugmented with mixed consortia under nitrate reducing conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 20: 585-593.
- Dou, J., Ding, A., Liu, X., Du, Y., Deng, D. & Wang, J., 2010, Anaerobic benzene biodegradation by a pure bacterial culture of *Bacillus cereus* under nitrate reducing conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 22: 709-716.
- Eberlein, C., Johannes, J., Mouttaki, H., Sadeghi, M., Golding, B., Boll, M. & Meckenstock, R.U., 2013, ATP-dependent/-independent enzymatic ring reductions involved in the anaerobic catabolism of naphthalene. *Environmental Microbiology*, 15: 1832-1841.
- Eisenmann, H. & Fischer, A., 2010, Isotopenuntersuchungen in der Altlastenbewertung, Report, München, 48 p.
- Elshahed, M.S., Gieg, L.M., McInerney, M.J. & Suflita, J.M., 2001, Signature Metabolites Attesting to the In Situ Attenuation of Alkylbenzenes in Anaerobic Environments. *Environmental Science & Technology*, 35: 682-689.
- Fetter, C.W., 1999, Contaminant Hydrology. Waveland Press, Inc., New York.
- Fiedler, H., Mertens, C., Morgenstern, M., Scheidt, M. & Hutzinger, O., 1997, Stoffverhalten von Gaswerkspezifischen Polycyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), Report 34, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 258 p.
- Finkel, M., 1999, Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien, Report, Zentrum für angewandte Geowissenschaften (ZAG), 98 p.
- Foght, J., 2008, Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathways and Prospects. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 15: 93-121.
- Förstner, U. & Grathwohl, P., 2007, Ingenieurgeochemie: Technische Geochemie- Konzepte und Praxis. Springer Verlag Berlin Heidelberg 484 p.
- Fuchs, S., 2010, Deterministische kf-Wert-Schätzung nach petrographischer Bohrgutansprache. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, 15: 177-189.
- Galushko, A., Minz, D., Schink, B. & Widdel, F., 1999, Anaerobic degradation of naphthalene by a pure culture of a novel type of marine sulphate-reducing bacterium. *Environmental Microbiology*, 1: 415-420.
- Gauthier, T.D., Seitz, W.R. & Grant, C.L., 1987, Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene K_{oc} Values. *Environmental Science & Technology*, 21: 243-247.
- Gelhar, L.W., Gutjahr, A.L. & Naff, R.L., 1979, Stochastic analysis of macro dispersion in a stratified aquifer. *Water Resources Research*, 15: 1387-1397.
- Gelhar, L.W., Mantoglou, A., Welty, C. & Rehfeldt, K.R., 1985, A review of field-scale physical solute transport processes in saturated and unsaturated porous media. EPRI Palo Alto, CA 94303.
- Gelhar, L.W., Welty, C. & Rehfeldt, K.R., 1992, A Critical Review of Data on Field-Scale Dispersion in Aquifers. *Water Resources Research*, 28: 1955-1975.
- Gieg, L.M. & Suflita, J.M., 2002, Detection of Anaerobic Metabolites of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environmental Science & Technology*, 36: 3755-3763.
- Gödeke, S., Vogt, C. & Schirmer, M., 2008, Estimation of kinetic Monod parameters for anaerobic degradation of benzene in groundwater. *Environmental Geology*, 55: 423-432.
- Grathwohl, P., 1997, Sorption und Desorption hydrophober organischer Schadstoffe in Aquifermaterial und Sedimenten. In: Matschullat, J., Tobschall, H.J. & Voigt, H.-J. (eds.), *Geochemie und Umwelt- Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 409-421.

- Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H. & Meckenstock, R.U., 2004, Combined Application of Stable Carbon Isotope Analysis and Specific Metabolites Determination for Assessing In Situ Degradation of Aromatic Hydrocarbons in a Tar Oil-Contaminated Aquifer. *Environmental Science & Technology*, 38: 617-632.
- Harayama, S., Kok, M. & Neidl, E.M., 1992, Functional and evolutionary relationships among diverse oxygenases. *Annual Review of Microbiology*, 46: 565-601.
- Harwood, C.S., Burchhardt, G., Herrmann, H. & Fuchs, G., 1999, Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway. *FEMS Microbiology Reviews*, 22.
- Hazen, 1893, Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration, Report, Massachusetts State Bureau of Health, 439-556 p.
- Heider, J. & Fuchs, G., 1997, Anaerobic Metabolism of Aromatic Compounds. *European Journal of Biochemistry*, 243: 577-597.
- Heider, J., Spormann, A.M., Beller, H.R. & Widdel, F., 1999, Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. *FEMS Microbiology Reviews*, 22: 459-474.
- Heider, J., 2007, Adding handles to unhandy substrates: anaerobic hydrocarbon activation mechanisms. *Current Opinion in Biotechnology*, 11: 188-195.
- HLUG, 2005, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser, Report, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden, 40 p.
- HLUG, 2008a, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Arbeitshilfe zur Sanierung von Grundwasserverunreinigungen, 3-7, Report, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden, 58 p.
- HLUG, 2008b, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Ermittlung von Schadstofffrachten im Grund- und Sickerwasser, 3-6, Report, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden, 56 p.
- Höltling, B. & Coldewey, W.G., 2013, Hydrogeologie Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Springer Spektrum, Ferdinand Enke Stuttgrat, Stuttgart 441 p.
- Isaacson, P.J. & Frick, C.R., 1984, Nonreversible sorption of phenolic compounds by sediment fractions: The role of organic matter. *Environmental Science & Technology*, 18: 43-48.
- Jahn, M.K., Haderlein, S.B. & Meckenstock, R.U., 2005, Anaerobic Degradation of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and o-Xylene in Sediment-Free Iron-Reducing Enrichment Cultures. *Applied and Environmental Microbiology*, 71: 3355-3359.
- Jobelius, C., Ruth, B., Griebler, C., Meckenstock, R.U., Hollender, J., Reineke, A., Frimmel, F.H. & Zwiener, C., 2011, Metabolites Indicate Hot Spots of Biodegradation and Biogeochemical Gradients in a High-Resolution Monitoring Well. *Environmental Science & Technology*, 45: 474-482.
- Johnson, S.J., Woolhouse, K.J., Prommer, H., Barry, D.A. & Christofi, N., 2003, Contribution of anaerobic microbial activity to natural attenuation of benzene in groundwater. *Engineering Geology*, 70: 343-350.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A., 1979, Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13: 241-248.
- Karickhoff, S.W., 1981, Semi-Empirical estimation of Sorption of hydrophobic Pollutants on natural Sediments and Soils. *Chemosphere*, 10: 833-897.
- Kasai, Y., Takahata, Y., Manefield, M. & Watanabe, K., 2006, RNA-Based Stable Isotope Probing and Isolation of Anaerobic Benzene-Degrading Bacteria from Gasoline-Contaminated Groundwater. *Applied and Environmental Microbiology*, 72: 3586-3593.
- Kästner, M., Mahro, B. & Wienberg, R., 1993, Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polzyklischen Kohlenwasserstoffe, Report, Hamburg
- Kimble, K.D. & Chin, Y.P., 1994, The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 17: 129-143.

- Kinzelbach, W., 1986, Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, Oldenburg, München
- Kinzelbach, W. & Rausch, R., 1995, Grundwassermodellierung- Eine Einführung mit Übungen. Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart
- Kleineidam, S., Rügner, H. & Grathwohl, P., 1999, Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. *Sedimentary Geology*, 129: 311-325.
- Kobus, W., Schäfer, G., Spitz, K. & Herr, M., 1992, Dispersive Transportprozesse und ihre Modellierung. In: W., K. (ed.), *Schadstoffe im Grundwasser (1) Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser*. VCH, Weinheim 17-80.
- KORA-TV1, 2008, Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten - Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung, Report TV 1, Universität Tübingen, 238 p.
- KORA-TV2, 2008, Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölastlasten, Report TV 2, Technische Universität, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Dresden, 270 p.
- KORA, 2007a, Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden-Fachliche Grundlagen für die Anwendung von Methoden zur Erfassung des natürlichen mikrobiellen Schadstoffabbaus im Aquifer. DEHEMA, Frankfurt am Main [6], 73 S. p.
- KORA, 2007b, Vergleich und Bewertung standortbezogener Mikrokosmen-Untersuchungen zur Identifizierung und kinetischen Beschreibung der den mikrobiellen Abbau von PAK im Grundwasser bestimmenden Prozesse, Report, Hochschule Bremen - Institut für Umwelt- und Biotechnik, Bremen, 222 p.
- Kozeny, J., 1927, Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Academy der Wissenschaften Wien*: 271-306.
- Krieger, C.J., Beller, H.R., Reinhard, M. & Spormann, A.M., 1999, Initial Reactions in Anaerobic Oxidation of m-Xylene by the Denitrifying Bacterium *Azoarcus* sp. Strain T. *Journal of Bacteriology*, 181: 6403-6411.
- Kuhn, E.P., Colberg, P.J., Schnoor, J.L., Wanner, O., Zehnder, A.J.B. & Schwarzenbach, R.P., 1985, Microbial Transformations of Substituted Benzenes during Infiltration of River Water to Groundwater: Laboratory Column Studies. *Environmental Science & Technology*, 19: 961-969.
- Kümmel, S., Herbst, F.-A., Bahr, A., Duarte, M., Pieper, D.H., Jehmlich, N., Seifert, J., Bergen, M.v., Bombach, P., Richnow, H.H. & Vogt, C., 2015, Anaerobic naphthalene degradation by sulfatereducing Desulfobacteraceae from various anoxic aquifers. *FEMS Microbiology Ecology*, 91: 1-13.
- LABO, 2009, Ad-hoc Unterausschuss „Natürliche Schadstoffminderung“-Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung, Report, LABO - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz-Ständiger Ausschuss Altlasten-ALA, 1-57 p.
- LABO, 2014, Bericht des ALA über " Bundesweite Kennzahlen zur Altlastenstatistik", Report, Bund/ Länder Arbeitsgemeinschafr Bodenschutz. Ständiger Ausschuss "Altlasten"- ALA
- LABO, 2015, Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung, Report, LABO - Ständiger Ausschuss "Altlasten" - ALA, 1-65 p.
- Langenhoff, A.A.M., Zehnder, A.J.B. & Schraa, G., 1996, Behaviour of toluene, benzene and naphthalene under anaerobic conditions in sediment columns. *Biodegradation*, 7.
- Langenhoff, A.A.M., Brouwers-Ceiler, D.L., Engelberting, J.H.L., Quist, J.J., Wolkenfelt, J.G.P.N., Zehnder, A.J.B. & Schraa, G., 1997, Microbial reduction of manganese coupled to toluene oxidation. *FEMS Microbiology Ecology*, 22: 119-128.
- Langguth, H.R. & Voigt, R., 2004, *Hydrogeologische Methoden*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1005 p.
- LAWA, 1994, Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden

- Report, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser unter Vorsitz von Nordrhein-Westfalen, 1-33 p.
- LAWA, 2004, Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Report, 1-31 p.
- LAWA & LABO, 2006, Grundsätze des nachsorgenden Grundwasserschutzes bei punktuellen Schadstoffquellen, Report, 1-25 p.
- LAWA, 2010, Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Report, 1-52 p.
- Leblond, J.D., Schultz, T.W. & Saylor, G.S., 2001, Observations on the preferential biodegradation of selected components of polyaromatic hydrocarbon mixtures. *Chemosphere*, 42: 333-343.
- Leduc, R., Samson, R., Al-Bashir, B., Al-Hawari, J. & Cseh, T., 1992, Biotic and abiotic disappearance of four PAH compounds from flooded soil under various redox conditions. *Water Science Technology*, 26: 51-60.
- Lege, T., Kolditz, O. & Zielke, W., 1996, Strömungs- und Transportmodellierung. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
- Leutwein, C. & Heider, J., 1999, Anaerobic toluene-catabolic pathway in denitrifying *Thauera aromatica*: activation and β -oxidation of the first intermediate, (R)-(M)-benzylsuccinate. *Microbiology*, 145: 3265-3272.
- Lovley, D.R., Woodward, J.C. & Chapelle, F.H., 1994, Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III) ligands. *Letters to Nature*, 370: 128-131.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., Woodward, J.C. & Phillips, E., 1995, Benzene Oxidation Coupled to Sulfate Reduction. *Applied and Environmental Microbiology*, 61: 953-958.
- Lovley, D.R., Coates, J.D., Blunt-Harris, E., Phillips, J.P. & Woodward, J.C., 1996, Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. *Nature*, 382: 445-448.
- Lovley, D.R., 2000, Anaerobic benzene degradation. *Biodegradation*, 11: 107-117.
- Mace, R.E., Fischer, R.S., Welch, D.M. & Parra, S.P., 1997, Characterization of Benzene Plumes at Leaking Petroleum Storage Tank Sites in Texas, Report, Texas Bureau of Economic Geology
- MALBO, 2003, Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Report, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 189 p.
- MALBO, 2005, Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung 2004/2005-Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (Auszug), Report MALBO 20, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 14 p.
- MALBO, 2006, Grundwasseruntersuchungen an Altlasten im Lockergestein. - Zusammenhänge zwischen Untergrundaufbau, Stoffverhalten, Messstellenausbau und Analyseergebnissen, Report MALBO 25, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 114 p.
- Marotz, G., 1968, Technische Grundlagen einer Wasserspeicherung im natürlichen Untergrund. Schriftenreihe des KWK, 18.
- Marsily, G., 1986, Quantitative Hydrogeology. In: Academic Press, I. (ed.). Harcourt Brace Javanovich 440.
- Martus, P., 2003, Erstellung und Anwendung eines Untersuchungs- und Auswertungsprogramms zum Nachweis von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser, Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, 188.
- Matthess, G., 1994, Die Beschaffenheit des Grundwassers. Borntraeger, Berlin-Stuttgart 499 p.
- Matthess, G., 1997, Transport- und Abbauverhalten von Pflanzenschutzmitteln im Sicker- und Grundwasser. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York 439 p.
- Mayer, S.W. & Tompkins, E.R., 1947, Ion exchange as a separation method: a theoretical analysis of the column separations process. *Journal of the American Chemical Society*, 69: 2866-2874.

- McNeil, J.D., 1980, Electrical conductivity of soils and rocks. Geonics Ltd, Missauga: 22.
- McNelly, D.L., Mihelcic, J.R. & Lueking, D.R., 1998, Biodegradation of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and denitrifying conditions. *Environmental Science & Technology*, 32: 2633-2639.
- Meckenstock, R.U., Safinowski, M. & Griebler, C., 2004a, Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology*, 49: 27-37.
- Meckenstock, R.U., Warthmann, R.J. & Schäfer, W., 2004b, Inhibition of anaerobic microbial o-xylene degradation by toluene in sulfidogenic sediment columns and pure cultures. *FEMS Microbiology Ecology*, 47: 381-387.
- Mercado, A., 1967, The spreading pattern of injected waters in a permeable stratified aquifer. *International Association of Hydrological Science Publications*, 72: 23-36.
- Meyer, S., 1999, Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont-Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung, Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie, Hamburg, 148.
- Meyer, S. & Steinhart, H., 2000, Effects of heterocyclic PAHs (N, S, O) on the biodegradation of typical tar oil PAHs in a soil/compost mixture. *Chemosphere*, 40: 359-367.
- Mihelcic, J.R. & Luthy, R.G., 1988a, Microbial Degradation of Acenaphthene and Naphthalene under Denitrification Conditions in Soil-Water Systems. *Applied and Environmental Microbiology*, 54: 118-1198.
- Mihelcic, J.R. & Luthy, R.G., 1988b, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds under various redox conditions in soil-water systems. *Applied and Environmental Microbiology*, 54: 1182-1187.
- Milette, D., Butler, B.J., Frind, E.O., Comeau, Y. & Samson, R., 1998, Substrate interaction during aerobic biodegradation of creosote-related compounds in columns of sandy aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*, 29: 165-183.
- Morasch, B., Hunkeler, D., Zopfi, J., Temime, B. & Höhener, P., 2011, Intrinsic biodegradation potential of aromatic hydrocarbons in an alluvial aquifer - Potentials and limits of signature metabolite analysis and two stable isotope-based techniques. *Water Research*, 45: 4459-4470.
- Musat, F., Galushko, A., Jacob, J., Widdel, F., Kube, M., Reinhardt, R., Wilkes, H., Schink, B. & Rabus, R., 2009, Anaerobic degradation of naphthalene and 2-methylnaphthalene by strains of marine sulfate-reducing bacteria. *Environmental Microbiology*, 11: 209-220.
- Nayak, A.S., Veeranagouda, Y., Lee, K. & Karegoudar, T.B., 2009, Metabolism of acenaphthylene via 1,2-dihydroxynaphthalene and catechol by *Stenotrophomonas* sp. RMSK. *Biodegradation*, 20: 837-844.
- Oh, S., Wang, Q., Shin, W.S. & Song, D.-I., 2013, Effects of salting out on the desorption-resistance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal sediments. *Chemical Engineering Journal*, 225: 84-92.
- Parisi, V.A., Brubaker, G.R., Zenker, M.J., Prince, R.C., Gieg, L.M., da Silva, M.L.B., Alvarez, P.J.J. & Suflita, J.M., 2009, Field metabolomics and laboratory assessments of anaerobic intrinsic bioremediation of hydrocarbons at a petroleum-contaminated site. *Microbial Biotechnology*, 2: 202-213.
- Phelps, C.D., Battistelli, J. & Young, L.Y., 2002, Metabolic biomarkers for monitoring anaerobic naphthalene biodegradation in situ. *Environmental Microbiology*, 4: 532-537.
- Piwoni, M.D. & Banaerjee, P., 1989, Sorption of organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 4: 163-179.
- Poonthrigpun, S., Pattaragulwanit, K., Paengthai, S., Kriangkripipat, T., Juntongjin, K., Thaniyavarn, S., Petsom, A. & Pinphanichakarn, P., 2006, Novel Intermediates of Acenaphthylene Degradation by *Rhizobium* sp. Strain CU-A1: Evidence for Naphthalene-1,8-Dicarboxylic Acid Metabolism. *Applied and Environmental Microbiology*, 72: 6034-6040.

- Ptak, T. & Teutsch, G., 1994, Forced and natural gradient tracer tests in a highly heterogenous porous aquifer: instrumentation and measurements. *Journal of Hydrology*, 159: 79-104.
- Rabus, R. & Widdel, F., 1995, Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. *Archives of microbiology*, 163: 96-103.
- Ramsey, J.A., Li, H., Brown, R.S. & Ramsey, B.A., 2003, Naphthalene and anthracene mineralization linked to oxygen, nitrate, Fe(III) and sulphate reduction in a mixed microbial population. *Biodegradation*, 14: 321-329.
- Reisinger, C. & Grathwohl, P., 1996, Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden), Report, Eberhard-Karls-Universität Tübingen - Geologisches Institut - Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 68 p.
- Rice, D.W., Doohar, B.P., Cullen, S.J., Everett, L.G., Kastenber, W.E., Grose, R.D. & Marino, M.A., 1995, Recommendations to improve the cleanup process for Californias Leaking Underground Fuel Tanks (LUFTs), Report UCRL-AR-121762, Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)
- Rockne, K.J., Chee-Sanford, J.C., Sanford, R.A., Hedlund, B.P., Staley, J.T. & Strand, S.E., 2000, Anaerobic Naphthalene Degradation by Microbial Pure Cultures under Nitrate-Reducing Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 1595–1601.
- Rockne, K.J. & Strand, S.E., 2001, Anaerobic Biodegradation of Naphthalene, Phenanthrene, and Biphenyl by Denitrifying Enrichment Culture *Water Research*, 35: 291-299.
- Rommel, P., Rommel, J. & Schneider, J., 1998, Literaturstudie zum Transfer von organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanze und Boden/Sickerwasser, Report, Landesanstalt für Umweltschutz (LfU), Baden-Württemberg, 207 p.
- Rooney-Varga, J.N., Anderson, R.T., Fraga, J.I., Ringelberg, D. & Lovley, D.R., 1999, Microbial Communities Associated with Anaerobic Benzene Degradation in a Petroleum Contaminated Aquifer. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 3056-3063.
- Rügner, H., Holder, T., Ronecker, U., Schiffler, G., Grathwohl, P. & Teutsch, G., 2004, Natural Attenuation-Untersuchungen „Teerölproduktfabrik/ehemaliges Gaswerk Kehl“. *Grundwasser*, 9: 43-53.
- Safinowski, M., Griebler, C. & Meckenstock, R.U., 2006, Anaerobic Cometabolic Transformation of Polycyclic and Heterocyclic Aromatic Hydrocarbons: Evidence from Laboratory and Field Studies. *Environmental Science & Technology*, 40: 4165-6174.
- Safinowski, M. & Meckenstock, R.U., 2006, Methylation is the initial reaction in anaerobic naphthalene degradation by a sulfate-reducing enrichment culture. *Environmental Microbiology*, 8: 347-353.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M., 2010, Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Stuttgart
- Scheidegger, A.E., 1969, General Theory of Dispersion in Porous Media. *Journal of Geophysical Research*, 66: 3273-3278.
- Scheunert, I. & Geyer, H., 1989, Ökologische Testverfahren für halogenierte organische Verbindungen in Böden. *VDI-Berichte*, 745: 467-482.
- Schink, B., 2006, Microbially Driven Redox Reactions in Anoxic Environments: Pathways, Energetics, and Biochemical Consequences. *Engineering in Life Sciences*, 6: 228-234.
- Schocken, M.J. & Gibson, D.T., 1984, Bacterial Oxidation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Acenaphthene and Acenaphthylene. *Applied and Environmental Microbiology*, 48: 10-17.
- Schröter, J., 1983, Der Einfluss von Textur- und Struktureigenschaften poröser Medien auf die Dispersivität, Christian-Albrechts Universität zu Kiel, Kiel, 152.

- Schroth, M.H., Bolliger, C., Höhener, P. & Zeyer, J., 1999, Biologischer Abbau von Heizöl in einem kontaminierten Grundwasserleiter- Nachweis mittels Geochemie und stabilen Kohlenstoffisotopen. *TerraTech*, 6: 40-44.
- Schulze, S., 2004, Mikrobieller Abbau und Redoxzonierung im Abstrom einer teerölkontaminierten Altablagerung, Dissertation, Technische universität Dresden, 101.
- Schwarzenbach, R.P. & Westall, J., 1981, Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. *Laboratory Sorption Studies. Environmental Science & Technology*, 15: 1360-1366.
- Selifonov, S.A., Grifoll, M., Eaton, R.W. & Chapman, P.J., 1996, Oxidation of Naphthenoaromatic and Methyl-Substituted Aromatic Compounds by Naphthalene 1,2-Dioxygenase. *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 507-515.
- Selifonov, S.A., Chapman, P.J., Akkerman, S.B., Gurst, J.E., Bortiatynski, J.M., Nanny, M.A. & Hatcher, P.G., 1998, Use of ¹³C Nuclear Magnetic Resonance To Assess Fossil Fuel Biodegradation: Fate of [1-¹³C]Acenaphthene in Creosote Polycyclic Aromatic Compound Mixtures Degraded by Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 64: 1447-1454.
- Seth, R., Mackay, D. & Muncke, J., 1999, Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 33: 2390-2395.
- SLUG, 2000, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, Report, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 123 p.
- Smith, M.R., 1990, The biodegradation of aromatic hydrocarbon by bacteria. *Biodegradation*, 1: 191-206.
- Spormann, A.M. & Widdel, F., 2000, Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. *Biodegradation*, 11: 85-106.
- Stupp, H.D. & Paus, H.L., 1999, Migrationsverhalten organischer Grundwasser-Inhaltsstoffe und daraus resultierende Ansätze zur Beurteilung von Monitored Natural Attenuation (MNA). *TerraTech*: 32-46.
- Stupp, H.D., 2001, DNAPL in Boden und Grundwasser-Verhalten von LCKW und PAK-Ölen. Franzius-Wolf-Brandt
- SUBV, 2006, Altlastenbedingte Grundwasserverunreinigungen im Land Bremen, Report, Senator für Bau, Umwelt und Verkehr, Bremen, 78 p.
- Tang, Y.J., Carpenter, S., Deming, J. & Krieger-Brockett, B., 2005, Controlled Release of Nitrate and Sulfate to Enhance Anaerobic Biomediation of Phenanthrene in Marine Sediments. *Environmental Science & Technology*, 39: 3368-3373.
- Tebaay, R.H., Welp, G. & Brümmer, G.W., 1991, Sorptionsverhalten von PAKs in Böden - Einfluß von Stoffbestand und Lösungsvermittlern. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundliche Gesellschaft*, 66: 419-422.
- Teutsch, G., Grathwohl, P. & Schiedek, T., 1997, Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/ Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Report, Tübingen, 52 p.
- Ulrich, A.C. & Edwards, E.A., 2003, Physiological and molecular characterization of anaerobic benzene-degrading mixed cultures. *Environmental Microbiology*, 5: 92-103.
- Ulrich, A.C., Beller, H.R. & Edwards, E.A., 2005, Metabolites Detected during Biodegradation of ¹³C₆-Benzene in Nitrate-Reducing and Methanogenic Enrichment Cultures. *Environmental Science & Technology*, 39: 6681-6691.
- Umweltbundesamt, 2002, Leitfaden-Biologische Verfahren zur Bodensanierung, Report, Umweltbundesamt, Berlin, 1413 p.
- Umweltbundesamt, 2012, Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe - Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar?, Report, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 24 p.
- US-EPA, 1996, Soil Screening Guidance: Technical Background Document, Report, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. NTIS PB96-963502

- US-EPA, 1997, Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites, Report, U.S. Environmental Protection Agency
- US-EPA, 1999, Used of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action an Underground Storage Tank sites, Report
- US-EPA, 2002, Groundwater Remedies Selected at Superfund Sites, Report, Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- US-EPA, 2014a, Superfund Chemical Data Matrix (SCDM)-Chapter 3.6: Calculation of Interim Values: Soil Water Distribution Coefficient (Kd); Soil Organic/Carbon Partition Coefficients (Koc) Report, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 557 p.
- US-EPA, 2014b, Superfund Chemical Data Matrix (SCDM)-Methodology- Appendix A, Report, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 557 p.
- Verschueren, K. & Visschers, M.J., 1988, Bioavailability of Chemicals in Waste Products and Polluted Soil. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 16: 245-258.
- Villatoro-Monzón, W.R., Morales-Ibarria, M.G., Velázquez, E.K., Ramírez-Saad, H. & Razo-Flores, E., 2008, Benzene Biodegradation under Anaerobic Conditions Coupled with Metal Oxides Reduction. *Water, Air, and Soil Pollution*, 192: 165-173.
- Vogt, C., Gödeke, S., Treutler, H.-C., Weiß, H., Schirmer, M. & Richnow, H.H., 2007, Benzene oxidation under sulfate-reducing conditions in columns simulating in situ conditions. *Biodegradation*, 18: 625-637.
- VwVfG, 1976, *Verwaltungsverfahrensgesetz- VwVfG - in der Fassung vom 23. Januar 2003.* Bundesregierung.
- Weelink, S.A.B., 2008, Degradation of benzene and other aromatic hydrocarbons by anaerobic bacteria, Dissertation, Wageningen University, 138.
- Weelink, S.A.B., Eekert, M.H.A.v. & Stams, A.J.M., 2010, Degradation of BTEX by anaerobic bacteria: physiology and application. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 9: 359-386.
- WHG, 2009, Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts- Wasserhaushaltsgesetz vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), zuletzt geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 15. November 2014 (BGBl. I S. 1724)
- Widdel, F. & Rabus, R., 2001, Anaerobic biodegradation of saturated and aromatic hydrocarbons. *Current Opinion in Biotechnology*, 12: 259-277.
- Wisotzky, F., 2011, *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrochemische Modellierung- Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen.* Springer Heidelberg Dordrecht London New York
- Wöstmann, 2007, *Natürliche Selbstreinigung und Immobilisierung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten- Praxishandbuch zur Sanierungsprüfung.* Erich Schmidt Verlag
- XIA, G. & Ball, W.P., 1999, Adsorption partitioning uptake of nine low polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental Science & Technology*, 33: 262-269.
- Xu, M. & Eckstein, Y., 1995, Use of weighted least-squares method in evaluation of the relationship between dispersivity and field scale Ground Water, 33: 905-908.
- Yadav, P.K., Händel, F., Müller, C., Liedl, R. & Dietrich, P., 2013, NAFLA- Ein Simulationswerkzeug zur analytischen Abschätzung von Schadstofflängen. *Grundwasser- Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, 18: 47-53.
- Yin, C. & Hassett, J.P., 1989, Fugacity and Phase Distribution of Mirex in Oswego River and Lake Ontario Waters. *Chemosphere*, 19: 1289-1296.
- Zhang, X. & Young, L.Y., 1997, Carboxylation as an Initial Reaction in the Anaerobic Metabolism of Naphthalene and Phenanthrene by Sulfidogenic Consortia. *Applied and Environmental Microbiology*, 63: 4759-4764.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema zur Prüfung auf Verhältnismäßigkeit (LABO, 2015).....	11
Abbildung 2: notwendige Untersuchungen zur Prüfung auf Eignung eines MNA-Konzeptes (LABO, 2009; LABO, 2015).....	13
Abbildung 3: Kontaminierter Grundwasserleiter mit Ausbildung einer Schadstofffahne. Die Zonen A-D kennzeichnen die Zonen des Stoffaustrages.....	16
Abbildung 4: Abstrombereich eines A: homogenen Aquifers und B: heterogenen Aquifers und die Verteilung der Schadstoffe (MALBO, 2003).....	17
Abbildung 5: Räumlich-zeitliche Fahnenentwicklung von progressiver, stabiler bis regressiver Fahnausbreitung nach Teutsch et al. (1997) und Yadav et al. (2013) bei kontinuierlicher Quelle (Fall 1-3), bzw. nach Entfernung der Quelle (Fall 4).....	18
Abbildung 6: Einfluss von Adsorption, Desorption, Diffusion und Advektion entlang einer Fließstrecke Δx in Abhängigkeit von der Zeit Δt bei punktförmiger, diskontinuierlicher Quelle verändert nach Kinzelbach & Rausch (1995).....	19
Abbildung 7: Schematische Darstellung der hydrodynamischen und hydrogeochemischen Prozesse als Beitrag zur Schadstoffbilanz (destruktiven und nicht destruktiven Prozesse) am Beispiel eines BTEX- Schadens (Leicht-Phase, fiktiv). A: Diffusion, B: Dispersion, C: Sorption und Desorption, D: Advektion.....	20
Abbildung 8: Darstellung der longitudinalen Dispersivität als Funktion des Maßstabes (Länge) x aus Gelhar et al. (1992).....	27
Abbildung 9: Schadstoffverteilung im 3-Phasensystem. G: Gas (Luft), W: Wasser, F: Boden der ungesättigten Bodenzone (Reisinger & Grathwohl, 1996).....	30
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen nach Henry, Freundlich und Langmuir.....	38
Abbildung 11: Darstellung der thermodynamischen Sequenzen aus Berner (1981) und Bouwer (1992).....	47
Abbildung 12: Verhalten der Schadstoffgruppen am Beispiel einiger Parameter als Beitrag zur Fahnenbildung.....	54
Abbildung 13: Abbausequenz des enzymatisch katalysierten aeroben Abbaus am Beispiel von Toluol aus Schulze (2004) nach Cerniglia (1992). (A) Durch Mono- oder Dioxygenasen wird Sauerstoff angelagert und eine Dihydrodiol- Verbindung gebildet. (B) Durch Dehydrogenase wird Wasserstoff abgespalten und ein Catechol gebildet. (C) Durch erneute katalytische Spaltung durch Mono- oder Dioxygenase erfolgt die Ringspaltung.....	55
Abbildung 14: Prinzipieller anaerober Abbau von Toluol durch Fumarat-Addition aus Schulze (2004) nach Heider et al. (1999) (A) Enzymatisch katalysierte Aktivierungsreaktion durch Addition von Fumarat (Dicarbonsäuren), (B) Aktivierung durch CoA-Ligase Enzym und Anlagerung des Co-Enzyms Succinyl- CoA unter Sauerstoffabspaltung. (C) Dehydroxylierung zu Benzoyl-CoA.....	56
Abbildung 15: Abbaupfad für Toluol unter denitrifizierenden Bedingungen nach (Spormann & Widdel, 2000). Die graue Methylgruppe kennzeichnet m-Xylol.....	57
Abbildung 16: Reduktive Abbaureaktion des Naphthalins nach Aitken et al. (2004).....	58
Abbildung 17: Mögliche Mechanismen des Benzol Abbaus unter anaeroben Bedingungen (exemplarisch für BTEX) (aus Weelink et al., 2010).....	59

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einflussparameter auf das Migrationsverhalten von Schadstoffen (nach Stupp & Paus (1999)).....	15
Tabelle 2: Zusammenstellung einzelner Kenngrößen für Lockergesteine.....	22
Tabelle 3: Phasenbildung aufgrund von Dichteunterschieden (MALBO, 2006).....	31
Tabelle 4: Zusammenstellung der Koeffizienten aus verschiedenen Quellen zur Berechnung des Kohlenstoffnormierten Verteilungskoeffizienten (K_{oc}).....	40
Tabelle 5: Mögliche Abbaureaktionen am Beispiel von Benzol (als Vertreter der BTEX-Gruppe) und Naphthalin (als Vertreter der PAK-Gruppe)	45
Tabelle 6: Relevanz bestimmter Prozesse für die Ausbreitung von PAK und BTEX im Grundwasser	50
Tabelle 7: Zusammenstellung der Fahnenlängen aus der Literatur	52
Tabelle 8: Zusammenstellung der möglichen terminalen Elektronenakzeptoren aus verschiedenen Studien (siehe Anhang 11.5).....	64
Tabelle 9: Zusammenstellung einiger Wechselwirkungen in einem Teerölgemisch	68
Tabelle 10:Zusammenstellung der verschiedenen Wechselwirkungen von Schadstoffkomponenten auf PAK und BTEX- Vertreter	70

11 Anhang

11.1 Tabelle I- Übersicht der zu analysierenden Parameter bei Prüfung einer Sanierungsstrategie (Monitoring Programm)

Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
Färbung	DIN EN ISO 7887/ DIN 38404-C1	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Trübung	DIN EN 27027 DIN 38404-C2	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Geruch		Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
pH-Wert	DIN 38404-C5	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Temperatur [°C]	DIN 38404-C4	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Redoxpotential [mV]	DIN 38404-C6	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
El. Leitfähigkeit [µS/cm]	DIN EN 27888 DIN 38404-C8	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Sauerstoff, gelöst (Messsonde)	DIN EN 25814 DIN 38404-622	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Alkalität Sollte als Vor-Ort- Parameter bestimmt werden	Vorort/DIN EN ISO 993 1	Parameter zur Beschreibung des Kalk- Kohlensäure Gleichgewichts und des Puffervermögens des Wassers. HCO ₃ ⁻ und DIC können mit pH-Wert aus Alkalität abgeleitet werden	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)

Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
Nitrat (NO ₃ ⁻)	DIN EN ISO 10304-1/2	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Nitrit (NO ₂ ⁻)	DIN 38405 D10	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
NH ₄ -N	DIN 38406 E5/E23	Identifizierung des Redoxmilieus. Anzeigen von C _{org} -Abbau	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Fe gesamt	DIN EN ISO 11885	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Fe (II)	DIN EN ISO 11885	In der Regel entspricht Fe gesamt Fe (II)	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
SO ₄ ²⁻	DIN EN ISO 10304-1/2 DIN 38405-D 5- 2	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
TOC/DOC DIC	DIN EN 1484 H3	Verhältnis TOC/DOC zu DIC zeigt Abbau an. DIC wie pH/Alkalität, Maß für den mikrobiellen Abbau org. Substanz	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
Säure-Base Kapazität	DIN 38409 H7/DIN 38405/ D8	[HCO ₃ ⁻], Ca, Mg und Leitfähigkeit sind bei Abbau erhöht	HLUG (2005)
Cl ⁻	DIN EN ISO 10304-1/2/3/4 DIN 38405-D1	Anzeiger für mögliche anthropogene /geogene Einflüsse /Infiltration von Abwasser	MALBO (2005), HLUG (2005)
PO ₄ ³⁻	DIN EN ISO 11885	Als Indikator zum Abbau der organischen Substanz bedingt geeignet.	MALBO (2005), HLUG (2005)

Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
HCO ₃ ⁻		Erhöhte Werte können auf aeroben, aber auch anaeroben Schadstoffabbau hindeuten. mit pH kann HCO ₃ ⁻ in Alkalität umgerechnet werden (Carbonatalkalität)	Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
(Na, K), Ca Mg	DIN EN ISO 11885	dienen u.a. der erweiterten Charakterisierung der Abbauprozesse (Ca, Mg)	MALBO (2005), HLUG (2005)
Kieselsäure	DIN 38405 D21	Anstieg kann Hinweis auf Abbauprodukte (BTEX) in Form organischer Säuren sein	Wöstmann (2007)
CSB/BSB	DIN 38409 H41; DIN EN 1899 1- 2	CSB: organische Gesamtbelastung des GW, BSB5: aerob abbaubarer Anteil durch Bakterien innerhalb von 5 Tagen Kann nur Hinweis auf Gesamtbelastung und Abbaupotential geben. Nur für Oberflächengewässer geeignet (aerob)	Wöstmann (2007)
Summen- parameter: Extrahierbare polare KWs		Summenparameter der metabolisch entstandenen Fettsäuren	Wöstmann (2007)
BTEX/Metabolite aerob		Catechole (wie Methylcatechol, Ethylcatechol), Methylbenzoesäure (veraltet m-, o-, p- Toluolsäure), Benzoesäure (= Benzoat)	Wöstmann (2007), Martus (2003) Umweltbundesamt (2002) KORA-TV2 (2008), SLUG (2000) Smith (1990)

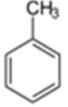
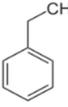
Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
BTEX/Metabolite anaerob		Benzoessäure (= Benzoat)	Abu Laban (2010), Caldwell & Suflita (2000), Chakraborty & Coates (2005), Dou et al. (2010), Elshahed et al. (2001), Griebler et al. (2004) ¹ , Smith (1990), Weelink et al. (2010)
		Phenol	Caldwell & Suflita (2000), Chakraborty & Coates (2005), Dou et al. (2010)
		(4-) Hydroxybenzoessäure	Weelink et al. (2010)
		m-, o-, p- Methylbenzoessäure (Xylol- Abbau, veraltet m-, o-, p- Toluolsäure)	Beller et al. (1996), Griebler et al. (2004)
		Benzylsuccinat (= Benzylbernsteinsäure); Methylbenzylsuccinat (2, 3, 4 MBS) Benzoyl_Co_A	Beller et al. (1996), Beller & Spormann (1997), Beller (2000), Beller (2002), Coates et al. (2002), Elshahed et al. (2001), Griebler et al. (2004) ¹ , Jobelius et al. (2011), Parisi et al. (2009), Weelink et al. (2010)
Ethylbenzol/ Metabolite anaerob		(Ethyl-) Benzoylacetat; Ethylbenzylsuccinat; Phenylethylsuccinat Benzoyl_Co_A	Griebler et al. (2004) ¹ , Heider (2007), Parisi et al. (2009), Rabus & Widdel (1995), Weelink et al. (2010)

Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
Naphthalin/ Methylnaphthalin Metabolite aerob		(Cis)- Naphthalindihydradiol; 1,2 Dihydroxynaphthalin, (2,3 Di- Hydroxynaphthalin); 1-Naphthol, 2-Naphthol (= Hydroxynaphthalin); Salicylat/Salicylsäure (= 2-Hydroxybenzoesäure); Catechol (= 1,2,Di-hydroxybenzol) 1-Hydroxy-2-Naphthoesäuresäure; 2-Hydroxy-1-Naphthoesäure; Naphthalindiol; 1,8 – Naphthalsäureanhydrid	Annweiler et al. (2000), Meyer (1999), KORA-TV2 (2008) etc.
Naphthalin/ Metabolite anaerob		1-Naphthoesäure (= 1-Naphtoat); 2-Naphthoesäure (= 2-Naphtoat); Methylnaphthoesäure; Dimethylnaphthoesäure; 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthoesäure; 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoesäure	Annweiler et al. (2000), Annweiler et al. (2002), Aitken et al. (2004), Eberlein et al. (2013), Gieg & Sufliita (2002), Griebler et al. (2004), Jobelius et al. (2011), Meckenstock et al. (2004a), Musat et al. (2009), Parisi et al. (2009), Phelps et al. (2002), Safinowski & Meckenstock (2006), Zhang & Young (1997)
		2-Carboxycyclohexylacetat	Annweiler et al. (2002)
		Naphthyl-2-methylsuccinat; 2-Naphthoesäure CoA-ester	Griebler et al. (2004), Jobelius et al. (2011), Safinowski & Meckenstock (2006), Safinowski et al. (2006)

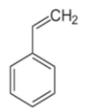
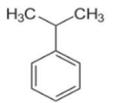
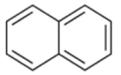
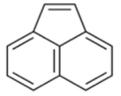
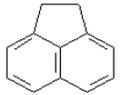
Parameter/ Stoff (-gruppe)	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
Acenaphthen/ Metabolite aerob		1- Hydroxyacenaphthen; 1-Acenaphthenon; Dihydroxyacenaphthen; 1,2-Acenaphthenchinon; 1,8- Naphthalsäureanhydrid	Schocken & Gibson (1984), Selifonov et al. (1998), Selifonov et al. (1996) Meyer (1999) KORA-TV2 (2008)
Acenaphthen/ Metabolite anaerob		Acenaphthen-5- carbonsäure; (Acenaphthen-3- carbonsäure)	Jobelius et al. (2011), Safinowski et al. (2006)
		Acenaphthylmethyl- succinat	Morasch et al. (2011) ²
Anthracen/ Metabolite aerob		Catechol (= 1,2,Di- hydroxybenzol)	SLUG (2000)
PAK, allgemein/ Metabolite anaerob		Phenanthrencarbonsäure ³ ; (Anthracencarbonsäure; Fluorencarbonsäure)	Zhang & Young (1997)
Isotopischer Fingerabdruck/ Isotopensignatur		Dienen der Definition des Isotopensignals der Quelle und des quantitativen Abbaunachweises ($\delta^{13}C$)	Eisenmann & Fischer (2010), Schroth et al. (1999),
Bactraps (Abbau von PAK)		Bactraps (= Teflonkäfige mit Aufwuchsmaterial), welches ^{13}C markiert wird (In-situ)	Eisenmann & Fischer (2010)
Mikro- biologische Parameter		Zur Bestimmung der mikrobiologischen Aktivität, z.B: Zellzahlen; oxidierender/ reduzierender Mikroorganismen, Bestimmung der Kohlenwasserstoff- verwerter etc.	DFG (1995) aus Wöstmann (2007)

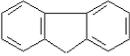
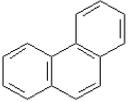
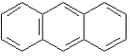
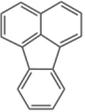
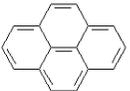
¹: nicht nachgewiesen; ²: Mikrokosmenversuche, ³: Nur für Phenanthrensäure nachgewiesen

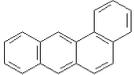
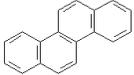
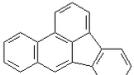
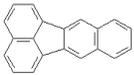
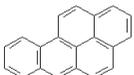
11.2 Tabelle II - Zusammenstellung wichtiger Kenngrößen der relevanten Schadstoffe

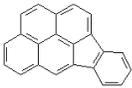
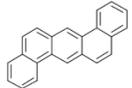
Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H₂O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	P _s ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3:Gl. 25, 25°C	D _{H₂O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
Benzol		C ₆ H ₆	78,1	1770 ⁽³⁾	2,13 ⁽²⁾	1,77 ⁽⁴⁾	126,66 ⁽⁵⁾	2,26E-01 ⁽³⁾	9,8E-06 ⁽⁴⁾	3,43E-06	3,92E-06	870 ^(5,8)
Toluol		C ₇ H ₈	92,14	526 ⁽³⁾	2,73 ⁽²⁾	2,26 ⁽⁴⁾	37,33 ⁽⁵⁾	2,64E-01 ⁽³⁾	9,24E-06	3,23E-06	3,70E-06	860 ⁽⁵⁾
Ethylbenzol		C ₈ H ₁₀	106,17	169 ⁽³⁾	3,15 ⁽²⁾	2,56 ⁽⁴⁾	12,8 ⁽⁵⁾	3,26E-01 ⁽³⁾	8,57E-06	3,00E-06	3,43E-06	860 ⁽⁵⁾
o-Xylol		C ₈ H ₁₀	106,17	175 ^(3,4)	3,12 ⁽²⁾	2,59 ⁽⁶⁾	8,8 ⁽⁵⁾	2,04E-01 ⁽³⁾	8,44E-06	2,95E-06	3,38E-06	~860 ⁽⁵⁾

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H2O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3:Gl. 25, 25°C°	D _{H2O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
m-Xylol		C ₈ H ₁₀	106,17	175 ^(3,4)	3,2 ⁽²⁾	2,59 ⁽⁶⁾	10,9 ⁽⁵⁾	2,97E-01 ⁽³⁾	8,44E-06	2,95E-06	3,38E-06	~860 ⁽⁵⁾
p-Xylol		C ₈ H ₁₀	106,17	185 ⁽³⁾	3,15 ⁽²⁾	2,59 ⁽⁶⁾	11,73 ⁽⁵⁾	2,83E-01 ⁽³⁾	8,44E-06	2,95E-06	3,38E-06	~860 ⁽⁵⁾
1,2,3-Trimethylbenzol		C ₉ H ₁₂	120,19	75 ⁽²⁾	3,6 ⁽²⁾	2,93 ⁽⁷⁾	2,25 ⁽²⁾	k. A.				890 ⁽⁵⁾
1,2,4-Trimethylbenzol		C ₉ H ₁₂	120,19	57 ⁽²⁾	3,7 ⁽²⁾	2,83 ⁽⁷⁾	2,73 ⁽³⁾	2,36E-01 ⁽³⁾	8,23E-06	2,88E-06	3,29E-06	880 ⁽⁵⁾
1,3,5-Trimethylbenzol		C ₉ H ₁₂	120,19	73 ⁽³⁾	3,42 ⁽²⁾	2,79 ⁽⁷⁾	3,36 ⁽³⁾	2,23E-01 ⁽³⁾				890 ⁽⁵⁾

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H2O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3:Gl. 25, 25c°	D _{H2O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
Styrol		C ₈ H ₈	104,15	310 ⁽⁴⁾	3,05 ⁽²⁾	2,88 ⁽⁴⁾	8,53 ⁽⁵⁾	1,13E-01 ⁽⁴⁾	8,00E-06	2,80E-06	3,20E-06	910 ⁽⁵⁾
Cumol		C ₉ H ₁₂	120,19	61 ⁽⁵⁾	3,66 ⁽²⁾	k. A.	5,99 ⁽⁵⁾	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	860 ⁽⁵⁾
Naphthalin		C ₁₀ H ₈	128,17	32 ⁽¹⁾	3,35 ^(1,2)	3,3 ⁽⁴⁾	0,133 ⁽¹⁾	3,04E-02 ⁽³⁾	7,50E-06	2,63E-06	3,00E-06	1179
Acenaphthylen		C ₁₂ H ₈	152,2	3,93 ⁽¹⁾	4,07 ^(1,2)	3,44 ⁽⁴⁾	8,8E-3 ⁽⁵⁾	4,51E-03 ⁽⁴⁾	7,50E-06	2,63E-06	3,00E-06	899
Acenaphthen		C ₁₃ H ₁₀	154,21	3,8 ⁽¹⁾	3,92 ⁽²⁾	3,85 ⁽⁴⁾	3E-3 ⁽¹⁾	6,36E-03 ⁽⁴⁾	7,69E-06	2,69E-06	3,08E-06	1070

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H2O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3:Gl. 25, 25c°	D _{H2O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
Fluoren		C ₁₃ H ₁₀	154,21	1,9 ⁽¹⁾	4,18 ⁽²⁾	4,14 ⁽⁴⁾	9,6E-4 ⁽¹⁾	2,61E-03 ⁽⁴⁾	7,88E-06	2,76E-06	3,15E-06	1200
Phenanthren		C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,10 ⁽³⁾	4,52 ⁽²⁾	4,42 ⁽⁴⁾	2,2E-4 ⁽¹⁾	1,07E-03 ⁽³⁾	7,50E-06	2,63E-06	3,00E-06	1180
Anthracen		C ₁₄ H ₁₀	178,23	4,34E-02 ⁽⁴⁾	4,5 ⁽²⁾	4,47 ⁽⁴⁾	0,97E-05 ⁽¹⁾	1,32E-03 ⁽³⁾	7,74E-06	2,71E-06	3,10E-06	1240
Fluoranthren		C ₁₆ H ₁₀	202,26	2,2E-1 ⁽¹⁾	5,2 ⁽²⁾	5,03 ⁽⁴⁾	0,96E0-05 ⁽¹⁾	6,6E-04 ⁽⁴⁾	6,35E-06	2,22E-06	2,54E-06	1250
Pyren		C ₁₆ H ₁₀	202,26	1,4E-01 ⁽¹⁾	5 ⁽²⁾	5,02 ⁽⁴⁾	0,82E-05 ⁽¹⁾	4,5E-04 ⁽⁴⁾	7,24E-06	2,53E-06	2,90E-06	1210

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H₂O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3-Gl. 25, 25C°	D _{H₂O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
Benzo(a)-anthracen		C ₁₈ H ₁₂	282,29	9,40E-02 ⁽⁴⁾	5,91 ⁽²⁾	5,6 ⁽⁴⁾	2,5E-07 ⁽¹⁾	1,37E-04 ⁽⁴⁾	9,00E-06	3,15E-06	3,60E-06	1190
Chrysen		C ₁₈ H ₁₂	282,29	6E-03 ⁽¹⁾	5,86 ⁽²⁾	5,6 ⁽⁴⁾	8,27E-07 ⁽⁵⁾	3,88E-03 ⁽⁴⁾	6,21E-06	2,17E-06	2,48E-06	1274
Benzo(b)-fluoranthen		C ₂₀ H ₁₂	252,32	1,20E-03 ⁽¹⁾	5,78 ⁽²⁾	K.A.	6,66E-07 ⁽¹⁾	4,5E-03 ⁽⁴⁾	5,56E-06	1,95E-06	2,22E-06	k.A.
Benzo(k)-fluoranthen		C ₂₀ H ₁₂	252,32	1,22E-02 ⁽¹⁾	6,11 ⁽²⁾	6,09 ⁽⁴⁾	6,3E-07 ⁽¹⁾	3,40E-05 ⁽⁴⁾	k. A.	k. A.	k. A.	k.A.
Benzo(a)pyren		C ₂₀ H ₁₂	252,32	4,5E-03 ⁽¹⁾	6,35 ⁽²⁾	6,01 ⁽⁴⁾	7E-09 ⁽¹⁾	4,62E-05 ⁽⁴⁾	9,0 E-06	3,15E-06	3,60E-06	1282

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L _{H₂O} ^(1,3,4,5) 25°C	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 25°C PAK	H ^(3,4) 3:Gl. 25, 25°C°	D _{H₂O} ⁽⁴⁾	D _{sand} ⁽³⁾ m=35 %	D _{schluff} ⁽³⁾ n=40 %	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
Einheit			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[cm ² /s]	[kg/m ³]
Indeno (1,2,3-cd)pyren		C ₂₂ H ₁₂	276,34	6,2E-02 ⁽¹⁾	k.A.	6,54 ⁽⁴⁾	1E-09 ⁽¹⁾	6,56E-05 ⁽⁴⁾	5,66E-06	1,98E-06	2,26E-06	k. A.
Dibenzo(a,h)- anthracen		C ₂₂ H ₁₄	278,35	2,5E-09 ⁽¹⁾	6,75 ⁽²⁾	6,6 ⁽⁴⁾	1,3E-10 ⁽¹⁾	6,03E-07 ⁽⁴⁾	5,18E-06	1,81E-06	2,07E-06	1280
Benzo(g,h,i)- perylene		C ₂₂ H ₁₂	276,33	2,60E-04 ⁽⁴⁾	6,9 ⁽²⁾	6,59 ⁽⁴⁾	1.33E-10 ⁽⁵⁾	5.74E-06 ⁽⁴⁾	5.30E-06	1.86E-06	2.12E-06	k. A.

- ¹. Fiedler et al. (1997),
Temperaturangaben nicht
immer eindeutig
- ². Datenbank der
„Deutsche Gesetzliche
Unfallversicherung“
(DGUV) Anhang 11.4
- ³. Reisinger & Grathwohl
(1996): Henry-Koeffizient
berechnet nach Gleichung
(25), wenn Daten nicht
verfügbar dann aus 4.
entnommen.
- D_{sand}/D_{schluff} wurden
berechnet, siehe
Gleichung (13)
- ⁴. US-EPA (1996):
Berechnete K_{oc}-Werte
(Bezugs-Temperatur 25°C)
- ⁵. US-EPA (2014b):
Superfund Chemical Data
Matrix (SCDM),
Appendix A.
- ⁶. o,p,m-Xylol aus 4): Xylol
gesamt
- ⁷. K_{oc} berechnet nach
DIToro (1985) für volatile
Substanzen nach US-EPA
(2014a)

11.3 Tabelle III – Gegenüberstellung berechneter und gemessener K_{oc} -Werte

Parameter	Berechnetes K_{oc} ³	Gemessenes K_{oc} ¹	$\log K_{oc}$ (Ber.) ³	$\log K_{oc}$ (Gem.) ¹
Einheit	[l/kg]	[l/kg]		
Benzol	5,89E+01	6,17E+01	1,77	1,79
Toluol	1,82E+02	1,40E+02	2,26	2,15
Ethylbenzol	3,63E+02	2,04E+02	2,56	2,31
o-Xylol	3,63E+02	2,41E+02	2,56	2,38
m-Xylol	4,07E+02	1,96E+02	2,61	2,29
p-Xylol	3,89E+02	3,11E+02	2,59	2,49
1,2,3-Trimethylbenzol			2,93 ²	
1,2,4-Trimethylbenzol			2,83 ²	
1,3,5-Trimethylbenzol			2,79 ²	
Styrol	7,76E+02	9,12E+02	2,89	2,96
Cumol				
Naphthalin	2,00E+03	1,19E+03	3,30	3,08
Acenaphthylen			3,44	
Acenaphthen	7,08E+03	4,90E+03	3,85	3,69
Fluoren	1,38E+04	7,71E+03	4,14	3,89
Phenanthren			4,42	
Anthracen	2,95E+04	2,35E+04	4,47	4,37
Fluoranthren	1,07E+05	4,91E+04	5,03	4,69
Pyren	1,05E+05	6,80E+04	5,02	4,83

Parameter	Berechnetes K _{OC} ³	Gemessenes K _{OC} ¹	LogK _{OC} (Ber.) ³	LogK _{OC} (Gem.) ¹
Einheit	[l/kg]	[l/kg]		
Benzo(a)anthracen	3,98E+05	3,58E+05	5,60	5,55
Chrysen	3,98E+05		5,60	
Benzo(b)fluoranthen	1,23E+06		6,09	
Benzo(k)fluoranthen	1,23E+06		6,09	
Benzo(a)pyren	1,02E+06	9,69E+05	6,01	5,99
Indeno(1,2,3-cd)pyren	3,47E+06		6,54	
Dibenzo(a,h)anthracen	3,80E+06	1,79E+06	6,58	6,25
Benzo(g,h,i)perylene			6,59	

¹: Experimentell (Gem.) bestimmte K_{OC} - Daten aus US-EPA (1996), Geometrisches Mittel der gemessenen K_{OC} Daten

²: K_{OC} berechnet nach DiToro (1985) für volatile Substanzen nach US-EPA (2014a), wenn experimentell bestimmte K_{OC}-Werte nicht zur Verfügung stehen (diese Studie).

<http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm>

³: Berechnete (Ber.) K_{OC}- Werte nach DiToro (1985) nach US-EPA (2014a)

Datenauflistung: US-EPA (2014b) Superfund Chemical Data Matrix (SCDM), Appendix A

11.4 Tabelle IV-Online Datenbanken

Quelle	Verwendung
http://eawag-bbd.ethz.ch/servlets/pageservlet?ptype=allpathways	Bekannte Abbaupfade können eingesehen werden
http://codata.ca/eng/resources/logkow.html	Kanadische Datenbank für logK _{ow} -Daten. Derzeit nicht erreichbar.
http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\$fn=default.htm\$vid=gestisdeu:sdbdeu\$3.0	Datenbank der „Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung“ (DGUV). Detaillierte Informationen zu den Stoffeigenschaften.
http://www.umweltprobenbank.de/de/documents	Umweltprobenbank des Bundes
http://www.epa.gov/superfund/sites/npl/hrsres/tools/scdm.htm	Superfund Chemical Data Matrix (SCDM): Informationen zu Stoffeigenschaften, Konstanten etc. wird derzeit überarbeitet. Online nur eingeschränkt verfügbar. Kontakt: Gaines.Linda@epa.gov
https://www.epa.gov/superfund/superfund-soil-screening-guidance ; http://www.nj.gov/dep/srp/guidance/rs/chemproperties.pdf	Superfund Soil Screening Guidance. Kontakt: Gaines.Linda@epa.gov
http://toxics.usgs.gov/topics/attenuation.html	Informationen zu Monitoring Programmen an Superfundsites in den USA

Stand: 12.08.2016

11.5 Tabelle V-Quellennachweise der Veröffentlichungen zum mikrobiellen Abbau durch verschiedene Elektronenakzeptoren

Quelle	Redoxparameter	Schadstoffe	Feldstudie	Laborstudie/Säule	Laborstudie/Mikrokosmos ⁷	Literaturstudie	Notiz
Abu Laban (2010)	SO ₄ ²⁻	Benzol			X		
Annweiler et al. (2000)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin			X		
Annweiler et al. (2002)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin			X		
Beller & Spormann (1997)	NO ₃ ⁻	Toluol, o-Xylol	X				
Berghoff (2008)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ + Fe(III)	Toluol, Naphthalin, m-, p-Xylol, Acenaphthen, Fluoren, Benzol			X		
Berghoff et al. (2014)	SO ₄ ²⁻	Benzol, Naphthalin	(X) ⁴		X		
Boll et al. (2002)	SO ₄ ²⁻	Ethylbenzol, Toluol (Phenol, Cresol)				X	
Botton & Parsons (2007)	Fe(III)	Benzol, Toluol, m-, p-Xylol			X		
Burland & Edwards (1999)	NO ₃ ⁻	Benzol			X		
Caldwell & Sufliata (2000)	SO ₄ ²⁻ , Fe(III), CH ₄	Benzol			X		

Quelle	Redox- parameter	Schadstoffe	Feld- studie	Labor- studie /Säule	Labor- studie/ Mikro- kosmos ⁷	Literatur- studie	Notiz
Cerniglia (1992)	O ₂	Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Chrysen, Phenanthren, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren				X	
Chakraborty & Coates (2004)	NO ₃ ⁻ , Mn(IV), Fe(III), SO ₄ ²⁻	Toluol, Benzol, Ethylbenzol				X	
Chakraborty & Coates (2005)	NO ₃ ⁻	Benzol			X		
Chaudhuri & Wiesmann (1995)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe(III)	Benzol			X		
Coates et al. (1996)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Phenanthren			X		
Coates et al. (1997)	SO ₄ ²⁻	Phenanthren, Naphthalen, Fluoren, Fluoranthren			X		marine Sedi- mente
Coates et al. (2002)	SO ₄ ²⁻	Benzol				X	
Davidora et al. (2007)	SO ₄ ²⁻	Phenanthren			X		
Dou et al. (2010)	NO ₃ ⁻	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-, o-, p- Xylol			X		
Foght (2008)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe(III)	Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin, Phenanthren				X	
Galushko et al. (1999)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin			X		
Gieg & Sulfita (2002)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Ethylbenzol, m-, p- Xylol	X		X		Grund- wasser- proben
Gödeke et al. (2008)	SO ₄ ²⁻	Benzol		X			

Quelle	Redoxparameter	Schadstoffe	Feldstudie	Laborstudie/Säule	Laborstudie/Mikrokosmos ⁷	Literaturstudie	Notiz
Griebler et al. (2004)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Benzol, Toluol, m-, o-Xylol	X		X		Grundwasserproben
Harayama et al. (1992)	O ₂	Toluol, Benzol, Naphthalin				X	
Heider (2007)	NO ₃ ⁻ , Fe, SO ₄ ²⁻	Ethylbenzol, Toluol, Xylol, Naphthalin				X	
Heider et al. (1999)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Toluol, Naphthalen, Phenanthren				X	
Jahn et al. (2005)	Fe (III)	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol			X		Anreicherungskulturen (Bakterien)
Jobelius et al. (2011)	unklar/anoxisch	Toluol, Xylol, Acenaphthen, Naphthalin			X		
Kasai et al. (2006)	(O ₂), NO ₃ ⁻ , (SO ₄ ²⁻)	Benzol, (Xylol)			X		Grundwasserproben
Krieger et al. (1999)	NO ₃ ⁻	m-Xylol			X		Anreicherungskulturen (Bakterien)
Kuhn et al. (1985)	O ₂ , NO ₃ ⁻	o-, m-, p-Xylol		X			
Kümmel et al. (2015)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin			X		
Langenhoff et al. (1996)	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Mn(IV), Fe	Benzol, Toluol, Naphthalin		X			
Langenhoff et al. (1997)	SO ₄ ²⁻	Toluol, Benzol, Naphthalin			X		
Leblond et al. (2001)	O ₂	Acenaphthen, Fluoren, Naphthalin, Phenanthren			X		
Leduc et al. (1992) ⁶	NO ₃ ⁻	Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen					Art der Studie unklar
Leutwein & Heider (1999)	NO ₃ ⁻	Toluol			X		

Quelle	Redox- parameter	Schadstoffe	Feld- studie	Labor- studie /Säule	Labor- studie/ Mikro- kosmos ⁷	Literatur- studie	Notiz
Lovley (2000)	SO ₄ , NO ₃ ⁻ , Fe, Mn(IV)	Benzol				X	
Lovley et al. (1994)	Fe (III)	Benzol			X		Wasser- proben
Lovley et al. (1995)	SO ₄ ²⁻ , Fe(III))	Benzol			X		
Mc Nelly et al. (1998)	NO ₃ ⁻	Anthracen , Phenanthren, Pyren			X		Wasser- proben
Meckenstock et al. (2004a)	NO ₃ ⁻ , Fe(III), SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Phenanthren, Acenaphthen				X	
Mihelcic & Luthy (1988a), Mihelcic & Luthy (1988b)	O ₂ , NO ₃ ⁻ , Mn(IV)	Naphthalin, Acenaphthen	X				
Nayak et al. (2009), Poonthrippun et al. (2006)	O ₂	Acenaphthylen			X		
Rabus & Widdel (1995)	NO ₃ ⁻	Ethylbenzol				X	
Ramsey et al. (2003)	O ₂ , NO ₃ ⁻ , Fe(III), SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Anthracen			X		
Rockne & Strand (2001)	SO ₄ ²⁻	Phenanthren, Naphthalin			X		
Rockne et al. (2000)	NO ₃ ⁻	Naphthalin			X		
Rooney-Varga et al. (1999)	Fe(III)	Benzol			X		
Safinowski & Meckenstock (2006)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin			X		
Safinowski et al. (2006)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren ¹ , Anthracen ¹ , Phenanthren ¹			X		
Schocken & Gibson (1984)	O ₂	Acenaphthen, Acenaphthylen			X		

Quelle	Redox-parameter	Schadstoffe	Feld-studie	Labor-studie /Säule	Labor-studie/ Mikro-kosmos ⁷	Literatur-studie	Notiz
Selinov et al. (1996)	O ₂	Naphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Fluoren			X		
Spormann & Widdel (2000)	NO ₃ ⁻ , Fe(III), SO ₄ ²⁻	Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Naphthalin, Phenanthren				X	
Tang et al. (2005)	NO ₃ , SO ₄ ²⁻	Phenanthren			X		
Ulrich & Edward (2003)	NO ₃ ⁻ , Fe(III), SO ₄ ²⁻	Benzol			X		
Ulrich et al. (2005)	NO ₃ ⁻	Benzol			X		
Vialltoro-Monzon et al. (2008) ⁵	Fe(III), Mn(IV)	Benzol		X			
Weelink et al. (2010)	NO ₃ ⁻ , Fe(III), SO ₄ ²⁻ , Mn(IV)	Benzol, Xylol, Ethylbenzol ^{2,3} , Toluol				X	
Widdel & Rabus (2001)	SO ₄ ²⁻ , Fe(III), NO ₃ ⁻	Benzol ² , Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Naphthalin ²				X	
Zhang & Young (1997)	SO ₄ ²⁻	Naphthalin, Phenanthren			X		

¹: Keine Metabolite nachgewiesen, ²: Nur Sulfatreduktion, ³: Nitratreduktion. ⁴: Feldstudie ohne Ergebnis
⁵, Primärliteratur nicht im Uni-Campus verfügbar: Quelle: Foght (2008), ⁶: Primärliteratur nicht im Uni-Campus verfügbar, Quelle: Schulze (2004), ⁷: Anreicherungskulturen, Inkubationsexperimente