

Band 2

Handlungsempfehlung zur Anwendung von Natural Attenuation bei PAK- und BTEX verunreinigten Grundwässern in heterogenen Porengrundwasserleitern

K. Seiter
B. Panteleit
K. Hamer

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

Band 2

Titel:

Handlungsempfehlung zur Anwendung von Natural Attenuation bei
PAK- und BTEX verunreinigten Grundwässern in heterogenen
Porengrundwasserleitern

Autoren:

K. Seiter
B. Panteleit
K. Hamer

Shaker Verlag
Aachen 2018

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 September 2018

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 8- 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 2018

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6245-8

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

1	Einleitung	5
2	Bewertungskriterien und Ziele der Empfehlung	6
3	Begriffserklärungen und Definitionen.....	7
3.1	Natural Attenuation _____	7
3.2	Grundwasser _____	8
3.3	Sanierung _____	8
3.4	Geltungsbereich der Handlungsempfehlung und rechtliche Einordnung NA- wirksamer Prozesse _____	8
3.5	Allgemeine Ziele der Dekontaminationsmaßnahme _____	9
3.6	Entscheidungsparameter _____	10
3.6.1	Fracht im Grund- und Sickerwasser (Sickerwasserprognose)	10
3.6.2	Gefährdungseinschätzung	14
4	Konzept zum Verfahrensablauf zur Prüfung der Eignung von MNA	16
4.1	Prüfung auf Beeinträchtigung möglicher Schutzgüter (T1) _____	23
4.2	Prüfung auf Verhältnismäßigkeit (T1) _____	24
4.3	Standortbezogene Untersuchungen zur Verfolgung eines MNA-Konzeptes (T2) _____	24
4.4	Nachweis der Wirksamkeit von MNA (Wirksamkeitsprüfung) (T3) _____	29
4.4.1	Festlegung der räumlichen Anordnung von Messstellen	31
4.4.2	Ausbau der Grundwassermessstellen und Probenahme.....	35
4.4.3	Festlegung eines Parameterkatalogs und Überwachungshäufigkeit.....	41
4.4.4	Handlungsphasen zum Nachweis von Abbauprozessen im Rahmen der Wirksamkeitsprüfung ..	44
4.5	Verwendung numerischer und analytischer Verfahren zur Prognose des Fahnungsverhaltens (T4) _____	57
4.5.1	Analytische Modelle	59
	Abschätzung des Rückhaltevermögens des Aquifers:	60
4.5.2	Numerische Modelle	64
	Hydrogeologische Strukturelemente:.....	64
	Reaktiver Transport (Transportmodell)	67
4.6	Abschließendes Festlegen der Überwachungsmessstellen und des verbindlichen Parameterumfanges _____	73
4.7	Darstellung der Prognoseunsicherheiten _____	73
5	Überwachung und Kontrolle (Regelbestandteile) (T5).....	74
5.1	Dauer- und Ziel der Dekontaminationsmaßnahme _____	74
5.2	Kontroll- und Abbruchkriterien _____	75

5.3	Qualitätskontrolle und Datenmanagement	76
5.3.1	Datenhaltung- und pflege	78
5.3.2	Sicherung der Belastbarkeit und Qualität der Daten	80
5.4	Alternativmaßnahmen	81
6	Anhang	82
6.1	Prüf- und Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) typischer aromatischer Grundwasserverunreinigungen	82
6.2	Parameterkatalog	83
6.3	Zusammenstellung wichtiger Kenngrößen der relevanten Schadstoffe	88
6.4	Darstellung der Ergebnisse in 2D ausgesuchter Modellläufe (5a; 6b) für Naphthalin und Acenaphthen (Layer 34, westliche Quelle)	93
6.5	Links	96
7	Literaturverzeichnis	97

1 Einleitung

Die Nutzung der natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse zur Schadstoffreduktion belasteter Grundwässer ist in den letzten Jahren vermehrt in den behördlichen Fokus gerückt. Dieses Verfahren kann eine kostengünstige und effektive Methode darstellen und wird auch als **Natural Attenuation (NA)** bezeichnet (US-EPA, 1999). **Monitored Natural Attenuation (MNA)** hingegen steht für die Überwachung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen durch zeitlich gestaffelte Untersuchungen (Monitoring) und Überprüfung der Prognose (ITVA, 2004). Gerade diese Form der Langzeitüberwachung wird zunehmend auch von Seiten der Behörden als Alternative zu sogenannten aktiven Sanierungsverfahren verstanden, welche oftmals mit hohen Kosten und ebenfalls hohen Laufzeiten verbunden sind. Das Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG, 1998) und die Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV, 1999) regeln dabei die prinzipielle Vorgehensweise zum Schutz (Vorsorge) des Bodens aber auch die Verantwortlichkeiten bei eingetretener Verunreinigung des Bodens und der ungesättigten Zone und dient damit auch dem Schutz des Grundwassers. Der Begriff *NA* oder *MNA* wird derzeit nicht explizit im BBodSchG (1998) und in der BBodSchV (1999) genannt und ist damit rechtlich nicht exakt einzuordnen, so dass es kaum rechtlich verbindliche Vollzugs- oder Entscheidungshilfen zum Umgang mit *MNA* als anerkannte Dekontaminationsmethode belasteter Boden- und Grundwasserkörper gibt.

Die vorliegende Handlungsempfehlung erlaubt eine Prüfung der Eignung von *NA*-wirksamen Prozessen¹ zur Entlastung von PAK und BTEX verunreinigten Grundwässern auch in heterogenen Porengrundwasserleitern. Dabei soll eine Entscheidung anhand einheitlicher Kriterien erleichtert werden und gegebenenfalls Empfehlungen zur Durchführung der Maßnahme gegeben werden.

Heterogene Porengrundwasserleiter stellen eine besondere Herausforderung an Sanierungsverfahren unter Berücksichtigung von *MNA* dar:

Die vorliegende Handlungsempfehlung wurde am Beispiel des Modellstandortes „Thierstraße“ in Bremen Hemelingen, als repräsentativer Standort für heterogene Porengrundwasserleiter entwickelt, und die Ergebnisse aus den Untersuchungen in den entsprechenden Kapiteln und dort gekennzeichneten Kästen erläutert (ab Kapitel 4.3.)

¹: Erweiterte Maßnahmen zur Anwendung von Natural Attenuation, auch Enhanced Natural Attenuation (ENA) genannt, benötigen weitergehende Sanierungs- und Sicherungsmaßnahmen und werden in der vorliegenden Handlungsempfehlung nicht berücksichtigt.

2 Bewertungskriterien und Ziele der Empfehlung

Grundsätzlich besteht nach §4 Abs. 3 des BBodSchG (BBodSchG, 1998) für den Verursacher der schädlichen Bodenveränderung die Pflicht zur Gefahrenabwehr. Ziel der **orientierenden Untersuchung** ist es, einen Schadensverdacht zu prüfen. Besteht also der Verdacht auf eine schädliche Bodenveränderung bzw. nachteilige Veränderung des Grundwassers, so bildet §9 Abs. 2 des BBodSchG (Gefährdungsabschätzung und Untersuchungsanordnungen) die Grundlage für weitergehende Untersuchungen, wie die orientierende Untersuchung und gegebenenfalls die sich anschließende Detailuntersuchung einer Altlastenverdachtsfläche. Eine **Detailuntersuchung** findet nach BBodSchV §3 Abs. 4 und Abs. 5 (BBodSchV, 1999) genau dann statt, wenn die Überschreitung von Prüfwerten bzw. des Geringfügigkeitsschwellenwertes (GFS) im Sickerwasser oder im nahen Abstrom gegeben oder diese anzunehmen sind. Diese entfällt, wenn die Prüfwerte der BBodSchV (1999) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser deutlich unterschritten werden (LABO, 2003). Ebenso kann eine weitere Prüfung entfallen, wenn eine Überschreitung des Prüfwertes zwar festgestellt wurde, jedoch die Schadstoffkonzentration etwa so hoch ist wie im Anstrom. Es kann in diesem Fall auf Grundlage von Grundwasseruntersuchungen nicht abschließend festgestellt werden, ob von der Fläche eine Grundwasserverunreinigung ausgeht.

Werden die Prüfwerte am Ort der Beurteilung durch die Grundwasseruntersuchungen überschritten und ist die Schadstoffkonzentration im Anstrom deutlich geringer, ist von einer Grundwasserverunreinigung auszugehen.

Bereits während der Detailuntersuchung können *NA*-wirksame Prozesse untersucht werden. Spätestens aber während der **Sanierungsuntersuchung** (nach BBodSchG, 1998 §13) muss der Nachweis der Wirksamkeit erbracht werden, wenn *NA* als mögliche Dekontaminationsmaßnahme in Betracht gezogen wird. Ergibt z.B. die Prüfung der **Verhältnismäßigkeit** (siehe 4.2), dass eine Sanierung zur Gänze oder nur in Teilen unverhältnismäßig ist, wird auf *NA*-Tauglichkeit geprüft (LABO, 2015; Seiter et al., 2016). Die Entscheidung der zuständigen Fachbehörde (Ermessensregelung §10 Abs. 1, BBodSchG, 1998) im Sinne der Verhältnismäßigkeit (BBodSchG, 1998, §4 Abs. 5) von einer Sanierung abzusehen, setzt zwingend die Kenntnis der Art und des Umfangs der schadstoffmindernden Prozesse voraus (LABO, 2015). Dies schließt etwa nach §9 Abs. 1 BBodSchG (1998) und §3 Abs. 5 BBodSchV (1999) bereits im Rahmen der Gefährdungsabschätzung die genaue Kenntnis der relevanten Schadstoffgruppen und die Untersuchung der stattfindenden Prozesse vor Ort aber auch der geohydraulischen Gegebenheiten ein.

Die vorliegende Handlungsempfehlung soll ein einheitliches und effektives Vorgehen der zuständigen Fachbehörde im Umgang mit *MNA* bei vorliegendem Altlastenschaden regeln und die Prüfung durch Vorgaben zum Ablauf vereinfachen. Anhand eines Fallbeispiels aus Bremen-Hemelingen (Thierstraße) wird die Anwendung verdeutlicht. Hierzu wurden die Ergebnisse aus den Untersuchungen in den entsprechenden Kapiteln mit gekennzeichneten Kästen erläutert (ab Kapitel 4.3).

3 Begriffserklärungen und Definitionen

Im Folgenden sollen die aufgeführten Begriffe erklärt und in Definitionen kurz beschrieben werden. Nähere Erläuterungen insbesondere zu Rückhalte- und Abbauprozessen von Schadstoffen in heterogenen Porengrundwasserleitern finden sich in Seiter et al. (2016).

3.1 *Natural Attenuation*

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

Der Begriff Natural Attenuation (NA) fasst eine Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse zusammen, die unter geeigneten Bedingungen ohne menschlichen Einfluss die Masse, die Toxizität, die Mobilität, das Volumen oder die Konzentration von Schadstoffen in Boden und Grundwasser verringern. Dazu gehören der biologische Abbau, die Dispersion, die Sorption, die Verflüchtigung und der radioaktive Zerfall.

Darüber hinaus gibt es Leitfäden und Handlungsanweisungen zur Evaluierung von *NA*-gesteuerten Prozessen (US-EPA, 1997; US-EPA, 1999). Im Gegensatz zum deutschen Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG, 1998) wird das begleitete und in einem Monitoringprogramm überwachte Verfahren (*Monitored Natural Attenuation*, kurz *MNA*) in der sogenannten *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* (**Office of Soil, Waste and Emergency Response**, US-EPA (1997)) wurde für Boden und Grundwasserverunreinigungen sogenannter *Superfund*-Standorte konzipiert. Es müssen behördliche Zielwerte (SW_c) in einem bestimmten Zeitraum erreicht werden. Es wird davon ausgegangen, dass *MNA* eine Quellensanierung durch Abschöpfen und Bodenaushub vorausgeht (Wöstmann, 2007), diese ist aber nicht zwingend erforderlich.

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

Eine alleinige Anwendung von *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, 2007). Dieses wird als *Monitored Natural Attenuation* bezeichnet (*MNA*). Während es sich nach geltender deutscher Rechtsauffassung (BBodSchG, 1998) also bei *NA* bzw. *MNA* nicht um eine eigentliche Sanierungsmaßnahme 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 von Substanzen unterstützt (Wöstmann, 2007).

3.2 Grundwasser

Unter Grundwasser versteht man nach DIN 4049-1 (DIN, 1992) das unterirdische Wasser, das die Hohlräume der Erdrinde zusammenhängend ausfüllt (Sättigungszone) und dessen Bewegung ausschließlich oder nahezu ausschließlich von der Schwerkraft und den durch die Bewegung selbst ausgelösten Reibungskräften bestimmt wird.

3.3 Sanierung

Der Begriff Sanierung (§2 Abs. 7 BBodSchG, 1998) wird im Bundesbodenschutzgesetz und in der Bundesbodenschutzverordnung nicht wörtlich mit natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen in Verbindung gebracht. Nach BBodSchG (1998) §2 Abs. 7 Nr. 1 heißt es:

Sanierung im Sinne dieses Gesetzes sind Maßnahmen

„... zur Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe (Dekontaminationsmaßnahmen)...“

In der vorliegenden Handlungsempfehlung wird daher auf den Begriff *Sanierung* verzichtet und stattdessen der Begriff *Dekontaminationsmaßnahme* verwendet, wenn es sich um begleitete Maßnahmen handelt, die allein auf natürlichen Prozessen beruhen (*MNA*).

3.4 Geltungsbereich der Handlungsempfehlung und rechtliche Einordnung NA- wirksamer Prozesse

Die vorliegende Handlungsempfehlung bezieht sich auf die natürlichen Abbau- und Rückhaltevorgänge im Grundwasser. Die ungesättigte Zone und der Boden werden nur insoweit berücksichtigt, als dass der Schadstoffpfad in das Grundwasser über diese Kompartimente führt. Sanierungsmaßnahmen werden nicht behandelt und es sei darauf hingewiesen, dass das BBodSchG (1998) die Methode der natürlichen Selbstreinigung (engl. *Natural Attenuation*, kurz *NA*) nicht explizit als Sanierungsmaßnahme einstuft, jedoch die natürliche Schutzfunktion des Bodens ausdrücklich hervorhebt (§2 Abs. 2 Nr. 1). Nach §9 Abs. 1 BBodSchG (1998) heißt es, 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. Die rechtliche Einordnung der gezielten Anwendung natürlicher Abbau- und Rückhaltevorgänge wird vielfach diskutiert. Nach §2 Abs. 7 BBodSchG (1998) kann *NA* aber als passive Dekontaminationsmaßnahme eingestuft werden und gleichzeitig nach §2 Abs. 8 BBodSchG (1998) als Schutz- und Beschränkungsmaßnahme des Kompartimentes Boden und Wasser angesehen werden.

Die **Wirksamkeit** und **Nachhaltigkeit** der Dekontaminationsmaßnahme ist zudem gegenüber der zuständigen Fachbehörde (in Bremen Bodenschutzbehörde, SUBV) nachzuweisen und im Rahmen einer dauerhaften **Überwachung** langfristig zu gewährleisten, wie in der folgenden Auflistung der Punkte 1-3 zusammengefasst:

1. Die *Dekontaminationsmaßnahme* ist nach BBodSchV (1999) § 5 Abs. 1 und Abs. 3 und §6 Abs. 1 und Abs. 2 als geeignete Maßnahme anzusehen, um wirksam zur Beseitigung bzw. Verminderung der Schadstoffe bei zu tragen.

=> **Nachweis der Wirksamkeit**

2. Die Dekontaminationsmaßnahme gilt als geeignet, wenn durch die Anwendung gewährleistet ist, dass die im Boden oder in den Altlasten verbleibenden Schadstoffe und deren Abbauprodukte dauerhaft keine Gefahren oder erheblichen Nachteile für den einzelnen und die Allgemeinheit darstellen (BBodSchV, 1999 §5 Abs. 3 und § 6 Abs. 2).

=> **Nachweis der Nachhaltigkeit**

3. Eine Ausbreitung der Schadstoffe wird langfristig verhindert oder mindestens vermindert und Bedarf der regelmäßigen Überwachung (§3 Abs.7 und §5 Abs. 3 BBodSchV, 1999)

=> **Überwachung (Monitoring)**

3.5 Allgemeine Ziele der Dekontaminationsmaßnahme

Gemäß § 4 Abs. 3 BBodSchG (1998) sind [...Böden und Altlasten sowie durch schädliche Bodenveränderungen verursachte Verunreinigungen so zu sanieren, dass dauerhaft keine Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den Einzelnen oder der Allgemeinheit entstehen].

Das Unterschreiten der Geringfügigkeitsschwellenwerte oder die Wiederherstellung eines natürlichen, unbelasteten Zustandes wird von den Fachgremien gefordert (LAWA & LABO, 2006). Häufig ist die Sanierung der Quelle oder der Fahne aus Gründen der Verhältnismäßigkeit nicht möglich (Kapitel 4.2), dann muss mindestens die dauerhafte Nachlieferung der Schadstoffe unterbunden werden (LAWA & LABO, 2006). Ebenso wird es aus sozioökonomischen Gründen nicht immer möglich sein, die Schadstoffquelle zu entfernen, welches jedoch in einer Machbarkeitsstudie vorab geklärt und ausgeschlossen werden muss. Aus diesem Grund werden zwei grundsätzliche Fälle unterschieden:

Wurde festgestellt, dass die Quelle entfernt werden kann, tritt **Fall 1** ein und die Höhe von zu erreichenden Zielwerten der Dekontaminationsmaßnahme (SW_c) an definierten, abstromigen Messstellen ist festzulegen. Ebenso ist der Zeitraum der Maßnahme, Dekontaminationsdauer genannt, vor Beginn der Maßnahme unter Berücksichtigung des Ausbreitungsverhaltens der Schadstoffe im Aquifer abzuschätzen.

Fall 2 ist dann zu betrachten, wenn es nicht möglich ist die Quelle zu sanieren und mindestens die Wahrung der Stationarität als Ziel der Dekontaminationsmaßnahme festgelegt wird.

Weitere Erläuterungen hierzu finden sich in Kapitel 4.5 (Verwendung numerischer und analytischer Verfahren zur Prognose des Fahnenverhaltens) und Kapitel 5 (Überwachung und Kontrolle).

3.6 Entscheidungsparameter

Nach BBodSchG (1998) §8 Abs. 1 Nr.1 und Abs. 1 Nr. 2 werden zur Beurteilung der möglichen Verunreinigung und zum Bewerten des Verunreinigungszustandes des Wirkungspfades Boden-Sickerwasser, Prüf- und Maßnahmewerte festgelegt, welche in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999) im Anhang 2 konkretisiert werden. Die Vorsorgewerte (§8 Abs. 2 Nr.1 BBodSchG, 1998) sollen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen verhindern und sind lediglich für Böden angegeben. 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 (1997) sowie für Naphthalin, BTEX und Benzol im Anhang 2 der BBodSchV (1999) verfügbar. Die in der BBodSchV (1999) im Anhang 2 aufgeführten Werte stellen keine vollständige Auflistung dar. Sie geben Schadstoffgehalte im Sickerwasser an, welches sich durch den Boden auf dem Weg in das Grundwasser befindet (SUBV, 2006); Grenzwerte für das Grundwasser sind dagegen nicht verfügbar. Die in der Verordnung zum Schutz des Grundwassers (GrwV, 2010) aufgeführten Schwellenwerte, die zum Schutz der menschlichen Gesundheit und Umwelt festgelegt wurden, basieren auf den Ableitungskriterien des sogenannten Geringfügigkeitsschwellenwertes (GFS), zeigen jedoch ein sehr geringes Parameterspektrum, welches für die vorliegende Problematik nicht geeignet ist. Es werden daher die von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA, 1994; LAWA, 2004; LAWA, 2016) erarbeiteten Geringfügigkeitsschwellenwerte als Bewertungsgrundlage (= Prüfwert) empfohlen (siehe Anhang 1). Der Geringfügigkeitsschwellenwert wird definiert als Konzentration, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen zu erwarten sind (LAWA, 2016). Der GFS wird somit als geeigneter Maßstab angesehen, bis zu welcher Stoffkonzentration anthropogene, räumlich begrenzte Änderungen der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers als geringfügig einzustufen sind und ab welcher Konzentration eine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit des Grundwassers zu erwarten ist (LAWA, 2016). Da die Überschreitung des GFS lediglich ein Beurteilungskriterium bei der Bewertung der Nachteiligkeit einer Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit ist, stellt ein Überschreiten des GFS noch keinen zwingenden Handlungsbedarf in Bezug auf eine Sanierungsmaßnahme dar (LAWA & LABO, 2006). Hier bleibt den Vollzugsbehörden ein Ermessensspielraum bei der Gesamteinschätzung auch in Bezug auf die Verhältnismäßigkeit (siehe Kapitel 4.2) der Maßnahme (LAWA, 2016).

3.6.1 Fracht im Grund- und Sickerwasser (Sickerwasserprognose)

Bei begründetem Verdacht auf einen altlastenbedingten Schaden im Grundwasser, obliegt es der zuständigen Fachbehörde nach §9 Abs. 1 und Abs. 2 BBodSchG (1998), diesen Verdacht zu prüfen (orientierende Untersuchung) und gegebenenfalls weitere Maßnahmen zur Gefährdungsabschätzung zu ergreifen. Die Stoffkonzentrationen und -frachten im Sickerwasser und der Stoffeintrag in das Grundwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten in die gesättigte Zone kann nach BBodSchV (1999) durch Rückrechnungen aus Untersuchungen des Grundwassers im Grundwasserabstrom ermittelt werden. Hieraus ist die Höhe der Stoffkonzentration im Sickerwasser abzuleiten und eine mögliche Prüfwertüberschreitung festzustellen (HLUG, 2008b; LABO, 2003).

Um Schadstofffrachten abschätzen zu können und dementsprechend Messstellen zu planen (siehe Kapitel 4.4.1), kann man sich den Aquifer gedanklich als Stromröhrenmodell vorstellen (HLUG, 2008a; HLUG, 2008b), wie in Abbildung 1 dargestellt. Der Querschnitt einer Schadstofffahne wird hierbei in Form eines Quaders durch deren Breite und Höhe quer zur Grundwasserfließrichtung beschrieben. Der Grundwasserleiter ist in mehrere quaderförmige Stromröhren unterteilt, die neben und untereinander vorliegen können. Dieser Ansatz geht davon aus, dass die Schadstofffrachten unter stationären Verhältnissen transportiert werden, der Querschnitt einer Fahne ist rechteckig. So repräsentiert jede vorhandene Stromröhre oder deren Stromröhrenabschnitt eine Filterstrecke. Idealerweise sollte eine Schadstofffahne in mehrere Transsekte unterteilt werden, auf der je nach Lage mindestens eine oder mehrere repräsentative Messstellen platziert sind: Anstrom, Schadstoffquelle, naher Abstrom, Fahnenränder und Abstrom (siehe Kapitel 4.4.1).

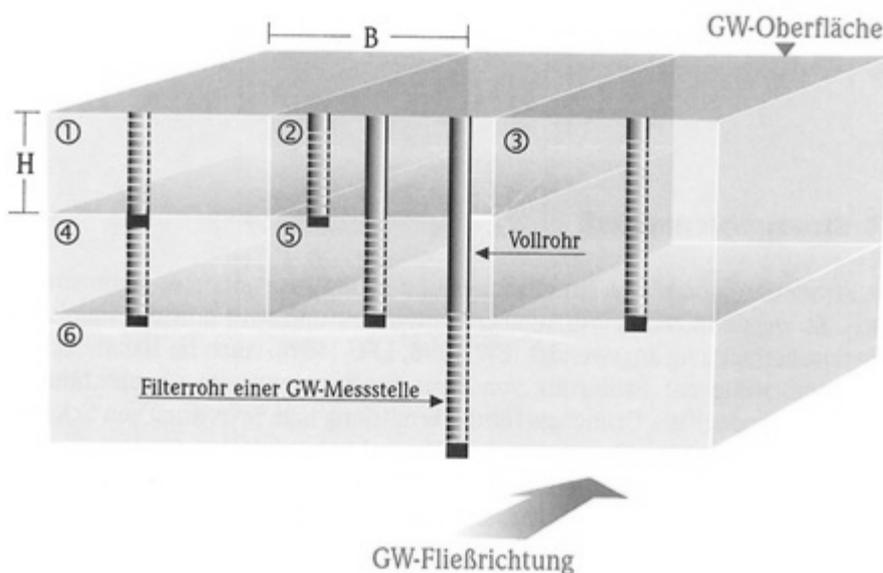


Abbildung 1: Blick auf die Stromröhren 1 bis 6 entlang eines Transektes quer zur Fließrichtung des Grundwassers. Jeder Quader repräsentiert eine Stromröhre entsprechend seiner Filterstrecke (HLUG, 2008b). B = Breite der Stromröhre, H = Höhe der Stromröhre

Die Breite einer Stromröhre entspricht der Breite der Schadstoffquelle, bzw. der Fahne, wenn dort eine Messstelle platziert ist. Liegen mehrere Messstellen auf einem Transekt vor, können mehrere Stromröhren gebildet werden und zur Ermittlung der Gesamtfracht addiert werden (HLUG, 2008b). Die Anzahl der Messstellen richtet sich demnach nach der Ausdehnung des Schadens und der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers (HLUG, 2008b). Hierbei ist zu beachten, dass homogene Grundwasserleiter als idealisiert zu betrachten sind und die Schadstofffahne als parabelförmig beschrieben werden kann. Heterogene Grundwasserleiter zeigen einen umso breiteren Abstrombereich, je geringer der hydraulische Gradient ist, je heterogener der Grundwasserleiter und je geringer der Durchlässigkeitsbeiwert ist. Die Schadstoffausbreitung erfolgt entlang präferenzialer Pfade, die auch durch anthropogene Beeinflussung wie Baumaßnahmen verstärkt bzw. verändert werden können (MALBO, 2003).

Tabelle 1: Beschreibung des Grundwasserkörpers durch das Stromröhrenmodell nach (HLUG, 2008a) im Rahmen der standortbezogenen Untersuchungen

Parameter	Definition	Ausführung
Anzahl der Stromröhren	Jede im nahen Abstrom gelegene Messstelle ist Ausgangspunkt einer Stromröhre. Gibt es mehrere Messstellen im Abstrom, werden hieraus ebenso viele parallele Stromröhren gebildet.	Die Schadstofffrachten werden je Stromröhre ermittelt und ggf. addiert, bzw. gemittelt
Breite der Schadstofffahne	Entspricht der Breite der Quelle bzw. der Fahne. Es können in Fließrichtung Stromröhren auf den Transekten hinzukommen	Die Anzahl der Stromröhren richtet sich nach der Anzahl Messstellen im Abstrom
Länge der Schadstofffahne	Die Länge der Stromröhre sollte der Fahnenlänge entsprechen	Zur Erkundung des Schadens oft nicht möglich zu ermitteln
Höhe	Die Höhe einer Stromröhre entspricht der Grundwassermächtigkeit. Die Grundwassermächtigkeit kann in mehrere Stromröhrenanteile unterteilt sein.	Die Verfilterung einer Messstelle sollte vollkommen sein. Dann entspricht die Stromröhre der Grundwassermächtigkeit.

Der hier verwendeten Modellrechnung zur Abschätzung der Sickerwasserkonzentration bzw. Fracht im Grund- und Sickerwasser (Seiter et al., 2016), liegen stark vereinfachte Annahmen, unter Vernachlässigung von Abbau- und Rückhalteprozessen, zugrunde. Die Sickerwasserkonzentration und die berechneten Frachten können dadurch überschätzt werden. Der Einfluss der Verdünnung spielt bei Frachtermittlungen keine Rolle, sie mindern lediglich die Konzentration. Der Einfluss dieser Faktoren auf die Stoffrückhaltung in der ungesättigten Zone wird auf Grund allgemein gültiger Erkenntnisse abgeschätzt. Quantitative Aussagen zu Abbau- und Rückhalteprozessen sind möglich, wenn an mehreren Transekten die Fracht ermittelt wird. Sollen einzelne Prozesse getrennt voneinander betrachtet werden und das Fahnenverhalten zeitlich und räumlich prognostizierbar sein, ist der Einsatz von reaktiven Stofftransportmodellen sinnvoll (HLUG, 2008b). Dies geschieht während der Detail- und/oder Sanierungsuntersuchung (BBodSchV, 1999).

Wird die Sickerwasserfracht bzw. –konzentration aus der Schadstoffkonzentration des Grundwassers durch Rückrechnung abgeschätzt, darf die Schadstoffquelle nicht ganz oder teilweise im Grundwasser liegen (HLUG, 2008b). Die herangezogenen Grundwassermessstellen sollten nahe der Quelle im Abstrom platziert sein. Die Sickerwasserfracht der Schadstoffe (E_{Si}) und die Konzentration des Schadstoffes im Sickerwasser (C_{Si}) können nach Gleichung (1) und Gleichung (2) abgeschätzt werden (HLUG, 2008b). Die einfließenden hydraulischen Parameter können aus den Standortuntersuchungen (siehe Kapitel 4.3) abgeleitet werden.

$$E_{Si} = k_f \cdot I \cdot B \cdot H \cdot c_{Ab} + F \cdot GWN \cdot c_{Ab} - k_f \cdot I \cdot B \cdot H \cdot c_{zu} \quad (1)$$

$$c_{Si} = \frac{E_{Si}}{F \cdot GWN} \text{ mit } Q_{Si} = F \cdot GWN \quad (2)$$

E_{Si} : Schadstofffracht im Sickerwasser am Ort der Beurteilung [mg/s], k_f : Durchlässigkeitsbeiwert [m/s], I: hydraulischer Gradient [-], B: Breite der Schadstofffahne quer zur Fließrichtung des Grundwassers [m], H: Grundwassermächtigkeit [m], F: Horizontale Ausdehnung (Fläche) der Schadstofffahne [m²], GWN: Grundwasserneubildungsrate [m/s], c_{Ab} : Schadstoffkonzentration im Abstrom, c_{zu} : Schadstoffkonzentration im Zustrom, c_{Si} : Schadstoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der Beurteilung [mg/m³; µg/l], Q_{Si} : Sickerwasserstrom [m³/s]

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

Umrechnung : [mg/s] in [g/d] Faktor: x 86.4

E_{GW} : Schadstofffracht im Grundwasser am Ort der Beurteilung [mg/s], k_f : Durchlässigkeitsbeiwert [m/s], I: hydraulischer Gradient [-], B: Breite der Schadstofffahne quer zur Fließrichtung des Grundwassers [m], H: Grundwassermächtigkeit [m]; c_{max} : maximale Konzentration eines Schadstoffes in der Fahne (Quellnah) [mg/m³; µg/l]

In der vereinfachten Ausführung wird davon ausgegangen, dass sich jeweils eine über die gesamte Grundwassermächtigkeit verfilterte Messstelle im Zu- und Abstrom befindet. Wurden bereits in Vorbereitung auf ein Grundwassermonitoring, Grundwassermessstellen gemäß Kapitel 4.4.1 in den Grundwasserleiter verbracht, kann die Fracht im Grundwasser für jede Bilanzebene (Anstrom, Fahnenmitte, Fahnenseiten, Abstrom) mit Gleichung (3) berechnet werden. Die Transekte jeder Bilanzebene erstrecken sich idealerweise über die gesamte Fahnenbreite und die Schadstofffahne wird in ihrer gesamten Mächtigkeit erfasst (siehe Kapitel 4.4.1).

3.6.2 Gefährdungseinschätzung

Die Gefährdungseinschätzung der Grundwasserverunreinigung erfolgt anhand der Schadstoffkonzentration in Quellnähe bzw. der Fracht im Grundwasser. Es wird festgelegt, dass eine Verunreinigung groß ist, wenn die Stoffkonzentration im Grundwasser höher als das 10 fache des GFS ist (HLUG, 2008a). Die Schwelle für eine große Grundwasserverunreinigung als Fracht ausgedrückt soll $0,5 \cdot \text{GFS}$ betragen.

Die Klassifizierung ist als Bezug auf eine Standardstromröhre in einem durchschnittlichen Grundwasserleiter zu verstehen, der folgende Kenngrößen aufweist: Die zugrunde gelegte Stromröhre hat eine Höhe von 10 m und eine Breite von 100 m. Dies entspricht der zu beurteilenden Fläche bei punktuellen Belastungen (LAWA & LABO, 2006). Der k_f -Wert des Grundwasserleiters, mit einem Gefälle von 0,1%, wird mit $6 \cdot 10^{-4}$ m/s angenommen (Mittelsand). Ausgehend von der Annahme, dass eine Schadstoffkonzentration von 10 GFS (für Naphthalin = 10 mg/m^3) als groß angesehen werden kann, wird die Fracht mit Hilfe der Gleichung (3) errechnet und die entsprechenden Einstufungen der Gefährdung können aus Tabelle 2 abgelesen werden. In Verbindung mit Tabelle 3 ergibt sich jeweils eine entsprechende Handlungsempfehlung (nach HLUG, 2008a). Beispielrechnungen sind nachfolgend aufgeführt.

Tabelle 2: Einstufung anhand der Schadstoffkonzentration und der Fracht in Quellnähe im Grundwasserkörper nach (nach HLUG, 2008a)

Algorithmus		Einstufung
Konzentration	Fracht	
$c_{\max} \geq 10 \text{ GFS}$	Fracht $\geq 0,5 \text{ GFS}$	groß
$c_{\max} < 10 \text{ GFS}$ und $\geq 3 \text{ GFS}$	Fracht $< 0,5 \text{ GFS}$ und $\geq 0,2 \text{ GFS}$	mittel
$c_{\max} < 3 \text{ GFS}$ und $\geq 0,3 \text{ GFS}$	Fracht $< 0,2 \text{ GFS}$ und $\geq 0,02 \text{ GFS}$	klein
$c_{\max} < 0,3 \text{ GFS}$	Fracht $< 0,02 \text{ GFS}$	sehr klein

GFS [mg/m^3]; c_{\max} : maximale Konzentration eines Schadstoffes in der Fahne (Quellnah) [mg/m^3]; Fracht: [g/d]; $v_f = k_f \cdot i$ [m/s]. Zum Ablesen der Einstufung ist die Umrechnung der Fracht aus Gleichung (3) notwendig: [mg/s] in [g/d]: $\times 86,4$

Beispielrechnungen:

In einem Grundwasserleiter mit einem ermittelten k_f -Wert von $5 \cdot 10^{-4}$ m/s und einem Gefälle von 0,1% wurde ein PAK Schaden festgestellt. Da Naphthalin als mobil gilt, kann dieser Schadstoff als Leitparameter für eine Ersteinschätzung herangezogen werden. Zu bewerten ist Naphthalin mit einem GFS von $1 \mu\text{g/l} = 1 \text{ mg/m}^3$

- a) Die gemessene maximale Schadstoffkonzentration im nahen Abstrom beträgt $250 \mu\text{g/l}$ ($= 250 \text{ mg/m}^3$). Dies entspricht $250 \cdot \text{GFS}$ und ist anhand der Konzentration als großer Schaden zu bewerten. Die Fahne hat eine Breite von 100 m und eine Schadenshöhe von 10 m. Die Fracht wird mittels Gleichung (3) berechnet: Es ergibt sich ein Austrag von 125 mg/s ($= 10,8 \text{ g/d}$). Damit ist der Schaden auch anhand der Fracht als „groß“ zu klassifizieren.
- b) Die gemessene maximale Schadstoffkonzentration im nahen Abstrom beträgt $40 \mu\text{g/l}$ ($= 0,04 \text{ g/m}^3$). Die Fahne (Quelle) hat eine Breite von 40 m und eine Schadenshöhe von 10 m. Die Fracht wird mittels Gleichung (3) berechnet: Es ergibt sich ein Austrag von $0,7 \text{ g/d}$. Damit ist der Schaden sowohl anhand der Konzentration als auch anhand der Fracht als „groß“ zu klassifizieren.
- c) Die gemessene maximale Schadstoffkonzentration im nahen Abstrom beträgt $11 \mu\text{g/l}$ ($= 0,011 \text{ g/m}^3$). Die Fahne (Quelle) hat eine Breite von 100 m und eine Schadenshöhe von 10 m. Die Fracht wird mittels Gleichung (3) berechnet: Es ergibt sich ein Austrag von $0,48 \text{ g/d}$. Damit ist der Austrag als „mittel“ einzuordnen, anhand der Konzentration fällt die Einordnung jedoch in die Klasse „groß“.
- d) Die gemessene maximale Schadstoffkonzentration im nahen Abstrom beträgt $20 \mu\text{g/l}$ ($= 0,02 \text{ g/m}^3$). Die Fahne (Quelle) hat eine Breite von 40 m und eine Schadenshöhe von 10 m. Die Fracht wird mittels Gleichung (3) berechnet: Es ergibt sich ein Austrag von $0,34 \text{ g/d}$. Damit ist der Austrag als „mittel“ einzuordnen, anhand der Konzentration fällt die Einordnung jedoch in die Klasse „groß“.

Die Beispiele c) und d) sollen verdeutlichen, dass beide Betrachtungsweisen voneinander abweichende Klassifizierungen im Übergangsbereich ergeben können.

Tabelle 3: Bewertungsmatrix zur Einstufung einer schädlichen Grundwasserverunreinigung nach HLOG (2008a)

Nr.	Konzentration im Grundwasser	Fracht im Grundwasser	Gefährdungseinschätzung: „schädliche Grundwasserverunreinigung“	Handlungsbedarf
1	sehr klein	sehr klein	sehr klein oder keine	Keine weiteren Maßnahmen erforderlich
	sehr klein	klein		
	klein	sehr klein		
2	klein	klein	klein	Es liegt eine schädliche Grundwasserverunreinigung vor, jedoch sind Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen i.d.R. unverhältnismäßig
	sehr klein	mittel		
	mittel	sehr klein		
3	klein	mittel	mittel	Weitere Prüfschritte werden empfohlen zur Entscheidung ob weitere Maßnahmen erforderlich sind, z.B.: Sanierungsmaßnahmen, Überwachungsmaßnahmen (MNA) unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit
	mittel	klein		
	mittel	mittel		
	sehr klein	groß		
	groß	sehr klein		
	klein	groß		
	groß	klein		
4	mittel	groß	groß	Prüfung von Sanierungsmaßnahmen oder ggf. wie 3. unter bestimmten Voraussetzungen
	groß	mittel		
	groß	groß		

Liegt eine mittlere bis große Gefährdungseinschätzung vor, kann nach vorhergegangener Verhältnismäßigkeitsprüfung und unter Berücksichtigung der Prüfung weiterer Sanierungsmaßnahmen, MNA eine grundwasserreinigende Option sein. Dies bedarf der Überwachung durch ein Grundwassermonitoring unter Berücksichtigung weiterer Kriterien zum Nachweis der Durchführbarkeit und Wirksamkeit natürlicher schadstoffmindernder Prozesse (siehe Kapitel 4).

4 Konzept zum Verfahrensablauf zur Prüfung der Eignung von MNA

Die Entscheidung der zuständigen Fachbehörde, ob MNA als Dekontaminationsmaßnahme zugelassen werden kann, richtet sich nach den Prüfabschnitten der Tabelle 4 bzw. Tabelle 5, wie sie auch im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA und den dort erschienenen Handlungsempfehlungen zur Bewertung und Anwendung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Sanierung von Altlasten Anwendung finden (HLOG, 2005; KORA, 2008; LABO, 2015).

Besteht ein konkreter Verdacht auf eine schädliche Bodenveränderung, ist im Rahmen der Detailuntersuchung zunächst eine einzelfallbezogene Expositionsabschätzung der Schutzgüter und

Schutzobjekte durchzuführen (Gefährdungsabschätzung §9 Abs. 2 BBodSchG (1998)). Unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit einer etwaigen Sanierungsmaßnahme, kann bereits während der Detailuntersuchung, spätestens aber im Rahmen der Sanierungsuntersuchung auf das Potential und die Wirksamkeit natürlicher Schadstoffminderungsprozesse im Untergrund untersucht werden. Der geforderte Nachweis der Wirksamkeit um *MNA* als Dekontaminationsmaßnahme zuzulassen, wird durch den Nachweis der Stationarität bzw. mindestens der Stationarität einer Schadstofffahne und dem Nachweis von dauerhaft schadstoffreduzierenden Prozessen geführt.

Die Vorgehensweise gliedert sich hierbei sinnvollerweise in einzelne Teilabschnitte (Prüfziffer T1 bis T7), wie sie in der Tabelle 4 zusammengefasst sind. Neben einer kurzen Erläuterung zur inhaltlichen Relevanz des Prüfthemas findet sich der Hinweis zu den jeweiligen Kästen (K-1 bis K-8) des Anwendungsbeispiels aus dem Projektgebiet „Thierstraße“. Der detaillierte Verfahrensablauf ist in der Tabelle 5 in einem Ablaufschema zusammengefasst. So sind eine Vielzahl von Fragen zu klären und Informationen zu sammeln, bis es zur Entscheidungsfindung kommen kann. Das Kernstück bildet hierbei die Wirksamkeitsprüfung (T3), die sich in 2 Abschnitte gliedert. Diese werden durch die Prüfziffer T3-1 (inkl. Phase T3-1.1 und Phase T3-1.2) und T3-2 (inkl. Phase T3-2.1 und Phase T3-2.2), Monitoring und Bilanz und Identifizierung und Quantifizierung gebildet. Der Abschnitt **Handlungsphasen 1-4** umfasst die 4 Phasen aus T3 und erläutert detailliert ihre Methoden (Kapitel 4.4.4).

Die Entwicklung eines konzeptionellen hydraulischen Modells (Strömungsmodell) bildet die Voraussetzung zur Abbildung und Prognose möglichst realistischer Strömungsverhältnisse in einem Grundwasserleiter und ist somit unerlässlich zur Entscheidungsfindung über *MNA*. Dieser Abschnitt wird in dem Ablaufschema der Tabelle 4 (Zusammenfassung) und der Tabelle 5 durch die Prüfziffer T4 abgebildet. Neben der Kenntnis der Geologie des Untergrundes (T2) müssen dabei auch im Vorfeld das Fließverhalten des Grundwassers und eine elementare Schadenscharakteristik bekannt sein. Hierbei ist z.B. auch auf Informationen der Historischen Erkundung zurückzugreifen, die durch Kenntnisse zur ehemaligen Nutzung des Geländes, Hinweise über die Art der Verunreinigung und den Umfang bzw. deren Ausdehnung geben kann. Die Hinzuziehung von Kartenmaterial und eine Vor-Ort Begehung geben Aufschluss über die aktuelle Bebauungssituation. Vor allem ist Wert auf eine sorgfältige Recherche bereits vorliegender Analytik des Bodens zu legen. Diese kann helfen, den Schaden hinsichtlich seines Gefahrenpotentials sowie seiner räumlichen Ausdehnung zu bewerten (siehe 4.3, Tabelle 7).

Tabelle 4: Stufenweises Vorgehen bei der Bewertung von MNA-Relevanz und Erstellung eines MNA-Konzeptes nach KORA (2008), LABO (2015) und HLUg (2005)

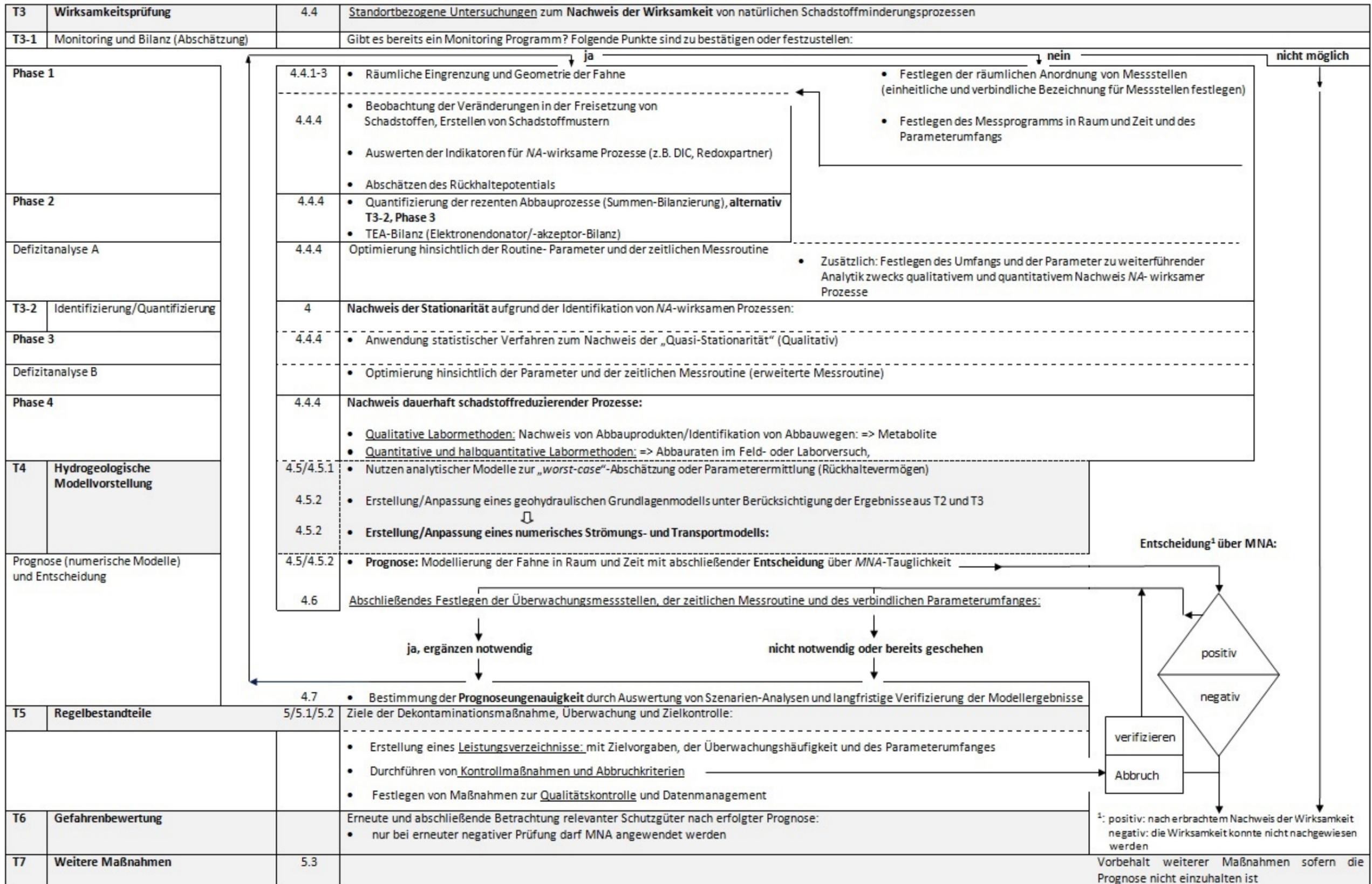
Prüfziffer	Inhaltliche Relevanz	Erläuterung in den Kapiteln	Kasten ¹
T1	Gefährdungsprüfung: Prüfung auf Beeinträchtigung möglicher Schutzgüter und Prüfung auf Verhältnismäßigkeit einer etwaigen Sanierungsmaßnahme unter Berücksichtigung von Alternativmaßnahmen	4.1;4.2	
T2	Prüfen der standortbezogenen Voraussetzungen (NA-Potential)	4.3	K-1
T3	Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen	4.4	
T3-1	Monitoring und Bilanz:		
	Räumliche Anordnung der Messstellen	4.4.1	K-2
	Ausbau der Grundwassermessstellen	4.4.2	K-3
	Festlegung eines Parameterkatalogs	4.4.3	K-4
	Handlungsphasen 1 bis 2 (T3-1.1 und T3-1.2)	4.4.4	K-5
T3-2	Identifizierung und Quantifizierung:		
	Handlungsphasen 3 bis 4 (T3-2.1 und T3-2.2)	4.4.4	K-5
T4	Hydrogeologische Modellvorstellung und Prognose	4.5	
	Analytische Modelle	4.5.1	K-6
	Numerische Modelle	Strukturelemente	K-7
		Reaktiver Transport	K-8
T5	Ziele der Dekontaminationsmaßnahme, Überwachung und Zielkontrolle (Regelbestandteile)	5.1; 5.2	
T6	Erneute Betrachtung relevanter Schutzgüter nach erfolgter Prognose (Gefahrenbewertung)		
T7	Weitere Maßnahmen	5.3	

¹: Am Beispiel des Projektstandortes werden Anwendungsszenarien bei bestehendem Monitoring aufgezeigt. Farblich codiert finden Sie in dieser Spalte den Hinweis auf die Kästen zum Modellstandort „Thierstraße“

Die Abschnitte aus der Tabelle 4 bzw. Tabelle 5 werden in den Kapiteln 4 und 5 weiter ausgeführt, um dem vorgeschlagenen Ablauf im Rahmen der Voruntersuchungen (Tabelle 3, T1, T2), über den Nachweis der Wirksamkeit (T3), die hydrogeologische Modellvorstellung und Prognose (T4) bis hin zur Überwachung der Maßnahme (T5) folgen zu können.

Tabelle 5: Ablaufschema zur Planung Beurteilung von NA- wirksamen Prozessen an einem Schadensstandort nach KORA (2008), LABO (2015) und HLUG (2005)

Prüf- ziffer	Prüfthema	Kapitel	Prüfabschnitt
T1	Gefährdungsprüfung	4.1; 4.2	Prüfen des Vorhandenseins von Schutzzonen Abschätzung der Gefährdung von Schutzgütern Prüfung auf Verhältnismäßigkeit
T2	Standortvorprüfung	4.3	Prüfen der <u>Standortbezogenen Voraussetzungen: NA-Potentialabschätzung</u>
T2-1	Historie		Hinzuziehender Historischen Standorterkundung aus der orientierenden- bzw. Detailuntersuchung
T2-2	Schadenscharakteristik		Voruntersuchungen: Literaturangaben allgemeiner Art und Recherche und Hinzuziehen vorhandener Analytik zum Beschreiben des Ausmaßes des Schadens
T2-3	Bebauung		Prüfung auf Eignung hinsichtlich der Bebauung: <ul style="list-style-type: none"> • Wie hoch ist der Anteil bebauter Fläche? • Können Messstellen für ein mögliches Monitoring Programm sinnvoll eingerichtet werden? (Prüfung siehe T3)
T2-4	Hydrogeologische Modellvorstellung		Auf der Grundlage vorhandener oder abgeschätzter geohydraulischer Kenngrößen ist eine erste Modellvorstellung zu entwickeln, die eine grundsätzliche Prognose, wie Fließrichtung des Grundwassers (Ausbreitungsrichtung), Fahnenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schadstofffahne zulässt
	Quelle/Geometrie der Fahne		Beschreibung der Geometrie des Schadens und Eigenschaften: <ul style="list-style-type: none"> • Erste Beschreibung der Geometrie der Fahne. Beschreibung der Ausdehnung und Tiefe des Schadens • Ist die Quelle bereits entfernt worden bzw. kann diese entfernt werden? => Wenn nicht, muss in T3-1 (Phase 1) geprüft werden, ob die Fahne stationär ist oder sich in einer regressiven Phase befindet. • Gibt es Phasenkörper? • Ist anzunehmen, dass die Fahne in ihrer Geometrie stabil bleibt?
T2-5	Hydrogeologische Besonderheiten		Beschreibung der hydrogeologischen Kenngrößen und Randparameter: <ul style="list-style-type: none"> • Gibt es hydraulische Durchlässigkeiten, auch zu tieferen Grundwasserstockwerken? Wenn ja, darf MNA nicht angewendet werden. • Wie groß sind die Grundwasserstandsschwankungen? • Sind diese über einen längeren Zeitraum dokumentiert? Lassen sich periodische Schwankungen ausmachen, die evtl. Auswirkungen auf statistische Auswertungen haben? Sind diese tolerierbar? • Gibt es regelmäßig Überflutungen? Wie sind diese räumlich und zeitlich zu bewerten? • Verhältnis versiegelter zu unversiegelter Fläche • Ist die Grundwasserfließrichtung konstant?
T2-6	Standortpotential		<ul style="list-style-type: none"> • Können Aussagen zum hydrogeochemischen Milieu getroffen werden? • Sind die zu betrachtenden Schadstoffe hinsichtlich ihrer spezifischen Eigenschaften grundsätzlich für NA geeignet (Löslichkeit, Abbaupotential, Bodensorptionskoeffizienten)



Nach HLUG (2005) werden relevante Prüfkriterien (Tabelle 6) zusammengefasst, welche im Allgemeinen im Rahmen der Sanierungsprüfung nach Tabelle 4 und Tabelle 5 erfasst werden. Die Bedeutsamkeit nimmt von oben nach unten ab.

Tabelle 6: Prüfhilfe nach HLUG (2005) zur Entscheidung über MNA für PAK-, BTEX- haltige Grundwässer in homogenen wie auch heterogenen Porengrundwasserleitern

Prüfkriterium	MNA möglich ¹	MNA nicht möglich
Wasserschutzgebiet (WSG), Heilquellenschutzgebiet (HQSG)	WSG III, HQSG III	WSG I, II, HQSG I, II
Beeinträchtigung von Oberflächengewässern	nicht beeinträchtigt	beeinträchtigt
Hinweise auf biologischer Abbau durch Redox- oder Abbau anzeigende Parameter Kapitel 6.2, Anhang 2 (R), (A)	vorhanden	nicht vorhanden
Abbauprodukte (M) Kapitel 6.2, Anhang 2 (R), (A)	nachgewiesen	nicht nachweisbar
Verlagerung in tiefere Grundwasserstockwerke	keine Verlagerung	unsicher oder findet statt
Schadstoffquelle	saniert oder stationäre Fahne	Quelle unsaniert, Fahne instationär
hydraulische Eingriffe ² oder Grundwasserschwankungen	gering oder nicht stattgefunden	erheblich mit Mobilisation der Schadstoffe verbunden
Überschwemmungsgebiet	nicht betroffen	betroffen

¹: zur Prüfung zugelassen da als grundsätzlich möglich eingestuft

²: durch bauliche Maßnahmen oder künstliche Grundwasserabsenkungen. Von der Beurteilung der Schadstoffart wurde hier bewusst abgesehen. Da allein aus der Konzentration der Schadstoffe keine Ablehnung von MNA zu empfehlen ist

4.1 Prüfung auf Beeinträchtigung möglicher Schutzgüter (T1)

Die Prüfung auf *MNA*-Tauglichkeit beinhaltet das Überprüfen der Beeinträchtigung möglicher Schutzgüter durch Verunreinigung (Gefährdungsprüfung). Als Schutzgüter im Sinne des BBodSchG (1998) werden unter anderem der Boden, die Gewässer wie Grundwasser und Oberflächengewässer und auch Überschwemmungsgebiete bezeichnet. Betrachtet werden im engeren Sinne alle auf den Boden bezogenen Wirkungspfade. Nach LABO (2015) Maßnahmen zu ergreifen:

- Überprüfung des Bodens auf seine natürliche Funktionsfähigkeit, wie Beeinträchtigung der Lebensraumfunktion auf grundwasserbeeinflussten Standorten
- Überprüfung des Bodens auf seine Nutzungsfunktion, z.B. Erholungsfläche, Nutzfläche für landwirtschaftliche Nutzung, Siedlung, Gewerbe und Industrie
- Überprüfung der oberirdischen Gewässer und Grundwässer im Abstrom der belasteten Bereiche

Darüber hinaus ist zu prüfen, ob Schutzzonen, wie Wasserschutzgebiete, oder Heilquellenschutzgebiete betroffen sind. Grundsätzlich ist *MNA* nur außerhalb der Wasserschutzzonen I und II und in Heilquellenschutzgebieten nur in der Zone I und II durchführbar. Gebiete, die regelmäßig überschwemmt werden, sind ebenfalls ausgenommen, wenn die Schadstoffe bei Überschwemmung ausgeschwemmt werden können. Es erfolgt zunächst eine Abschätzung der Gefährdung (Gefährdungsprüfung), welche als modellgestützte Prognose (siehe Kapitel 5) abschließend erneut durchgeführt werden sollte (§9 Abs. 2 BBodSchG, 1998).

4.2 Prüfung auf Verhältnismäßigkeit (T1)

Die Entscheidung der Behörde, MNA in Verbindung mit einer Sanierungsmaßnahme oder als alleinige Dekontaminationsmaßnahme durchzuführen, liegt im Ermessen (Ermessensregelung, BBodSchG §10 Abs. 1) der zuständigen Fachbehörde (in Bremen: SUBV). 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).

Nach LABO (2015) sind folgende Punkte zu prüfen:

1. Die Sanierungsmaßnahme (hier Dekontaminationsmaßnahme) ist geeignet, d. h. es stehen Mittel zur Verfügung, so dass zu erwarten ist, dass das Ziel der Maßnahme erreicht werden kann.
⇒ **Geeignetheit**
2. Genau die gewählte Maßnahme ist erforderlich, da sie den Pflichtigen am geringsten beeinträchtigt (mildeste Mittel).
⇒ **Erforderlichkeit**
3. Der ermittelte Aufwand steht in einem angemessenen Verhältnis zum Nutzen, d.h. des Ziels der Maßnahme. Die gewählte Methode ist angemessen.
⇒ **Angemessenheit**

4.3 Standortbezogene Untersuchungen zur Verfolgung eines MNA-Konzeptes (T2)

Die geologische Schichtenfolge ist im Kontext der allgemeinen und regional gültigen Geologie durch Bohrungen und Sondierungen ermittelt und in einem geologischen Modell zu beschreiben.

Im Rahmen der Standortvorprüfung (T2, Tabelle 5) und ergänzend während der Phase der Wirksamkeitsprüfung (T3, Tabelle 5 und Kapitel 4.4), sind die in Tabelle 7 aufgeführten Parameter hilfreich, um die geeigneten Standorte zur Errichtung von Messstellen planen zu können. Hierbei sind nicht nur die Schadstoffe im Aquifer von Interesse, sondern ebenso die auf die Mobilität einwirkenden Feststoffparameter, wie der organische Kohlenstoff (TOC) im Grundwasserleiter oder Bodenmaterial. Sollten Informationen aus bereits erfolgten Erkundungen vorliegen, sind diese mit zu verwenden. Die Höhe der Schadstofffracht kann unter Kenntnis der hydrogeologischen Kenngrößen (Tabelle 7) und den in Kapitel 3.6.1 beschriebenen Gleichungen (1) bis (3) ermittelt werden.

Tabelle 7: Planungsgrundlage zur Standorterkundung ergänzt nach MALBO (2003)

Planungsparameter	Dimension	Quellen	
		Allgemeine Quellen	aus Untersuchungen
Schadenscharakteristik (siehe auch Tabelle 5; T2-2) Feststoffparameter, Schadstofffrachten		Literaturangaben (auch aus Historischer Erkundung)	⇒ <u>Feststoffuntersuchungen</u> : Bestimmung spezifischer Sorptionsparameter (TOC, Huminstoffe) im Boden, evtl. auch schon im Aquifermaterial, ⇒ Schadstoffanalytik im Boden, ⇒ Bodenluftuntersuchungen evtl. Gebäudeuntersuchungen (Raumluft), ⇒ Eluat-, Extraktuntersuchungen
Schichtenfolge (Aufbau des Aquifers und der vadosen Zone), gesättigte und ungesättigte Zone		(Ing.)-geologische-, hydrogeologische Karten	⇒ <u>Sondierungen, Bohrungen</u>
Grundwasserfließrichtung - Hydraulischer Gradient I	[-]	(Ing.)-geologische-, hydrogeologische Karten	⇒ Ableitung der Parameter aus Standrohrspiegelhöhen (mind. 3) unter Berücksichtigung anthropogener Beeinflussung
Durchlässigkeitsbeiwert (k_f)	[m/s]	Abschätzung aus Schichtenprofil	⇒ Berechnung der Parameter aus Pumpversuchen, Kornverteilungskurven
Effektive Porosität (n_e)	[-]	Abschätzung aus Schichtenprofil oder aus v_a (nach Darcy)	
Abstandsgeschwindigkeit (v_a)	[m/s]	Berechnung/Abschätzung aus hydrogeologischen Kenngrößen	
Grundwasserflurabstand (F_A)	[m]	(Ing.)-geologische-, hydrogeologische Karten	⇒ <u>Grundwassermessstellen</u>
Aquifermächtigkeit (M)	[m]	(Ing.)-geologische-, hydrogeologische Karten	⇒ <u>Bohrungen,</u> <u>Grundwassermessstellen</u>
Grundwasserneubildungsrate (GWN)	[mm/a]	für Bremen: angepasstes GROWA Modell (Hermann et al., 2013) mit Berücksichtigung des Versiegelungsgrades und örtlicher Überbauung	⇒ <u>Klimamodelle (GROWA)</u>
Schwankungen des Grundwasserspiegels	[m]		⇒ <u>Grundwassermessstellen</u>

¹: Ausführungen zu den zugrundeliegenden Prozessen und Parametern (Seiter et al., 2016)

K-1: Untersuchungen zum Standort:

Der Modellstandort „Thierstraße“ befindet sich im südöstlichen Teil Bremens in Nord-Süd Ausrichtung auf einer Fläche von 440 x 720 m. Der Standort liegt im Bereich des Weser-Allerurstromtales mit seinen charakteristischen fluviatilen Wesersanden, überprägt von einer während der Weichsel Kaltzeit bis in das Holozän aufgewehten Binnendüne. Die kontaminierte Fläche beläuft sich auf ein 2000 m² großes Gebiet. Die Verunreinigung geht von zwei Quellen im Südwesten und im Südosten des Gebietes aus.

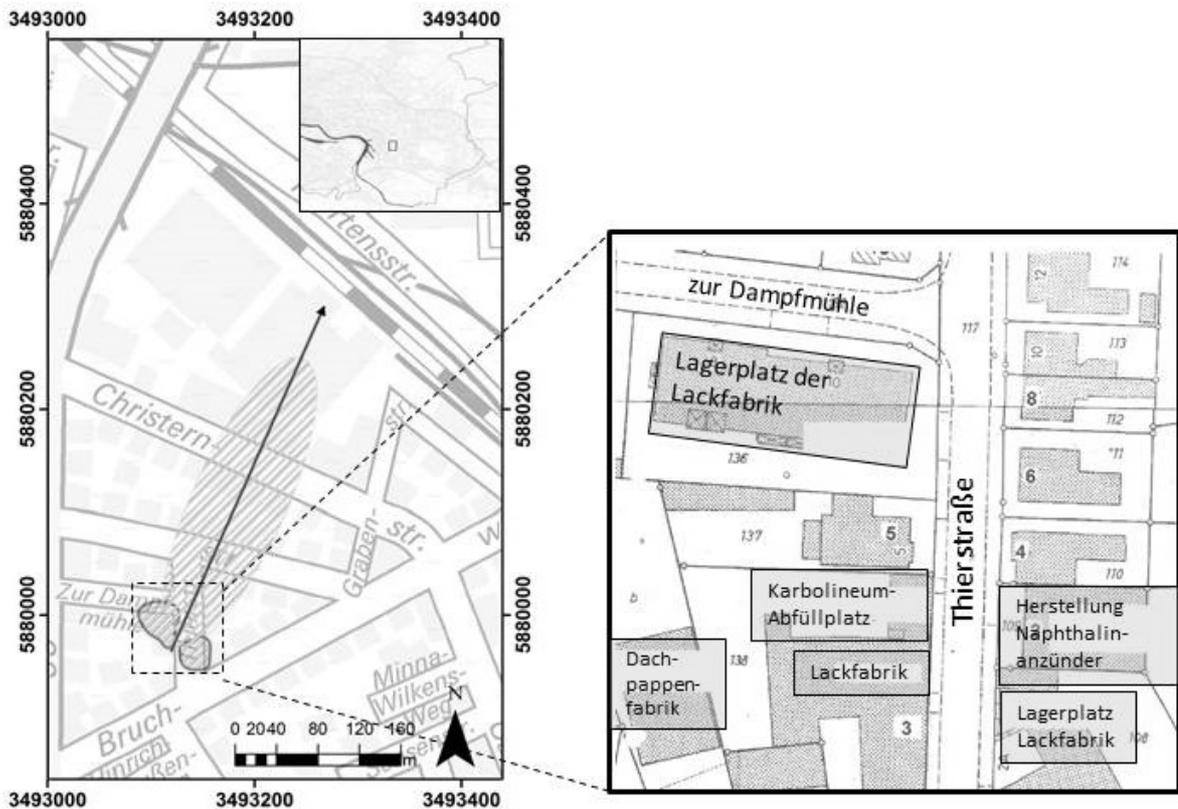


Abbildung 2: Arbeitsgebiet mit hypothetischer Fahne und Lage der Quellen mit verunreinigtem Bodenhorizont (schraffiert) und entsprechender Ausschnitt mit historischer Lage der Schadensquellen (rechts)

Von 1901 bis in die 60er Jahre versickerten westlich der Thierstraße auf dem Gelände einer ehemaligen Lack- und Dachpappenfabrik die dort deponierten Schadstoffe in den sandigen Untergrund bis in etwa 10 m Tiefe. Östlich der Thierstraße wurde Karbolineum zum Tränken von Torfbällen genutzt (Naphthalinanzünder). Diese wurden dort gelagert und zum Heizen verkauft. Auch hier konnte der Schaden bis in etwa 10 m Tiefe nachgewiesen werden. Die Begleitung des Schadensfalles auf dem Gelände wird seit 1999 im Auftrag der zuständigen Fachbehörde in Bremen (SUBV) betreut. Ein kontinuierliches Monitoringprogramm wurde seit 2002 in Auftrag gegeben. Der Teerölschaden verursacht eine erhebliche Grundwasserverunreinigung, der sich in einer ca. 300 m langen Schadstofffahne in SSW-NNE Richtung mit der Grundwasserströmung zeigt. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit liegt laut Berichten des derzeitigen Monitorings bei etwa 20 cm/d.

2003 wurde eine Machbarkeitsstudie in Auftrag gegeben und die Möglichkeit der Ausführung mehrerer Sanierungsvarianten geprüft.

Da es sich um ein Wohn-Mischgebiet handelt, sind alle Schadstoffquellen-entfernenden Methoden oder die Einkapselung des Schadens kaum möglich, da hierfür der Abriss oder Teilabriss der betreffenden Wohngebäude notwendig gewesen wäre. Es wurde als mögliche Sanierungsvariante eine hydraulische Sicherung in Betracht gezogen, die jedoch als wirtschaftlich unrentabel aufgrund der langen Betriebsdauer eingeschätzt wurde. In einem Feldversuch wurde 2008 eine externe Firma mit der Durchführung und Betreuung eines In-Situ Versuchsfeldes zum stimulierten Abbau von PAK- und BTEX-haltigen Schadstofffrachten beauftragt. In einem Testfeld wurde Sauerstoff durch Direktgasinjektion über Lanzen eingebracht und ab 2011 Nitrat in den Untergrund geleitet. Die Auswertung der Ergebnisse zeigte, dass durch Bildung von festen Eisenoxidhydratphasen PAK an diese gebunden werden konnte. Dies zeigte sich zunächst als Rückgang der Konzentrationen an PAK an einzelnen Messstellen im Monitoring. Die sorptive Bindung stellt jedoch keinen zuverlässigen dauerhaften Entzug der Schadstoffe aus dem System dar. Nach Einstellen der Stimulation stieg die PAK-Konzentration durch Auflösen der Eisenoxidhydrate erneut an. Somit konnte keine dauerhafte Wirksamkeit der Stimulation festgestellt werden. Außerdem ist anzunehmen, dass die generelle Heterogenität des Grundwasserleiters, die Anwendung des Prinzips des kontrollierten Durchströmens des Schadensbereiches mit Sauerstoff erschwert.

Es stellt sich die Frage, ob ein aerobes bzw. Nitrat-reduzierendes Redoxmilieu als Ausgangspunkt für die Stimulation des Abbauprozesses überhaupt geeignet ist.

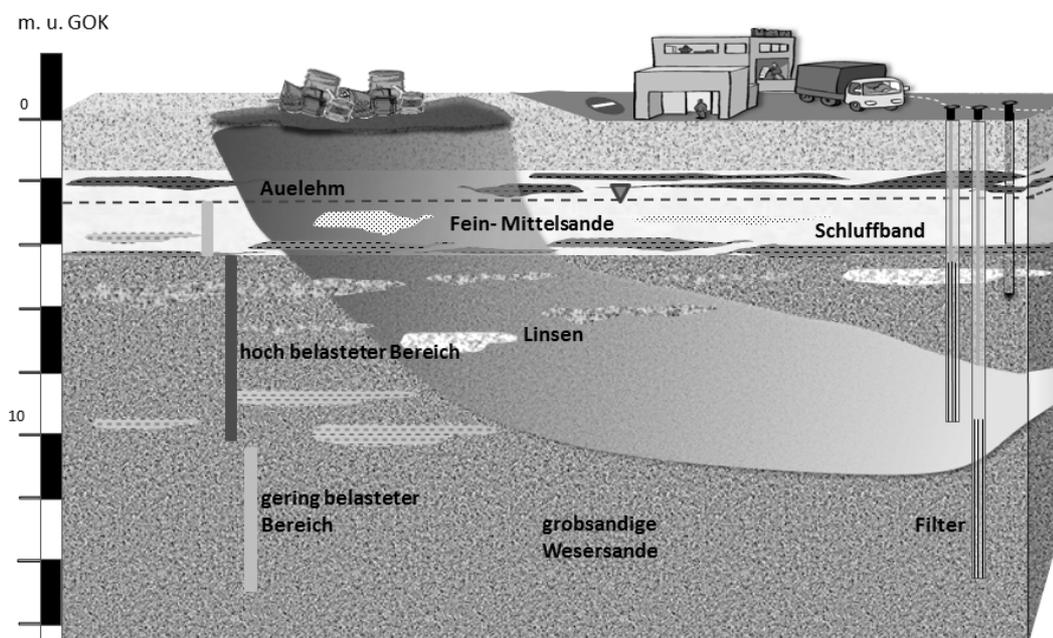


Abbildung 3: Vereinfachtes schematisches Modell eines heterogenen Porengrundwasserleiters mit Schadstofffahne und eingeschalteten schluffigen, tonigen und kiesigen Linsen, maßstabsfrei

Grundsätzlich ist es daher sinnvoll, vor dem Beginn von Sanierungs- bzw. Dekontaminierungsmaßnahmen alle Prozesse zu identifizieren, die zu einer Minimierung der Frachten oder zumindest zu einer Verminderung der Ausbreitung führen.

Dazu bietet sich eine genauere Untersuchung der Redoxverhältnisse anhand der Analyse der redoxspezifischen Mikrobenvergesellschaftung bzw. der Bestimmung der mikrobiologischen Aktivität am Standort an.

Diese lagen zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Testfeldes nicht vor, ebenso war das Monitoring noch nicht so weit fortgeschritten, dass zuverlässige Aussagen anhand der Analysenergebnisse zu den Redoxverhältnissen möglich gewesen wären.

Die Lagerungsverhältnisse am Standort wurden durch das Abteufen von Kernbohrungen und Rammkernsondierungen im Rahmen der Erkundung wie folgt festgestellt:

Der Grundwasserleiter wird aus den Wesersanden gebildet. Diese sind geprägt durch sandig-schluffige, mitunter kiesige Einschaltungen. Typische fluviatile Sedimente, wie schräggeschichtete Grobsande treten ebenso auf, wie kiesige Linsen, die erosiv in Feinsandlagen eingeschaltet sind. Die noch erschlossenen Basisschichten werden von den überwiegend feinsandig ausgeprägten Lauenburger Schichten in etwa 18 m unter GOK gebildet. Der Hauptgrundwasserleiter ist mittel- bis grobsandig ausgebildet und geht zum Hangenden in einen mittel- feinsandigen Bereich über (Dünensande), der von einem nicht durchgängigen Auelehmband von 0,5 bis 1 m Mächtigkeit überlagert wird. Diese beiden Grundwasserbereiche werden in etwa 5 m unter Gelände von einem nur einigen Zentimeter dünnen Schluffband getrennt. Ebenso entsteht durch das Schluffband eine Trennung in einen geringbelasteten oberen Bereich und den Hauptschadensbereich unterhalb des Schluffhorizontes. Die obersten, ungesättigten Schichten werden von einer ca. 2,5 m mächtigen Sandauffüllung, mitunter auch mit Ziegelresten, gebildet.

4.4 Nachweis der Wirksamkeit von MNA (Wirksamkeitsprüfung) (T3)

Nach LABO (2015) ist das Anwenden eines *MNA*-Konzeptes immer eine Einzelfallentscheidung und stellt die grundsätzliche Sanierungsnotwendigkeit nicht in Frage oder setzt sie außer Kraft. *MNA* als alleinige Maßnahme ist nur möglich, wenn die standortbezogenen Voraussetzungen erfüllt sind und andere Sanierungsmaßnahmen als unverhältnismäßig gelten. Ebenso kann *MNA* nur angewendet werden, wenn die Wirksamkeit der Maßnahme nachgewiesen wurde. Zur Kontrolle der Wirksamkeit ist ein angepasstes Monitoring vorzunehmen und diese durch geeignete Maßnahmen regelmäßig zu überprüfen.

Die Dokumentation muss durch terminierte Berichterstattung an die zuständige Fachbehörde (Bremen, SUBV) erfolgen. Die zu wählenden Zeitabstände richten sich nach Art des Schadens und des Gefährdungspotentials. Das Monitoring ist aber mindestens so lange durchzuführen, bis das vereinbarte Ziel der Maßnahme erreicht wurde.

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. Ist dies nicht möglich (Kapitel 3.5, 4.5, 5.1), kann auch die Wahrung der Stationarität eine mögliche Option sein. Die Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse wie biologischer Abbau, Sorption, oder chemische Transformation sollte dabei 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 also quasi-stationär sein oder sich in ihrer maximalen räumlichen Ausdehnung zurückziehen (LABO, 2015; Seiter et al., 2016). Eine regressive Fahne setzt ein Entfernen der Quelle voraus. Nur wenn die Quelle entfernt werden konnte, kann das Erreichen von definierten Zielwerten (SW_c) ein sinnvolles Ziel der Dekontaminationsmaßnahme sein und diese prognostiziert werden. Ist die Quelle dagegen weiterhin vorhanden, kann sie zwar altern und sich die Fahne dennoch zurückziehen, das Ziel der Maßnahme muss aber anders definiert sein und drückt sich eher in der Erhaltung der Geometrie bzw. der Stationarität der Fahne im Sinne einer Gefahrenabwehr aus. Für weiterführende Erläuterungen zum Transportverhalten von organischen Schadstoffen im Grundwasser kann die Literaturstudie von Seiter et al. (2016) herangezogen werden.

Folgende Punkte sind bezüglich des Fahnenverhaltens im Rahmen des Nachweises der Wirksamkeit von *MNA* zu prüfen und zu bewerten:



Abbildung 4: Einordnung des räumlich-zeitlichen Fahnenverhaltens.

***: Eine regressive Fahne setzt mindestens eine alternde Quelle oder das Entfernen der Quelle voraus. ZW_c = Zwischenzielwertkonzentration, SW_c = Sanierungswertkonzentration (hier Zielwerte der Dekontaminationsmaßnahme)**

4.4.1 Festlegung der räumlichen Anordnung von Messstellen

Um die Grundwasserqualität im gesamten Schadensraum möglichst repräsentativ abbilden zu können, müssen die Messstellen so angeordnet werden, dass Art, Fracht und zeitlicher Verlauf der Belastung ermittelt werden können. Nach Möglichkeit ist der gesamte Grundwasserabstrom einzubeziehen. Die Anzahl und die Verteilung der Probenahme Orte (Messstellen) richtet sich nach:

- der Heterogenität des Untergrundes
- der Höhe der Kontamination
- der Ausdehnung der Quelle
- Ausdehnung der Fahne (Länge und Breite)

Hierzu siehe auch Kapitel 4.3

Um die Geometrie der Fahne zur Planung von Messstellen zu beschreiben, sind die folgenden 5 Zonen zu definieren:

- Anstrom
- Schadstoffquelle
- Fahnenzentrum, Fahne-Innen und naher Abstrom (= Fahnenmitte)
- Fahnenränder und Abstrom (= Fahne-Außen)
- Abstrom

Dabei sollte eine Messstelle für die jeweiligen Verhältnisse vor Ort repräsentativ sein. Für jeden Kontaminationsraum der Fahne (Zonen) wird ein Transekt senkrecht zur Grundwasserfließrichtung angelegt.

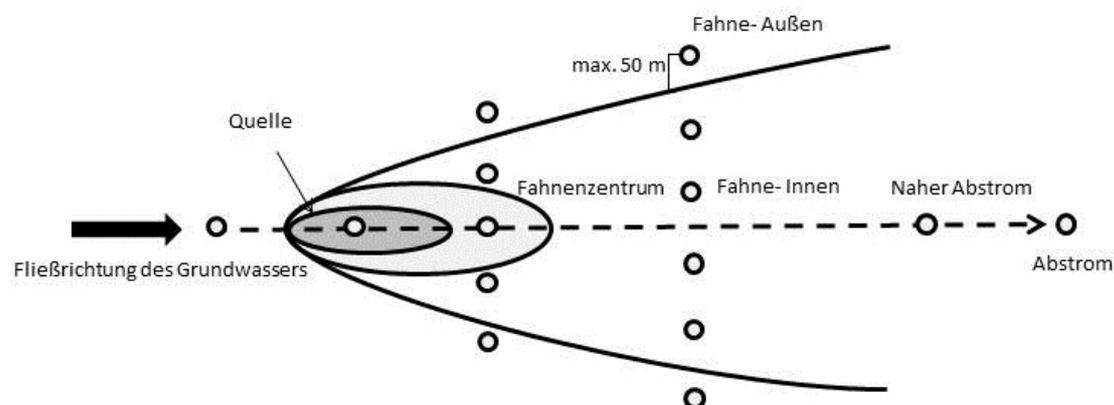


Abbildung 5: Errichtung von Grundwassermessstellen auf Transekten quer zur Grundwasserfließrichtung innerhalb der Schadenskompartimente (Zonen) nach MALBO (2003)

Der Abstand der Messstellen zum Rand der Fläche sollte nicht mehr als 50 m betragen (MALBO, 2003). Im Anstrombereich sollte die Messstelle nah an der Quelle liegen. Die Messstellen können während eines Monitoringprogramms optimiert und angepasst werden, etwa bei Veränderungen der örtlichen Gegebenheiten z.B. aufgrund von Schwankungen des Grundwasserstandes, Änderung der Grundwasserfließrichtung oder bei angrenzenden Grundwasserabsenkungen durch örtliche Baumaßnahmen. Im An- und Abstrombereich muss sich mindestens eine Messstelle befinden.

Anhand der Medianwerte der Schadstoffkonzentrationen des Parameters Naphthalin, über den gesamten Zeitraum des Monitorings betrachtet, wurde die Zuordnung der Daten zu den entsprechenden Schadstoffzonen bestätigt (siehe Tabelle 8). Naphthalin wurde als sogenannter Leitparameter aufgrund seiner hohen Mobilität und damit als repräsentativer Parameter für die maximale Fahnenausdehnung, ausgewählt. Die Gruppe 0 repräsentiert den Anstrom und weist ebenso wie die Gruppe 5 (Abstrom) Medianwerte für Naphthalin auf, die < 1 µg/l sind. Die Gruppe 1 (Testfeld) und die Gruppe 2 (Schadensherd und Fahnenzentrum) sind durch Schadstoffkonzentrationen gekennzeichnet, die höher als 4000 µg/l, bzw. zwischen 4000 und 1000 µg/l liegen. Die Gruppe 3 (Fahne innen) weist Konzentrationen von 100 bis 1000 µg/l auf und Gruppe 4, als Repräsentant des nahen Abstroms, Konzentrationen zwischen 1 und 100 µg/l.

Tabelle 8: Übersicht über die Zugehörigkeit der Messstellen zu den Zonen einer Fahne und die zur weiteren Auswertung zugelassenen Messstellen

Gruppe	Zone	Messstellenbezeichnung (bereinigt)	Anzahl	Konz. – Bereich [µg/l]
Gruppe 0	Anstrom	GMS 9a	1	< 1
Gruppe 1 (Testfeld)	Testfeld	GW 1, GW 2, GW 3, GW 4, GW 6	5	> 4000; 4000-1000
Gruppe 2	Schadensherd (Zentrum)	KB 1, KB 2, KB 4, GMS 2a, GMS 4a	5	> 4000; 4000-1000
Gruppe 3	Fahne-Innen	GMS 3a, GMS 8a, GMS 14	3	100-1000
Gruppe 4	Naher Abstrom	GMS 1a, GMS 6a	2	1-100
Gruppe 5	Fahne-Außen, Abstrom	GMS 5a, GMS 7a, GMS 10, GMS 11	4	< 1

4.4.2 Ausbau der Grundwassermessstellen und Probenahme

Der Ausbau der Grundwassermessstellen richtet sich nach der Art und der Verteilung der Verunreinigung im Grundwasserleiter und dessen Beschaffenheit. Wird von einer zonierten Verteilung infolge von Dichteschichtungen oder infolge des heterogenen Aufbaus des Aquifers ausgegangen, sind die Messstellen tiefenzoniert anzulegen. Ein exaktes, tiefenzoniertes Entnehmen von Grundwasserproben, ist durch Einrichtung von Multilevel-Messstellen möglich. Problematisch sind unvollkommene Messstellen, da sie stets nur einen Teil des Grundwasserleiters erreichen. Je länger die Filterstrecke ist, umso größer ist der Einfluss der Vertikalströmung. Die Länge des Filterrohres sollte 5 m daher nicht überschreiten (DVGW, 2003). Unabhängig von der Festlegung der Verfilterung der Grundwassermessstellen ist es sinnvoll bei unvollkommener Verfilterung, im Sinne der Vergleichbarkeit, gleiche Grundwasserbereiche bei einheitlichem Bezugsniveau zu beproben. So kann es, unter Berücksichtigung des Gefälles durchaus in Erwägung zu ziehen sein, die Lage der Filter im Abstrombereich mit zunehmendem Abstand zur Quelle tiefer anzusetzen (MALBO, 2003). Der Größenbereich muss je nach Grundwasserneubildungsrate abgeschätzt werden. In diesem Zusammenhang sollte zu den jeweiligen Probenahmeterminen auf ähnliche Grundwasserstände geachtet werden (MALBO, 2003).

Grundsätzlich sollten zur Beprobung Unterwasserpumpen von geringer Pumpleistung eingesetzt werden und die Absenkung geringgehalten werden. Es ist darauf zu achten, dass möglichst nicht in den Filter hinein abgesenkt wird, da so Luft in die Messstelle eingetragen wird, Redoxreaktionen zu Fällungsreaktionen führen und Feststoffe eingespült werden könnten (LUBW, 2013). Die Förderleistung muss am Gerät regelbar sein. Die Pumpe sollte bis maximal 1 m oberhalb des Filters, bzw. 1 m unterhalb der maximal zu erwartenden Absenkung angeordnet sein (LUBW, 2013; SLUG, 2003). Wenn die Lage des Filters nicht bekannt ist, muss die Pumpe mindestens 0,3 m oberhalb der Messstellensohle eingebracht werden, damit kein Schlamm aus dem Sumpf aufgewirbelt wird (LUBW, 2013).

Vor der Beprobung muss das Wasser aus der Messstelle abgepumpt werden, da das stehende Wasser im Standrohr, im Filterrohr und im Porenraum der Filterschüttung, Rückhalteprozessen sowie chemischen und biologischen Reaktionen unterliegen kann und somit die Ergebnisse der Grundwasseranalytik verfälscht würden. Die Beprobung erfolgt von der unbelasteten zur belasteten Probe. Die für eine Messstelle festgelegten Randbedingungen der Probenahme, Abfülltechnik und Konservierung sind für alle Abläufe des gesamten Monitorings bei zu halten und zu dokumentieren (siehe Tabelle 10). Die Pumpleistung sollte kontinuierlich während des gesamten Beprobungszeitraumes aufrechterhalten werden und mindestens 15 min betragen (LUBW, 2013). Das Pumpwasser aus dem Standrohr ist zu verwerfen und unter Berücksichtigung der Kontamination des Grundwassers aufzufangen und zu entsorgen. Darüber hinaus sollte jegliche Kontamination durch etwaige Fahrzeuge an der Beprobungsstelle oder durch Motoren (Pumpen, Aggregate) auszuschließen sein.

Jede Messstelle sollte nach Ausbau einen Messstellenpass (siehe Kapitel 5.3) erhalten. Dieser enthält alle Informationen der Messstelle zur Messstellenbezeichnung, zur Lage und zum Ausbau aber auch

Kriterien zur Messung und Beprobung des Grundwassers. Dieses sogenannte Beschaffenheitskriterium garantiert die Konstanz der Leitparameter oder auch Leitkennwerte, die im Messstellenpass aufgeführt sind. Die Leitparameter werden als VorOrt-Parameter gemessen (siehe Tabelle 9), unter Verwendung einer luftdichten Durchflussmesszelle oder sogenannte *Woulfsc-Flasche*. Die Konstanz der Leitkennwerte ist mit den Angaben im Messstellenpass zu vergleichen und die Ergebnisse zu dokumentieren.

Bei korrekt erfolgtem Abpumpen der Standrohre sind, bei bis zu 500 l abzupumpenden Wasservolumina, folgende Toleranzen bei Ableseintervallen von 1 bis 5 min zu unterschreiten (LUBW, 2013):

Tabelle 9: Leitparameter zum Überprüfen des korrekten Abpumpens einer Messstelle (LUBW, 2013)

Leitparameter		Toleranz (Schwankung der Messwerte)
elektrische Leitfähigkeit	[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	1 %
pH-Wert	[-]	$\pm 0,1$ Einheiten
Temperatur	[$^{\circ}\text{C}$]	$\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
O ₂ -Gehalt	[mg/l]	$\pm 0,1$ mg/l
(Redoxpotential) ¹	[mV]	keine Angaben

¹: Das Redoxpotential wird nur im Ausnahmefall, bei Beachtung der hohen Anforderungen an diese VorOrt-Messung, als Leitwert zugelassen (Durchflusszelle unter Sauerstoffausschluss, konstante Durchflussrate, siehe auch SLUG (2003))

Weitere Hinweise zur Errichtung von Messstellen, der Entnahme von Wasserproben, deren Konservierung und Transport sind den technischen Merkblättern des DVGW (DVGW, 2001; DVGW, 2003) oder entsprechenden Handbüchern und Leitfäden der Fachbehörden der Länder (LUBW, 2013; MALBO, 2003; SLUG, 2003) zu entnehmen.

In Tabelle 10 sind Kriterien zur Beprobung und Messung im Rahmen des Messstellenpasses und mögliche auftretende Verfälschungen durch unsachgemäße Beprobungstechniken zusammengefasst.

Tabelle 10: Kriterien zur Messung und Beprobung von Grundwassermessstellen (DVGW, 2001; LUBW, 2013; SLUG, 2003)

Messung- und Beprobungsparameter	Dimension	Vorgaben und mögliche Beeinträchtigungen
Bauart der Pumpe		Verwendung von Unterwasserpumpen, sonst Gefahr der Beeinflussung des Kalk-Kohlensäure Gleichgewichts. Die Leitparameter wie Alkalität, HCO^- können verfälscht werden.
Ruhewasserspiegel	m. u. ROK mNN (NHN)	muss zur Ermittlung der Einhängtiefe der Pumpe und zur Feststellung von Verschlammung immer gemessen werden.
Einhängtiefe der Pumpe	m. u. ROK	ca. 1 m unterhalb der zu erwartenden max. Absenkung, sonst Vermischung mit Standwasser möglich. Ausnahme: Grundwasserspiegel < 1 m über Filteroberkante, mindestens aber 0,3 m oberhalb der Messstellensohle.
Förderrate	l/min	Bei diskontinuierlicher Pumprate oder sogar Ausfall der Pumpe besteht die Gefahr des Rückflusses in die Messstelle und einer Vermischung von Grundwasser und Messstellenwasser. Bei zu hoher Förderrate kann, bei hohen Durchlässigkeiten, der Filter zerstört werden und bei geringen Durchlässigkeiten besteht die Gefahr einer zu hohen Absenkung. Die Förderrate ist so einzustellen, dass der Grundwasserspiegel 1 m oberhalb des Filters bleibt.
Abpumpvolumen	l	Das Abpumpvolumen muss vorab ermittelt werden, da bei Unterlassung oder zu kurzer Dauer die Gefahr der Vermischung mit Standwasser besteht. Zu große Abpumpvolumen könnten zur Vermischung von Wässern aus benachbarten Schichten bzw. Grundwasserhorizonten führen.
max. Absenkung	m. u. ROK	Die maximale Absenkung hängt von der hydraulischen Leitfähigkeit ab und sollte im Bereich von 0-10 cm liegen (max. 1 m). Mit zunehmender Absenkung nehmen die Fließgeschwindigkeiten im Absenktrichter zu und es ist kein horizontales Anströmen mehr möglich. Ebenso können Feststoffe aus dem Ringraum eingespült werden. Bei einer Absenkung in den Filterbereich kann Luft in den Grundwasserbereich eingetragen werden (Veränderung der Parameter).
Leitparameter	siehe Tabelle 9	Anzeigen von zu hohen Abpumpraten oder einer defekten Messstelle (defekte Rohrdichtungen).

K-3: Ausbau der Grundwassermessstellen:

Die im Projektgebiet gesetzten Messstellen weisen durch unterschiedliche Entstehungszeiträume und Anforderungen (Testfeld) voneinander abweichende Filterlängen und Ausbautiefen auf. Generell gibt es flach (~ 5-10 m unter GOK) und tief angelegte Filter (~10-15 m unter GOK), so dass der stark belastete Grundwasserbereich durch die flachen Filter (Abbildung 7) und der gering belastete Bereich durch die tiefen Filter (nicht dargestellt) repräsentiert wird. Die Belastung im unteren Grundwasserstockwerk ist jedoch gering und beträgt nahe der Quelle und im nahen Abstrom nur 1/100 bis 1/1000 der Belastung der oberen Horizonte, so dass für weitere Auswertungen im Rahmen der Prüfung auf NA-Tauglichkeit nur die flacheren Filter berücksichtigt wurden.

Abbildung 7 veranschaulicht die relativ hohe Fluktuation der Lage der Filter (mNN), ebenso sind die Filterstrecken unterschiedlich lang, besonders bei den Messstellen KB1 und KB2 und GMS 4a und GMS 2a im Vergleich mit den übrigen Messstellen. Bei den Grundwasserproben handelt es sich folglich um Mischproben. Eine Ausnahme bilden die Grundwasserproben aus dem Testfeld. Hier wurde an einigen Probeterminen durch das Einhängen der Pumpe in unterschiedliche Tiefen des Filters versucht, tiefenzonierte Proben zu entnehmen. Da sich die Ergebnisse jedoch nicht als repräsentativ erwiesen, wurde davon Abstand genommen und im Anschluss daran Mischproben verwendet. Im Allgemeinen sind die Grundwasserproben an den jeweiligen Messstellen von einer hohen Varianz geprägt und zeigen kein normalverteiltes Verhalten. Es wurde daher der Medianwert zur zeitunabhängigen Analyse ermittelt und daraus die in Kapitel 4.4.1, Tabelle 8 aufgelisteten Zonen der Fahnen bestätigt.

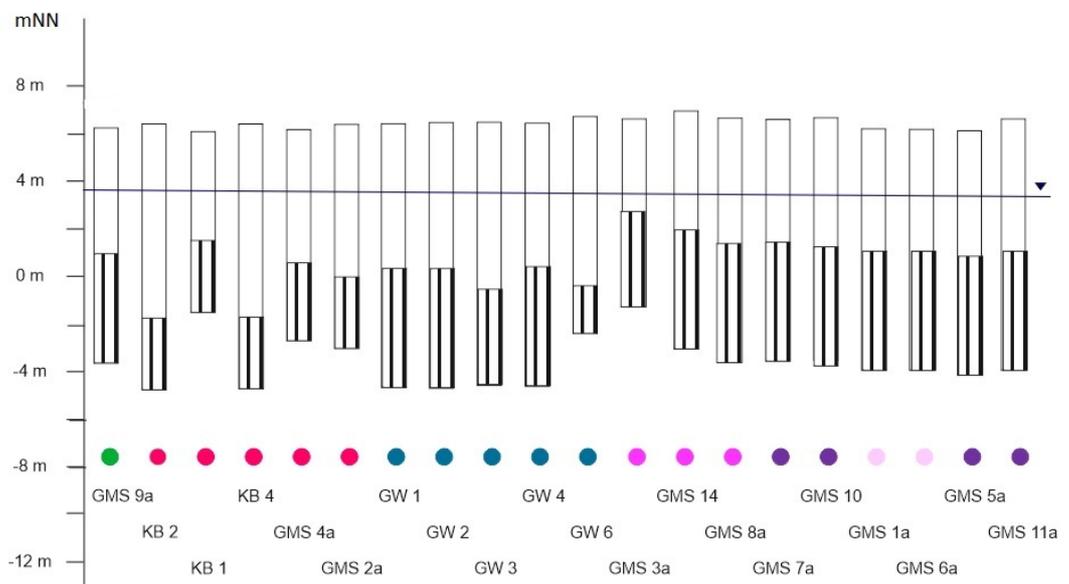


Abbildung 7: Darstellung der Filterlagen (flach angelegte Filter) im Projektgebiet vom Anstrom zum Abstrom geordnet. Farbgebung als Punkte dargestellt, siehe Kapitel 4.4.1, Tabelle 8

4.4.3 Festlegung eines Parameterkatalogs und Überwachungshäufigkeit

Bei der Prüfung, ob Natural Attenuation eine wirksame Alternative zur Sanierung eines Altlastenstandortes ist, kommt den zu untersuchenden Parametern eine Schlüsselrolle zu. Der Parameterkatalog umfasst zum einen die zyklische Dokumentation des Schadensumfanges und zum anderen die Identifikation der Parameter, die die natürlichen Abbauprozesse anzeigen und belegen. Die Erfassung sogenannter Grundparameter dient in erster Linie der Qualitätssicherung (Ionenbilanz) und zur qualitativen Charakterisierung des Grundwasserleiters. Änderungen der Konzentrationen der einzelnen Parameter können Hinweise auf schadstoffreduzierende Prozesse, wie vor allem den mikrobiellen Abbau geben. Der erweiterte Parameterkatalog sieht den Nachweis von Metaboliten als direkten Nachweis des stattgefundenen natürlichen Abbaus vor. Hierzu wurde bereits in Seiter et al. (2016) ein umfassender Parameterkatalog zusammengestellt (Kapitel 6.2, Anhang 2).

Grundsätzlich kann der Austrag aus der Quelle diskontinuierlich erfolgen und jahreszeitlich bedingte Grundwasserstandsschwankungen können in Abhängigkeit der Grundwasserneubildungsrate zu Konzentrationsschwankungen führen. Ebenso sind die jeweiligen Grundwasserfließgeschwindigkeiten bei der Wahl der festen Beprobungstermine in Betracht zu ziehen. Lediglich bei geringer Belastung ist ein einjähriger Zyklus der Schadstoffanalytik vertretbar (Tabelle 11). Als Orientierungswert wird für die Festlegung der **Überwachungshäufigkeit** folgende Regelung nach HLUg (2005) vorgeschlagen:

Tabelle 11: Überwachungshäufigkeit eines Grundwasserschadens im Rahmen eines Monitoringprogramms. Gültig für Schadstoffanalytik (S), Vorortparameter (V), Grundparameter (G), Abbauanzeigenden Parametern (A), Redoxparameter (R), Metabolitenanalytik (M) und Abbauraten (AR)

Messungen für S, V, (G), A, R	Überwachungshäufigkeit/Jahr
≤ 10-facher Prüfwert	1
> 10-facher Prüfwert und < 50-facher Prüfwert	2
≥ 50-facher Prüfwert	4
Metaboliten (M) ¹	1
Abbauraten (AR)	Individuell

¹: oder andere Maßnahmen zur Identifizierung von mikrobiologisch induzierten NA-Prozessen (z.B. MPN-Methode, siehe Tabelle 12)

Es wird zwischen Schadstoffen (S), Vorortparametern (V), Grundparametern (G), Redoxparametern (R), Abbau anzeigenden Parametern (A), Metaboliten (M) und spezieller Analytik, wie etwa die Bestimmung der Abbauraten (AR) unterschieden. Die Grundparameter (G), die ausschließlich der Qualitätssicherung dienen, müssen nicht mehr als einmal pro Jahr untersucht werden. Redoxparameter und Abbau anzeigende Parameter (R, A) sollten jedoch wie die Schadstoffe (S) und die Vorortparameter (V) im Routinezyklus nach Tabelle 11 mit berücksichtigt werden. Die Messung

der Metaboliten (M) bzw. die Identifizierung des mikrobiellen Milieus durch die MPN-Methode, wird als Grundbedingung für den Nachweis von natürlichen Abbauprozessen in einem bestimmten Redoxmilieu gesehen, daher wird hier eine routinemäßige Analytik von mindestens einem einjährigen Zyklus empfohlen. Somit kann auch nach positiver Bewertung eines *MNA*-Programmes regelmäßig überprüft werden, ob die notwendigen Grundvoraussetzungen hierfür weiterhin gegeben sind. Die Analytik der Abbauraten sollte zur Erstellung eines Transportmodells individuell erfolgen.

Die Feststoffanalytik des Grundwasserleiters ist Teil der Standortbezogenen Untersuchungen während der Planung der Messstellen oder auch als ergänzende Untersuchung während des gesamten Prüfungsverfahrens durchzuführen (Kapitel 4.3, Tabelle 7).

Um die Strömungsmodellierung (Kapitel 4.5.2) durchführen zu können, empfiehlt sich die regelmäßige Messung der Standrohrspiegelhöhen (Stichtagsmessungen) zu festen, halbjährlichen Terminen und die Erfassung der hydraulischen Parameter (Tabelle 7).

K-4: Parameterkatalog und Überwachungshäufigkeit:

Die Anzahl der Beprobungstermine der Messstellen pro Jahr im Projektgebiet „Thierstraße“ richtet sich nach der Lage der Messstellen und nach der Höhe der Kontamination. Die randlich gelegenen und im Abstrom befindlichen Messstellen wurden bis 2007 regelmäßig, in der Regel jährlich beprobt (GMS 5a, 7a, 10a, 11a) und ab 2015 wieder vollständig in das jährliche Monitoringprogramm aufgenommen. Die im Anstrom befindliche Messstelle GMS 9a wurde bis 2013 jährlich beprobt und ebenfalls 2014/15 wiederaufgenommen. Das Testfeld bildet eine eigene Gruppe und wurde erst seit 2008 betrieben. Es nimmt eine Sonderstellung ein, da hier stark in die hydraulischen Eigenschaften des Untergrundes während des Betriebs der Sanierungsmaßnahme durch Sauerstoff- bzw. Nitratinjektion, eingewirkt wurde (GW1, GW 2, GW 3, GW 4, GW 6). Die Messstellen GW1 und GW 2 wurden nur bis maximal 2012 betreut. Die Messstellen GW 3, GW 4 und GW 5 bis 2015 mehrmals jährlich beprobt.

Die quellnahen bzw. im inneren der Fahne gelegenen Messstellen wurden zwischen 2002 und 2007 vierteljährlich beprobt, bis 2012 1- bis 2-mal pro Jahr und ab 2014 erneut vierteljährlich.

Die entnommenen Grundwasserproben wurden auf organische Schadstoffe (S) untersucht und vor Ort die entsprechenden Parameter (V: Vorortparameter) bestimmt, sowie Redox- und Grundparameter analysiert (R, G). Die Analytik von abbauanzeigenden Parametern (A) wie (DOC, HCO_3^-) erfolgte in nur geringem Umfang und war dementsprechend für weitere Auswertungen ungeeignet.

Grund- und Redoxparameter wurden für die Messstellen im Schadensherd, die innere Fahne und den nahen Abstrom (Gruppe 2, 3 und 4) erhoben und konnten für die Auswertung herangezogen werden. Die Analytik der Metaboliten (M) wurden erstmalig 2016 in das reguläre Monitoringprogramm aufgenommen und soll regelmäßig einmal im Jahr durchgeführt werden.

4.4.4 Handlungsphasen zum Nachweis von Abbauprozessen im Rahmen der Wirksamkeitsprüfung

Der qualitative und ergänzend der quantitative Nachweis von natürlichen Abbauprozessen ist für die Prognose des zukünftigen Fahrensverhaltens von zentraler Bedeutung. Hierbei steht die Feststellung eines quasi-stationären Zustandes und der Differenzierung zwischen frachtreduzierenden und verdünnenden Prozessen im Vordergrund (LABO, 2015). Die **Wirksamkeitsprüfung** (Tabelle 4, Tabelle 5; T3) setzt daher ein standortspezifisches Prozessverständnis voraus (Tabelle 4, Tabelle 5; T2), dessen Ergebnisse die Grundlage für die Erstellung einer hydrogeologischen Modellvorstellung und damit einer Prognose zum Fahrenverhalten bilden (Tabelle 4, Tabelle 5; T4). Die Bearbeitung der einzelnen Abschnitte des Themenabschnittes der Wirksamkeitsprüfung (T3) gliedert sich in die **Phasen 1 bis 4** (Tabelle 4, Tabelle 5). Im Folgenden werden die Phasen mit ihren anzuwendenden Methoden näher erläutert. Abschließend gibt Tabelle 12 einen zusammenfassenden Überblick über die einzelnen Phasen.

Phase 1 (T3-1.1): Nach LABO (2009) und LABO (2015) eignen sich qualitative Methoden, um kostengünstig Aussagen zum Abbau organischen Materials unter Verwendung von Elektronenakzeptoren zu bekommen. Anzeiger kann der Parameter DOC (**D**issolved **O**rganic **C**arbon) sein. Hierbei reicht zunächst die Analytik aus dem Monitoring zur Überprüfung und Bestimmung des NA-Potentials aus (Seiter et al., 2016), vorausgesetzt es wurde routinemäßig nach Tabelle 11 in Kapitel 4.4.3 überprüft. Hinweise auf schadstoffreduzierende Prozesse können aus der Geometrie der Schadstofffahne und ihrer zeitlichen Entwicklung gewonnen werden, wie etwa durch eine räumlich eingrenzbare und zeitlich stabile Ausdehnung. Parameter wie Alkalität, DIC und Redoxindikatoren geben Hinweise auf Abbauprozesse (Kapitel 6.2, Anhang 2). Der Abbau organischer Verbindungen führt in der Regel zur Bildung von CO₂ bzw. in der methanogenen Zone zusätzlich zur Methan-Freisetzung. Das CO₂ liegt im Grundwasser gelöst oder als Karbonat oder Hydrogenkarbonat vor. Somit sind die Parameter HCO₃⁻, DIC (**D**issolved **I**norganic **C**arbon) und Alkalität mögliche Anzeiger für den mikrobiellen Abbau organischer Substanz. In diesem Zusammenhang kann auch der Nachweis erhöhter Konzentrationen der Erdalkalimetalle Calcium (Ca) und Magnesium (Mg), die als Kationen mit der Mineralisierung der Schadstoffe in Lösung gehen, ein sinnvoller Hinweis sein (KORA, 2007). Hierbei geht die Lösung der Erdalkalielemente aus der Lösung möglicher Mineralischer Komponenten (Ca- und Mg-Karbonate) hervor.

Die Verteilungen der Schadstoffmuster und Verschiebungen im Muster geben Hinweise auf schadstoffreduzierende Prozesse, wenn Chromatographieeffekte, bedingt durch Rückhalteprozesse während der Migration der Schadstoffe durch den Aquifer, ausgeschlossen werden konnten (KORA, 2007). Hierzu sind einfache Fallstudien sinnvoll, die Hinweise auf die Größenordnungen des Rückhaltevermögens durch z.B. organisches Material im Aquifermaterial geben können.

Im Rahmen der Phase 1 sollte gezeigt werden, dass abbaurelevante Parameter effektiv mit den Schadstoffkonzentrationen korrelieren. Um das Rückhaltepotential abzuschätzen, sind Untersuchungen des Aquifermaterials, wie die Bestimmung des Gehaltes an festem organischem Kohlenstoff (TOC) sinnvoll. Weitergehende, aufwendige Untersuchungen (Säulenversuche) können

die pH-abhängige Sorptionsfähigkeit des Bodens durch kolloidale Huminstoffe (Humin-, Fulvinsäuren) belegen (Seiter et al., 2016).

Generell muss gesichert sein, dass innerhalb der Schadstofffahne ein Abbau der Schadstoffe durch den Verbrauch von Elektronenakzeptoren stattfindet und dieser durch die jeweiligen Vertreter nachzuweisen ist. Findet im Vergleich mit nicht kontaminierten Bereichen kein Verbrauch statt, ist die Nutzung von *MNA* ausgeschlossen.

Die Bestimmung von stoffwechselspezifischen Keimzahlen mit der **Most-Probable-Number-Methode** (MPN) lässt den halbquantitativen Nachweis von spezifischen redoxsensitiven Mikroorganismen zu. Es werden Gesamtkeimzahlen nicht nur von aeroben Verwertern, sondern auch von Nitrat-, Eisen(III)- und Sulfat-reduzierenden Mikroorganismen bestimmt. Es kann durch Vergleiche das vorherrschende Redoxmilieu bestimmt und durch Zugabe von standortspezifischen Schadstoffen die relevanten Schadstoffverwerter vor Ort erkannt werden (KORA, 2007). Bislang hat sich die Methode besonders für aerobe Verhältnisse mit geringen Schadstoffkonzentrationen bewährt. Bei höheren Konzentrationen wurden toxische Effekte mit der Folge verminderter Keimzahlen bei Mikroorganismen beobachtet. Die Kultivierung einiger spezifischer Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen ist noch mit großen Unsicherheiten behaftet.

Phase 2 (T3-1.2): Die Frachtbestimmung auf Bilanzebene (Transektenmethode, HLUG (2008b)) eignet sich um summarisch frachtreduzierende Prozesse (Summe aus Abbau, Sorption, Verflüchtigung) von Verdünnung zu unterscheiden und zu quantifizieren (siehe Kapitel 3.6.1). Die Anforderungen an den Messstellenbau beschränken sich auf die Verfilterung über die gesamte Schadenstiefe und die Anordnung von Messstellenketten entlang von Transekten. Aussagen zur Differenzierung der schadstoffreduzierenden Prozesse können nicht getroffen werden. Die Genauigkeit richtet sich unter anderem nach der Heterogenität des Untergrundes. Weitere Methoden zur Frachtermittlung sind entsprechenden Ausarbeitungen der LABO (2015) oder etwa dem *Handbuch Altlasten* des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG, 2008b) zu entnehmen.

Es kann aufgrund von häufig auftretenden, sehr großen Schwankungsbreiten der gemessenen Konzentrationen im Rahmen des Monitorings schwierig oder unmöglich sein, nach Phase 1 qualitative Aussagen zu möglicherweise stattfindenden Abbauprozessen zu treffen. Das kann z.B. an unregelmäßigen Emissionen der Schadstoffe aus der nicht entfernten Quelle oder an jahreszeitlich bedingten Grundwasserstandsschwankungen liegen, jedoch ebenso durch Grundwasserentnahmen oder absenkungen durch Baumaßnahmen (=> Varianz) begrenzt sein. Schließlich können in diesem Zusammenhang auch ungünstig oder unregelmäßig terminierte Stichtage zur Grundwasseranalytik zu starken Konzentrationsschwankungen an den Grundwasserentnahmestellen führen. Somit kann es mitunter ebenso schwierig werden, Bilanzierungen und somit eine Quantifizierung der Summe der frachtreduzierenden Prozesse durchzuführen, da die Anforderungen an die Messstellenkette nicht erfüllt sind. Letztendlich sind die Einflussfaktoren bei heterogen Grundwasserleitern bedingt durch die standortspezifischen Gegebenheiten oder durch ungünstig abgestimmte zeitliche Probenahmestrategien so vielfältig, dass sich als Vorphase zur Prognose eine statistische Auswertung der Ergebnisse des Monitorings zum Fahnenverhalten anbietet (=> Phase 3).

Nach Phase 2 ist eine erste **Defizitanalyse (A)** durchzuführen, im Rahmen derer geprüft wird, wo unzureichende Kenntnisse über hydrogeologische Kenngrößen und Parameterumfang vorliegen. Die Defizitanalyse greift somit in den Ablauf des Monitorings ein und ermöglicht die gezielte Erarbeitung einer modellgestützten Prognose.

Phase 3 (T3-2.1): In dieser Phase werden statistische Verfahren genutzt, um die Stationarität einer Schadstofffahne festzustellen. Eine Fahne gilt dann als stationär, wenn sich an den relevanten Messstellen die Schadstoffkonzentrationen über einen längeren Zeitraum nicht oder nur unwesentlich ändern (LABO, 2015). Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den Messstellen am Schadensende bzw.- rand. Zur Analyse der Merkmale von Grundwasserbeschaffenhheitsdaten mit Hilfe geostatistischer Verfahren und Methoden konnte in den letzten Jahren ein großer Erfahrungsschatz erworben werden (KORA-TV2, 2008). Die Aussagekraft bzw. Durchführbarkeit geostatistischer Verfahren ist häufig nur begrenzt möglich, da die vorhandenen Messnetze und Beprobungszyklen deutliche Grenzen aufzeigen. So variiert die Messdatendichte außerhalb des Schadstoffspektrums zeitlich stark, so dass für einige Parameter, wie z.B. die redox-relevante Analytik nur ein sehr lückenhafter Datensatz und keinesfalls äquidistante Messreihen zur Verfügung stehen. Für den gewählten Modellstandort liegt ein Datensatz vor, bei dem Messstellen unterschiedlich häufig und zusätzlich mit verschiedenen Parameterumfängen untersucht wurden. Um dennoch Prognosen bezüglich der künftigen Ausbreitung der Schadstofffahne zu gewährleisten, verlangen solche Datensätze nach speziellen statistischen Verfahren, die eine räumlich-zeitliche Aussage zum Fahnenverhalten ermöglichen und damit eine erste Aussage zulassen, ob natürliche Schadstoffminderungsprozesse wirksam und effektiv stattfinden (GrwV, 2010; KORA-TV1, 2008; KORA-TV2, 2008).

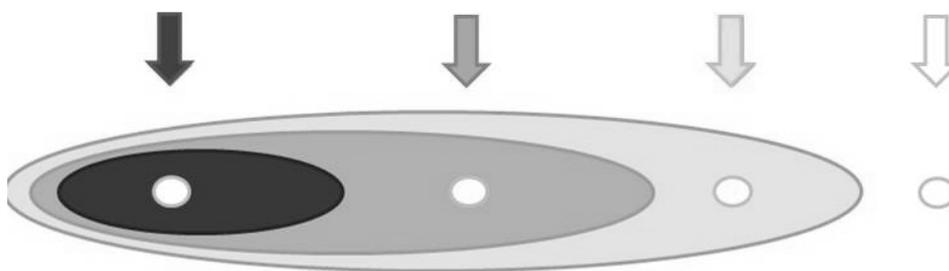
Nicht-parametrische, statistische Tests wie der **Mann-Kendall-Test** (Kendall, 1975; Mann, 1945) erlauben eine statistisch abgesicherte Einschätzung der Schadstoffentwicklung auch bei begrenzter Datendichte. So kann der Datensatz durchaus zur Prüfung auf grundsätzlich vorhandene Trends verwendet werden, obwohl eine genaue Trendanalyse nicht zulässig oder möglich wäre. Durch Anzeigen möglicher Trends, kann so eine Hypothese zum Zustand der Fahne bzw. des künftigen Verlaufs erstellt werden.

Der Mann-Kendall-Test ist ein rangstatistisches, verteilungsfreies Testverfahren auf hohem, Signifikanzniveau ($p < 0,05$ = eindeutiger Trend) (Huxol, 2007). Gerade bei geringer Datendichte und hoher Variabilität der Messwerte, stellt dieses Verfahren ein gutes Werkzeug zur Ermittlung von Trends innerhalb einer festgelegten Datenmenge dar (Connor et al., 2012). Die Anwendung des Mann-Kendall-Tests ermöglicht die Ermittlung von zunehmenden, stabilen oder abnehmenden Trends innerhalb nicht normal verteilter Datensätze einer Messreihe. Jeder Wert wird dazu mit jedem folgendem, dementsprechend jüngerem Wert in der Zeitreihe verglichen und der abnehmende oder zunehmende Charakter notiert. In einem Matrixverfahren werden die Zahlenwerte addiert und die Summe (S) ausgewertet. Hierzu stehen unterschiedliche *Open Source Toolkits* wie etwa das *GroundWater Spatiotemporal Data Analysis Tool* (GWSDAT) (Jones et al., 2014)

oder das GSI Mann- Kendall Toolkit (Connor et al., 2012) zur Verfügung. GWSDAT basiert auf der *Open Source* Statistik Software R, welche über www.r-project.org abrufbar ist.

Mit den genannten Tools können die Daten zuverlässig auf Trends untersucht werden. Connor et al. (2012) geben den Vertrauensbereich der Hypothese durch das während des Tests ausgegebene Konfidenzniveau an ($CF = 1-p$), welches sowohl vom Probenumfang (n) als auch von der gebildeten Summe (S) der jeweiligen Messwerte abhängig ist ($CF \sim n$ und $\sim S$). Zur Auswertung werden die festgelegten Schwellenwerte der jeweiligen Konfidenzniveaus herangezogen. Ein Trend kann beispielsweise dann als eindeutig bestimmt werden, wenn $CF > 95\%$ ($p < 0,05$).

Ein Vorteil des Mann-Kendall-Tests liegt darin, dass sowohl lineare als auch nicht lineare Trends zum Schadstoffverhalten erfasst werden können, Nachteile hinsichtlich der Aussagekraft ergeben sich jedoch, wenn saisonale Einflüsse einfließen.



Quelle	Fahne-Innen (Quellnah)	naher Abstrom	Gesamt
Abnehmend oder stabil oder zunehmend	abnehmend	nicht detektierbar, stabil	abnehmend
Abnehmend oder stabil oder zunehmend	stabil	nicht detektierbar, stabil	stabil
Abnehmend oder stabil oder zunehmend	zunehmend	nicht detektierbar, stabil	potenziell zunehmend
Abnehmend oder stabil oder zunehmend	zunehmend	zunehmend	zunehmend

Abbildung 8: Darstellung der Ergebnismöglichkeiten nach durchgeführtem Mann-Kendall-Test mit dem GSI-Mann-Kendall Toolkit nach Connor et al. (2012)

Um eine Trenderklärung einer saisonal beeinflussten Schadstofffahne abzusichern, eignet sich der **Mann-Whitney-U-Test** (Mann & Whitney, 1947). Bei diesem Test handelt es sich um einen parameterfreien statistischen Test, der auch als Homogenitätstest einer Grundgesamtheit verstanden werden kann. Es wird überprüft, ob zwei Verteilungen, zum Beispiel zwei verschiedenartig saisonal beeinflusste Messreihen einer Gruppe, zur selben Grundgesamtheit gehören.

Auch wenn ein statistisches Verfahren eine gute Möglichkeit darstellt, Messreihen mit starker Varianz zu untersuchen, kann es durch die genannten Einflussfaktoren (\Rightarrow Varianz) zu einem derart verändertem Fahnenverhalten kommen, dass die eingerichteten Messstellen nicht ausreichen, um

die Fahne zu erfassen und das stationäre Verhalten nachzuweisen. Der Nachweis der Stationarität oder ggf. des Rückzugs der Fahne, ist jedoch eine unabdingbare Voraussetzung zur erfolgreichen Anwendung von *NA*. In einer erneuten **Defizitanalyse (B)** sollte dieser Sachverhalt geprüft werden. Wurde die Voraussetzung zur Anwendung von *MNA* erfüllt, dass mindestens ein stationäres Verhalten der Fahne vorliegt (Phase 3; T3-2), folgert hieraus zwingend der Nachweis von Abbauprodukten (Metaboliten) mit möglicher Quantifizierung der Abbauraten. Die sich anschließende Phase 4 der Wirksamkeitsprüfung (T3) stellt somit das Bindeglied zwischen der Monitoring- und Quantifizierungsphase innerhalb der Wirksamkeitsprüfung (=> T3, Tabelle 5) und der Entwicklung einer hydrogeologischen Modellvorstellung während der Wirksamkeitsprüfung dar (=> T4, Tabelle 5).

Phase 4 (T3-2.2): Dauerhaft irreversible, schadstoffreduzierende Prozesse sind vor allem mikrobiell induziert. Zum Nachweis mikrobiell induzierter Abbauprozesse und um Abbauprozesse zu identifizieren sind Abbauprodukte nachzuweisen. Bei nachgewiesenem mikrobiellem Abbau lassen sich Abbauraten teilweise quantitativ bestimmen oder über eine Modellierung halbquantitativ eingrenzen. Zur Bestimmung werden im Folgenden verschiedene Methoden aufgezeigt:

Um den Abbau zunächst qualitativ zu belegen, ist die Analytik der Metabolite an ausgesuchten Messstellen (Quellnah, Fahnenmitte und Fahnenseiten, Abstrom) notwendig. Es sind Abbauprodukte zu wählen, die nicht mit dem Schadstoffgemisch bereits eingetragen wurden und zudem auch schon hinreichend, hinsichtlich ihrer Abbauprozesse, bekannt sind. Da Metabolite nur temporär auftreten und sich rasch in andere Produkte ihres Abbaupfadens umwandeln, sollten bekannte stabile Zwischenverbindungen gewählt werden (Seiter et al., 2016). Die Analytik der Metaboliten ist gerade für PAK- und BTEX- Schäden eine sehr gute Methode, um den In-situ Abbau qualitativ zu belegen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass das biogeochemische Milieu entscheidend zur Art der Metabolitenbildung beiträgt. Die Identifikation spezieller, während des anaeroben Abbaus gebildeter Metaboliten lässt einen schlüssigen Beweis *NA*-wirksamer Prozesse im anaeroben Milieu zu (KORA, 2007; KORA, 2008). Eine Zusammenstellung relevanter Metaboliten zum Nachweis finden sich Seiter et al. (2016).

Zur qualitativen Erfassung des biologischen In-situ- Abbaus von Naphthalin und Acenaphthen eignet sich die Bactrap-Methode (Eisenmann & Fischer, 2010). Studien zu Labor-Mikrokosmen ermöglichen eine quantitative Erfassung des Schadstoffabbaus. Weiterhin kann zur Bestimmung von In-situ-Abbauratenkonstanten die Methodik der komponentenspezifischen **Isotopenanalyse** angewandt werden (Eisenmann & Fischer, 2010).

Bei einer Isotopenanalyse bzw. der sogenannten Isotopenfraktionierung wird eine Probe direkt aus dem Grundwasserleiter entnommen und die Verschiebung der stabilen Isotopen-Verhältnisse während des Abbaus untersucht. Organische Schadstoffe bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff. Kohlenstoff weist zwei stabile Isotope auf, eines mit der Masse 12 (^{12}C) und eines mit der Masse 13 (^{13}C). Beim mikrobiellen Abbau reichern sich die schwereren Isotope im Abbauprodukt (bei vollständiger Mineralisation im CO_2) an und die Abbauraten kann somit ermittelt werden. Diese Methode eignet sich nur für Naphthalin und BTEX aufgrund der Molekülgröße, aber nicht für

Acenaphthen und weitere PAK. Ebenso eignet sich die Methode, um Schadstoffquellen und ihre Zusammensetzung zu identifizieren (BTEX, Naphthalin und Methylnaphthalin), ist jedoch eher ungeeignet bei multiplen Quellen.

In-situ Mikrokosmen:

Bactrap-Methode: Es werden In-situ Aufwuchskörper in die Grundwassermessstelle gehängt und das Aufwuchsmaterial mit ^{13}C markiertem Schadstoff versehen (Körbe). Der Probenehmer entnimmt nach einigen Wochen die Körbe und die darin enthaltene Biomasse mit den entsprechenden Biomarkern wird untersucht (Extraktion von Aminosäuren, Fettsäuren etc.). Im Labor wird analysiert, ob die ^{13}C Markierung in den Biomarkern oder den Abbauprodukten (Metaboliten) wiedergefunden werden kann. Diese Methode eignet sich sehr gut zum qualitativen Nachweis des Abbaus und um Abbaupfade zu identifizieren.

Labor-Mikrokosmen: Bei der klassischen Labor-Mikrokosmenstudie erfolgt der Nachweis des mikrobiellen Schadstoffabbaus anhand der Bestimmung der Schadstoffabnahme über die Zeit. Um abiotische Prozesse als Ursache für die Konzentrationsminderung auszuschließen, müssen Kontrollansätze angefertigt werden, in denen die mikrobielle Aktivität unterbunden wird. Mithilfe von Labor-Mikrokosmenstudien ist ein direkter, komponentenspezifischer Nachweis des mikrobiellen Abbaus möglich. Weiterhin können limitierende bzw. stimulierende Einflussfaktoren des biologischen Abbaus sowie Abbauratenkonstanten ermittelt werden. In den Mikrokosmenversuchen konnte bisher neben Acenaphthen (3, 5) -carbonsäure auch Acenaphthenmethylosuccinat nachgewiesen werden.

Bei der Label-Methode werden Proben aus dem Grundwasserleiter entnommen. Als Substrat wird idealerweise Aquifermaterial verwendet und der Schadstoff mit schwerem ^{13}C markiert. Beim Abbau lagert es sich in die Biomasse der Schadstoff assimilierenden Organismen ein aber auch im Mineralisationsendprodukt und/oder in spezifischen Metaboliten. Man kann das Muttermolekül bzw. den Abbaupfad identifizieren sowie die Mineralisierung während des Schadstoffabbaus quantitativ erfassen (Abbauraten). Diese Methode gilt als sehr sensitiv. Aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen der Umsetzung der ^{13}C -markierten Zielverbindung und der Freisetzung von $^{13}\text{CO}_2$ können sorptionsbedingte Effekte ausgeschlossen werden.

Isotopenanalytik in Flaschenansätzen: Proben werden entnommen und in den Flaschen im Labor gelagert. Nach der $\delta^{13}\text{C}$ -Methode wird geschaut, wieviel sich anreichert. Diese Methode hat den Vorteil, dass man den langsamen Abbau von Acenaphthen beobachten kann. Der Nachweis gelingt jedoch oft erst nach Monaten. Die Metaboliten können aus verschiedenen Pfaden stammen und somit nicht immer unbedingt einem eindeutigen Abbaupfad und Muttermolekül zugeordnet werden.

Nukleinsäure-basierende Verfahren: Insbesondere für anoxische Grundwässer sind noch eine Reihe weiterer mikrobiologischer Untersuchungsverfahren möglich, teilweise jedoch noch in der Entwicklung (KORA, 2007). Gerade wenn die Kultivierung von Mikroorganismen schwierig ist, wie im anoxischen Milieu, kann es sinnvoll sein, auf biologische Proxyparameter, wie z.B. Phospholipid-Fettsäuren und Nukleinsäure als direkte Bestandteile spezifischer Mikroorganismen, zu untersuchen.

So kann nicht nur ein prinzipielles Abbaupotential nachgewiesen werden, sondern auch die notwendigen und beteiligten Mikroorganismen identifiziert werden.

Tabelle 12: Übersicht der notwendigen Untersuchungen in Phasen im Rahmen der Wirksamkeitsprüfung (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5)

Untersuchungen zum Abbaupotential			
Phase ¹	Parameter	Erläuterung/Ziel	Methodenhinweis
1	Schadstoffmuster	Nachweis der Verschiebung des Schadstoffmusters infolge unterschiedlichen Abbaus entlang des Migrationsweges. Retardation ist zu berücksichtigen	KORA (2007), KORA (2008)
1	Redoxindikatoren	Anzeigen des Redoxmilieus, indirekter Nachweis des Abbaus organischer Schadstoffe/organischer Substanz	Standardmethode ²
1	DIC (Ca, Mg), Alkalität	Anzeigen von Abbauprozessen durch erhöhte DIC- (Ca-, Mg-) Werte	Standardmethode ²
1	DOC	Anzeigen von Abbauprozessen durch erhöhte DOC-Gehalte	Standardmethode ²
1	MPN-Methode (<i>Most Probable Number</i>)	Differenzierung von spezifischen Mikroorganismengruppen nach Redoxmilieu-halb-quantitativ	KORA (2007), KORA (2008) ²
2	Bilanzberechnungen	Bilanzierung von Schadstofffrachten, Bilanzierung und Kartierung von Redoxparametern und-zonen	HLUG (2008b), LABO (2015)
3	statistische Methoden zur Stationarität	Nachweis der Stationarität der Fahne bei inkonsistenten Datensätze und hoher Varianz im Datensatz	KORA-TV2 (2008) GrwV (2010) ³
4	Metabolite	Qualitativer Nachweis spezifischer Abbaureaktionen	KORA (2007), KORA (2008) ²
4	Isotopenfraktionierung, Mikrokosmen (In-situ)	Quantitativer Nachweis spezifischer Abbaureaktionen (Abbauraten)	KORA (2007), KORA (2008) ² , Eisenmann & Fischer (2010)
Abschätzung des Rückhaltepotentials (Aquifermaterial)			
1	TOC	Nachweis des TOC-Gehaltes zur Bestimmung des Sorptionspotentials und der Retardation	Standardmethode ²
1	Huminstoffe, Kerogene	Nachweis des spezifischen Sorptionsverhalten unter Berücksichtigung der Qualität des organischen Materials	KORA (2007), KORA (2008)

¹: Phase 1: T3-1.1, Phase 2: T3-1.2, Phase 3: T3-2.1, Phase 4: T3-2.2

²: Kapitel 6.2, Anhang 2; Seiter et al. (2016); ³: GrwV (2010) § 10 Abs. 1 und Anlage 6 zu § 10 Abs. 1

K-5: Angewandte Handlungsphasen:

Die Entwicklung von aussagekräftigen **Zeitreihen** aus dem Schadstoffmonitoring an der „Thierstraße“ in Bremen Hemelingen, hat sich als methodisch ungeeignet herausgestellt (**T3; Phase 1**). Heterogene Messreihen mit hoher Variabilität der Messwerte und variabler Messdatendichte erschwerten die Auswertungen. Die Ursachen lassen sich nur schwer detektieren. Möglicherweise liegen sie in den ebenfalls heterogenen Probenahmebedingungen, wie wechselnde oder ausbleibende Probenahmeterminale im Vergleich der Jahre des Monitorings oder andere an die Probenahme geknüpfte, unbekannte Ursachen sind hierfür verantwortlich. Auch ein Eingriff in die hydraulischen Verhältnisse des Untergrundes, welcher gerade bei heterogenen Grundwasserleitern großen Einfluss auf die Mobilität PAK- und BTEX haltiger Schadstoffe in Grundwässern haben kann, sollte nicht ausgeschlossen werden.

Dies können Baumaßnahmen sein, die eine Änderung der hydraulischen Eigenschaften bewirken oder die Inbetriebnahme des Testfeldes 2008. Auch letzteres bewirkte einen Eingriff in die hydraulischen Verhältnisse des Untergrundes aber auch einen Eingriff in die chemische Beschaffenheit des Grundwassers. Baumaßnahmen können sich mit deutlicher zeitlicher Verzögerung, je nach Grundwasserfließgeschwindigkeit und Entfernung zur Messstelle, auswirken. Die Inbetriebnahme des Testfeldes zeigte kurzfristige Auswirkungen durch Sorption der Schadstoffe (PAK) an Eisenoxidhydrate gefolgt von erneuter Desorption (siehe 4.3 und K-1).

Die Auswertungen des Monitorings (Zeitreihen) lassen lediglich kurzfristige Trends bzw. Korrelationen zwischen Elektronenakzeptoren und – donatoren erkennen, langfristige Trends bilden sich nicht ab und werden durch den Einfluss der Inbetriebnahme des Testfeldes gestört.

Hieraus folgert, dass die Zeitreihen nicht zur Prüfung auf *NA*-Tauglichkeit herangezogen werden können und entfallen daher für die Beurteilung in der **Phase 1** (Tabelle 4, **T3-1.1**) ebenso entfallen die Bilanz und Transportberechnungen der **Phase 2** (Tabelle 4, **T3-1.2**) und wird von **Phase 3** (Tabelle 4, **T3-2.1**) ersetzt.

Ebenso zeigt sich, dass im Osten prinzipiell ein Eisen-reduzierendes Milieu vorherrscht, während es im Westen in Grundwasserfließrichtung zunächst Hinweise auf Nitrat- reduzierende Verhältnisse bis hin zu Eisen- und Sulfat-reduzierenden Milieus bis zum Ende der Fahne gibt. Ein gleichzeitiges Vorkommen mehrerer Redoxzonen in Mikrozonon ist zusätzlich denkbar und erschwert grundsätzlich eine Ableitung des Redoxmilieus aus den Monitoringdaten. Die Anwendung der MPN- Methode (Tabelle 12) in dieser Phase stellt aufgrund der Vielfalt an Redoxbedingungen eine sinnvolle ergänzende Analytik dar, um Redoxzonen zu identifizieren.

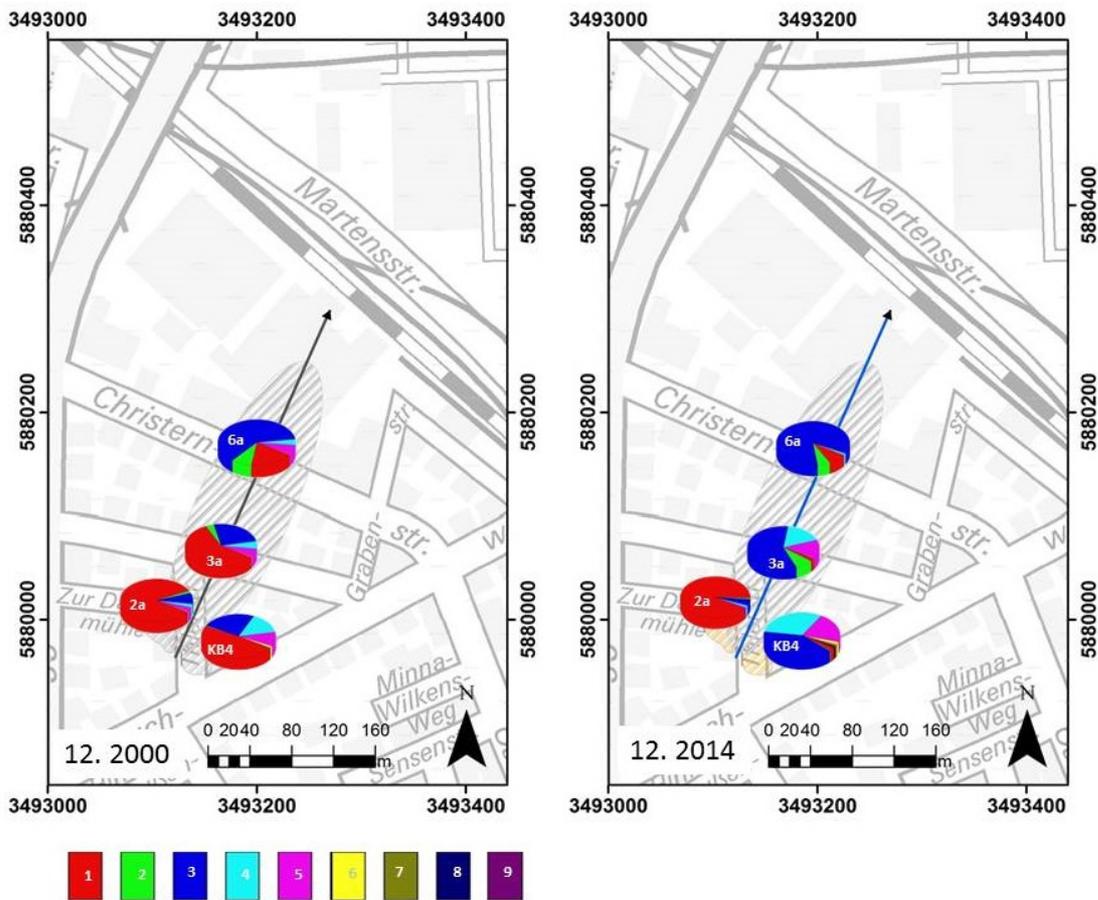


Abbildung 9: Vergleich der relativen Schadstoffanteile ausgehend von einer westlichen und östlichen Quelle (Hier repräsentiert durch die quellnahe Messstelle GMS 2a und KB4). 1: Naphthalin, 2: Acenaphthylen, 3: Acenaphthen, 4: Fluoren, 5: Phenanthren, 6: Anthracen, 7: Fluoranthen, 8: Pyren, 9: Benz(a)anthracen (Stichtag 12.2000 bzw. 12.2014, Abstrom: GMS 6a alle Messwerte < 0.1 µg/l (Stichtag: 29.07.2014))

Die Verteilungen der **Schadstoffmuster** zeigen deutliche Unterschiede im räumlich-zeitlichen Vergleich (**Phase 1**), d.h. sowohl in Bezug auf die beiden Quellen, östlich und westlich der Thierstraße (GMS 2a und KB 4), als auch mit zunehmender Entfernung von der Quelle mit dem Abstrom kann eine Veränderung im Schadstoffspektrum beobachtet werden. Die zeitliche Veränderung der Verteilungen im Schadstoffspektrum weist auf stattfindende Abbauprozesse (= Wirksamkeit) und damit **NA-Tauglichkeit** hin.

Im westlichen Bereich der Thierstraße dominiert zu Beginn des Monitorings im Jahr 2000 Naphthalin (GMS 2a). Der geringe Abbaugrad des Naphthalins äußert sich hier auch an dem nahezu unveränderten Spektrum (Naphthalin 83 % zu 91 %) im Vergleich zu 2014 (Acenaphthen 8 % zu 5 %). Im Gegensatz dazu findet man an der Messstelle KB4 im östlichen Bereich ein deutlich verändertes Spektrum im Vergleich der Jahre 2000 und 2014 (Naphthalin 50 % zu 3 %).

Naphthalin hat hier deutlich abgenommen, während sich das Spektrum zu den höherkernigen, deutlich schlechter abbaubaren und weniger mobilen Schadstoffen verschoben hat (Acenaphthen 24 % zu 41 %).

Im Gegensatz zum quellnahen westlichen Bereich, treten hier auch die Schadstoffe Fluoren und Phenanthren heraus (Fluoren 15% zu 31% und Phenanthren 10 % zu 21 %). Die Schadstoffkonzentration ist im östlichen Bereich jedoch im Allgemeinen um die Hälfte geringer als im westlichen Bereich.

Die mitunter hohen Eisengehalte an der Messstelle KB 4 könnten hier ein Hinweis auf ein höheres Abbaupotential sein. Es sollten jedoch ebenfalls die unterschiedlichen Filtertiefen der Messstellen in Betracht gezogen werden, die ein Vergleichen der Ergebnisse erschweren. Die Verschiebung des Spektrums setzt sich bis in den Abstrom fort. An der Messstelle GMS 6a liegen generell niedrige Konzentrationen vor, die im Dezember 2014 für alle Parameter unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 µg/l (0,01 µg/l für Fluoren und Phenanthren) liegen. Im Jahr 2000 beträgt der prozentuale Anteil für Naphthalin 18% und für Acenaphthen bereits 62%. Dementsprechend nimmt der prozentuale Anteil von Acenaphthen deutlich zu und von den höherkernigen PAK kommt nur noch Fluoren in messbaren Konzentrationen an der Messstelle GMS 6a an.

Der **Mann-Kendall-Test** der **Phase 3** eignet sich um alternativ bzw. erweiternd zu direkten Trendaussagen aus den Ergebnissen des Monitorings, statistisch verlässliche Aussagen zu Trends innerhalb von stark variablen und nicht normalverteilten Datensätzen zu bekommen. Gerade bei stark variablen Datensätzen, aus denen sich keine direkten Trends ableiten lassen, ist dieses Verfahren daher besonders geeignet.

Zur Untersuchung der Datensätze auf Trends wurde das GSI Mann-Kendall Toolkit nach Connor et al. (2012) verwendet. Das Ergebnis der Auswertung kann in einer Farbmatrix, wie in der Abbildung 10 dargestellt, ausgegeben werden. Es wird deutlich, dass überwiegend abnehmende Trends vorliegen.

Für die Schadstoffe Benz(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(a)pyren konnten ausschließlich an den Messstellen KB 1, KB 2, GMS 2a und GMS 4a Trends berechnet werden. Für die anderen Messstellen war die Berechnung eines Trends nicht relevant, da die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Die Trends verhalten sich nahe der Quelle gegenläufig, was auch auf deren unterschiedlicher Zusammensetzung zurückzuführen sein kann. So sind im Westen sind für die Messstellen KB 1 und GMS 2a die Trends zunehmend, während im Osten die Schadstofftrends abnehmend (KB2) oder nicht detektierbar sind, da die Schadstoffe dort aufgrund ihrer geringen Mobilität und hohen Retardation nicht ankommen.

Für die im nahen Abstrom befindlichen Messstellen (GMS 1a, GMS 6a) lassen sich abnehmende Trends bis zum Fluoranthen im Allgemeinen feststellen, höherkernige sind nicht detektierbar aufgrund der geringen Eingangskonzentration.

Diese Schadstoffe kommen an den Messstellen gar nicht mehr an, wie dies auch an den randlich oder im weiteren Abstrom befindlichen Messstellen der Fall ist (GMS 10, GMS 11a, GMS 7a, GMS 5a, GMS 9a). Es ist jedoch bei Einzelbetrachtungen sinnvoll, nicht zu vernachlässigen, dass die Zusammensetzung der Quelle die Transportweiten einzelner Parameter auch aufgrund von Konzentrationsunterschieden beeinflussen kann.

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aufgrund stoffspezifischer Eigenschaften, wie Löslichkeit oder Bodensorptionskoeffizienten kann dadurch erschwert sein.

	Messstelle	Eisen	Sulfat	Nitrat	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren	Benzo(a)-anthracen	Chrysen	Benzo (b)-fluoranthren	Benzo (k)-fluoranthren	Benzo (a)pyren
Anstrom	GMS 9a	keine Daten	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
Schadensherd	KB1	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	KB2	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	KB4	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
Fahnenanfang	GMS 2a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 4a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
Fahnenmitte	GMS 3a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 8a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 14	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
Fahnenende	GMS 1a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 6a	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
Fahne-außen, Abstrom	GMS 11a	keine Daten	keine Daten	keine Daten	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 10	keine Daten	keine Daten	keine Daten	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 7a	keine Daten	keine Daten	keine Daten	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend
	GMS 5a	keine Daten	keine Daten	keine Daten	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend	kein Trend

keine Daten	kein Trend	stabil	pot. abnehmend	abnehmend	zunehmend	nicht detektiert
-------------	------------	--------	----------------	-----------	-----------	------------------

Abbildung 10: Auswertungsmatrix zum Mann-Kendall-Test des Monitorings von 1999-2014

Der MK-Test, durchgeführt mit dem GSI-Toolkit nach Connor et al. (2012), lässt eine Aussage zum Fahnenverhalten anhand der sich derzeit abbildenden Trends der Schadstofffahne zu, welche sich im Gebiet der Thierstraße als insgesamt abnehmend darstellt (Abbildung 11).

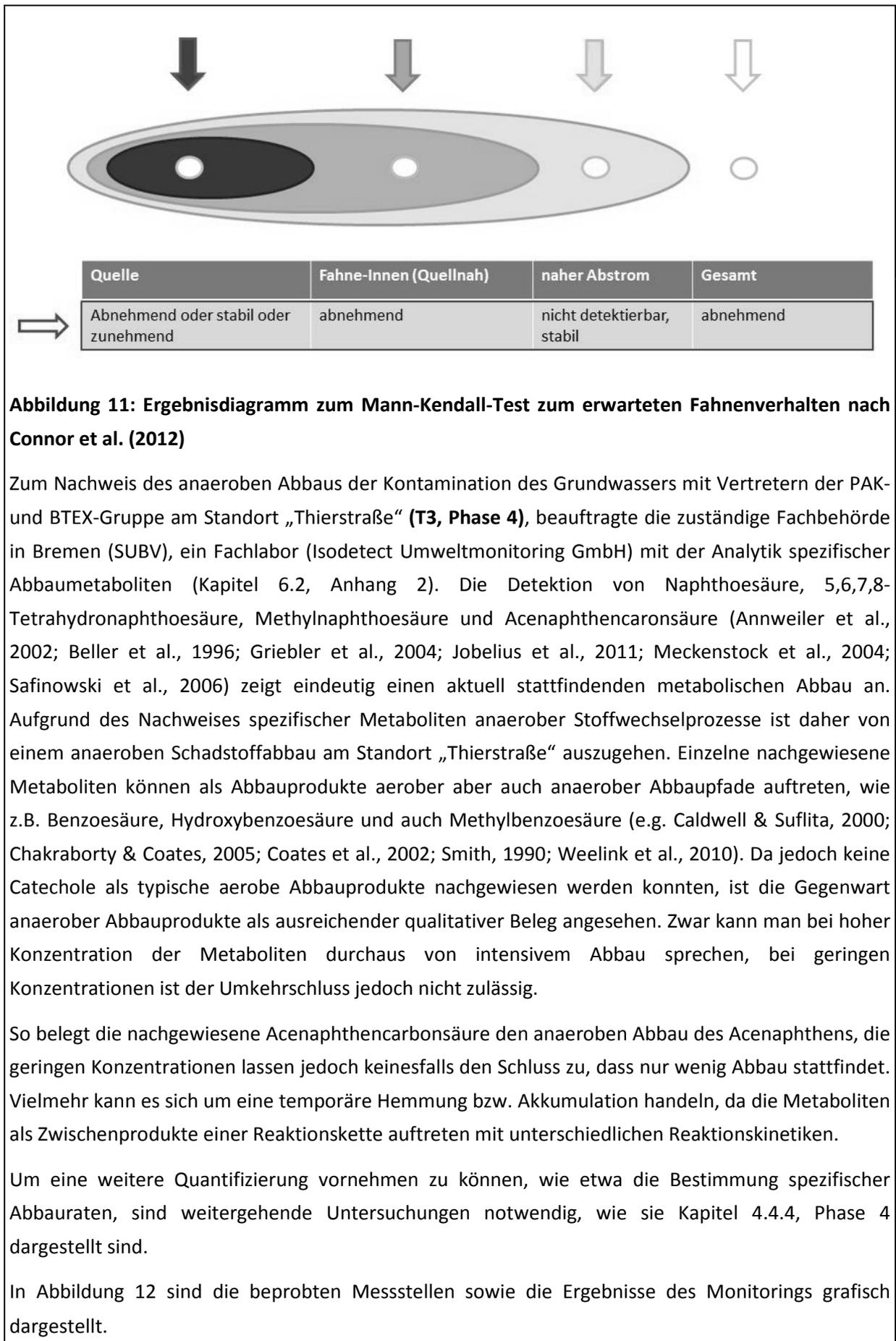


Abbildung 11: Ergebnisdiagramm zum Mann-Kendall-Test zum erwarteten Fahnenverhalten nach Connor et al. (2012)

Zum Nachweis des anaeroben Abbaus der Kontamination des Grundwassers mit Vertretern der PAK- und BTEX-Gruppe am Standort „Thierstraße“ (**T3, Phase 4**), beauftragte die zuständige Fachbehörde in Bremen (SUBV), ein Fachlabor (Isodetect Umweltmonitoring GmbH) mit der Analytik spezifischer Abbaumetaboliten (Kapitel 6.2, Anhang 2). Die Detektion von Naphthoesäure, 5,6,7,8-Tetrahydronaphthoesäure, Methylnaphthoesäure und Acenaphthencarbonsäure (Annweiler et al., 2002; Beller et al., 1996; Griebler et al., 2004; Jobelius et al., 2011; Meckenstock et al., 2004; Safinowski et al., 2006) zeigt eindeutig einen aktuell stattfindenden metabolischen Abbau an. Aufgrund des Nachweises spezifischer Metaboliten anaerober Stoffwechselprozesse ist daher von einem anaeroben Schadstoffabbau am Standort „Thierstraße“ auszugehen. Einzelne nachgewiesene Metaboliten können als Abbauprodukte aerober aber auch anaerober Abbaupfade auftreten, wie z.B. Benzoesäure, Hydroxybenzoesäure und auch Methylbenzoesäure (e.g. Caldwell & Suflita, 2000; Chakraborty & Coates, 2005; Coates et al., 2002; Smith, 1990; Weelink et al., 2010). Da jedoch keine Catechole als typische aerobe Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten, ist die Gegenwart anaerober Abbauprodukte als ausreichender qualitativer Beleg angesehen. Zwar kann man bei hoher Konzentration der Metaboliten durchaus von intensivem Abbau sprechen, bei geringen Konzentrationen ist der Umkehrschluss jedoch nicht zulässig.

So belegt die nachgewiesene Acenaphthencarbonsäure den anaeroben Abbau des Acenaphthens, die geringen Konzentrationen lassen jedoch keinesfalls den Schluss zu, dass nur wenig Abbau stattfindet. Vielmehr kann es sich um eine temporäre Hemmung bzw. Akkumulation handeln, da die Metaboliten als Zwischenprodukte einer Reaktionskette auftreten mit unterschiedlichen Reaktionskinetiken.

Um eine weitere Quantifizierung vornehmen zu können, wie etwa die Bestimmung spezifischer Abbauraten, sind weitergehende Untersuchungen notwendig, wie sie Kapitel 4.4.4, Phase 4 dargestellt sind.

In Abbildung 12 sind die beprobten Messstellen sowie die Ergebnisse des Monitorings grafisch dargestellt.

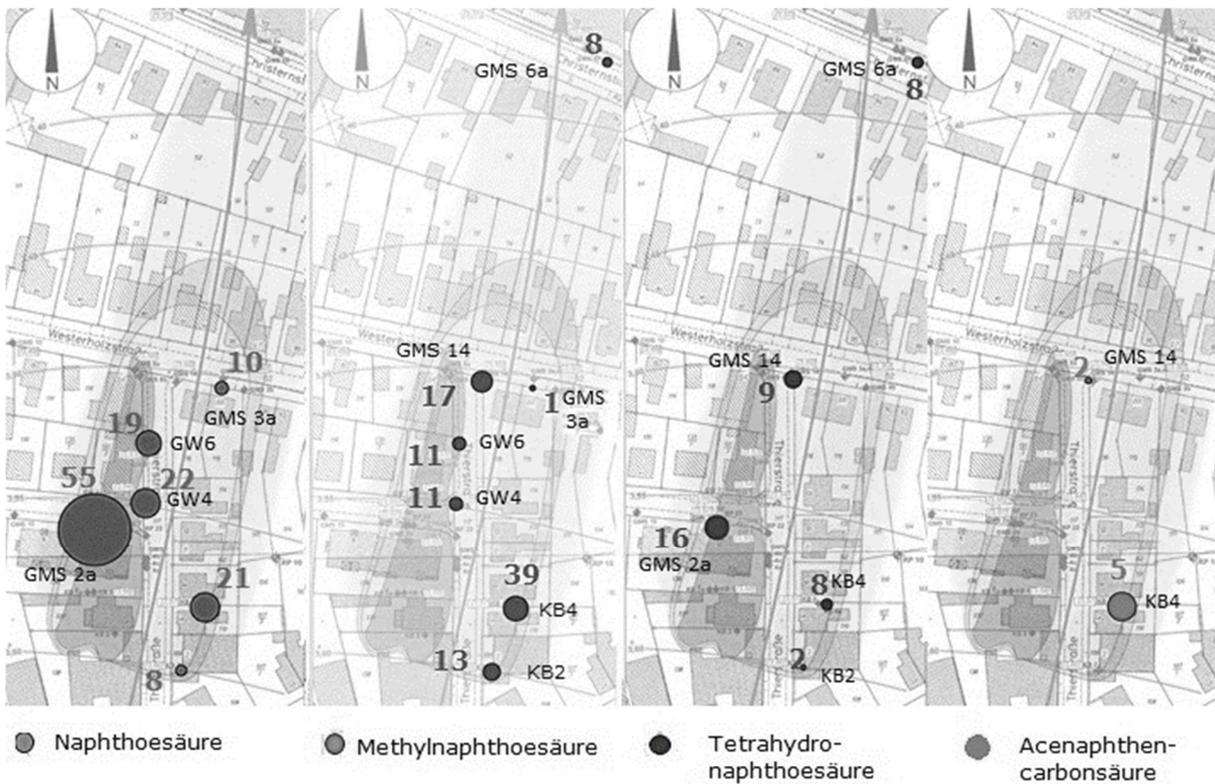


Abbildung 12: Darstellung der Ergebnisse des Metabolitenmonitorings (hinterlegt mit der Schadstofffahne – PAK gesamt, aus dem Monitoring 2016). Die Konzentrationen der Metabolite sind in Zahlen dargestellt [$\mu\text{g/l}$]. Datum der Probenahme: im Januar 2016

4.5 Verwendung numerischer und analytischer Verfahren zur Prognose des Fahnenverhaltens (T4)

Eine Prognose dient der Vorhersage der Dynamik einer Schadstofffahne. Im Einzelnen stellen sich folgende Fragen:

- Wann ist die Fahne stationär? Wie groß wird ihre maximale Ausdehnung sein und wann ist diese erreicht?
- Wie schnell breitet die Fahne sich aus? Unter welchen Bedingungen schrumpft sie?
- Wie lange wird die Fahne existieren?
- Wann wird an einem Vergleichspunkt (Messstelle) eine bestimmte Konzentration erreicht sein?

Grundsätzlich werden **zwei Fälle** bezüglich der Schadstoffquelle unterschieden werden:

Fall 1: Die Quelle wurde entfernt:

Das Ziel der Dekontaminationsmaßnahme ist das Erreichen von definierten Zielwerten (siehe Kapitel 5.1) und dieses kann durch entsprechende Transportmodelle prognostiziert werden. Dauer und Ziel der Maßnahme können so vorhergesagt werden.

Fall 2: Die Quelle existiert weiter oder es konnte nur eine Teilsanierung durchgeführt werden:

In diesem Fall wird zwar mindestens die Stationarität als Grundvoraussetzung für *MNA* als Bedingung angenommen, das Ziel der Maßnahme ist jedoch die Wahrung der Geometrie und der Stationarität bzw. wenn möglich die Regression der Fahne.

Die Beschreibung des Fahnenverhaltens kann konventionell durch Zeitreihenanalysen erfolgen oder vereinfacht durch den Mann-Kendall-Test verifiziert werden. Weitreichendere Informationen und aussagekräftige **Prognosen** liefern dagegen analytische oder numerische Modellansätze. Solche modellgestützten Prognosen müssen neben der Strömungsmodellierung auch den Transport und die entsprechenden Reaktionen berücksichtigen. Hierzu zählen Advektion, molekulare Diffusion, Dispersion, Adsorption und biochemische Abbaureaktionen (Fetter, 1999). Grundlage bildet in der Regel ein geohydraulisches Grundlagenmodell. Die eingehenden Parameter werden durch die erweiterte Analytik erfasst oder durch die Erstellung von Szenarien abgeschätzt.

4.5.1 Analytische Modelle

Zur Ersteinschätzung des Gefährdungspotentials ist z.B. die Abschätzung der Fahnenlänge oder deren zeitliche Prognose ein bedeutsames Instrument. Analytische Modelle stellen eine explizite Lösung der Strömungsgleichung dar und beschreiben eine Konzentrationsverteilung als Funktion von Ort und Zeit ($c = f(x,y,t)$) unter Annahme homogener Strömungs- und Aquiferverhältnissen sowie einfach zu beschreibender Randbedingungen.

Stehen nur wenige Felddaten zur Verfügung oder sind die hydrogeologischen Bedingungen am Standort einfach zu beschreiben, so sind analytische Modelle ein einfaches und schnelles Hilfsmittel, NA-Prozesse nachzubilden. Liegen komplexe Untergrundverhältnisse vor, wie man sie z.B. in heterogenen Porengrundwasserleitern findet, eignen sich analytische Modelle nur bedingt. Mit diesen Modellen lassen sich lediglich Szenarien abbilden, denn die erzielten Ergebnisse zeigen häufig nur ein sehr ungenaues Bild der Schadstoffverteilungen und können keine differenzierten Prognosen liefern. Dies gilt insbesondere für sehr hohe Schadenskonzentrationen mit sehr langen Schadstofffahnen.

Eine einfache analytische Lösung bietet das auf einem Excel Worksheet basierende Werkzeug **NAFLA** (Yadav et al., 2013). Dieses Modell ermöglicht eine Ersteinschätzung, ohne auf die detaillierten Strömungsbedingungen und die Heterogenität des Grundwasserleiters einzugehen. Es werden stationäre und gleichförmige Fließbedingungen angenommen. Berücksichtigt werden der mikrobielle Abbau der Schadstoffe und der Einfluss der Dispersion, nicht aber die Retardation. NAFLA verwendet 3 Ansätze zwischen denen zu wählen ist. Die Autoren (Yadav et al., 2013) berufen sich dabei auf Untersuchungen, die gezeigt haben, dass die maximale Länge einer stationären Schadstofffahne hauptsächlich durch den mikrobiellen Abbau begrenzt wird (Teutsch et al., 1997). Während dort nach Liedl et al. (2005) und Ham et al. (2004) von einem schnellen reaktiven Abbau ausgegangen wird, legen Chu et al. (2005) das Abbaumodell der Monod-Kinetik zugrunde, welche ein Zellwachstum in Abhängigkeit von der Substratkonzentration berücksichtigt. Alle Modelle berücksichtigen als Durchmischungsprozess die transversale Dispersion (horizontal bzw. vertikal in [m]). Während Liedl et al. (2005) die gesamte Mächtigkeit des Grundwasserleiters berücksichtigen und somit die Gesamtheit als kontaminiert angenommen wird, wird in Ham et al. (2004) die Quelle als Punktquelle berücksichtigt, jedoch eine Breite des kontaminierten Volumenstroms durch Definition eines spezifischen Durchflusses angenommen. Chu et al. (2005) verwenden die Breite der Schadstoffquelle. In allen Ansätzen fließt die Donator- und Akzeptorkonzentration ein. Bei Chu et al. (2005) muss jedoch zusätzlich die charakteristische Gleichgewichtskonzentration von Donator (Schadstoff) zu Akzeptor (z.B. Sulfat) an der Reaktionszone am Fahnenrand angegeben werden.

Die Software **NAS** (Widdowson et al. (2005), Natural Attenuation Software <http://www.nas.cee.vt.edu/index.php>) ist ein Tool, das in der Lage ist, einen Beitrag zum zeitlichen Prognoseverhalten der Schadstofffahne während eines Monitoringprogrammes zu leisten. Es dient als Entscheidungshilfe für Natural Attenuation basierte Maßnahmen. Es wird von einem laminar durchströmten, homogenen porösen Medium ausgegangen. Dabei wurde eine Kombination aus numerischer und analytischer Lösung gewählt. Die Prozesse Advektion, Dispersion aber auch

Sorption und Abbau mit den entsprechenden Abbauraten wurden implementiert. NAS ermöglicht nicht nur die Beschreibung eines Zustandes durch die Analyse eines Monitoringdatensatzes sondern auch die Vorhersage aufgrund von bestimmten Aquifermerkmalen oder auch die Prognose von Sanierungsmaßnahmen wie „*Pump and Treat*“.

Abschätzung des Rückhaltevermögens des Aquifers:

Die Größe spezifischer Rückhalteprozesse hängt von standortspezifischen Merkmalen ab und variiert zudem in heterogenen Porengrundwasserleitern stark. Die Feststellung einer linearen Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten (K_D') und dem Anteil an organischer Substanz (f_{oc}) geht auf Karickhoff et al. (1979), wie in Gleichung (4) dargestellt.

$$K_D' = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (4)$$

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], Bodensorptionskoeffizient: K_{oc} [l/kg].
Anmerkung: DiToro (1985) ersetzt f_{oc} durch f_s (Anteil organischen Kohlenstoffs plus Tonfraktion in [g/g])

Die Abschätzung erfolgt durch Anwendung bekannter empirischer Gleichungen zwischen Bodensorptionskoeffizienten (K_{oc}) und Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient (K_{ow}), insbesondere für hydrophobe Verbindungen ($\log K_{ow} > 4$), unter der Annahme, dass das organische Material vorwiegend als Sorbens für die Verunreinigungen dient. Weitere Ausführungen sind der Literaturstudie von Seiter et al. (2016) zu entnehmen. Die Qualität des organischen Materials, durch Herkunft und Alterungsprozesse beeinflusst, wird nicht berücksichtigt (Karickhoff et al., 1979; KORA-TV1, 2008; KORA, 2008; Scheffer et al., 2010; Schwarzenbach & Westall, 1981). Es wurden bisher zahlreiche empirische Beziehungen zwischen dem Bodensorptionskoeffizienten (K_{oc}) und dem n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) hergeleitet (Gleichung (5), Tabelle 13). Diese Beziehungen gelten in einem theoretischen Modellboden, der aus 100 % organischem Kohlenstoff besteht ($f_{oc} = 1$).

$$\log K_{oc} = b + a \cdot \log K_{ow} \quad (5)$$

log Bodensorptionskoeffizient: $\log K_{oc}$ [-], log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient: [-], b und a: empirisch ermittelte Konstanten (siehe Tabelle 13)

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. Batchversuche). DiToro (1985) unterscheidet zur Berechnung der K_{oc} -Werte zwischen leichtflüchtigen und flüchtigen Substanzen. Ebenso geht in seine empirische Gleichung der Anteil der Tonfraktion ein. Eine Limitierung der Gleichung durch eine untere C_{org} -Grenze ist nicht angegeben, wie etwa bei Karickhoff et al. (1979) und Karickhoff (1981). In DiToros Gleichung (DiToro, 1985) wird so 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.

Tabelle 13: Zusammenstellung der empirisch ermittelten Konstanten a und b aus verschiedenen Quellen zur Berechnung des kohlenstoffnormierten Verteilungskoeffizienten (K_{oc}), siehe Gleichung (5)

Faktor	a	b	R ²	Quelle
BTEX/PAK	0,989	-0,35	0,997	Karickhoff (1981) ²
leicht flüchtig (volatil)	0,7919	0,0784	0,97	DiToro (1985) ¹
nicht oder gering flüchtig (semivolatil)	0,983	0,00028	k.A.	DiToro (1985) ¹

¹: US-EPA (1996), ²: auch Karickhoff et al. (1979): $\log K_{oc} = 1 \cdot \log K_{ow} - 0.21$

Im Rahmen der vorliegenden Handlungsempfehlung wurden die K_{ow} -Werte zur Berechnung der Verzögerungswirkung (= Retardation) von PAK während ihres Transportes durch das Grundwasser zusammengestellt (siehe Anhang 6.3) und exemplarisch Retardationsfaktoren (R) nach Mayer & Tompkins (1947) berechnet.

$$R = \left(1 + \frac{K'_D \cdot \theta_{Korn} \cdot (1-n)}{n} \right) \text{ bzw. } R = \left(1 + \frac{K'_D \cdot \theta_L}{n} \right) \quad (6)$$

mit

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

Feststoffdichte θ_{Korn} , Lagerungsdichte (auch Schüttdichte oder Rohdichte) θ_L : [kg/l] = [g/cm³], Porosität n [-]

$$R = \frac{v_a}{v_s} \Rightarrow \frac{v_a}{R} = \frac{v_f}{R \cdot n_e} = \frac{k_f \cdot i}{R \cdot n_e} = v_s \quad (7)$$

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 notwendigen standortspezifischen Parameter, wie Porosität und k_f -Werte lassen sich anhand von Bohrprofilen bzw. Pumpversuchen bestimmen und in die Eingabemaske eingegeben (siehe Abbildung 13 und Kasten 6).

=> Schadstoff bitte im Dropdown Menue auswählen/ Parameter bitte eingeben							
Ansatz nach	Wert K_{OC} [-]	Schadstoff		Parameter	Einheit	$R_{n=x}$ [-]	v_s [m/100a]
Di Toro	1964.85	Naphthalin		1: Porosität, n	[-]	11.41	506.57
				0.5			
Karickhoff	918.65	Naphthalin		2: $f_{C_{org}}$	[g/g]	5.87	985.18
				0.002			
				3: $\rho(Korn)$	[g/cm ³]		
				2.65			
				4: kf	[m/s]		
				3.44E-04			
				5: ne	[-]		
				0.188			
				6: i	[-]		
				0.001			
				va	[m/a]		
				58			

Abbildung 13: Worksheet zur Berechnung von Retardationsfaktoren aus Aquifer-Parametern. Das Worksheet wurde vom Geologischen Dienst für Bremen im Rahmen des Projektes angefertigt und ist über www.gdfb.de zu beziehen

Ebenso kann nach Auswahl eines Schadstoffes im Dropdown Menü der berechnete K_{OC} Wert für den Ansatz nach Karickhoff et al. (1979) oder den Ansatz nach DiToro (1985) abgelesen werden. Die entsprechenden Retardationswerte werden ausgegeben ($R_{n=x}$) und aus dem Verhältnis von Abstandsgeschwindigkeit (v_a) zum Retardationsfaktor eine Schadstoffgeschwindigkeit (v_s) berechnet (siehe Gleichung 7).

Diese Methode eignet sich nur bei Aufstellung bzw. Abbildung verschiedener Szenarien und dient der Einschätzung des Retardationsfaktors bei weiterer Verwendung in einem numerischen Modell.

K-6: Beurteilung des natürlichen Rückhaltevermögens:

Die Ermittlung des Rückhaltevermögens des Bodens bzw. Aquifermaterials über einfache Analytische Methoden ist nicht nur zur „worst-case“- Abschätzung notwendig, sondern ebenso hilfreich, um geeignete Retardationsfaktoren für die Prognose mittels numerischer Transportmodellierung abschätzen zu können. Zur Parameterbildung in Szenario A der Tabelle 14 wurden Bohrungen, die in Terrassensanden der Weser abgeteuft wurden, herangezogen (n= 4). Es wurde ein mit der Schadenstiefe im Modellgebiet vergleichbares Tiefenintervall von 5 bis max. 20 m unter GOK zur Interpretation gewählt. Die k_f -Werte wurden mittels der Software GCI-Petro k_f nach Fuchs (2010) ermittelt.

Zur Berechnung der Szenarien wurde, wie Tabelle 14 angegeben, im Beispiel A die mittleren k_f -Werte und effektive Porositäten und die mittleren C_{org} -Gehalte sowie die minimalen C_{org} -Gehalte ausgewählt. Andere Kombinationen sind wählbar.

Für das Szenario B wurde eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit von ca. 75 m/a für das Modellgebiet vorgegeben, wie sie im Rahmen des Monitorings ermittelt werden konnte. Hieraus ergibt sich mit einer Porosität von $n_e = 0,25$ der k_f -Wert von 0,0006 m/s. Wie in Szenario A wurden ebenfalls für unterschiedliche Organik-Gehalte die Transportweiten der Schadstoffe ermittelt. Es wird deutlich, dass der Organik-Gehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Transportweiten hat und die Ermittlung dieses Parameters unabdingbar für ein erfolgreiches Monitoring ist. In diesen Szenarien wird jedoch nicht die Qualität der Organischen Substanz berücksichtigt. Die Vernachlässigung des mikrobiellen Abbaus der Schadstoffe führt darüber hinaus zu einer Überschätzung der Transportweiten.

Tabelle 14: Szenarien zur Ermittlung des Retardationsfaktors (siehe Abbildung 13)

Szenario	V_a	Transportweite nach 100 a		
		C_{org} 0 %	$C_{org\ min}$ 0,015 %	$C_{org\ mittel}$ 0,2 %
A: $n_e = 0,19/k_f = 0,00034$ m/s	58 m/a	5800 m	~3250 m	~500 m
B: $n_e = 0,25/k_f = 0,00060$ m/s	75 m/a	7500 m	~4250 m	~660 m

A: aus Bohrprofilen der Weserterrassen, C_{org} vorhanden

B: n_e und k_f -Wert (GCI-Petro k_f nach Fuchs (2010)) aus Bohrprofilen im Projektgebiet, C_{org} Intervall wie A
Der C_{org} -Gehalt wurde in drei Abstufungen vorgenommen: 0% ohne Berücksichtigung des organischen Materials, $C_{org\ min}$: 0,015 % und $C_{org\ mittel}$: 0,2%

4.5.2 Numerische Modelle

Grundwassermodelle teilt man in Strömungsmodelle und Transportmodelle ein. Während Strömungsmodelle die Wasserbewegung im Untergrund wiedergeben, berücksichtigen Transportmodelle darüber hinaus die auf den Transport der Schadstoffe im Grundwasser einflussnehmenden Prozesse. Numerische Modelle eignen sich insbesondere dann, wenn die eingehenden Randparameter komplex sind und eine hohe räumliche Variabilität gegeben ist. Die Zellaufteilung wird so gewählt, dass die Zellen hinsichtlich ihrer Eingangsparameter als homogene und isotrope Gruppen zusammengefasst werden. Für jede Zelle wird eine analytische Lösung angenommen. Ein fundiertes Strömungsmodell kann nur angefertigt werden, wenn geeignete Randbedingungen bei entsprechender Größe definiert werden können. Programme wie MODFLOW mit dem Zusatztool MT3DMS zur Transportmodellierung eignen sich hierfür.

Numerische Strömungsmodelle, die als Grundlage für Transportmodelle dienen, bieten eine räumliche und zeitliche, zellbasierte Aufteilung (Diskretisierung) des Modellgebietes. Die Grundlagen der Strömungsmodellierung sollen hier nicht weiter verfolgt werden, es wird stattdessen auf einschlägige Literatur verwiesen (Bear, 1972; Kinzelbach & Rausch, 1995; Marsily, 1986).

Hydrogeologische Strukturelemente:

Dem Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodell kann ein hydrogeologisches-Strukturmodell zu Grunde liegen. Den einzelnen geologischen Raumelementen bzw. Zellen können geohydraulische oder geochemische Parameter zugewiesen werden, die das Transportverhalten der Schadstoffe im Grundwasser beeinflussen (= Parametrisierung).

Besondere Anforderungen sind an ein Strömungs- und Transportmodell in heterogenen Porengrundwasserleitern bei geringer Datendichte gestellt. Der Durchlässigkeitsbeiwert stellt dabei einen der wichtigsten Parameter dar. Die Informationen werden idealerweise aus Bohrdatenbanken zusammengestellt, in denen alle wichtigen Informationen zu den Schichtdaten aber auch hydraulische Informationen wie etwa Grundwasserstände aus Stichtagsmessungen gespeichert sind. Stochastische Modelle können dazu dienen, eine zufallsbasierte Verteilung des k_f -Wertes im Untergrund abzubilden. Basierend auf dem „*inverse distance*“-Verfahren, werden k_f -Werte erzeugt, die je nach Einfluss der Nachbarbohrungen erstellt werden. Dieses einfache Verfahren zur Abbildung eines heterogenen Grundwasserleiters wurde anhand des Standortes „Thierstraße“ vom GDFB getestet.

K-7: Entwicklung Hydrogeologischer Strukturelemente:

Für das Projektgebiet wurde ein dreidimensionales Strömungsmodell von 440 m x 720 m Größe mit dem Programmcode MODFLOW erstellt. Vertikal wurde, unter Berücksichtigung der Heterogenität des Untergrundes, der Körper in 75 äquidistante Layer unterteilt, so dass die gesamte Schadenstiefe erfasst werden konnte (15 m). Die Heterogenität der holozänen Ablagerungen wird durch die hohe Modellauflösung mit einer Zellgröße von 2,5 x 2,5 x 0,2 m (B x L x H) abgebildet. Durch eine Weiterentwicklung der strukturbasierten Strömungsmodellierung (Panteleit et al., 2013) kann auch die in den Bohrbefunden repräsentierte heterogene Durchlässigkeit regionalisiert werden. Hierbei wurden zu den real existierenden Bohrungen, virtuelle Stützpunkte mit einer aus den lokalen Bohrbefunden gegebenen Spannbreite der Durchlässigkeit in Bereichen geringer Bohrpunktdichte über ein Zufallsverfahren ergänzt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass der Einfluss der Zusammensetzung einer Bohrung mit zunehmendem Abstand abnimmt. Der Einfluss ist maximal, wenn die Bohrung in einer Zelle liegt. Mit jeder Zelle nimmt der Einfluss kontinuierlich ab und hatten gleichen Einfluss in der Mitte zwischen 2 Bohrungen. Ist keine Bohrung in der Nähe, ist der Einfluss der Zufallsbohrung = 100 %. Der Zufalls k_f -Wert wird so gewählt, dass er zwischen dem Minimal- bzw. Maximalwert der Nachbarbohrung liegt. Es wird automatisch geprüft ob eine echte Bohrung in der Nähe ist. Wenn ein bestimmter definierter Abstand unterschritten wurde, wurde per Zufallsalgorithmus bestimmt, ob eine Bohrung (virtuell) hinzugefügt wird, oder nicht. Die Höhe des jeweiligen k_f -Wertes richtet sich dann nach dem Einfluss der Nachbarbohrung und einem neuen Zufallswert mit Intervallbeschränkung.

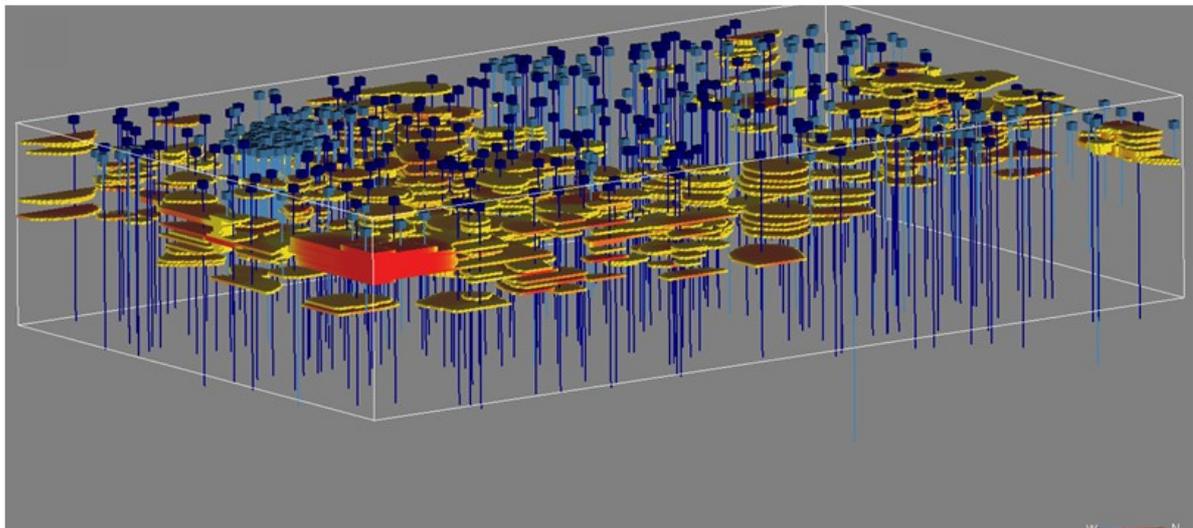


Abbildung 14: 3D-Ansicht der modellierten geringdurchlässigen Schichten mit realen (hellblau) und virtuellen (dunkelblau) Bohrungen (Fläche: 440 m x 720 m x 15 m). Dargestellt sind nur Regionen mit einem k_f -Wert kleiner 10^{-7} m/s (Linsen), maßstabsfrei

Die Berechnung der k_f -Werte aus den petrographischen Beschreibungen wurde mit Hilfe der Software GCI-PetroK_f (GCI GmbH) durchgeführt. Grundlage ist die Berechnung über Kornsummenkurven und beruht auf anerkannten Schätzverfahren (Fuchs, 2010). Für manche Hauptkomponenten lassen sich nach diesem Verfahren keine k_f -Werte bestimmen. Dies betrifft Komponenten die feiner als Feinsand sind, Steine und Torf. Diese Komponenten wurden nachträglich auf Basis der hydrogeologischen Kartieranleitung (Ad-Hoc-AG-Hydrogeologie, 1997) abgeschätzt.

Die k_f -Werte werden im Modell festgelegt und entgegen herkömmlichen Modellen nicht im Modell über den k_f -Wert schrittweise angepasst, sondern über die Grundwasserneubildungsrate (1/3 GROWA nach Hermann et al. (2013)) kalibriert. Die Verifizierung der modellierten Grundwasserstände zeigt gleichwohl eine gute Übereinstimmung mit den Grundwasserständen aus dem Herbst 2014 und 2015. Entsprechend weisen auch konservative Transportbetrachtungen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Schadstoffausbreitung des Monitorings am Standort auf. Im Gegensatz zu einfachen Strömungsmodellen zeigt auch bereits der konservative Stofftransport den Effekt der Makrodispersion aufgrund des Umfließens von Tonlinsen in den heterogen ausgebildeten holozänen Modelleinheiten. Der „Time Step des Modells“ beträgt 0,5 s mit einer Stress-Periode, so dass die hydrogeologischen Randbedingungen über den gesamten Zeitraum konstant bleiben. Es wurde mit einem Festpotentialrand basierend auf regionalen Stichtagsmessungen modelliert.

Reaktiver Transport (Transportmodell)

Die Grundlage für ein Transportmodell bildet das Strömungsmodell. Die Heterogenität hat dabei einen maßgeblichen Einfluss auf die zu wählende räumliche Auflösung eines Strömungs- und Transportmodells. Aber auch die Ansprüche an die zeitliche Auflösung einer Simulation sind in der numerischen Modellierung komplex, so muss das sogenannte *CFL-Kriterium* (Courant-Friedrichs-Lewy-Kriterium) zur Einhaltung der numerischen Stabilität einer Simulation beachtet werden. Mit dem CFL-Kriterium lässt sich die maximal zulässige zeitliche Auflösung für eine vorgegebene Maschenweite festlegen (Courant et al., 1928).

Die Transportgleichung stellt eine räumliche und zeitliche Bilanz der Schadstoffmasse dar und leitet sich aus der Strömungsgleichung her, es wird jedoch der Einfluss des gelösten Schadstoffes auf das Strömungsverhalten des Wassers vernachlässigt. Entsprechend muss gelten, dass für jede Zelle die Summe aus advektivem, dispersivem und diffusivem Transport, Eintrag aus Schadstoffquellen, vermindert um den Abbauverlust bzw. Sorption gleich der Änderung pro Zelle sein muss.

In einem 2-Dimensionalen homogenen Feld mit einheitlicher Strömungsgeschwindigkeit gilt die allgemeine Transportgleichung (Appelo & Postma, 1999; Sigg & Stumm, 1989):

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \underbrace{D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}}_{\text{Dispersion}} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \underbrace{\frac{\theta_{\text{Korn}}}{n} \cdot \frac{\partial S_a}{\partial t}}_{\text{Sorption}} - \underbrace{D_{m,0}}_{\text{Diffusion}} \cdot \frac{\partial c}{\partial x \cdot v \cdot z} \quad (8)$$

Konzentration gelöster Spezies C_L : [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]; Korndichte θ_{Korn} : [$\frac{\text{kg}}{\text{l}}$]; Porosität n [-]; lineare Fließgeschwindigkeit v [m s^{-1}]; sorbierte Spezies S_a : [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]; Dispersionskoeffizient, longitudinal, transversal $D_{L,T}$ [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

Unter Einwirkung einer kontinuierlichen Schadstoffquelle lässt sich eine analytische Lösung anhand der sogenannten *Greenfunktion* formulieren (Bear, 1972), welche unter einfachen Bedingungen eine räumliche Lösung zulässt (Fetter, 1999). Nach Hantush (1956) ist die zeitliche Auflösung der Funktion unter Anwendung der sogenannten Bessel-Funktion möglich.

Da jedes Modell eine Vereinfachung der realen Verhältnisse dargestellt, muss eine Kalibrierung mit realen Messergebnissen erfolgen, d.h. bestimmte Parameter die aufgrund von Annahmen in das Modell eingehen, werden durch das Durchlaufen verschiedener Modelldurchgänge kontinuierlich angepasst. Dies betrifft Parameter wie die Retardation aber auch spezifische Abbauraten. In diesem Zusammenhang kann es sinnvoll sein, Leitparameter zu definieren, die z.B. Aussagen zur maximalen Ausdehnung zulassen wie etwa Naphthalin oder DOC als Abbau anzeigender Parameter. Im Rahmen eines Monitorings kann so ein Modell bestätigt oder auch kontinuierlich verbessert werden (siehe auch Kapitel 4.7). Um zunächst den reaktiven Transport zu modellieren, wird in einem ersten Schritt angenommen, dass sich die Schadstoffe konservativ verhalten und gemäß dem Strömungsmodell den Grundwasserleiter passieren.

K-8: Reaktiver Transport:

Aufbauend auf die Strömungsmodellierung wurde zunächst am Standort „Thierstraße“ der konservative Stofftransport modelliert. Wie in Abbildung 15 zu sehen ist, bilden sich ausgehend von einer westlichen und einer östlichen Quelle 2 Fahnenkörper heraus. Um den kleinskaligen Variationen des Geschwindigkeitsfeldes in einem heterogenen Grundwasserleiter gerecht zu werden, wird die Dispersivität als Parameter im Model berücksichtigt. Die korngerüstbedingte Dispersivität ist eine Bodenkenngröße, die mit abnehmender Porosität und zunehmender Wegstrecke (Fahnenlänge) zunimmt. Sie ist für das Aufweiten der Fahne zuständig. Allgemein führt dies zu verminderten Konzentrationen, die aber nicht auf eine tatsächliche Reduktion des Schadstoffes zurückzuführen sind.

Die Dispersivität (α) ist eine anisotrope Größe und wird im Modell als der Quotient aus horizontaler zu longitudinaler Dispersivität ($\frac{\alpha_T}{\alpha_L}$), bzw. vertikaler zu longitudinaler Dispersivität ($\frac{\alpha_V}{\alpha_L}$) mit einem dimensionslosen Wert von jeweils 0,1 berücksichtigt. Die effektive Porosität wurde als konstanter Wert eingesetzt und beträgt 0,25.

Der reaktive Transport der PAK-Vertreter Naphthalin, Acenaphthen und Fluoranthen wurde mit dem Programmcode MT3DMS (Zheng & Wang, 1999) simuliert.

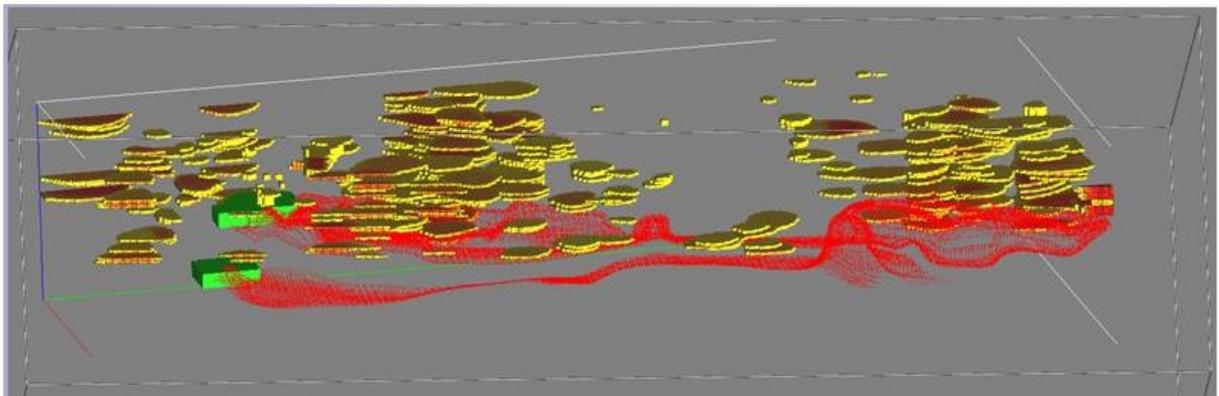


Abbildung 15: 3D-Darstellung des konservativen Stofftransports auf Grundlage der Strömungsmodellierung im Projektgebiet mit modellierten geringdurchlässigen Schichten (k_f Wert kleiner 10^{-7} m/s), maßstabsfrei

Das Modell wurde auf das aus 75 Layern bestehende Strömungsmodell aufgesetzt. Höherkernige Vertreter der PAK-Gruppe wurden aufgrund der hohen Retardation nicht berücksichtigt. Für den mikrobiellen Abbau wurde vereinfacht ein Abbau erster Ordnung zugrunde gelegt unter der Annahme, dass dieser im Modellgebiet homogen verläuft.

Auch die Sorption wurde bislang über das gesamte Modellgebiet als konstant angenommen. In Modellszenarien wurden verschiedene Abbauraten und Retardationsfaktoren miteinander kombiniert (Tabelle 15).

Da über das mikrobielle Abbauverhalten der Schadstoffe in den 2 Schadensherden nichts bekannt ist, ist es sinnvoll, die Quelle zunächst als kontinuierlich wirkend anzunehmen. Die Quelle wurde im westlichen Bereich in Layer 34 (6,8 m u. GOK) festgelegt und im östlichen Bereich in Layer 52 (10,4 m u. GOK).

In Anbetracht der komplexen Standorthistorie und dem nicht eindeutig zu bestimmenden Kontaminationszeitpunkt, konnten hierbei teilweise gute Übereinstimmungen der modellierten Schadstoffverteilung mit den Interpretationen im Rahmen des Schadstoffmonitorings festgestellt werden. Durch den hier verfolgten Ansatz können so Heterogenitäten im Schichtaufbau des Grundwasserleiters gut nachgebildet werden, welche auch in der Fahnenausprägung sichtbar sind, lokale Variationen der Abbauraten oder etwa des Sorptionsvermögens können jedoch derzeit nicht in einem Modelllauf berücksichtigt werden (siehe Abbildung 16), dies kann auf die unzureichende Datenbasis zurückgeführt werden.

Primärdaten werden hierbei beispielsweise durch den Anteil der labilen organischen Substanz im Feststoffanteil repräsentiert, der im Rahmen der Beschreibung der Schadenscharakteristik in Tabelle 5 (T2-2) (siehe auch Tabelle 7), erhoben werden sollte.

Derzeit kann dieser Problematik nur durch Bildung von Szenarien, etwa durch die Wahl verschiedener Retardationsfaktoren, als Repräsentant für das Sorptionsvermögen eines Schadstoffes oder durch das Einsetzen unterschiedlicher Abbauraten, begegnet werden.

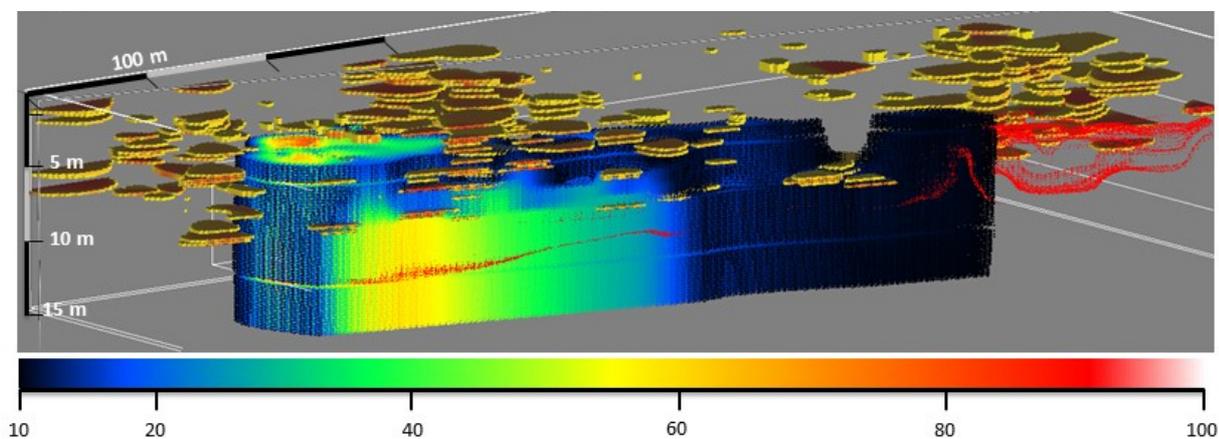


Abbildung 16: schematische 3D-Darstellung zum reaktiven Stofftransport des Schadstoffes Naphthalin. Zeitraum 100 a. rot: hohe Konzentration- blau: niedrige Konzentration in [%] der Ausgangskonzentration (Darstellung der geringdurchlässigen Schichten mit einem k_f -Wert kleiner 10^{-7} m/s)

Die Retardationsfaktoren basieren hauptsächlich auf unterschiedlichen Organik-Gehalten der Festphase und wurden mithilfe des Excel-basierten Retardationsmodells ermittelt (Kapitel 4.5.1).

Um die Stationarität sicher festzustellen und den mikrobiellen Abbau zu bestätigen, ist es sinnvoll im Rahmen der Wirksamkeitsprüfung (Phase 4, Tabelle 5) In-situ- Abbauraten an ausgesuchten Messstellen quantitativ zu bestimmen. Die Heterogenität kann dann auch während der Modellierungsphase durch Erstellung von Regionen im Modell berücksichtigt werden.

Im Folgenden sollen die Modellergebnisse verschiedener Szenarien veränderlicher Input-Parameter (C_{org} , Abbauraten) in 2D als Konzentrationsverteilung in Layer 34 vorgestellt werden. In Tabelle 15 wurden alle relevanten Parameter aufgelistet und die maximale Ausbreitungslänge der Schadstofffahne nach Einstellung der Stationarität berechnet.

Die Abbildung 17 gibt die Durchbruchkurven der Modellläufe 1 bis 5, bzw. 6 an der abstromigen Messstelle 11 (GMS 11) wieder. Der Modelllauf 6 stellt die Situation aus Modelllauf 5 nach Entfernung der Quelle nach 100 Jahren dar. Erst durch das Entfernen der Quelle kann ein Zurückziehen der Fahne stattfinden und somit berechnet werden. Die 2D-Darstellung der Konzentrationsverläufe des Modelllaufes 5 und 6 ist in Auszügen dem Kapitel 6.4 zu entnehmen.

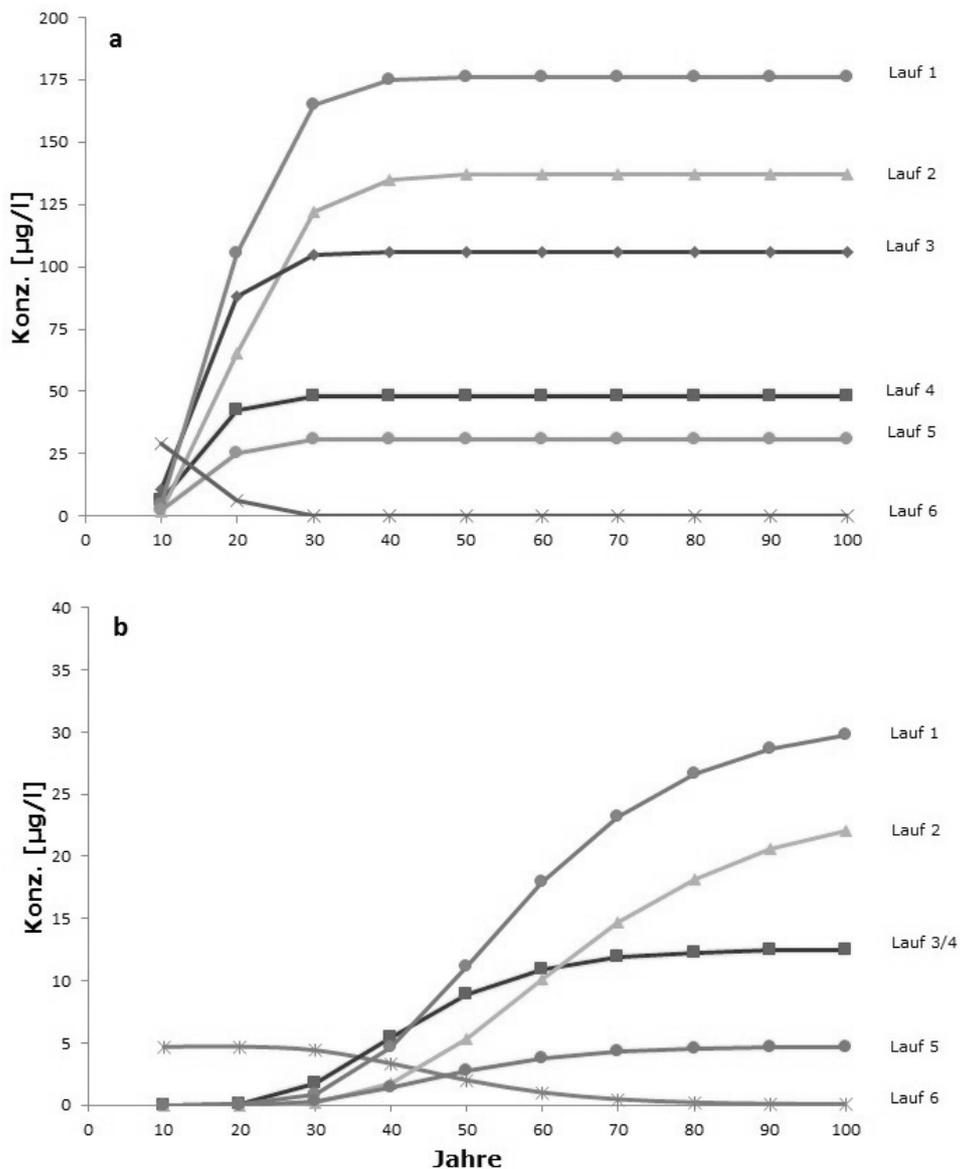


Abbildung 17: Durchbruchkurven verschiedener Modellläufe einer abstromigen Messstelle für a) Naphthalin und b) Acenaphthen

**Tabelle 15: Zusammenstellung der relevanten Parameter der verschiedenen Modellläufe
a) Naphthalin, b) Acenaphthen**

Modelllauf	C _{org} -Gehalt	Abbaurrate (α)	Retardationsfaktor (R)	max. Ausbreitungslänge	Erreichen der Stationarität	Konz. Messstelle 11
	[g/g]	[α ⁻¹]	[-]	[m]	[a]	[µg/l]
1a	0,00025	0,1	2,3	370	60	180
1b		0,025	5,73	>400	>100	31
2a	0,0003	0,1	2,56	350	60	175
2b		0,025	6,68	330	90	29
3a	0,0002	0,15	2,04	345	40	102
3b		0,05	4,78	360	90	13
4a	0,0002	0,2	2,04	270	40	54
4b		0,05	4,78	360	90	13
5a	0,00025	0,2	2,3	240	40	30
5b		0,06	5,73	365	90	4

1: 4b = 3b; 6 nicht aufgeführt (nach entfernen der Quelle), wie 5

4.6 Abschließendes Festlegen der Überwachungsmessstellen und des verbindlichen Parameterumfangs

Die in T-3 (Tabelle 5) gewonnenen Erkenntnisse zur Identifizierung und Quantifizierung der relevanten Abbauprozesse werden in dieser abschließenden Phase genutzt, um die Lage und Ausbau der Messstellen und den Parameterumfang zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren. Diese Phase wird als Eingriffsphase verstanden, bevor abschließend nach positiver Bewertung der NA-Tauglichkeit, das Monitoring verabschiedet werden kann und aus dem Prüfmodus in den Kontrollmodus übergeht (Tabelle 5).

4.7 Darstellung der Prognoseunsicherheiten

Grundsätzlich sollte ein Modell sowohl kalibriert als auch validiert sein (KORA, 2008). Das Kalibrieren eines Modells ist unerlässlich bei der Strömungs- bzw. Transportmodellierung und meint das Anpassen der Ergebnisse eines Berechnungsmodells auf der Basis als richtig unterstellter Messwerte, wie Monitoringdaten. Dabei werden die Modellläufe sukzessive angepasst, bis sie ein möglichst realistisches Abbild der festgestellten Schadstoffausbreitung darstellen. Eine andere Möglichkeit stellt das in Kapitel 4.5.2 (K-7) vorgestellte Schätzverfahren da. Hierbei werden k_f -Werte basierend auf realen Bohrungen und Zufallsvariablen generiert und so ein kalibrieren des Modells unnötig.

Unter validieren versteht man das Vergleichen und Bewerten des Modellansatzes durch oder mit vom Modellansatz unabhängiger Daten. Dies erfolgt durch das bewusste Herausnehmen der Daten aus einer Zeitreihe und ihr vergleichen mit den entsprechenden Modellergebnissen der in Ort und Zeit vergleichbaren Zellen oder durch Verwenden neuer Ergebnisse (Monitoringdaten). Somit erfordert das Validieren ein feststehendes Monitoringprogramm (KORA, 2008). Das Verifizieren dagegen stellt im allgemeinen Sprachgebrauch ein Vergleichen der Daten mit anderen Ansätzen, z.B. analytischen Modellen oder Literaturdaten dar (KORA, 2008). Die Darstellung der Prognoseunsicherheit dient der Einordnung von Abweichungen während der Überwachung und Kontrolle.

5 Überwachung und Kontrolle (Regelbestandteile) (T5)

Die Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der Maßnahme sowie die erstellte Prognose sollte regelmäßig geprüft werden (KORA-TV1, 2008). Die Überwachung und Kontrolle in verschiedenen Ebenen sichert den Erfolg einer Dekontaminationsmaßnahme und ermöglicht das rechtzeitige Einschreiten bei Abweichungen, welche den Erfolg der Maßnahme bedrohen. Anhand der unten aufgeführten Abschnitte kann das *MNA*-Konzept aktualisiert und ggf. durch Änderungen im Parameterumfang und in der Messfrequenz angepasst werden.

Es ist sinnvoll ein Leistungsverzeichnis zu erstellen, in welchem der untersuchte Parameterumfang, die Messfrequenz und die Ziele der Maßnahme festgelegt werden. Ebenso sollten geeignete Maßnahmen zur Qualitätskontrolle sowie Abbruchkriterien definiert sein.

Zur Überwachung und Kontrolle der Maßnahme gehören nach KORA-TV1 (2008) die

- Festlegung eines **Leistungsverzeichnisses** mit
 - Zielen der Dekontaminationsmaßnahme und Zielvorgaben sowie Zwischenzielen auf Grundlage der Prognose (Kapitel 5.1)
 - Festlegen der Bewertungs- und Überwachungshäufigkeit (Kapitel 4.4.3)
 - Festlegen des Parameterumfangs (Kapitel 4.4.3)
- Festlegung von **Maßnahmen zur Qualitätskontrolle- und Datenmanagement** mit
 - Überprüfung des Monitorings als innere und äußere Qualitätskontrolle (Kapitel 5.2)
 - Datenhaltung und Pflege (Kapitel 5.3.1)
 - Sicherung der Belastbarkeit von Daten (Kapitel 5.3.2)
- Festlegung von **Kontrollmaßnahmen** zur Überprüfung von Zwischenergebnissen und Zielvorgaben sowie Kontroll- und **Abbruchkriterien** (Kapitel 5.2)
 - Kontrolle der Einhaltung von Zielvorgaben und Zwischenzielen an festgelegten Kontrollpunkten der Transekte (z.B. Fahnen spitze)
 - Kontrolle der Stationarität unter Angabe der Prognoseunsicherheiten (Kapitel 4.5.2; 4.7)

Der Punkt „Festlegen eines Parameterkatalogs und Überwachungshäufigkeit“ wurde ausführlich im Kapitel 4.4.3 behandelt und wird hier daher lediglich mit aufgeführt.

5.1 Dauer- und Ziel der Dekontaminationsmaßnahme

Als Ziel der Maßnahme ist die tolerierbare Stoffkonzentration zu verstehen, die nach deren Abschluss im Grundwasser und im Boden verbleiben kann (= Zielwert, SW_c). Der Zielwert kann demnach, unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit (Kapitel 4.2), auch oberhalb der Prüfwerte (GFS) liegen, wenn nicht unmittelbar Schutzgüter betroffen sind (Kapitel 4.1).

Das Ziel der Dekontaminationsmaßnahme hängt maßgeblich davon ab, ob die Quelle entfernt werden konnte oder nicht.

Bei **Entfernen der Quelle** können die **Dauer der Maßnahme** und das Erreichen der **Zielwerte (SW_c)** in einer bestimmten Zeit durch die Prognose ermittelt werden (Fall 1, siehe Kapitel 4.5). Die Dauer der Maßnahme hängt daher von den individuell mit der zuständigen Fachbehörde abgestimmten Zielwerten ab. Es ist sinnvoll, **Ziel-** und **Schwellenwerte** an festgelegten Positionen (Messstellen) zu definieren, so dass bei nicht Einhaltung der Prognose und Überschreiten bestimmter Schwellenwerte Maßnahmen ergriffen werden können. Ebenso kann es sinnvoll sein, **Zwischenziele** zur Kontrolle (ZW_c) zu definieren, die ebenso an festgelegten Messpositionen zu festgelegten Zeitpunkten überprüft werden.

Wurde die **Quelle nicht entfernt**, da dies aus sozioökonomischen Gründen nicht vertretbar oder technisch nicht umsetzbar war (Fall 2, siehe Kapitel 4.5) kann ein Ziel der Dekontaminationsmaßnahme auch die **Bewahrung der Stationarität** unter Einhaltung festgelegter Schwellenwerte sein. Hierbei sind jeweils die in Tabelle 5 dargestellten Regelbestandteile einzuhalten. Tritt das prognostizierte Schadstoffverhalten ein und das festgelegte Dekontaminationsziel wird dauerhaft erreicht bzw. unterschritten, wird die *MNA*-Maßnahme eingestellt. Stellt sich heraus, dass die Fahne sich entgegen der Prognose entwickelt und die festgelegten Schwellenwerte nicht eingehalten werden können, ist eine erneute prozessbezogene Bewertung anzustreben (KORA-TV1, 2008). Hierbei kann es möglich sein, dass die Maßnahme weiterhin als wirksam beurteilt wird, jedoch hinsichtlich der Prognosegenauigkeit zu überarbeiten ist. Sollte sich herausstellen, dass die Maßnahme nicht wirksam ist, muss ein Abbruch erfolgen (KORA-TV1, 2008).

5.2 Kontroll- und Abbruchkriterien

Die Überwachung des *MNA*-Verfahrens stützt sich auf die Voraussetzung der Stationarität der Fahne und auf die Prognose. Bei Entfernung der Quelle wird die prognostizierte Abnahme der Konzentration zu berücksichtigen sein (KORA-TV2, 2008). Bei vorhandener Quelle wird eine beobachtete Ausbreitung der Fahne oder das Überschreiten von Schwellenwerten zu einer Neubewertung führen. Im Rahmen des *MNA*-Konzeptes muss dann zur Erfassung möglicher, bisher nicht erkannter oder berücksichtigter Einfluss- und Prozessfaktoren das Konzept des Monitorings und in diesem Rahmen der Parameterumfang erneut überprüft werden (Kapitel 4.4.3). In solchen Fällen ist auch das Beprobungsintervall zu überdenken und evtl. engmaschiger anzusetzen (KORA, 2008). Es muss geprüft werden, ob das Eintreten der Prognose weiterhin wahrscheinlich ist oder nicht. Dies gilt ebenso für jegliche Einflussnahme von außen auf die hydraulischen Verhältnisse, wie Baumaßnahmen etc. Die sich die anschließende Maßnahme, wie Fortführung des Konzeptes oder Abbruch und Prüfung des Einsatzes von Alternativmaßnahmen, hängt vom Ergebnis der Prüfung ab. Folgende Maßnahmen sollten hierzu ergriffen werden:

Tabelle 16: Beurteilungskriterien und mögliche Auswirkungen auf das MNA-Konzept und Maßnahmen nach KORA-TV2 (2008)

Kriterium	Merkmal	Auswertung	Maßnahme
räumliche Ausdehnung der Fahne/Geometrie	↑	Fahne breitet sich aus (instationär)	Prozessüberwachung, Überarbeitung des Prognosemodells (4.5.2) Bei starker Ausbreitung evtl. Abbruch und Planung von Alternativmaßnahmen (5.4)
	↓, ○	Fahne zieht sich zurück oder ist unverändert (quasi-stationär)	Verfolgung des Monitorings
Konzentration an einer Prüfstelle (Fahnen spitze)	↑	Konzentration ¹ steigt	Prozessüberwachung, Überarbeitung des Prognosemodells (4.5.2) Bei starkem Anstieg evtl. Abbruch und Planung von Alternativmaßnahmen (5.4)
	↓, ○	Konzentration ¹ sinkt/ unverändert	Verfolgung des Monitorings
Abstand der Front zu einem Schutzobjekt	↑	Abstand sinkt	Prozessüberwachung, Überarbeitung des Prognosemodells (4.5.2) Bei stark verringertem Abstand evtl. Abbruch und Planung von Alternativmaßnahmen (5.4)
	↓, ○	Abstand steigt oder ist unverändert	Verfolgung des Monitorings
Neue Informationen zum Standort, z.B. zur Quellzusammensetzung			Prozessüberwachung, Überarbeitung des Prognosemodells (4.5.2)

¹: Konzentration des Schadstoffes, evtl. Leitparameter wie Naphthalin

Zusätzlich kann ebenso durch Ermittlung der Fracht zwischen 2 Kontrollebenen verfahren werden und der Abstand zu einem möglicherweise vorhandenen Schutzobjekt berücksichtigt werden. Die Maßnahme gilt als erfolgreich, wenn das prognostizierte Schadstoffverhalten eintritt und als abgeschlossen, wenn das festgelegte Maßnahmenziel dauerhaft erreicht bzw. unterschritten wird. Zeigt die Prüfung, dass die Fahne sich entgegen der Prognose entwickelt, muss über weitere Maßnahmen nachgedacht werden.

5.3 Qualitätskontrolle und Datenmanagement

Es ist empfehlenswert, die Daten, die während des Monitorings oder ergänzend hierzu gewonnen wurden, in ein Datenbanksystem einzupflegen. Sowohl die beauftragte Behörde als auch der ausführende Monitoringpartner nutzen diese zur Sicherung einer nachhaltigen Datenpflege und Reproduzierbarkeit. Sinnvoll ist die Nutzung eines Datenbanksystems, das von Seiten der Behörde als Administrator bereitgestellt wird und ebenso vom Auftragnehmer bedient werden kann. Dieser kann so die während des Monitorings gewonnenen Daten einspeisen und ggf. Fehler anzeigen. Hierzu ist die Rückführung zum Administrator als ausführende Stelle unabdingbar.

Den Kern eines Qualitätsmanagements bildet zum einen die Verwaltung und Vorhaltung von Daten und zum anderen die Sicherung der Qualität der Daten. Letztendlich beinhaltet ein gutes Qualitätsmanagement auch die Überprüfung der Einhaltung von Vorgaben. Dies betrifft Zielvorgaben

wie Zieldauer und Ziel- und Schwellenwerte der Dekontaminationsmaßnahme als auch das Einhalten von Vorgaben bezüglich der Messstelleninstallation, des Parameterumfangs, der zeitlichen Messroutine und der Überprüfung des Parameterumfangs durch Defizitanalysen.

KORA (2008) unterscheidet zwischen einer **inneren** und **äußeren Qualitätskontrolle**. Hierbei ist vom Auftraggeber festzulegen, in welcher Form er dies in der Leistungsbeschreibung für den Auftragnehmer festlegen möchte. In der **inneren Qualitätskontrolle** soll durch unangemeldete Vor-Ort-Kontrollen das Einhalten des abgestimmten Programms zur Grundwasserüberwachung durch, vom Auftraggeber beauftragte unabhängige Dritte, geprüft werden. Hierzu gehört auch im Rahmen der Überprüfung der Probenahmebedingungen, die Messstellen selbst einer regelmäßigen Kontrolle zu unterziehen. Hierdurch ist auszuschließen, dass Alterungsprozesse an den Messstellen durch chemische und biologische Reaktionen (z.B. Fällungsreaktionen), die Messergebnisse durch Ablagerungen im Filterbereich verfälschen können (Verockerung, Versinterung, organische Ablagerungen) oder hydraulische Probleme entstehen können. Ebenso auszuschließen sind Vandalismus und technische Mängel.

Im Rahmen der **äußeren Qualitätskontrolle** sollten ebenfalls durch unabhängige Dritte Parallelanalysen zur Überprüfung der Ergebnisse durchgeführt werden.

In Tabelle 17 sind Vorschläge zur Qualitätssicherung aus dem BMBF-Projekt KORA (KORA, 2008) zusammengefasst. Empfohlen werden generell die Verwendung eines Musterprobenahmeprotokolls und eines Messstellenpasses, um die Qualität der Messstelle zu garantieren (siehe Kapitel 4.4.2). Entwürfe hierfür wurden im Rahmen des BMBF-Projekts KORA (KORA, 2008) erstellt. Die Häufigkeit und der Umfang der Kontrolle sollte in der Leistungsbeschreibung vom Auftraggeber vorab festgelegt werden. Vorlagen zur Protokollierung und weitere Empfehlungen sind KORA (2008) zu entnehmen.

Tabelle 17: Maßnahmen zur inneren und äußeren Qualitätskontrolle nach KORA (2008)

innere Kontrolle	Art
Probenahmebedingungen und - ablauf	Vor-Ort durch Auftraggeber
Probenahmesysteme	Vor-Ort durch Auftraggeber
Präparation, Einhaltung Vor-Ort Analytik (Analyseverfahren)	Vor-Ort durch Auftraggeber
Ausschluss von Kontaminationsverschleppung (Auswertung von Zeitreihen und Analyseprotokollen)	Labor, ausführendes Ingenieurbüro (Monitoring)
Plausibilitätskontrolle (Ionenbilanzfehler, Auswertung von Zeitreihen)	Labor, ausführendes Ingenieurbüro (Monitoring)
äußere Kontrolle	Art
Durchführung und Auswertung von Parallelbeprobungen: unabhängige Vor-Ort Analytik und Probenahme sowie Präparation. unabhängige Laboranalysen zur Überprüfung	Fremdauswertung durch unabhängiges, zertifiziertes Labor

5.3.1 Datenhaltung und Datenpflege

Werden die Daten in einer administrativ geführten Schadstoffdatenbank (Datenbankmanagementsystem = DBMS) erfasst, können sie von der ersten Eingabe über Qualitätssicherungsrouinen (z.B. Plausibilitätsprüfung) bis zur Datenarchivierung und – auswertung für alle zugänglich abgelegt werden. Insbesondere in urbanen Regionen mit hoher Schadensfalldichte und dementsprechend hoher Projektdichte bedeutet dies ein effektives Vorgehen. Die Schadensfälle können relational, d.h. als Projekte (= Themen) in einer relationalen Datenbankstruktur (RDBMS) durch Zuweisung von Attributen, wie Monitoringergebnisse oder objektrelational (ORDBMS), d.h. nach Themen und Objekten angeordnet, abgelegt werden.

Die Visualisierung der Daten kann durch Anbindung eines Datenbankmanagementsystems (DBMS) an ein Geoinformationssystem, wie z.B. *Open Source* Software Quantum GIS erfolgen. Aber auch kommerzielle Software, wie ArcGIS eignet sich. Ebenso ist die Einrichtung eines WMS-Dienstes (Web Map Service = Schnittstelle zum Abrufen von Auszügen aus Ergebniskarten über das World Wide Web) oder eines WFS-Dienst (Web Feature Service= Internet-gestützter Zugriff auf Geodaten) sinnvoll. Der WFS beschränkt sich dabei ausschließlich auf Vektordaten, wie sie in Datenbanken abgelegt werden können. Die Daten sind jedoch im Gegensatz zum WMS- Dienst editierbar.

Der Vorteil einer einheitlichen Vorgehensweise ist zum einen, die Daten konsistent und aktuell für verschiedene Benutzergruppen zur Verfügung stellen zu können und zum anderen die Auswertung direkt durch Erarbeitung von automatisierten Abfrageroutinen zu erleichtern und diese zu visualisieren. Die Erstellung eines gebrauchsfähigen Datenbankmanagementsystems, wie es hier vorgeschlagen wird, bedarf einer genauen Planung und muss an die Bedürfnisse des Nutzers, in diesem Fall die eingebende Instanz (= durchführendes Ingenieurbüro des Monitorings), des Auftraggebers (zuständige Fachbehörde, in Bremen SUBV) und ggf. die Öffentlichkeit angepasst werden. Einige leistungsfähige ORDBMS stehen als *Open Source* Software zur Verfügung, wie PostgreSQL und verfügen über GIS-Module zur Ablage und Darstellung von GIS-fähigen Objekten wie Shape- oder Rasterformaten. Auch die Frage nach der Art des DBMS, ob z.B. relational oder objektrelationales DBMS, muss an die Fragestellung und Verwendungsmöglichkeit angepasst werden und soll im Rahmen dieser Handlungsempfehlung nicht weiter ausgeführt werden. In Tabelle 18 sind die verschiedenen Anforderungsschwerpunkte an ein angepasstes DBMS herausgestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Anforderungsschwerpunkte im Rahmen eines Altlastenmonitoringprogramms an ein DBMS

Einspeisung- und Archivierung von Daten	
Daten werden in einer strukturierten Form (Themen gebunden) in einer einheitlichen Datenbanksprache (SQL) abgelegt. Dies kann objektrelational nach Themen und Objekten oder relational geschehen (Themen, Tabellen)	
relational	objektrelational
z.B.: Access, SQLite, IBM DB2, Microsoft SQL-Server, Sybase	z.B: Oracle 8, PostgreSQL und PostGIS
Aktualisierungen sind sofort sichtbar Redundanzen werden vermieden (nur bei objektrelationalen DBMS möglich) Nutzer haben in einem Multiuser System jederzeit Zugang zu allen Daten Verwaltung auch großer Datenmengen möglich Daten können durch Rechtezuweisung vor Manipulationen geschützt werden (Lese- und schreibrechte) Bestmögliche Sicherung der Daten gewährleistet Daten können über Schnittstellen ausgetauscht und verknüpft werden (keine Anpassung durch Verwendung verschiedener Anwendersoftware)	
Qualitätssicherung- Datenbankabfrageroutinen	
Automatisierung zur Vermeidung von Eingabefehlern Automatisierung zur Durchführung von externen Plausibilitätskontrollen (nicht durchführendes Labor) Erstellung von Abfrageroutinen zur Erstellung zeitnormierter Zeitreihen (Konformität)	
Auswertung und Visualisierung	
Erstellung von Abfrageroutinen zur automatisierten Darstellung von Zeitreihen Erstellung von Abfrageroutinen zur automatisierten Darstellung statistischer Auswertungen (deskriptiv, Trendauswertung von Zeitreihen) Erstellung von Abfrageroutinen zur automatisierten Darstellung von Analyseergebnissen (z.B. Metabolite)	
Einbindung der Ergebnisdaten in ein Geoinformationssystem zur Visualisierung, Veröffentlichung und Weitergabe bzw. internetfähige Portale (WFS, WMS) für den Zugang zur Öffentlichkeit	
Bereitstellung von Sekundärdaten	
Einspeisung von Daten wie Niederschlagsdaten, Grundwassergleichen oder digitale Geländehöhen, vorbehaltlich der Genehmigung der Daten der bereitstellenden Behörde	

5.3.2 Sicherung der Belastbarkeit und Qualität der Daten

Die Qualität eines Monitorings und der daraus resultierenden Auswertungen und Prognosen, hängen im Wesentlichen von der Qualität der Daten ab, die zur Ableitung von Aussagen zur Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen zur Verfügung gestellt werden. Aussagekräftige, repräsentative Zeitreihen sind jedoch nicht nur von standardisierten Analyseverfahren abhängig, sondern ebenso von der sachgemäßen Probenahme und Aufbewahrung (siehe auch 4.4.1 und 4.4.2). Die Daten sind belastbar, wenn

- A) die Entnahmebereiche der Grundwasserproben (Filtertiefen) räumlich und zeitlich vergleichbar sind
- B) die Randbedingungen und Abläufe der Probenahme und Aufbewahrung stets gleich sind
- C) die räumliche und zeitliche Auflösung der Messdaten eine modellgestützte Interpretation zulässt
- D) die Eindeutigkeit jeder Messstelle garantiert ist

Gestützt auf die im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA erstellte Handlungsempfehlung (KORA, 2008) werden folgende Empfehlungen dargelegt:

Messstellenpass:

- Jede Messstelle erhält einen Messstellenpass, die dort ausgewiesenen Leitparameter werden bei jeder Beprobung mit den aktuellen Messwerten verglichen und evtl. Störungen identifiziert (siehe Kapitel 4.4.2)

Eindeutigkeit der Messstelle:

- Jede Messstelle ist mit einer fortlaufenden überregionalen Kennung zu benennen und vor Ort sichtbar zu kennzeichnen.
- Sie ist mit Rechts-, Hochwerten und Höhendaten sowie einem Lageplan mit Foto zu kennzeichnen. Diese Lokationsbeschreibungen sind in einem DBMS abzulegen (Stammdaten).

Probenahme:

Die Probenahme verläuft nach festgelegten Kriterien, die im Rahmen der Festlegung der Anforderungen an ein Monitoringprogramm auferlegt wurden (siehe Kapitel 4.4.2). Die für eine Messstelle festgelegten Randbedingungen der Probenahme, Abfülltechnik und Konservierung sind für alle Abläufe des gesamten Monitorings beizubehalten und zu dokumentieren.

Hinweise zur Entnahme von Wasserproben sind dem technischen Merkblatt des DVGW (DVGW, 2001) oder entsprechenden Handbüchern und Leitfäden der Fachbehörden der Länder (LUBW, 2013; MALBO, 2003; SLUG, 2003) zu entnehmen.

5.4 Alternativmaßnahmen

Entwickelt sich die Fahne entgegen der Prognose und auch eine Nachbereitung der Prognose ergibt innerhalb einer bestimmten Toleranz keine zufriedenstellenden Ergebnisse, so muss entweder über eine Überarbeitung des Prognosemodells nachgedacht oder Alternativkonzepte in Betracht gezogen werden (siehe Kapitel 5.2 und Tabelle 5). Grundsätzlich ist hier zu berücksichtigen, dass sich in der Regel der Erstellung eines MNA-Konzeptes eine Machbarkeitsstudie voranstellt, so dass die Auswahl typischerweise gewählte Sanierungsverfahren hier ausschließt, wie etwa hydraulische Sicherungsverfahren wie *Pump- and- Treat* oder *Bodenaushub*. Vielmehr ist hier über Verfahren wie *Bioventing*, ein Verfahren zur mikrobiologischen *In-situ-Sanierung* der ungesättigten Bodenzone oder Biosparging, ein Verfahren zur Sanierung der gesättigten Zone in Betracht zu ziehen. Die mikrobiologische Aktivität kann durch ein *Phytosanierungsverfahren* angeregt werden. Hierbei wird die Fähigkeit bestimmter Pflanzen genutzt, bestimmte Mikroorganismen in Böden und Sedimenten zu etablieren. So können günstigere Mikromilieus zum mikrobiellen Abbau organischer Schadstoffe geschaffen werden (Gerzabek & Reichenauer, 2006).

6 Anhang

6.1 Prüf- und Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) typischer aromatischer Grundwasserverunreinigungen

Anhang 1: Prüfwerte und Geringfügigkeitsschwellenwerte zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden nach BBodSchG (1998) §8 Abs. 1 Punkt 1

Schadstoff	Prüfwert	Quelle/Bemerkung	GFS	Quelle/Bemerkung
	[µg/l]		[µg/l]	
ΣBTEX ⁽¹⁾	20	BBodSchV (1999)	20	LAWA (2016)
Benzol	1	BBodSchV (1999)	1	LAWA (2016)
Phenol ⁽²⁾	20	BBodSchV (1999)	8	LAWA (2016)
Σ PAK gesamt ⁽³⁾	0,2	BBodSchV (1999)	0,2	LAWA (2016)
Naphthalin	2	BBodSchV (1999)	-	-
Σ Naphthalin und Methynaphthalin	-	-	2	LAWA (2016)
Anthracen	-	-	0,1	LAWA (2016)
Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen	-	-	0,01	LAWA (2016)
Fluoranthen	-	-	0,1	LAWA (2016)
Σ Benzo(b)fluoranthen und Benzo(k)fluoranthen	-	-	0,03	LAWA (2016)
Σ Benzo(gfh)perylene und Indeno(123-cd)pyren	-	-	0,002	LAWA (2016)
Benzo(b- oderk)fluoranthen, Benzo(gfh)perylene, Fluoranthen, Indeno(123-cd)pyren	-	-	0,01	LAWA (2016)

¹: Leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe der BTEX Gruppe: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol

²: nach BBodSchV (1999): Phenole

³: Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bestehend aus 15 Einzelsubstanzen ohne Naphthalin (US-EPA, 2002)

6.2 Parameterkatalog

Anhang 2: Übersicht der zu analysierenden Parameter bei Prüfung auf natürliche Schadstoffminderungsprozesse (Wirksamkeitsprüfung)

Schlüssel	Parameter/ Stoffgruppe	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
V	Färbung	DIN EN ISO 7887/ DIN 38404-C1	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Trübung	DIN EN 27027 DIN 38404-C2	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Geruch		Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	pH-Wert	DIN 38404-C5	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Temperatur [°C]	DIN 38404-C4	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Redoxpotential [mV]	DIN 38404-C6	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	el. Leitfähigkeit [µS/cm]	DIN EN 27888 DIN 38404-C8	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Sauerstoff, gelöst (Messsonde)	DIN EN 25814 DIN 38404-622	Einschätzung vor Ort	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)
V	Alkalität Sollte als Vor-Ort-Parameter bestimmt werden	Vorort/ DIN EN ISO 993 1	Beschreibung des Kalk-Kohlensäure Gleichgewichts und des Puffervermögens des Wassers. HCO ₃ ⁻ und DIC können mit pH-Wert aus der Alkalität abgeleitet werden	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005), LUBW (2013)

	Parameter/ Stoffgruppe	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
G	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)
G	PO ₄ ³⁻	DIN EN ISO 11885	Als Indikator zum Abbau der organischen Substanz bedingt geeignet.	MALBO (2005), HLUG (2005)
G	(Na, K), Ca Mg	DIN EN ISO 11885	Erweiterte Charakterisierung der Abbauprozesse (Ca, Mg)	MALBO (2005), HLUG (2005)
R	Nitrat (NO ₃ ⁻)	DIN EN ISO 10304- 1/2	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
R	Nitrit (NO ₂ ⁻)	DIN 38405 D10	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
R	NH ₄ -N	DIN 38406 E5/E23	Identifizierung des Redoxmilieus. Anzeigen von C _{org} -Abbau	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
R	Fe gesamt	DIN EN ISO 11885	Identifizierung des Redoxmilieus	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
(R)	Fe (II)	DIN EN ISO 11885	In der Regel entspricht Fe gesamt Fe (II)	LABO (2009), Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)
R	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)
A	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)
A	Säure-Base Kapazität	DIN 38409 H7/DIN 38405/ D8	[HCO ₃ ⁻], Ca, Mg und Leitfähigkeit sind bei Abbau erhöht	HLUG (2005)
A	HCO ₃ ⁻		Hinweis auf aeroben/anaeroben Abbau. + pH kann HCO ₃ ⁻ in Alkalität umgerechnet werden	Wöstmann (2007) MALBO (2005), HLUG (2005)

	Parameter/ Stoffgruppe	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
(A)	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)
(M)	Summenparameter: Extrahierbare polare KWs		Summenparameter der metabolisch entstandenen Fettsäuren	Wöstmann (2007)
S/M	BTEX/ Metabolite aerob		Catechole (wie Methylcatechol , Ethylcatechol), Methylbenzoessäure (alt m-, o-, p-Toluolsäure) auch Benzoessäure (Benzoat)	Wöstmann (2007), Martus (2003) Umweltbundesamt (2002) KORA-TV2 (2008), SLUG (2000) Smith (1990)
S/M	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	z.B. 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); Methylbenzylbernsteinsäure ; Ethylbenzylbernsteinsäure ; 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)

	Parameter/ Stoffgruppe	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
S/M	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)
S/M	Naphthalin/ Methyl- naphthalin 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.
S/M	Naphthalin/ Metabolite anaerob		1-Naphthoesäure (= 1- Naphthoat); 2-Naphthoesäure (= 2- Naphthoat); 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 & Suflita (2002), Griebler et al. (2004), Jobelius et al. (2011), Meckenstock et al. (2004), 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-methyl- succinat (Naphthymethylbernstein- säure); 2-Naphthoesäure CoA- ester	Griebler et al. (2004), Jobelius et al. (2011), Safinowski & Meckenstock (2006), Safinowski et al. (2006)
S/M	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)

	Parameter/ Stoffgruppe	DIN- Norm/Methode	Bedeutung/Metabolite	Quelle
S/M	Acenaphthen/ Metabolite anaerob		<u>Acenaphthen-5-carbonsäure</u> ; <u>Acenaphthen-3-carbonsäure</u>	Jobelius et al. (2011), Safinowski et al. (2006)
			Acenaphthylmethyl- succinat	Morasch et al. (2011) ²
S/M	Anthracen/ Metabolite aerob		Catechol (= 1,2,Di- hydroxybenzol)	SLUG (2000)
S/M	PAK/ Metabolite anaerob		<u>Phenanthrencarbonsäure</u> ; <u>Anthracencarbonsäure</u> ; <u>Fluorencarbonsäure</u>	Zhang & Young (1997) ³
AR	Isotopischer Fingerabdruck/ Isotopen- signatur		Dienen der Definition des Isotopensignals der Quelle und des quantitativen Abbaunachweises ($\delta^{13}\text{C}$)	Eisenmann & Fischer (2010), Schroth et al. (1999),
AR	Bactraps (Abbau von PAK)		Bactraps (= Teflonkäfige mit Aufwuchsmaterial), welches ^{13}C markiert wird (In-situ)	Eisenmann & Fischer (2010)
MP	Mikro- biologische Parameter		Zur Bestimmung der mikrobiologischen Aktivität: z.B: MPN- Methode ⁴	DFG (1995) aus Wöstmann (2007), KORA (2007)

Schlüssel: V: Vorortparameter, G: Grundparameter, R: Redoxparameter, A: Abbau anzeigende Parameter, M: Metabolite, S: Schadstoffe, AR: Abbaurate, MP: Mikrobiologische Parameter. Parameter die in Klammern gesetzt wurden müssen nicht notwendiger Weise gemessen werden oder sind nur bedingt geeignet (siehe Text).

¹: nicht nachgewiesen

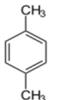
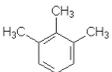
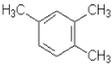
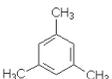
²: Mikrokosmenversuche

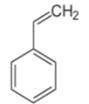
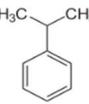
³: Nur für Phenanthrencarbonsäure nachgewiesen nach Carboxylierung

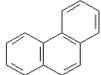
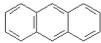
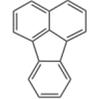
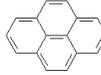
⁴: *Most-Probable-Number* Methode (MPN): Erfassung stoffwechselaktiver Mikroorganismen. Fett-
unterstrichen: empfohlene Metabolite

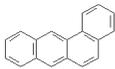
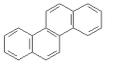
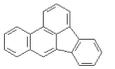
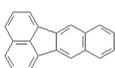
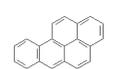
6.3 Zusammenstellung wichtiger Kenngrößen der relevanten Schadstoffe

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L H ₂ O ^(1,3,4,5) (25°C)	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	P _s ^(1,2,3,5) 1,2,3,5:(25°C) PAK	H ^(3,4) 25°C	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
			Molgewicht	Löslichkeit	log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	log Bodensorptions- koeffizient	Sättigungsdampf- druck	Henry- Koeffizient	Dichte
			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[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⁾	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⁾	860 ⁽⁵⁾
Ethylbenzol		C ₈ H ₁₀	106,17	169 ⁽³⁾	3,15 ⁽²⁾	2,56 ⁽⁴⁾	12,8 ⁽⁵⁾	3,26E-01 ⁽³⁾	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⁾	~860 ⁽⁵⁾

Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L H ₂ O ^(1,3,4,5) (25°C)	logK _{ow} ^(1,2)	logKoc ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 1,2,3,5:(25°C) PAK	H ^(3,4) (25°C)	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
			Molgewicht	Löslichkeit	log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	log Bodensorptions- koeffizient	Sättigungsdampf- druck	Henry- Koeffizient	Dichte
			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[kg/m ³]
m-Xylol		C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	175 ^(3,4)	3,2 ⁽²⁾	2,59 ⁽⁶⁾	10,9 ⁽⁵⁾	2,97E-01 ⁽³⁾	~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⁾	~860 ⁽⁵⁾
1,2,3- Trimethyl- benzol		C ₉ H ₁₂	120,19	75 ⁽²⁾	3,6 ⁽²⁾	2,93 ⁽⁷⁾	2,25 ⁽²⁾	k. A.	890 ⁽⁵⁾
1,2,4- Trimethyl- benzol		C ₉ H ₁₂	120,19	57 ⁽²⁾	3,7 ⁽²⁾	2,83 ⁽⁷⁾	2,73 ⁽³⁾	2,36E-01 ⁽³⁾	880 ⁽⁵⁾
1,3,5- Trimethyl- benzol		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 H ₂ O ^(1,3,4,5) (25°C)	logK _{ow} ^(1,2)	logKoc ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 1,2,3,5:(25°C) PAK	H ^(3,4) (25°C)	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
			Molgewicht	Löslichkeit	log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	log Bodensorptions- koeffizient	Sättigungsdampf- druck	Henry- Koeffizient	Dichte
			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[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⁾	910 ⁽⁵⁾
Cumol		C ₉ H ₁₂	120,19	61 ⁽⁵⁾	3,66 ⁽²⁾	k. A.	5,99 ⁽⁵⁾	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⁾	1179 ⁽¹⁾
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⁾	899 ⁽¹⁾
Acenaphthen		C ₁₃ H ₁₀	154,21	3,8 ⁽¹⁾	3,92 ⁽²⁾	3,85 ⁽⁴⁾	3E-3 ⁽¹⁾	6,36E-03 ⁽⁴⁾	1070 ⁽¹⁾

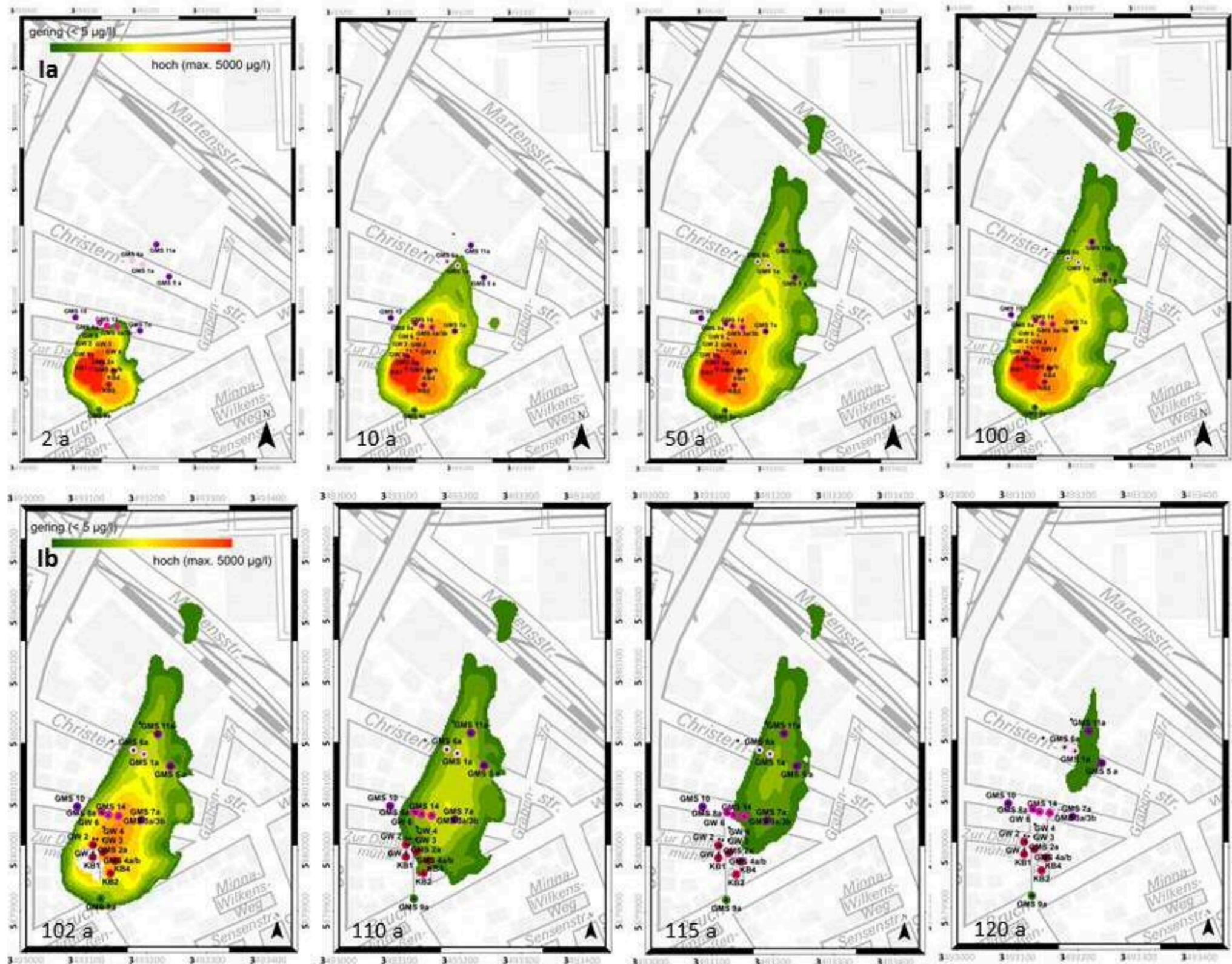
Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L H ₂ O ^(1,3,4,5) (25°C)	logK _{ow} ^(1,2)	logKoc ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 1,2,3,5:(25°C) PAK	H ^(3,4) (25°C)	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
			Molgewicht	Löslichkeit	log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	log Bodensorptions- koeffizient	Sättigungsdampf- druck	Henry- Koeffizient	Dichte
			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[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⁾	1200 ⁽¹⁾
Phenanthren		C ₁₄ H ₁₀	178,23	1,10 ⁽³⁾	4,52 ⁽²⁾	4,42 ⁽⁴⁾	2,2E-4 ⁽¹⁾	1,07E-03 ⁽³⁾	1180 ⁽¹⁾
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⁾	1240 ⁽¹⁾
Fluoranthen		C ₁₆ H ₁₀	202,26	2,2E-1 ⁽¹⁾	5,2 ⁽²⁾	5,03 ⁽⁴⁾	0,96E0-05 ⁽¹⁾	6,6E-04 ⁽⁴⁾	1250 ⁽¹⁾
Pyren		C ₁₆ H ₁₀	202,26	1,4E-01 ⁽¹⁾	5 ⁽²⁾	5,02 ⁽⁴⁾	0,82E-05 ⁽¹⁾	4,5E-04 ⁽⁴⁾	1210 ⁽¹⁾

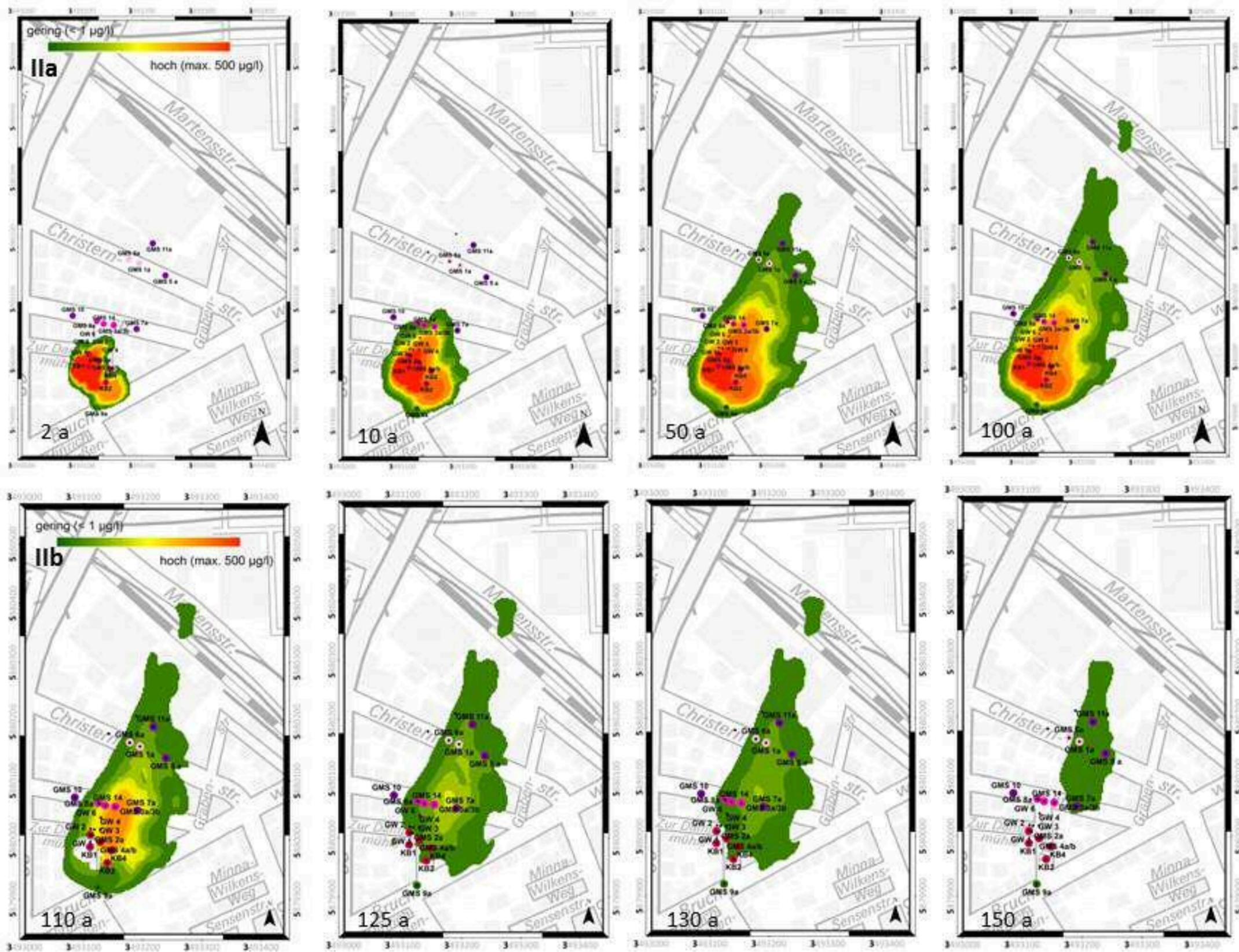
Parameter	Struktur	Summenformel	M ⁽¹⁾	L H ₂ O ^(1,3,4,5) (25°C)	logK _{ow} ^(1,2)	logK _{oc} ^(4,7)	Ps ^(1,2,3,5) 1,2,3,5:(25°C) PAK	H ^(3,4) (25°C) ^o	ρ ^(1,5) 8: (20°C) sonst 25°C
			Molgewicht	Löslichkeit	log Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	log Bodensorptions- koeffizient	Sättigungsdampf- druck	Henry- Koeffizient	Dichte
			[g/mol]	[mg/l]	[-]	[-]	[hPa]	[-]	[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⁾	1190 ⁽¹⁾
Chrysen		C ₁₈ H ₁₂	282,29	6E-03 ⁽¹⁾	5,86 ⁽²⁾	5,6 ⁽⁴⁾	8,27E-07 ⁽⁵⁾	3,88E-03 ⁽⁴⁾	1274 ⁽¹⁾
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⁾	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.
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⁾	1282 ⁽¹⁾

¹: Fiedler et al. (1997), Temperaturangaben nicht immer eindeutig; ²: Datenbank der „Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung“ (DGUV), GESTIS-Stoffdatenbank, Stand: 12.08.2016; ³: Reisinger & Grathwohl (1996): Henry-Koeffizient berechnet wenn Daten nicht verfügbar (siehe Seiter et al. (2016)), dann aus 4. entnommen; ⁴: US-EPA (1996): Bezugs-Temperatur 25°C; ⁵: US-EPA (2014a): 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 (2014b)

6.4 Darstellung der Ergebnisse in 2D ausgesuchter Modellläufe (5a, 5b) für Naphthalin und Acenaphthen (Layer 34, westliche Quelle)

a) In diesen Modellläufen wurde zunächst eine kontinuierlich wirkende Schadstoffquelle angenommen. b) Nach 100 a wurde die Quelle entfernt. Ia; Ib: entspricht dem Modelllauf für Naphthalin und IIa; IIb: Acenaphthen.





6.5 Links

⇒ Worksheet zum Berechnen von Retardationsfaktoren als Download unter www.gdfb.de erhältlich

⇒ Mann-Kendall Tools:

<https://www.gsi-net.com/en/software/free-software/gsi-mann-kendall-toolkit.html>Software

<https://www.api.org/oil-and-natural-gas/environment/clean-water/ground-water/gwsdat>

⇒ NAS:

<http://www.nas.cee.vt.edu/index.php>

⇒ NAFLA:

<https://tu-dresden.de/bu/umwelt/hydro/igw/forschung/downloads/NAFLA2>

⇒ Open Source Statistik Software R:

www.r-project.org

7 Literaturverzeichnis

- Abu Laban, N.M.F.H., 2010, Anaerobic benzene degradation by iron- and sulfate-reducing enrichment cultures, Dissertation, Technische Universität München, 1-129.
- Ad-Hoc-AG-Hydrogeologie, 1997, Hydrogeologische Kartieranleitung. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover 157 p.
- Aitken, C.M., Jones, D.M. & Larter, S.R., 2004, Anaerobic hydrocarbon biodegradation in deep subsurface oil reservoirs. *Letters to Nature*, 431: 291-294.
- 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 1-536 p.
- 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.
- Bear, J., 1972, *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier Publishing Company, New York 764 p.
- Beller, H.R., Spormann, A.M., 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.
- 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.
- 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.
- Chu, M., Kitanidis, P.K. & McCarty, P.L., 2005, Modeling microbial reactions at the plume fringe subject to transverse mixing in porous media: when can the rates of microbial reaction be assumed to be instantaneous? *Water Research*, 41: 1-15.

- Coates, J.D., Chakraborty, R. & McInerney, M.J., 2002, Anaerobic benzene biodegradation—a new era. *Research in Microbiology*, 153: 621-629.
- Connor, J.A., Farhat, S.K. & Vanderford, M., 2012, GSI Mann-Kendall Toolkit for Constituent Trend Analysis. User Manual Version 1.0: 1-16.
- Courant, R., Lewy, H. & Friedrichs, K., 1928, Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik. *Mathematische Annalen*, 100: 32-74.
- DFG, 1995, Langzeitverhalten von Umweltchemikalien und Mikroorganismen aus Abfalldeponien im Grundwasser, Report, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 737 p.
- DIN, 1992, Teil 1 Grundbegriffe Hydrologie, Report DIN 4049/3, 12 p.
- DiToro, 1985, A Particle Interaction Model of Reversible Organic Chemical Sorption. *Chemosphere*, 14: 1503-1538.
- 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.
- DVGW, 2001, Entnahme von Wasserproben bei der Erschließung, Gewinnung und Überwachung von Grundwasser-112, Report, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. Technisch-wissenschaftlicher Verein, Bonn, 36 p.
- DVGW, 2003, Bau und Ausbau von Grundwasserstellen, Report W 121, Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. Technisch-wissenschaftlicher Verein, Bonn, 121 p.
- 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 500 p.
- 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.
- Fuchs, S., 2010, Deterministische kf-Wert-Schätzung nach petrographischer Bohrgutansprache. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie*, 15: 177-189.
- Gerzabek, M.H. & Reichenauer, T.G., 2006, Innovative In-situ Methoden zur Sicherung und Sanierung von Altablagerungen und Altlasten. *Facultas*, Wien 326 p.
- 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.
- 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.
- GrwV, 2010, Verordnung zum Schutz des Grundwassers -GrwV vom 9. November 2010. Bundesregierung.

- Ham, P.A.S., Schotting, R.J., Prommer, H. & Davis, G.B., 2004, Effects of hydrodynamic dispersion on plume length for instantaneous bimolecular reactions. *Water Research*, 27: 803-814.
- Hantush, M.S., 1956, Analysis of data from pumping tests in leaky aquifers. *EOS- Earth and Space Science News*, 37: 702-714.
- Heider, J., 2007, Adding handles to unhandy substrates: anaerobic hydrocarbon activation mechanisms. *Current Opinion in Biotechnology*, 11: 188-195.
- Hermann, F., Chen, S., Heidt, L., Elbracht, J., Engel, N., Kunkel, R., Müller, U., Röhm, H., Vereeken, H. & Wendland, F., 2013, Zeitlich und räumlich hochaufgelöste flächendifferenzierte Simulation des Landschaftswasserhaushalts in Niedersachsen mit dem Model mGROWA. *Hydrologie Und Wasserbewirtschaftung*, 57: 206-224.
- 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.
- Huxol, S., 2007, Trendanalyse von Zeitreihen der Komponenten des Wasserkreislaufes im Einzugsgebiet der Dreisam zur prozessorientierten Beurteilung hydrologischer Klimafolgen, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 122.
- ITVA, 2004, Monitored Natural Attenuation, Report, Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e. V., Berlin, 81 p.
- 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.
- Jones, W.R., Spence, M.J., Bowman, A.W., Evers, L. & Molinari, D.A., 2014, A software tool for the spatiotemporal analysis and reporting of groundwater monitoring data. *Environmental Modelling & Software*, 55: 242-249.
- 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.
- Kendall, M.G., 1975, Rank Correlation Methods. Charles Griffin, London.
- Kinzelbach, W. & Rausch, R., 1995, Grundwassermodellierung- Eine Einführung mit Übungen. Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart 274 p.
- 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 Teerölaltlasten, Report TV 2, Technische Universität, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Dresden, 270 p.

- KORA, 2007, Mikrobiologische NA-Untersuchungsmethoden-Fachliche Grundlagen für die Anwendung von Methoden zur Erfassung des natürlichen mikrobiellen Schadstoffabbaus im Aquifer. DECHEMA, Frankfurt am Main 73 p.
- KORA, 2008, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten - Bewertung und Anwendung. Rechtliche Aspekte, Wirtschaftlichkeit und Akzeptanz-Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Report, DECHEMA e.V., 374 p.
- LABO, 2003, Arbeitshilfe zur Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen, Report, LABO - Ständiger Ausschuss "Altlasten" - ALA, 65 p.
- LABO, 2009, Ad-hoc Unterausschuss „Natürliche Schadstoffminderung“-Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung, Report, LABO - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz-Ständiger Ausschuss Altlasten-ALA, 57 p.
- LABO, 2015, Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung, Report, LABO - Ständiger Ausschuss "Altlasten" - ALA, 65 p.
- LAWA, 1994, Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden, Report, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser unter Vorsitz von Nordrhein-Westfalen, 33 p.
- LAWA, 2004, Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser, Report, 31 p.
- LAWA & LABO, 2006, Grundsätze des nachsorgenden Grundwasserschutzes bei punktuellen Schadstoffquellen, Report, 25 p.
- LAWA, 2016, Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser- Aktualisierte und überarbeitete Fassung, Report, LAWA, Stuttgart, 31 p.
- Liedl, R., Valocchi, A.J., Dietrich, P. & Grathwohl, P., 2005, Finiteness of steady state plumes. *Water Resources Research*, 41: 1-8.
- LUBW, 2013, Leitfaden Grundwasserprobenahme, Report, 1-50 p.
- 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.
- Mann, H. & Whitney, D., 1947, On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *Annals of mathematical Statistics*, 18: 50-60.
- Mann, H.B., 1945, Non parametric test against trend. *Econometrica*, 13: 245-259.
- Marsily, G., 1986, *Quantitative Hydrogeology*. Harcourt Brace Javanovich 440 p.
- 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.
- 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.
- Meckenstock, R.U., Safinowski, M. & Griebler, C., 2004, Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology*, 49: 27-37.
- 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.

- 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.
- Panteleit, B., Jensen, S., Seiter, K., Budde, H. & McDiarmid, J., 2013, A regional geological and groundwater flow model of Bremen (Germany): an example management tool for resource administration. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 164 (4): 569-580.
- 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.
- Rabus, R. & Widdel, F., 1995, Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. *Archives of microbiology*, 163: 96-103.
- 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.
- 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., Kretzschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M., 2010, Lehrbuch der Bodenkunde. Spektrum Akademischer Verlag, Stuttgart 569 p.
- Schocken, M.J. & Gibson, D.T., 1984, Bacterial Oxidation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Acenaphthene and Acenaphthylene. *Applied and Environmental Microbiology*, 48: 10-17.
- 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.
- 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.
- Seiter, K., Panteleit, B. & Hamer, K., 2016, Literaturstudie zum Abbau und Transport von PAK- und BTEX-haltigen Schadstoffgemischen in heterogenen Porengrundwasserleitern. Geologischer Dienst für Bremen-Bremer Geowissenschaftliche Berichte. Shaker Verlag, Aachen, 1-103.
- 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.
- Sigg, L. & Stumm, W., 1989, Transport adsorbierbarer Substanzen in Grundwasser und Bodensystemen. *Aquatische Chemie- Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. Verlag der Fachvereine Zürich B.G. Teubner Verlag Stuttgart 498.
- SLUG, 2000, Mikrobiologische Sanierungsverfahren, Report, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 123 p.
- SLUG, 2003, Handbuch Grundwasserbeobachtung, Report, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 1-40 p.
- Smith, M.R., 1990, The biodegradation of aromatic hydrocarbon by bacteria. *Biodegradation*, 1: 191-206.
- SUBV, 2006, Altlastenbedingte Grundwasserverunreinigungen im Land Bremen, Report, Senator für Bau, Umwelt und Verkehr, Bremen, 78 p.
- Teutsch, G., Grathwohl, P. & Schiedek, T., 1997, Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/ Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Report, Tübingen, 52 p.
- Umweltbundesamt, 2002, Leitfaden-Biologische Verfahren zur Bodensanierung, Report, Umweltbundesamt, Berlin, 1413 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.
- VwVfG, 1976, Verwaltungsverfahrensgesetz- VwVfG - in der Fassung vom 23. Januar 2003. Bundesregierung.
- 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.
- Widdowson, M.A., Mendez, E.I., Chapelle, F.H. & Casey, C., 2005, Natural Attenuation Software.
- Wöstmann, U., 2007, Natürliche Selbstreinigung und Immobilisierung bei schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten- Praxishandbuch zur Sanierungsprüfung. Erich Schmidt Verlag, Berlin 416 p.
- 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.

- 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.
- Zheng, C. & Wang, P.P., 1999, MT3DMS, A modular three-dimensional multi-species transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and users guide, Report, 1-202 p.