

Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Ralf Wege
aus Marburg

Hauptberichter: PD Dr.-Ing. B.Barczewski
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. W. Metzger
Prof. Dr. phil. H. Hötzl

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 2005

Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart
2005

Heft 143 Untersuchungs- und
Überwachungsmethoden für
die Beurteilung natürlicher
Selbstreinigungsprozesse im
Grundwasser

von
Dr.-Ing.
Ralf Wege

**D93 Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher
Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser**

Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Wege, Ralf:

Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für die Beurteilung natürlicher
Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser / von Ralf Wege. Institut für
Wasserbau, Universität Stuttgart. - Stuttgart: Inst. für Wasserbau, 2005

(Mitteilungen / Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart: H. 143)

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2005

ISBN 3-933761-46-8

NE: Institut für Wasserbau <Stuttgart>: Mitteilungen

Gegen Vervielfältigung und Übersetzung bestehen keine Einwände, es wird lediglich um
Quellenangabe gebeten.

Herausgegeben 2005 vom Eigenverlag des Instituts für Wasserbau

Druck: Sprint-Druck, Stuttgart

Vorwort

Die im Rahmen der Forschungsaktivitäten der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (VEGAS) entstandene Dissertation behandelt ein in Deutschland vielfach diskutiertes Thema, bei dem es um die Berücksichtigung und gezielte Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse (Natural Attenuation) im Bereich der Altlastenbearbeitung geht. Der Nachweis über die Eignung natürlicher Selbstreinigungsprozesse setzt prinzipiell Untersuchungen und ein Monitoring zu verschiedenen standorttypischen Parametern voraus. Dies beinhaltet neben der detaillierten Bestimmung der Strömungs- und Transportparameter auch die für die Schadstoffabnahme relevanten Parameter. Erst wenn auf deren Basis über eine Modellbildung (zeitliche Entwicklung der Schadstofffahne) eine Stationarität bzw. ein Schrumpfen der Schadstofffahne sichergestellt werden kann und damit die Qualität einer Sicherung vorliegt, kann ein Verzicht auf aktive Sanierungs- bzw. Sicherungsmaßnahmen in Betracht gezogen werden.

Vor dem Hintergrund derzeit noch offener wissenschaftlicher und praktischer Fragestellungen im Hinblick auf die Beurteilung des Selbstreinigungspotentials, hat sich Herr Wege in der vorliegenden Arbeit mit den bisherigen Methoden und Strategien auseinander gesetzt. Hierbei wurden neue Untersuchungs- und Überwachungsmethoden entwickelt, die bei MNA-Anwendungen bisher noch nicht zur Ermittlung und Bewertung des natürlichen Rückhalts und Abbaus berücksichtigt werden.

Im Mittelpunkt der Arbeit stand die Entwicklung einer Methode, die eine objektive Aussage der PAK-Schadstoffverfügbarkeit zulässt. Die in diesem Zusammenhang ebenfalls konzipierte Infinite-Sink-Extraktion erlaubt neben der Quantifizierung der mit Wasser freisetzbaren PAK-Schadstoffanteile die Aufnahme idealer Desorptionskinetiken und damit eine Abschätzung der Freisetzungsraten sorbierter Schadstoffkomponenten aus Feststoffmaterialien.

Zusätzlich zu der PAK-Verfügbarkeitsstudie wurden Methoden zur Eingrenzung mikrobiologisch aktiver Bereiche ausgearbeitet und auf den untersuchten Modellstandort angewendet. Für die Identifizierung eisenreduzierender Zonen im Aquifer und für die Abschätzung des dort vorliegenden Eisen(III)-oxidationspotentials - in Abhängigkeit der Verfügbarkeit der Eisenspezies - wurde ein nasschemisches Extraktionsverfahren entwickelt. Des Weiteren konnten erstmals exotherme Abbauprozesse im Aquifer direkt erfasst und abgegrenzt werden. Die messtechnische Umsetzung erfolgte durch die Installation von stationären Temperaturmessfühlern und der kontinuierlichen Aufzeichnung der Aquifertemperatur in unterschiedlichen Tiefen entlang der Hauptschadstoffachse.

Im Ganzen stellen die in der vorliegenden Arbeit von Herrn Wege entwickelten Untersuchungs- und Überwachungsmethoden eine wissenschaftlich und ökonomisch interessante Alternative bzw. Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungs- und Monitoringelementen dar, mit denen eine Beurteilung des Selbstreinigungspotentials möglich ist.

Stuttgart, im Mai 2005

Baldur Barczewski

Danksagung

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes (Förderkennzeichen 02WT9955/3) mit dem Titel „Entwicklung einer Methode zum Nachweis der Stationarität von PAK-Fahnen im Grundwasser“, das ich am Institut für Wasserbau der Universität Stuttgart als wissenschaftlicher Mitarbeiter betreute. Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Arbeitskollegen, Projektpartner und Freunde hätte ich diese Arbeit nicht erfolgreich abschließen können.

Meinem Doktorvater Herrn PD Dr.-Ing. Barczewski danke ich herzlich für die Übernahme des Hauptreferats. Durch seine vielfältigen Anregungen und wertvollen Diskussionen sowie die mir gewährte Freiheit bei der wissenschaftlichen Bearbeitung trug er maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Bei Herrn Prof. Metzger und Herrn Prof. Hötzl möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates und die Unterstützung bei der Fertigstellung meiner Arbeit bedanken. Herrn Prof. Helmig danke ich insbesondere für die Bereitschaft, als Stellvertreter für meinen erkrankten Doktorvater, kurzfristig den Hauptbericht übernommen zu haben.

Herrn Dr. Klaas gilt mein sehr herzlicher Dank für sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit, sowie für seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft über all die Jahre und seine kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für den schnellen Bau der Sondermessstellen und den vielen anderen notwendigen Auf- und Umbauarbeiten sei den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts gedankt. Insbesondere sei hierbei die tatkräftige und engagierte Mithilfe von Jürgen Laich und Henning Eickhoff erwähnt. Besten Dank auch an Steffen Hägele und Wolfgang Rempp vom E-Labor für die Arbeiten an den Temperatursensoren. Bei den Mitarbeitern des Chemielabors Tanja Fimpel, Christina Templin, Tobias Eder und Radoslav Ninov möchte ich mich für die enge und angenehme Zusammenarbeit bedanken.

Weiterhin danke ich allen Kolleginnen und Kollegen von VEGAS für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die freundschaftliche Zusammenarbeit. Insbesondere erwähnt seien hierbei Oliver Trötschler, Volker Schrenk, Katrin Batereau, Martin Müller, Johannes Schnieders, Thomas Haslwimmer, Philipp Greiner, Ralf Philippin und Jürgen Braun.

Bedanken möchte ich mich auch bei Timm Bromm und Sylvia Mackenberg für die kritische Durchsicht der ersten Fassungen meines Manuskriptes.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern sowie meiner Freundin Waty, ohne deren Rückhalt und Unterstützung ich es nicht geschafft hätte, die Arbeit fertig zu stellen.

Stuttgart, im Mai 2005

Ralf Wege

Inhaltsverzeichnis:

Abbildungsverzeichnis:.....	IV
Tabellenverzeichnis:.....	VIII
Abkürzungsverzeichnis:.....	X
Symbolverzeichnis:.....	XI
Kurzfassung.....	XIII
Abstract.....	XV
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise	4
2 Grundlagen zu Natural Attenuation	7
2.1 Begriffsbestimmungen	7
2.1.1 Natural Attenuation.....	7
2.1.2 Monitored Natural Attenuation.....	7
2.1.3 Enhanced Natural Attenuation.....	8
2.2 Entwicklungsstadien von Schadstofffahnen.....	8
2.3 Grundlegende Prozesse bei Natural Attenuation.....	9
2.3.1 Transportprozesse.....	9
2.3.2 Verdünnung.....	12
2.3.3 Sorption / Desorption.....	12
2.3.4 Biologische Abbauprozesse	15
2.4 Schadstoffverhalten der PAK und BTXE im Grundwasser	17
2.4.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der PAK und BTXE.....	17
2.4.2 Mikrobielle Abbaubarkeit der PAK und BTXE	19
3 Modellstandort „Stürmlinger Sandgrube“	21
3.1 Lage und Historie	21
3.2 Geologie und Hydrogeologie.....	23
3.3 Ausbau des Messstellennetzes.....	24
4 Markierungsversuch am Modellstandort.....	27
4.1 Verwendete Tracerfarbstoffe.....	27
4.2 Entwicklung einer Fluorometermesszelle zur Multitracerbestimmung	29
4.3 Durchführung des Markierungsversuchs	31
4.4 Tracerdurchbruchkurven	33

4.5	Auswertung des Tracerversuches.....	36
5	Untersuchung zur Verfügbarkeit der PAK.....	39
5.1	Hintergrund	39
5.2	Methodischer Ansatz und Vorgehensweise	40
5.3	Auswahl des sandigen Versuchsmaterials.....	44
5.4	Herstellung und Charakterisierung des Versuchsmaterials.	44
5.5	Extraktionsvorversuche.....	49
5.5.1	Vorauswahl der Lösungsmittel und Extraktionsverfahren	49
5.5.2	ASE-Extraktionsversuche.....	54
5.5.3	Ultraschall-Extraktionsversuche	57
5.6	Konzeption eines innovativen Extraktionsverfahrens für wässrige Eluate	59
5.6.1	Aufbau der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung	60
5.6.2	Optimierung der Infinite-Sink-Extraktion.....	61
5.6.3	Desorptionskinetik zur Festlegung einer praxistauglichen Extraktionsdauer für die Extraktionssequenz	65
5.7	Festlegung der Extraktionssequenz und Verfügbarkeitsklassen	71
5.8	Oberflächenmessungen	73
5.8.1	Messverfahren der Oberflächenmessung	73
5.8.2	Optimierung der Oberflächenmessung.....	74
5.9	Durchführung der Extraktionssequenz und Oberflächenmessungen.....	76
5.10	Übertragung der Extraktionssequenz auf C _{org} -reichen Boden	82
5.10.1	Charakterisierung des C _{org} -reichen Versuchsmaterials.....	82
5.10.2	Anwendung der Infinite-Sink-Extraktion (Mannheimboden)	86
5.10.3	Umsetzung der Extraktionssequenz auf den Mannheimboden	89
6	Bestimmung der Schadstoffkonzentration im Sediment und Grundwasser am Modellstandort.....	94
6.1	Hintergrund	94
6.2	Grundwasseruntersuchungen	95
6.2.1	Beprobungsumfang und Auswahl eines Tiefenhorizontes	95
6.2.2	Mittelwertbetrachtung der einzelnen Schadstoffparameter	98
6.2.3	Zeitreihenbetrachtung der 16 EPA-PAK im Grundwasser entlang der Fahnenachse für die 19 Beprobungen	102
6.2.4	Zusammenführung der Ergebnisse aus den durchgeführten Grundwasseruntersuchungen	106
6.3	Sedimentuntersuchungen	107

6.3.1	Abschätzung der sorbierten PAK-Menge über das K_{OC} -Konzept	107
6.3.2	Ermittlung der tatsächlich auf dem Sediment vorhandenen PAK-Gehalte	109
6.4	Kolloiduntersuchungen.....	111
6.4.1	LIBD-Messungen.....	112
6.4.2	ESEM-Messungen.....	115
6.4.3	Schlussfolgerungen aus den Kolloiduntersuchungen.....	117
7	Identifizierung der mikrobiologischen Aktivität am Modellstandort	118
7.1	Bestimmung der Eisen(II)/(III)-Gehalte am Modellstandort.....	118
7.1.1	Hintergrund.....	118
7.1.2	Konzeption eines Extraktionsschemas zur Bestimmung der Eisengehalte im Aquifer	121
7.1.3	Probengewinnung und Probenvorbereitung für die Eisenuntersuchung am Modellstandort.....	126
7.1.4	Eisen(II)/(III) Bestimmung.....	127
7.2	Bestimmung der Temperatur im Aquifer	132
7.2.1	Methodischer Ansatz	132
7.2.2	Durchführung der Temperaturmessungen	134
8	Bedeutung der erarbeiteten Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für MNA.....	138
9	Zusammenfassung und Ausblick	143
10	Literaturverzeichnis.....	147

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1.1: Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen im Boden und Grundwasser (geändert nach [Weber 2002])	1
Abbildung 1.2: Draufsicht der Ausbreitung von Schadstofffahnen im Grundwasser	2
Abbildung 1.3: Untersuchte Themenbereiche	5
Abbildung 2.1: Beispiel eines MNA-Konzeptes [ITVA 2003]	8
Abbildung 2.2: Phasen der Fahnenentwicklung im Grundwasser bei abbaubaren organischen Schadstoffen (abgewandelt nach Doll & Püttmann 1999)	9
Abbildung 2.3: Abfolge der Redoxzonierungen beim mikrobiologischen Abbau organischer Belastungen [nach Lovley et al. 1994].....	16
Abbildung 2.4: Strukturformeln ausgewählter PAK (16 EPA-PAK)	17
Abbildung 2.5: Strukturformeln der BTXE	19
Abbildung 3.1: Lageplan der Stürmlinger Sandgrube mit Messstellennetz	22
Abbildung 3.2: Ganglinie des Grundwasserstandes am Standort „Stürmlinger Sandgrube“ für den Pegel P 66.....	24
Abbildung 3.3: Lageplan der Multilevelmessstellen mit schematischer Skizze einer Multilevelmessstelle	25
Abbildung 4.1: Strukturformeln der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat	28
Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Fluorometers	29
Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Fluorometermesszelle.....	30
Abbildung 4.4: Fluorometermesszelle	31
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Markierungsversuchs.....	31
Abbildung 4.6: Tracerzugabe an Messstelle E1/3 (links) und Aufbau der Vor-Ort-Messung an Messstelle E2/8 (rechts)	32
Abbildung 4.7: Durchbruchskurven für ausgewählte Tiefenbereiche der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat (Labormessungen)	34
Abbildung 4.8: Fluoreszenzintensitäten für Natriumnaphthionat (Labormessungen).....	35
Abbildung 4.9: Durchbruchskurven für ausgewählte Tiefenbereiche der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat (Feldmessungen)	36
Abbildung 4.10: Durchgangs- und Summenkurve für Uranin (Labormessung).....	38
Abbildung 5.1: Modellvorstellung zur PAK-Sorption.....	42
Abbildung 5.2: Spaltung von huminstoffgebundenem 1,2-Dihydroxyphenanthren	43
Abbildung 5.3: Ausgangsmaterial.....	45

Abbildung 5.4: Sieblinienkurven des Ausgangs- und Versuchsmaterials	45
Abbildung 5.5: GC-Chromatogramm eines ASE-Extraktes des eingesetzten Versuchsmaterials.....	47
Abbildung 5.6: PAK-Gehalte des aufgearbeiteten Versuchsmaterials	47
Abbildung 5.7: Feststoff TOC mit Keramikschälchen.....	48
Abbildung 5.8: TC-Verlauf (linkes Bild) und TIC-Verlauf (rechtes Bild) des Versuchsmaterials.....	48
Abbildung 5.9: Vergleich der Lösungsmittelverfärbung bei Kontakt mit Teeröl.....	51
Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der vorläufigen sequentiellen Extraktion.....	53
Abbildung 5.11: ASE-Apparatur zur Extraktion der Feststoffproben	54
Abbildung 5.12: PAK-Extraktionsausbeuten der drei ASE-Extraktionsvorversuche	56
Abbildung 5.13: PAK-Extraktionsausbeuten der Ultraschallextraktion mit Isopropanol für unterschiedliche Extraktionszeiten	57
Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der PAK-Extraktionsausbeuten der unterschiedlichen Extraktionsvorversuche	58
Abbildung 5.15: Schematischer Aufbau der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung	61
Abbildung 5.16: Verlauf der relativen PAK - Gehalte im Wasser und auf dem XAD-2 Harz (grobporige Gewebehülse)	63
Abbildung 5.17: Verteilung der PAK während des Langzeitdesorptionsversuches.....	66
Abbildung 5.18: Zeitliche Darstellung des durch das XAD-2 sorbierten PAK-Mengenanteils	67
Abbildung 5.19: Sorbierte PAK-Menge auf dem XAD-2 Harz der einzelnen ausgetauschten Gewebehülsen	68
Abbildung 5.20: PAK Verteilungsmuster auf dem XAD-2 Harz während der Desorptionsstudie.....	69
Abbildung 5.21: Bilanzierung der PAK-Verteilung nach 50-tägiger Extraktionsdauer mit dem XAD-2 Harz	70
Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der ausgearbeiteten sequentiellen Extraktion ...	72
Abbildung 5.23: Oberflächenmessgerät	73
Abbildung 5.24: Stickstoffisotherme des ungemahlen Versuchsmaterials.....	74
Abbildung 5.25: Vorgehensweise und Umsetzung der sequentiellen Extraktion	77
Abbildung 5.26: Summe der 16 EPA-PAK der einzelnen Extraktionsschritte	78
Abbildung 5.27: Extraktionsausbeuten der ersten beiden Extraktionsschritte	79
Abbildung 5.28: PAK-Massenverteilung der einzelnen Extraktionsschritte.....	79
Abbildung 5.29: Auswirkungen der Extraktionssequenz auf die spezifische Oberfläche	80
Abbildung 5.30: Sequenzextrakte der einzelnen Extraktionsschritte	81

Abbildung 5.31: Feststoff TC des Versuchsmaterials vor (links) und nach der Extraktionssequenz (rechts).....	82
Abbildung 5.32: Sieblinie des eingesetzten Corg-reichen Versuchsmaterials (Mannheimboden)	83
Abbildung 5.33: PAK-Gehalte des Mannheimbodens	85
Abbildung 5.34: TC-Verlauf (links) und TIC-Verlauf (rechts) des Mannheimbodens	85
Abbildung 5.35: Verteilung der PAK während der ersten Versuchsreihe des Mannheimbodens.....	86
Abbildung 5.36: Zeitliche Darstellung des durch das XAD-2 Harz sorbierten PAK-Mengenanteils des Mannheimbodens.....	87
Abbildung 5.37: PAK-Verteilungsmuster auf dem XAD-2 Harz im Rahmen der zweiten Versuchsreihe mit der Infiniten-Sink-Extraktionstechnik (Mannheimboden)	88
Abbildung 5.38: Summe der 16 EPA-PAK der einzelnen Extraktionsschritte	90
Abbildung 5.39: PAK-Verteilung im ersten Extraktionsschritt.....	90
Abbildung 5.40: PAK-Massenverteilung für die einzelnen Extraktionsschritte	91
Abbildung 5.41: Sequenzextrakte der einzelnen Extraktionsschritte	92
Abbildung 5.42: Feststoff TC des Mannheimbodens vor (links) und nach der Extraktionssequenz (rechts).....	92
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Multilevelmessstellen	95
Abbildung 6.2: Grundwasserprobenahme	96
Abbildung 6.3: Mittelwert der PAK-Grundwasserkonzentrationen aus den 19 Beprobungen (Summe aus: Naphthalin, Pyren, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren).....	97
Abbildung 6.4: PAK-Gehalt im Sediment der Messstelle E1/3.....	98
Abbildung 6.5: Mittelwert der PAK-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)	99
Abbildung 6.6: Mittelwert der BTXE-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)	100
Abbildung 6.7: Mittelwert der CKW-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)	100
Abbildung 6.8: Mittelwert der TOC-Gehalte entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)	102
Abbildung 6.9: Zeitreihe der PAK-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)	103
Abbildung 6.10: Konzentrationsverläufe der Messstellen E1/3 und E2/8 (Tiefe: 13-14m) ...	103
Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Untergrundes und der mittleren Fließzeiten von Messstelle E1/3.....	104
Abbildung 6.12: Thermoflow (links) und thermischer Sensor (rechts).....	105

Abbildung 6.13: Vertikalgeschwindigkeit der Tiefenmessstelle	105
Abbildung 6.14: Gegenüberstellung gemessener und berechneter PAK-Gehalte für die Messstelle E3/15	110
Abbildung 6.15: Prinzip der LIBD/LIBS (Laserinduzierte Breakdown Detektion bzw. Spektroskopie) nach Ngo Manh et al. [2003]	112
Abbildung 6.16: Teilchenanzahl im Grundwasser entlang Hauptfließrichtung (Messstellen E1/3 - E5/21)	113
Abbildung 6.17: Mittlerer Kolloiddurchmesser entlang der Hauptfließrichtung (Messstellen E1/3 - E5/21)	114
Abbildung 6.18: Planare Kontaktfläche eines Naphthalinmoleküls	114
Abbildung 6.19: Aufnahmen der ESEM-Untersuchungen aus der Tiefe von 13-14 m u. GOK: (links: Messstelle E1/3; rechts: Messstelle E3/15)	116
Abbildung 6.20: Aufnahmen der ESEM-Untersuchungen der Messstelle E5/21 aus einer Tiefe von 24-25 m u. GOK (links und rechts: SiO ₂ Verbindungen)	116
Abbildung 7.1: Extraktionsschema zur Eisenbestimmung	122
Abbildung 7.2: Vorgehensweise zur Überprüfung der verschiedenen Säureaufschlussverfahren.....	124
Abbildung 7.3: Wiederfindungsraten für die eingesetzten Eisenverbindungen	126
Abbildung 7.4: Probenzerkleinerung (von links: Ausgangsmaterial, manuelle Zerkleinerung, Mahlung mit Kugelmühle).....	127
Abbildung 7.5: Eisengehalte des Aquifermaterials (Fe ²⁺ und Fe ³⁺) im Zuström und im Abstrom zur Schadensquelle (Messstellen T26 bis E7/T27).....	128
Abbildung 7.6: Eisen(III)-Gehalte aus 0,1 m und 1 m H ₂ SO ₄ -Aufschlüssen.....	129
Abbildung 7.7: Eisen(II)-Gehalte aus 0,1 m und 1 m H ₂ SO ₄ -Aufschlüssen.....	130
Abbildung 7.8: Prozentualer Anteil von Eisen(II)/(III) aus dem 0,1 m H ₂ SO ₄ -Aufschluss...	131
Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Aquifertemperatur.....	134
Abbildung 7.10: Vertikales Temperaturprofil der Messstellen T26 (oben) und E7/T27 (unten)	135
Abbildung 7.11: Einfluss der Sommertemperatur auf den Temperaturverlauf im Aquifer	136
Abbildung 7.12: Temperaturverlauf im Aquifer entlang des Abstroms	137

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 2.1:	Freiwerdende Enthalpie in Abhängigkeit unterschiedlicher Elektronenakzeptoren am Beispiel der Mineralisation von Naphthalin [McFarland & Sims 1991]	16
Tabelle 2.2:	Physikalisch-chemische Parameter der 16 PAK der US-EPA Prioritäten Liste. Angaben aus: ¹⁾ Mackay & Shiu [1977]; ²⁾ Walters & Luthy [1984]; ³⁾ Yalkowsky & Valvani [1979]; ⁴⁾ Sims & Overcash [1983]; ⁵⁾ Miller et al. [1985]	18
Tabelle 2.3:	Physikalisch-chemische Parameter der BTXE. Angaben aus: ¹⁾ Keeley et al. [1988], ²⁾ Abdul et al. [1987], ³⁾ Verschuren [1997], ⁴⁾ Owens et al. [1986], ⁵⁾ Hodson & Williams [1988]	19
Tabelle 3.1:	Schematische Gliederung des Quartärs nach Bartz [1982]	23
Tabelle 4.1:	Zur Wassermarkierung eingesetzte und zugelassene Fluoreszenzfarbstoffe	28
Tabelle 4.2:	Details zur Tracerzugabe	32
Tabelle 4.3:	Parameter der Fluoreszenzmessung mit dem Filterfluorometer	33
Tabelle 4.4:	Ergebnisse der verschiedenen Auswertemethoden	37
Tabelle 5.1:	Kenndaten des eingesetzten Ausgangs- und Versuchsmaterials	46
Tabelle 5.2:	GC-MS Bedingungen	46
Tabelle 5.3:	Charakteristische Kenngrößen des Versuchsmaterials	49
Tabelle 5.4:	Verwendete Lösungsmittel für die Extraktionsvorversuche	50
Tabelle 5.5:	HPLC-Bedingungen für die analytische Bestimmung der PAK	53
Tabelle 5.6:	ASE-Extraktionsbedingungen für die unterschiedlichen Extraktionsmittel ...	54
Tabelle 5.7:	Wiederfindung von PAK aus dem kontaminierten BAM-Referenzmaterial	55
Tabelle 5.8:	Versuchsbedingungen für die Auswahl der Gewebehülsen und Anströmungsart	62
Tabelle 5.9:	Vergleich der PAK-Freisetzungsraten aus dem Versuchsmaterial	64
Tabelle 5.10:	Abgeleitete PAK-Verfügbarkeitsklassen aus der sequentiellen Extraktion	72
Tabelle 5.11:	Ergebnisse der spezifischen Oberflächen für das gemahlene und ungemahlene Versuchsmaterial (BET-Methode)	75
Tabelle 5.12:	Extraktionsausbeuten der jeweiligen Extraktionsschritte bezogen auf die PAK-Gesamtmasse	82
Tabelle 5.13:	Gegenüberstellung der Kenndaten der beiden eingesetzten Feststoffe	83
Tabelle 5.14:	Spezifische Oberflächen des Mannheimbodens	84

Tabelle 5.15:	Kohlenstoffgehalte des Mannheimbodens und des sandigen Versuchsmaterials.....	86
Tabelle 5.16:	Vergleich der PAK-Verfügbarkeiten des Mannheimbodens und des sandigen Versuchsmaterials vom Modellstandort.....	93
Tabelle 6.1:	Beprobungsumfang für die Grundwasseruntersuchungen.....	95
Tabelle 6.2:	Chromatographische Bedingungen der BTXE und CKW Analyse.....	96
Tabelle 6.3:	K _{OC} -Verteilungskoeffizienten für ausgewählte PAK.....	108
Tabelle 6.4:	Berechnung der nach dem K _{OC} -Konzept auf dem Aquifermaterial sorbierten PAK-Mengen (Tiefe 13-14 m u. GOK).....	109
Tabelle 6.5:	Resultierende PAK-Gehalte aus der analytischen Messung und aus dem K _{OC} -Konzept.....	110
Tabelle 6.6:	Abschätzung der kolloidbedingten Naphthalinkonzentration.....	115
Tabelle 7.1:	Häufig anzutreffende Eisenspezies in aeroben und anaeroben Aquifern ..	119
Tabelle 7.2:	Ergebnisse der Überprüfung der verschiedenen Säureaufschlussverfahren.....	125
Tabelle 7.3:	Säurevolumina und Probenmengen.....	127
Tabelle 7.4:	Berechnung der theoretisch benötigten Menge an Eisen(III) für eine vollständige Mineralisation von Naphthalin.....	132
Tabelle 7.5:	Berechnung der Temperaturänderung bei völligem biochemischem Umsatz des TOC.....	133
Tabelle 8.1:	Neu entwickelte und angewendete Untersuchungs- und Überwachungsmethoden.....	138
Tabelle 8.2:	Übersicht einer Auswahl konventioneller Methoden/Parameter im Hinblick auf Natural Attenuation.....	142

Abkürzungsverzeichnis:

Abkürzungen	Bedeutung
ASE	Accelerated Solvent Extraction
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BTXE	Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol
DCE	Dichlorethylen
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
DEV-S4	Deutsche Eineiheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung (Gruppe S): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser
ECD	Elektroneneinfangdetektor
ENA	Enhanced Natural Attenuation
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massendetektor
GOK	Geländeoberkante
HS-GC	Gaschromatograph mit Headspacetechnik
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
LED	Leuchtdiode
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MNA	Monitored Natural Attenuation
NA	Natural Attenuation
OES	Optische Emissions Spektrometrie
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PER	Perchlorethylen
RT	Raumtemperatur
TC	Gesamtkohlenstoff
TIC	Gesamtkohlenstoff anorganisch
TOC	Gesamtkohlenstoff organisch
TRI	Trichlorethylen

Symbolverzeichnis:

Variable	Bedeutung	Dimension
A	Querschnittsfläche	m^2
A_0	Spezifische Oberfläche	m^2/g
α	Longitudinale Dispersivität	m
c	Stoffkonzentration	kg/m^3
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration	kg/m^3
c_{org}	Organischer Kohlenstoffanteil	-
c_P	Spezifische Wärme	$kJ/(kg \cdot K)$
c_s	Beladung des Adsorbens	-
c_{smax}	Gleichgewichtssättigungsbeladung des Adsorbens	-
c_w	Stoffkonzentration im Wasser	kg/m^3
D	Molekularer Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient	m^2/s
D_l	Longitudinaler Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_t	Transversaler Dispersionskoeffizient	m^2/s
D_v	Vertikaler Dispersionskoeffizient	m^2/s
d_x	Korndurchmesser bei x % Siebdurchgang	m
eeq	Elektronenäquivalent	-
F	Diffusiver Fluss	$kg/(m^2 \cdot s)$
f_{oc}	Anteil des organischen Kohlenstoffs im Feststoff	-
G	Freie Enthalpie	J
h	Druckhöhe	m
K_d	HENRY-Verteilungskoeffizient	m^3/kg
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
K_f	Verteilungskoeffizient der FREUNDLICH-Isotherme	m^3/kg
k_l	Sorptionskoeffizient der LANGMUIR-Isothermen	-
K_{oc}	Organischer Kohlenstoff/Wasser Verteilungskoeffizient	m^3/kg
K_{ow}	Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient	-
l	Fließlänge	m
n	FREUNDLICH-Exponent	-
n_f	Durchflusswirksamen Hohlraumanteil	-
Q	Durchfluss	m^3/s

Q	Wärmemenge	J
R	Widerstand	Ω
Re	Reynoldszahl	-
s	Abstand	m
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
t	Zeit	s
τ	Tortuositätsfaktor	-
U	Ungleichförmigkeitszahl	-
v_a	Abstandsgeschwindigkeit	m/s
v_{dom}	Dominierende Abstandsgeschwindigkeit	m/s
v_f	Filtergeschwindigkeit	m/s
v_{max}	Maximale Abstandsgeschwindigkeit	m/s
v_{med}	Mediane Abstandsgeschwindigkeit	m/s
x	Strecke	m

Kurzfassung

An einem kontaminierten Standort wirken der Schadstoffausbreitung im Aquifer natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse entgegen, die unter günstigen Randbedingungen zu einem Stagnieren oder Schrumpfen der Schadstofffahne im Abstrom des Schadensherdes führen. Sollen derartige Prozesse bei der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden, setzt dies nach gegenwärtigem Kenntnisstand detaillierte Untersuchungen zu standortspezifischen Gegebenheiten voraus. Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungs- und Überwachungsmethoden zu verschiedenen Parametern ausgearbeitet, die für eine ganzheitliche Beurteilung des Selbstreinigungspotentials am Beispiel eines gaswerkstypischen Schadenfalls genutzt werden können.

Im ersten Schritt der Arbeit wurde für die Bestimmung der hydrogeologischen Situation (longitudinale Dispersivität, Abstandsgeschwindigkeit und vertikale Dispersionseffekte) an einem Modellstandort ein Multilevelmultitracerversuch mit drei Tracerfarbstoffen (Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat) durchgeführt. Um den finanziellen und personellen Aufwand eines solchen Versuches zu verringern, wurde eine Fluorometermesszelle gebaut, mit der sich die drei fluoreszierenden Tracerfarbstoffe selektiv nebeneinander im Grundwasser vor Ort erfassen lassen. Neben der automatischen Bestimmung der Tracerfarbstoffe am Modellstandort erfolgte zusätzlich die Ermittlung der Fluoreszenzintensitäten an ausgewählten Proben konventionell mit einem Filterfluorometer im Labor.

Im zweiten Schritt der Arbeit wurde eine neue Untersuchungsmethode konzipiert, mit der sich die unterschiedlich gut verfügbaren, sedimentgebundenen PAK-Anteile des Feldstandortes charakterisieren lassen. Aufbauend auf einer Extraktionssequenz wurden die zunehmend schwerer verfügbaren PAK von den leichter verfügbaren PAK getrennt und die dabei eluierten PAK-Anteile unterschiedlichen Verfügbarkeitsklassen zugeteilt. Die durchgeführten Extraktionen am kiesig-sandigen Material vom Modellstandort zeigten eindeutig, dass trotz des gealterten, real kontaminierten Materials, die Sorption der einzelnen PAK schwächer ausfiel als erwartet und der wesentliche PAK-Massenanteil gut verfügbar war. Der Befund einer guten Verfügbarkeit konnte durch Langzeitdesorptionsversuche mit Hilfe einer neu konzipierten Infinite-Sink-Extraktionstechnik untermauert werden. Um die Übertragbarkeit sowohl der Extraktionssequenz als auch die der Infinite-Sink-Extraktion auf andere Böden zu prüfen, wurden beide Verfahren auf einen mit PAK kontaminierten Boden mit einem hohen organischen Kohlenstoffanteil angewendet.

Die Gültigkeit der aus der sequentiellen Extraktion abgeleiteten PAK-Verfügbarkeit für den Modellstandort konnte durch die Boden- und Grundwasseruntersuchungen bestätigt werden. Im Gegensatz zu der ausgedehnten PAK-Schadstofffahne des Grundwassers konnten im Sediment nur im direkten Randbereich des Phasenkörpers nennenswerte PAK-Gehalte nachgewiesen werden. In Bereichen, in denen PAK-Schadstoffkonzentrationen von einigen hundert µg/l im Grundwasser bestimmt wurden, lagen die PAK-Gehalte im Sediment im Bereich der analytischen Nachweisgrenze. Ein relevanter Beitrag der hohen PAK-Gehalte im Grundwasser durch Kolloide konnte anhand der Ergebnisse aus den LIBD- und ESEM-Messungen ausgeschlossen werden. Somit stand die am Modellstandort analytisch bestimmte PAK-Schadstoffverteilung zwischen Feststoff und Grundwasser deutlich im Widerspruch zu einem theoretischen Ansatz, nach dem – auf Basis einer empirischen Korrelation

zwischen K_{ow} und K_{oc} – der überwiegende Anteil der PAK auf dem Sediment sorbiert hätte vorliegen müssen.

Auffällig war die im Grundwasserleiter auftretende starke örtliche Konzentrationsabnahme der untersuchten Schadstoffe (PAK, BTXE und CKW), die auf mikrobiologische Abbauprozesse hindeutete. Im Fall der ebenfalls am Standort vorliegenden CKW konnte dabei anhand der Abbaufolge $PCE \rightarrow TRI \rightarrow DCE \rightarrow VC$ ein für reduktive Dechlorierungsprozesse typisches Konzentrationsmuster entlang der Schadstoffachse festgestellt werden.

Für den qualitativen Nachweis mikrobiologischer Abbauprozesse am Modellstandort wurden im Rahmen der Arbeit schließlich zwei weitere, voneinander unabhängige Kenngrößen untersucht. Zum einen wurde ein nasschemisches Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Fe(III)/(II)-Verteilung im Sediment ausgearbeitet, mit dem Bereiche einer verstärkten Eisenreduktion identifiziert und Aussagen zur Eisenverfügbarkeit getroffen werden konnten. Zum anderen konnten durch stationär eingebaute Temperaturmessfühler Aquiferzonen mit erhöhten Temperaturen identifiziert werden, die auf eine verstärkte mikrobiologische Aktivität schließen lassen. So traten die höchsten Temperaturen in den Tiefenbereichen auf, in denen auch die höchsten Schadstoffkonzentrationen vorlagen.

Abstract

At contaminated sites, natural attenuation processes impede the spread of contaminants in the aquifer. Under favourable conditions, these processes may even lead to the stagnation or shrinkage of the contaminant plume. In order to consider these processes in the treatment of residual wastes detailed exploration of site characteristics is required. Gathering this information is often very costly and time consuming.

In the present dissertation investigation and monitoring methods for different parameters were devised, which can be used for the integrated evaluation of the natural attenuation potential of former gas work sites.

In the works' first stage, a multilevel multitracer experiment using three dyed tracers (Uranine, Sulforhodamine B und Sodium Naphthionate) was accomplished to determine the hydrogeological conditions (longitudinal dispersivity, velocity, and vertical dispersion effects) at a PAH-contaminated model site. To reduce material and personnel costs, a new field fluorometer was developed, that allowed a simultaneous and selective measurement of the concentrations of each of the three dyed tracers. In addition to the automatic field measurements conducted at the test site, the fluorescence intensities were measured for selected samples in the lab by a conventional filter fluorometer.

In the work's second stage, a new method was designed to characterise the availability of the sediment-bound PAH. Based on an extraction sequence the less available PAHs were separated from the more available PAHs. The extraction, which was carried out on a gravely-sand material from the test site, clearly demonstrated that despite of the aged creosote-contamination, a substantial percentage of the PAH mass downstream the old waste deposits was readily available. Furthermore there was no evidence that considerable amounts of the PAH were bound to inner surfaces which are inaccessible to common extraction procedures.

The finding that PAHs were highly available could be corroborated through the application of a newly conceived infinite-sink-extraction technology. Additionally, the transferability of the extraction sequence as well as the infinite-sink-extraction could be ensured by its application to a PAH-contaminated soil with a high organic content.

The validity of the PAH availability was furthermore confirmed by the results of comprehensive soil and groundwater investigations which were carried out during the course of the dissertation. Unlike the elongated PAH contaminant plume in the groundwater, appreciable PAH concentrations in the soil were measurable only in an area immediately bordering the old waste deposits. In regions in which the groundwater concentrations of PAH were measured at a few hundred $\mu\text{g/l}$, the sediment PAH concentration was near the analytical detection limit. A relevant contribution of a PAH transport by colloids in groundwater could be ruled out based on the results of the LIBD and ESEM measurements. The PAH partitioning between solids and groundwater which was determined analytically, contradicted the theoretical approach commonly found in the literature which was based on a correlation between K_{ow} and K_{oc} .

Along the plume notable concentration reductions of the studied contaminants (PAH, BTXE und CHC) suggest the action of biological degradation processes. On the basis of the degra-

ation series (PCE → TRI → DCE → VC), a concentration pattern typical for dechlorination processes could be observed in the case of the CHC's.

Two additional independent parameters, the Fe(III)/Fe(II) ratio and the aquifer temperature, were investigated within the course of the project to qualitatively verify the existence of microbiological degradation processes at the test site. To determine the Fe(III)/Fe(II) ratio in the sediments a wet chemical extraction process was used. With the change of this ratio along the plume regions of stronger iron reduction could be identified and conclusions about the availability of iron could be drawn. The existence of microbiological degradation processes was also confirmed by the temperature measurements with built-in temperature sensors. As expected a good correlation between the temperature and the contaminant concentration could be observed. So a horizontal and a vertical temperature profile could be measured downstream of the contamination source, which indicates increased microbiological activity.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die allgegenwärtigen Belastungen der Umwelt mit anthropogenen Schadstoffen, die ein Resultat der verstärkten wirtschaftlichen Aktivität sind, stellen ein hohes Gefährdungspotential für Ökosysteme dar. Insbesondere vom Zeitpunkt der Industrialisierung bis Mitte des 20. Jahrhunderts war diese Aktivität des Wirtschaftswachstums geprägt durch Herstellungsprozesse (Kohlevergasung, Soda-Herstellung, Teerfarbstoffe etc.), die zu erheblichen Einträgen von Schadstoffen in die Umwelt führten. Allein in der Bundesrepublik Deutschland existieren laut Angaben des Umweltbundesamtes 100129 erfasste Altablagerungen und 259883 potentiell kontaminierte Altstandorte [UBA 2004], wobei der überwiegende Anteil der Schadensfälle auf Kontaminationen mit organischen Schadstoffen zurückgeführt werden kann. Eine wichtige Schadstoffgruppe bilden hierbei die Kohlenwasserstoffverbindungen, zu denen die Mineralökohlenwasserstoffe (MKW) und die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zählen.

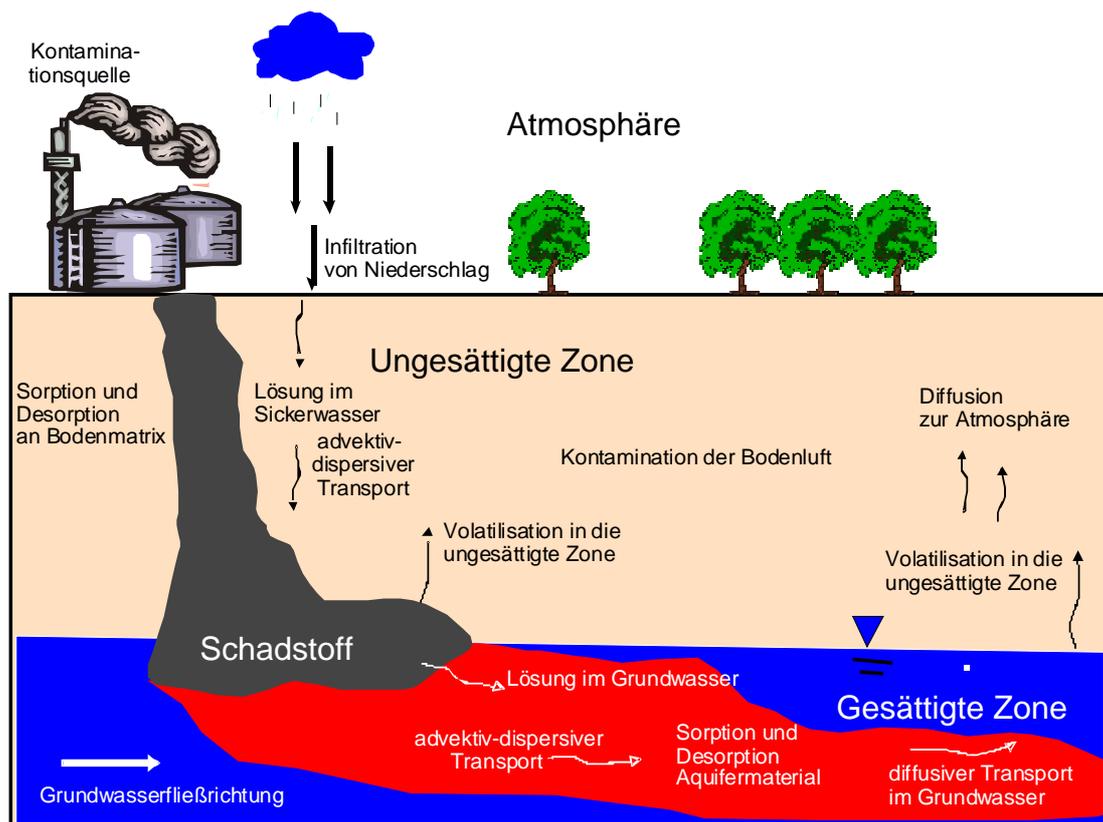


Abbildung 1.1: Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen im Boden und Grundwasser (geändert nach [Weber 2002])

Im Regelfall sind die altlastenverdächtigen Flächen auf oberflächliche punktuelle Schadstoffeinträge zurückzuführen. Die dabei in die ungesättigte Bodenzone eingedrungenen Schadstoffe unterliegen verschiedenen physikochemischen Transport- und Umwandlungsprozessen (siehe Abbildung 1.1). Zunächst kommt es aufgrund des Transports der Schadstoffe durch die ungesättigte Bodenzone zu Kontaminationen des Bodens, der Bodenluft und des

Bodenwassers. Gelangen die Schadstoffe schließlich über das Sickerwasser oder als Phase bis in den gesättigten Bereich, werden die Schadstoffe nach und nach im Grundwasser gelöst und mit der Grundwasserströmung abtransportiert. Je nach Schadstoffgruppe und den am Standort vorherrschenden Randbedingungen bilden sich unterschiedlich lange Schadstofffahnen aus, wobei die Länge der Schadstofffahne (siehe Abbildung 1.2) über den rechtlichen Grenzwert oder durch die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens festgelegt wird.

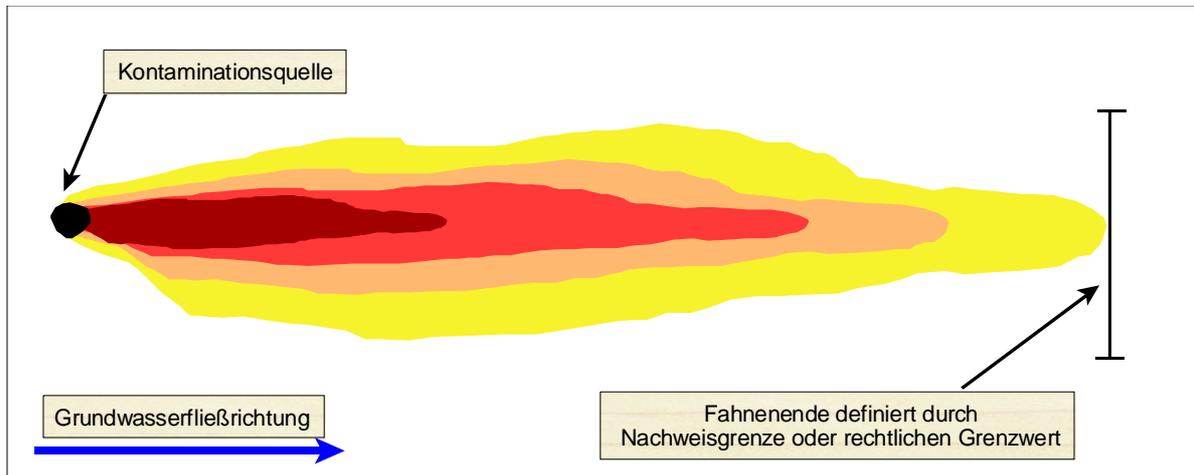


Abbildung 1.2: Draufsicht der Ausbreitung von Schadstofffahnen im Grundwasser

Der Ausbreitung der Schadstoffe wirken jedoch im Untergrund ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse entgegen. Unter günstigen Bedingungen führen diese zu einer Stagnation oder gar zu einem Schrumpfen der Schadstofffahne. Zusammengefasst werden derartige Selbstreinigungsprozesse unter dem von der US-EPA definierten Begriff „Natural Attenuation“ (NA) [Definition siehe Kapitel 2.1.1].

Lange Schadstofffahnen ($> 1\text{ km}$) ergeben sich in der Regel dann, wenn im Grundwasser gut wasserlösliche, mobile Schadstoffe, die zudem schlecht biologisch abbaubar sind, vorliegen (z.B. chlorierte Lösemittel wie PER und TRI im aerobem Aquifer) [Stupp et al. 1999]. Kurze bis mittlere Fahnenlängen werden hingegen bei gut sorbierenden oder bei gut abbaubaren Schadstoffen festgestellt [Dannemann et al. 2001].

Bereits seit über 20 Jahren werden Selbstreinigungsprozesse in den USA näher erforscht. Sie wurden ab den 90er Jahren verstärkt auch als Sanierungsoption bei Grundwasserschadensfällen – ggf. in Kombination mit Maßnahmen zur Quellensanierung – genutzt. Als Voraussetzung für die Anwendung von NA-Prozessen zur Sanierung sieht die US-EPA [1999] eine Langzeitüberwachung der Schadstofffahne vor. Aus diesem Grund hat sich der Begriff „Monitored Natural Attenuation“ (MNA) im angloamerikanischen Sprachraum für so genannte passive und beobachtende Sanierungsoptionen durchgesetzt, die das natürliche Selbstreinigungsvermögen ausnutzen.

Im Gegensatz zu den USA wird in Deutschland die Implementierung von MNA in der Altlastenbearbeitung und damit die bewusste Nutzung von NA-Prozessen noch intensiv diskutiert. Diskussionsbedarf besteht insbesondere bei der Einordnung der Begrifflichkeiten der verschiedenen NA-Prozesse in das derzeit geltende BBodSchG (In Kraft getreten am 01.03.1999), da eine eindeutige gesetzliche Regelung der Begriffe „Natural Attenuation“, „Monitored Natural Attenuation“ und „Enhanced Natural Attenuation“ (siehe hierzu Abschnitt

2.1.3) gegenwärtig noch fehlt. Mit dem Ziel, zukünftig NA-Prozesse bei der Altlastenbearbeitung zu berücksichtigen, führte dies zu unterschiedlichen Interpretationen der Rechtslage. Die derzeit in Deutschland herrschenden unterschiedlichen Rechtsansichten sind in Steiner & Struck [2003] bzw. im ITVA-Entwurf zur Arbeitshilfe Monitored Natural Attenuation [ITVA 2003] zusammengefasst dargestellt und sollen an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden.

Zusätzlich zu den rechtlichen Diskussionen besteht weiterhin Klärungsbedarf, wie die natürlichen Selbstreinigungsprozesse ganzheitlich zu bilanzieren und zu kontrollieren sind. Zur Beseitigung dieser bestehenden Hemmnisse wurden daher inzwischen umfangreiche Forschungsprojekte initiiert. Hierzu zählt z.B. der BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter Natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ (KORA) oder das Bayrische Forschungsverbundvorhaben „Nachhaltige Altlastenbewältigung unter Einbeziehung des natürlichen Reinigungsvermögens“. Ziel des Förderschwerpunktes KORA ist es, die im Untergrund ablaufenden natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse am Beispiel verschiedener, jeweils branchenspezifisch kontaminierter Standorte zu erforschen und eine Handlungsempfehlung für die Berücksichtigung von MNA auszuarbeiten [Michels & Wachinger 2003]. Weiterhin bestehen mehrere Veröffentlichungen in Form von Arbeitshilfen [ITVA 2003], Leitfäden [FH-DGG 2002] und Broschüren [Rügner et al. 2001; Martus & Püttmann 2000], die sich mit der technischen Umsetzung von MNA in Deutschland beschäftigen.

Soll in Deutschland Monitored Natural Attenuation (MNA) Eingang in die Altlastenbearbeitung finden, setzt dies nach gegenwärtigem Kenntnisstand grundsätzlich detaillierte Untersuchungen zu den standortspezifischen Gegebenheiten voraus, die über den Stand der allgemeinen Altlastenuntersuchung hinausgehen. Hierbei muss in einem ersten Schritt geprüft werden, ob die am Standort vorliegenden natürlichen Prozesse positiv im Sinne einer Umsetzbarkeit von Monitored Natural Attenuation beurteilt werden können. Im Regelfall sind hierzu neben standortübergreifenden Betrachtungen eine Vielzahl von zusätzlichen Standortuntersuchungen nötig.

Zu den spezifischen Standortuntersuchungen gehören die Beschreibung der hydrogeologischen Situation (z.B. Tracerversuche, Dispersionsverhalten der Schadstoffe, Porosität des Aquifers, Heterogenitäten im Untergrund), die Ermittlung des Schadstoffinventars und die des Schadstoffausmaßes [Rügner et al. 2001]. Besondere Bedeutung kommt den Abbau- und Rückhalteprozessen zu, da diese einen direkten Einfluss auf die Schadstoffausbreitung und Massenreduzierung haben. Erst wenn sowohl die hydrogeologischen als auch die Abbau- und Rückhalteprozesse eindeutig identifiziert und quantifiziert sind, ist eine Prognose und Abschätzung der Frachtbestimmung und -reduktion und der zeitlichen Entwicklung der Schadstofffahne mit Hilfe von Modellrechnungen möglich.

Je nach Schadstoffgruppen können dabei unterschiedliche NA-Prozesse bei der Beurteilung des NA-Potentials relevant sein. So liegen bei gaswerkstypischen Schadensfällen mit PAK Schadstoffkomponenten vor, die aufgrund ihrer Stoffeigenschaften und in Abhängigkeit gegebener Standortbedingungen (z.B. hoher organischer Kohlenstoffanteil im Aquifermaterial) stark sorbieren und vergleichsweise langsam biologisch abgebaut werden. Bei PAK-belasteten Porengrundwasserleitern sollte daher der biologische Abbau und der Sorptionseinfluss im Rahmen von MNA detailliert betrachtet werden.

Die Ermittlung der Sorptionskapazität des abstromig zur Schadensquelle gelegenen Aquifers sowie dessen aktuelle Schadstoffbeladung erfolgt häufig über Aquiferkenngrößen und ihren empirischen Beziehungen zueinander [ITVA 2003]. Aus diesen Ergebnissen lässt sich der im Abstrom vorliegende Anteil an gut freisetzbaren und mobilen PAK jedoch nicht ableiten, da die unterschiedlich stark in die Untergrundmatrix eingebundenen PAK nicht charakterisiert und bestimmt werden können. Gerade im Hinblick auf die Mobilität und Abbaubarkeit stellt der unterschiedlich stark sorbierte bzw. unterschiedlich gut verfügbare PAK-Anteil eine wichtige Randbedingung bei der Beurteilung der Ausdehnung der Schadstofffahne dar. Denn nur der desorbierbare und damit lösliche PAK-Mengenanteil unterliegt dem reaktiven Stofftransport und mikrobiologischen Prozessen im Aquifer. Zwar versucht man mit derzeit bestehenden Batch- und Säulenversuchen [Säulenversuche nach DIN V 19736] Sorptions- und Desorptionsraten zu bestimmen, eine schnelle und direkte quantitative Einteilung des unterschiedlich verfügbaren bzw. mobilisierbaren Schadstoffanteils, der im Abstrombereich zur Schadensquelle vorliegt, ist mit diesen Verfahren allerdings nicht möglich.

Eine erste Bewertung, ob mikrobiologische Abbauprozesse an einem Standort vorliegen, erfolgt häufig über Felddaten. So weisen Respirationsprodukte bzw. das Fehlen von Sauerstoff im Grundwasser auf mikrobiologische Prozesse hin [Schulze 2001]. Auch die Bildung typischer Metabolite [Martus & Pütmann 2000] bzw. der Nachweis von schadstoffabbauenden Mikroorganismen im Grundwasser sind ein Indiz für das Vorhandensein mikrobiologischer Prozesse. Eine differenzierte Aussage zum mikrobiologischen Abbau (z.B. Abbauraten) kann demgegenüber nur durch Mikrokosmen- oder Säulenversuche erzielt werden. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass die Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse aus den Laborversuchen auf den Feldmaßstab unsicher ist, da bei mikrobiologischen Prozessen eine Reihe von standorttypischen Einflussgrößen (pH-Wert, Redoxpotential, Bioverfügbarkeit oder andere Kohlenstoffquellen) eine Rolle spielen [ITVA 2003]. Problematisch ist ebenfalls, ob die im Rahmen eines MNA-Konzeptes in den ersten Schritten der Bearbeitung nachgewiesene mikrobiologische Aktivität auch über einen längeren Zeitraum sichergestellt ist. Derzeit erfolgt dieser Nachweis indirekt durch Kontrolluntersuchungen und der Überprüfung, ob die vorgegebenen Prüfwerte im Reaktionsraum eingehalten werden. Direkte Messverfahren, die eine mikrobiologische Aktivität im Feld anzeigen, sind gegenwärtig noch nicht verfügbar.

1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die angefertigte Arbeit entstand im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes (BMBF-FKZ: 02-WT-9955), in dem für einen Modellstandort eine Vorgehensweise erarbeitet werden sollte, mit der die Stationarität einer PAK-Fahne nachgewiesen werden kann. In Zusammenarbeit mit vier Projektpartnern wurden hierzu Forschungsarbeiten zu unterschiedlichen Fragestellungen durchgeführt, die sich mit der Identifizierung und Quantifizierung der am Standort vorliegenden Abbau- und Rückhalteprozesse sowie mit der Modellierung der Schadstofffahne beschäftigten.

Eingegliedert in dieses Verbundprojekt war das Ziel dieser Arbeit, Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für spezifische Parameter und Kenngrößen zu entwickeln, die unter dem Gesichtspunkt eines besseren Prozessverständnisses für eine allgemeingültige Beurteilung des NA-Potentials bei gaswerkstypischen Schadensfällen genutzt werden können. Zur Bearbeitung dieser Aufgabenstellung waren in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zu

insgesamt vier Themenbereichen (siehe Abbildung 1.3) vorgesehen. Neben der Erfassung der gaswerktypischen Schadstoffe sollten in den anderen Themenbereichen insbesondere methodische Ansätze zur Erhebung von Parametern ausgearbeitet werden, mit denen sich die Randbedingungen zur Hydrogeologie, Sorption und Mikrobiologie charakterisieren lassen. Hierzu waren neben Labormessungen auch zusätzlich kontinuierliche Feldmessungen auf dem Modellstandort des Verbundprojektes geplant.

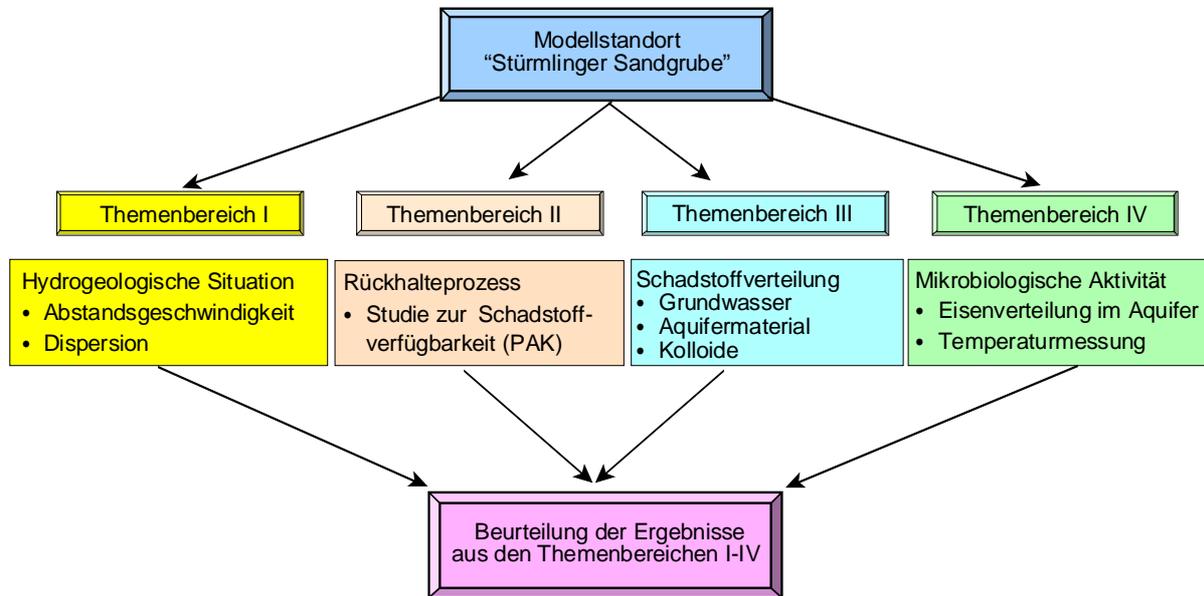


Abbildung 1.3: Untersuchte Themenbereiche

Wie in Abbildung 1.3 dargestellt ist, sollten im ersten Themenkomplex die bereits aus den Erkundungsmaßnahmen vorliegenden Kenntnisse [G.M.F. 1997] zur hydrogeologischen Situation am Modellstandort durch zusätzliche Untersuchungen vertieft werden. Zur Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit und longitudinalen Dispersion war hierzu ein Tracerversuch geplant, bei dem verschiedene Tracerfarbstoffe gleichzeitig eingesetzt werden sollten. Das Einbringen jeweils eines Tracerfarbstoffs in einen bestimmten Tiefenhorizont sollte dabei der Identifizierung eventuell vorhandener vertikaler Durchmischungsvorgänge im Abstrom dienen. Um derartige Multilevelmultitracertests auch bei MNA-Anwendungen später umsetzen zu können, sollten aus Gründen des finanziellen, zeitlichen und personellen Aufwands die messtechnische Aufnahme der unterschiedlichen Tracerdurchbruchskurven Vor-Ort mit Hilfe eines neu konzipierten Feldfluorometers erfolgen.

Im zweiten Komplex der Arbeit waren Laboruntersuchungen geplant, mit denen die aus dem Aquifermaterial unterschiedlich gut freisetzbaren und mobilen PAK-Anteile bestimmt werden sollten. Für die Umsetzung dieses Ziels sollte - aufbauend auf einem Verfügbarkeitsmodell - eine Extraktionssequenz mit verschiedenen Extraktionsmethoden entwickelt und auf das Aquifermaterial vom Modellstandort angewendet werden. Um sicherzustellen, dass die Extraktionssequenz auch auf andere Aquifermaterialien übertragbar ist, waren zusätzliche Arbeiten vorgesehen, bei denen PAK-kontaminiertes Bodenmaterial mit einem hohen organischen Kohlenstoffanteil untersucht werden sollte.

Parallel zur PAK-Verfügbarkeitsstudie des Themenbereichs II sollten im Themenbereich III Boden- und Grundwasseruntersuchungen durchgeführt werden, um die Schadstoffverteilung am Modellstandort zu charakterisieren und die Gültigkeit der aus der sequentiellen Extraktion

abgeleiteten PAK-Verfügbarkeit zu überprüfen. Aufbauend auf den analysierten PAK-Konzentrationen des Grundwassers sollte zunächst der im Aquifer vorliegende PAK-Gehalt - wie derzeit häufig bei der Beurteilung des MNA-Potentials üblich - über Aquiferkenngrößen abgeschätzt und anschließend mit den tatsächlich im Aquifermaterial vorliegenden PAK-Mengen verglichen werden. Ebenfalls waren im Themenbereich III Untersuchungen vorgesehen, aus denen abgeleitet werden sollte, ob die PAK-Konzentrationen im Wasser primär auf einen kolloidalen Transport oder auf gelöste PAK zurückzuführen sind. Hierzu waren Kolloidmessungen in Zusammenarbeit mit dem Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie Bereich Wasser- und Geotechnologie auf Basis zweier unterschiedlicher Analysemethoden geplant.

Das Vorliegen mikrobiologischer Abbauprozesse sollte im Themenbereich IV durch zwei verschiedene Parameter näher untersucht und belegt werden. Zum einen sollte über die Ermittlung der Eisen(II)/(III)-Verteilung die Zone im Aquifer räumlich eingegrenzt werden, die einer verstärkten Eisen(III)-Reduktion unterliegt. Treten derartige Prozesse am Standort auf, müsste sich dies in einer Verschiebung im Eisen(II)/(III)-Verhältnis entlang der Fahnenachse abzeichnen. In diesem Zusammenhang war zudem geplant, das im Aquifer vorhandene Eisen(III)-Oxidationspotential abzuschätzen und Unterschiede in der Eisenverfügbarkeit aufzuzeigen. Zum anderen sollten Temperaturmessungen entlang der Fahnenachse durchgeführt werden, um die Aquiferbereiche zu identifizieren, die einer erhöhten mikrobiologischen Aktivität unterliegen (Eingrenzung exothermer Abbauprozesse).

Die in den Themenbereichen I – IV erzielten Ergebnisse sollten schließlich hinsichtlich ihrer allgemeinen Bedeutung für MNA-Anwendungen abschließend bewertet werden. Hierbei galt es die Möglichkeiten und Grenzen der verschiedenen Untersuchungs- und Überwachungsmethoden aufzuzeigen, mit denen - ergänzend zu den bereits gängigen Parametern - weitere standorttypische Parameter für eine objektive Beurteilung der Abbau- und Rückhalteprozesse ermittelt werden können.

2 Grundlagen zu Natural Attenuation

2.1 Begriffsbestimmungen

2.1.1 Natural Attenuation

Nach der US-EPA OSWER-Directive 9200.4-17P [1999] ist der Begriff „Natural Attenuation“ (NA) definiert als:

„Die Eigenschaft eines Aquifers durch Prozesse wie biologischer Abbau, Dispersion, Verdünnung, Sorption, Verflüchtigung, und/oder chemischer oder biochemischer Stabilisierung die Masse, Toxizität, Mobilität oder das Volumen der Schadstoffe so weit zu reduzieren, dass die menschliche Gesundheit und das Ökosystem nicht gefährdet sind.“

Verkürzt dargestellt handelt es sich bei Natural Attenuation um physikalische, chemische und biologische Prozesse, die ohne menschliches Zutun zur Festlegung, Zerstörung oder Transformation von Schadstoffen führen [Steiner & Struck 2003]. Somit ist im deutschen Sprachgebrauch Natural Attenuation am ehesten mit „natürlicher Rückhalt und Abbau“ von Schadstoffen zu übersetzen [Rügner et al. 2001].

Im Gegensatz zur Definition der US-EPA werden allerdings in Deutschland bei der Berücksichtigung von NA in der Altlastenbearbeitung die Verdünnung, Dispersion und Verflüchtigung aus juristischer und verwaltungstechnischer Sicht nicht akzeptiert, da in allen drei Fällen letztendlich keine Massenreduzierung der Schadstoffe stattfindet.

2.1.2 Monitored Natural Attenuation

Werden die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse im Aquifer durch zeitlich gestaffelte Untersuchungen überwacht und detailliert auf deren Wirksamkeit untersucht, spricht man im Allgemeinen von Monitored Natural Attenuation (MNA).

Eingebunden ist die Überwachung und Untersuchung der NA-Prozesse dabei in ein komplexes Monitoringkonzept. Eine mögliche Aufstellung eines MNA-Konzeptes [ITVA 2003] ist in Abbildung 2.1 dargestellt und untergliedert sich in mehrere voneinander getrennte Stufen. Hierbei werden zunächst die (massen)relevanten Rückhalte- und Abbauprozesse am Standort identifiziert und bewertet. Die nach der Analyse und Bewertung der relevanten NA-Prozesse erhaltenen Ergebnisse bilden die Grundlage für eine modellgestützte Prognose der Schadstoffausbreitung. Zur kontinuierlichen Überprüfung der Prognose schließt sich ein Monitoringprogramm an, bei dem in zeitlich gestaffelten Abständen, die festgelegten Parameter und Größen (vereinbarte Soll-Werte) zur Bewertung der NA-Prozesse beobachtet werden. Dieser Prozess der Überwachung stellt das eigentliche Monitoring im Rahmen von MNA dar, und dient als Beweissicherung zur Beantwortung der Frage, ob der prognostizierte Rückhalt und Abbau von Schadstoffen tatsächlich im Untergrund quantitativ und nachhaltig stattfindet [Steiner & Struck 2003].

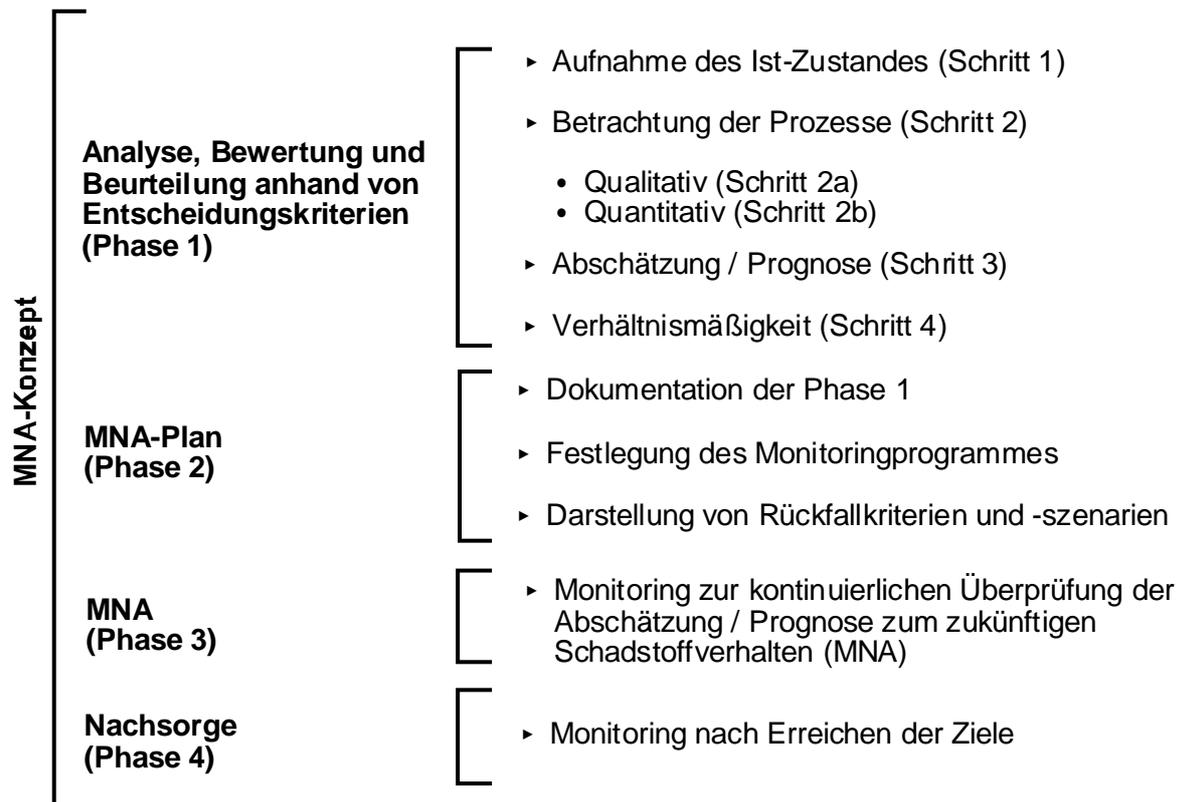


Abbildung 2.1: Beispiel eines MNA-Konzeptes [ITVA 2003]

2.1.3 Enhanced Natural Attenuation

Während bei Natural Attenuation und MNA keine menschliche Einflußnahme auf die im Aquifer stattfindenden Prozesse erfolgt, werden bei Enhanced Natural Attenuation (ENA) gezielte Eingriffe vorgenommen, um die natürlichen Abbauprozesse im Aquifer zu initiieren bzw. zu unterstützen. Dies legt ein aktives Handeln zugrunde, bei dem die ursprünglichen Randbedingungen - mit dem Ziel einer Effektivitätssteigerung von NA-Prozessen - im naturgegebenen Reaktionsraum verändert werden. Die Anwendung von ENA stellt somit eine verfahrenstechnisch unterstützte Vorgehensweise dar, die auf einen gegenüber NA und MNA beschleunigten Sanierungserfolg abzielt.

2.2 Entwicklungsstadien von Schadstofffahnen

Gelangen abbaubare organische Stoffe aus einer Schadensquelle in das Grundwasser, bilden sich durch Transportprozesse Schadstofffahnen aus, die einer zeitlichen Entwicklung unterliegen. Nach Doll & Püttmann [1999] können dabei prinzipiell vier unterschiedliche Zeitphasen beobachtet werden (siehe Abbildung 2.2).

Im Stadium I erfolgt eine Schadstofffahnenausdehnung in Grundwasserfließrichtung, wobei die Geschwindigkeit der Ausbreitung in der Regel kleiner ist als die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. In diesem Zustand wird das progressive Verhalten der Schadstofffahne geprägt durch eine hohe Schadstofffreisetzung, die nicht durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse kompensiert werden kann. Tritt im Grundwasser hingegen ein nennenswerter Abbau oder eine ins Gewicht fallende Festlegung (z.B. irreversible Sorption) der Schadstoffe auf, so wird sich in einer bestimmten Entfernung ein stationärer (oder rückläufiger) Fahnenrand ausbilden bei dem Nachlieferung einerseits und Abbau oder Festlegung andererseits

sich in Waage halten (Phase II). Überwiegen die Abbau- und Rückhalteprozesse im Aquifer allerdings, verkleinert sich die Schadstofffahne zunächst langsam (Phase III), bis in Phase IV nur noch lediglich eine geringe Restbelastung im Bereich des ehemaligen Schadstoffeintrages vorliegt.

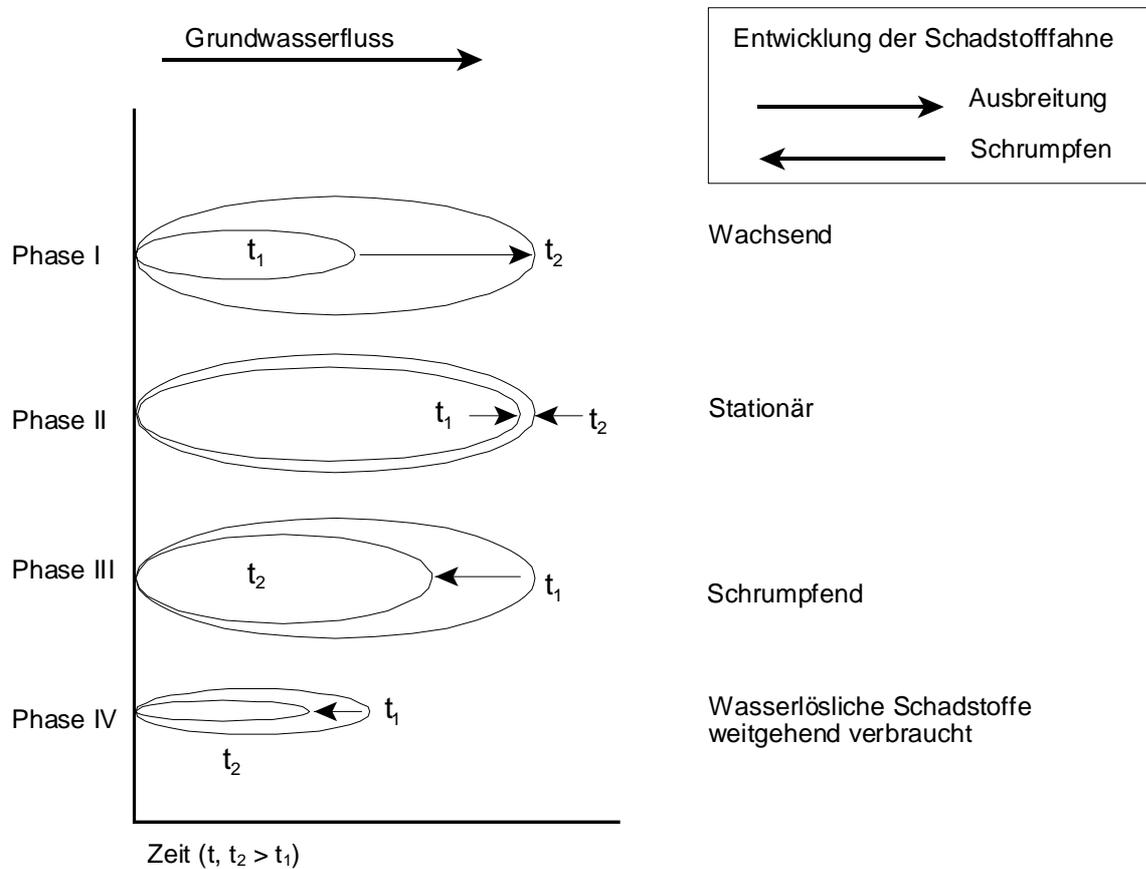


Abbildung 2.2: Phasen der Fahnenentwicklung im Grundwasser bei abbaubaren organischen Schadstoffen (abgewandelt nach Doll & Püttmann 1999)

2.3 Grundlegende Prozesse bei Natural Attenuation

2.3.1 Transportprozesse

Die Grundlage für viele Strömungsvorgänge in isotropen, homogenen Medien bildet im Allgemeinen das von DARCY [1856] formulierte Gesetz:

$$Q = k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \cdot A \tag{GI. 2.1}$$

Demnach ist in einem porösen Medium die Durchflussmenge pro Zeit Q [m^3/s] proportional zur Querschnittsfläche A [m^2] zum Durchlässigkeitsbeiwert k_f [m/s] und zum hydraulischen Gradient $\Delta h/\Delta l$ [-]. Entsprechend Gleichung 2.1 ergibt sich aus dem Quotient Q/A die Darcy- oder Filtergeschwindigkeit v_f [m/s]:

$$v_f = k_f \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \tag{GI. 2.2}$$

Sie entspricht einer rein fiktiven Geschwindigkeit, da die Flächeneinschränkung durch die Feststoffkörner unberücksichtigt bleibt. Die Gültigkeit der Gleichung 2.2 ist allerdings nur dann gegeben, wenn laminare Strömungsverhältnisse mit einer Reynoldszahl $Re [-] < 1$ vorliegen. In Poren- und Grundwasserleitern ist diese Bedingung in den meisten Fällen gegeben.

Im Gegensatz zur Darcygeschwindigkeit wird die Flächeneinschränkung bei der Abstandsgeschwindigkeit v_a [m/s] miteinbezogen, indem der durchflusswirksamen Hohlraumanteil $n_f [-]$ in der Gleichung 2.3 berücksichtigt wird.

$$v_a = \frac{k_f}{n_f} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Abstandsgeschwindigkeit beschreibt die Geschwindigkeit mit der eine Stoffwolke im Aquifer in Richtung der Grundwasserströmung verschoben (Advektion) wird, ohne dass eine Konturveränderung der Stoffwolke auftritt. Da durch die bloße Verschiebung der Ordnungszustand (Zustand der Entropie) der Stoffwolke nicht verändert wird, würde die Advektion somit aus thermodynamischer Sicht einen reversiblen Prozess darstellen. In der Realität unterliegt die Stoffwolke jedoch bei der Durchströmung durch ein poröses Medium einer Aufweitung bzw. kontinuierlichen Konturveränderung. Dieser Vorgang der Verteilung einer Stoffmenge beim Transport aufgrund von Inhomogenitäten des Aquifermaterials wird als hydrodynamische Dispersion bezeichnet.

Die hydrodynamische Dispersion ist charakterisiert durch die Summe aus hydromechanischer Dispersion und der molekularen Diffusion.

Die molekulare Diffusion beruht auf der thermischen Eigenbewegung der Moleküle (BROWN'sche Molekularbewegung) und führt bei einem bestehenden Konzentrationsgradienten zu einem Konzentrationsausgleich innerhalb des Fluids. Sie trägt nur dann merklich zur Stoffausdehnung bei, wenn die Fließgeschwindigkeit des Wassers sehr klein ist. Mathematisch kann der Stofftransport unter stationären Bedingungen und dem eindimensionalen Fall mit dem 1. Fick'schen Gesetz [Fick 1855]

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

beschrieben werden, wobei der diffusive Fluss F [kg/(m²·s)] durch den molekularen Diffusionskoeffizienten D [m²/s], der Konzentration c [kg/m³] der in der wässrigen Phase diffundierten Substanz sowie der Diffusionsstrecke x [m] bestimmt wird.

Der molekulare Diffusionskoeffizient ist eine Stoffkonstante und hängt von der inneren Reibung der Flüssigkeit und von der Temperatur ab [Näser 1990]. In porösen Medien wird allerdings der Diffusionsprozess durch die Geometrieigenschaften des Porenraumes beeinflusst. Aus diesem Grund muss bei der Betrachtung der Diffusionsstrecke die Tortosität $\tau [-]$ mit berücksichtigt werden. Die Tortosität beschreibt das Verhältnis zwischen der tatsächlich zurückgelegten Diffusionsstrecke (Bahnlinien um die Körner) und dem direkten Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt der Diffusionsstrecke. Sie trägt somit der Tatsache Rechnung, dass die Diffusion lediglich im Wasser und nicht durch die Körner hindurch erfolgt. Hieraus ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} , der bei der Beschreibung diffusiver Prozesse in porösen Medien anstelle des molekularen Diffusionskoeffizienten zugrunde gelegt werden muss (Gleichung 2.5).

$$F = -D_{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{mit} \quad D_{\text{eff}} = \frac{D}{\tau} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Anders als beim 1. Fick'schen Gesetz wird beim 2. Fick'schen Gesetz sowohl die zeitliche als auch die räumliche Konzentrationsverteilung [Näser 1990] mit berücksichtigt. Im Fall einer 1-dimensionalen Betrachtung gilt für instationäre Systeme:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D_{\text{eff}} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

mit: $\frac{\partial c}{\partial t}$ = Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit [kg/(m³·s)]

Die hydromechanische Dispersion beschreibt die Vermischung der gelösten Stoffe, die nur dann auftritt, solange eine Wasserbewegung im Aquifer vorliegt. Aus der unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilung in einer Pore, der unterschiedlichen Porengrößenverteilung und den unregelmäßigen Fließbahnen im Grundwasser resultiert ein variables Geschwindigkeitsfeld, das zu einer Spreitung der Schadstoffwolke führt. Die hydromechanische Dispersion ist demzufolge - anders als die molekulare Diffusion, die unabhängig von der Grundwasserströmung ist - abhängig von der Fließgeschwindigkeit.

Wird ein dreidimensionales Fließfeld betrachtet, schließt die hydrodynamische Dispersion die longitudinale (in Fließrichtung), transversale (quer zur Fließrichtung) und vertikale (senkrecht zur Fließrichtung) Ausbreitungsrichtung mit ein. Die Beschreibung des Ausmaßes der Dispersion erfolgt hierbei durch die jeweiligen Dispersionskoeffizienten. Im eindimensionalen Fall gilt bei der Betrachtung des betrachteten longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_l der in der Gleichung 2.7 formulierte Zusammenhang:

$$D_l = \alpha_l \cdot v_a + D_{\text{eff}} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

mit: D_l = longitudinaler Dispersionskoeffizient [m²/s]

Die longitudinale Dispersivität oder Dispersionslänge α_l [m] repräsentiert dabei die Inhomogenität des durchströmten Grundwasserleiters und stellt somit eine aquiferspezifische Kenngröße dar [Käss 1992]. Obwohl im Dispersionskoeffizienten die molekulare Diffusion enthalten ist, ist bei realen Fließvorgängen die mechanische Dispersion der eindeutig dominierende Prozess. So liegt im Grundwasserkörper der Beitrag der Diffusion zur hydrodynamischen Dispersion in einem Bereich des möglichen Fehlers, der gewöhnlich bei der Bestimmung der mechanischen Dispersion auftritt [Käss 1992]. Unter dieser Bedingung kann daher Gleichung 2.7 mit $D_{\text{eff}} \ll \alpha_l \cdot v_a$ vereinfacht werden zu:

$$D_l = \alpha_l \cdot v_a \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Der longitudinale Dispersionskoeffizient für einen betrachteten Aquiferabschnitt lässt sich mit Hilfe eines Tracerversuchs ermitteln. Entspricht die Durchbruchkurve näherungsweise die einer integrierten GAUSS-Kurve, kann mit Kenntnis der Abstandsgeschwindigkeit v_a und den Zeitpunkten, bei denen die Summenkurve auf 15,9 % ($t_{15,9}$), 50 % (t_{50}), 84,1 % ($t_{84,1}$) der Tracermenge ansteigt, D_l berechnet werden (Gleichung 2.9) [Mattheß 1990].

$$D_1 = \frac{0,25 \cdot (v_a \cdot \Delta t)^2}{(2t_{50})} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

mit: $\Delta t = t_{84,1} - t_{15,9}$

Die ermittelte longitudinale Dispersivität α [m] hängt vor allem von der Korngröße, der Ungleichförmigkeit (d_{60}/d_{10}) sowie bei vergleichbaren porösen Medien von der Dimension des Tracerversuchs ab. So werden bei rolligen Lockersedimenten bei Laborexperimenten Dispersivitäten in der Größenordnung von 0,001 – 1 m und bei Feldversuchen von 0,1 - 100 m beobachtet [Mattheß 1992].

Die mathematische Kombination von Advektion und Dispersion führt schließlich für gelöste, nicht reaktive Stoffe in einem gesättigten, porösen Medium zur Advektions-Dispersions-Gleichung, die das Transportverhalten der Wasserinhaltsstoffe beschreibt. Für den dreidimensionalen Fall gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_t \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_v \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v_a \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

mit D_t = transversaler Dispersionskoeffizient [m^2/s]

D_v = vertikaler Dispersionskoeffizient [m^2/s]

Hierbei beschreibt der erste Term mit den drei verschiedenen Dispersionskoeffizienten D_1 , D_t und D_v die hydrodynamische Dispersion und der zweite Term den advektiven Stofftransport.

2.3.2 Verdünnung

Bei der Verdünnung handelt es sich um einen durch hydrodynamische Dispersion und Grundwasserneubildung hervorgerufenen Mischungsvorgang, der zu einer lokalen Konzentrationsabnahme der im Grundwasser gelösten Schadstoffe führt. Da die Schadstoffkonzentration letztendlich bis unter die Nachweisgrenze verringert und das Ende der Schadstofffahne durch gesetzlich festgelegte Grenzwerte bzw. durch die Nachweisgrenzen der analytischen Verfahren bestimmt wird, beeinflusst der Verdünnungseffekt insofern auch die räumliche Ausdehnung der Schadstofffahne. Zwar erfolgt durch die Verdünnung eine messbare Konzentrationsabnahme, eine Massenreduzierung bzw. irreversible Festlegung der Schadstoffe findet jedoch nicht statt. Die Verdünnung zählt somit im Sinne von Natural-Attenuation zu den nichtdestruktiven Prozessen (keine Frachtreduzierung) und wird vor diesem Hintergrund in Deutschland - anders als bei der US-EPA - aus behördlicher Sicht bei MNA-Anwendungen nicht als NA-Prozess anerkannt.

2.3.3 Sorption / Desorption

Als Sorption bezeichnet man die Stoffaufnahme eines flüssigen oder gasförmigen Stoffes an der Grenzfläche einer festen oder flüssigen Phase [Näser 1990]. Prinzipiell kann dabei zwischen zwei Arten von Sorptionsprozessen unterschieden werden. Bei der Adsorption werden die durch Sorption aufgenommenen Stoffmengen an der Phasengrenzfläche festgelegt, wohingegen bei der Absorption die Stoffe in das Phaseninnere eintreten. Im Aquifer entspricht somit die Festlegung der Schadstoffe an der äußeren Feststoffoberfläche einer Adsorption, da die Schadstoffe mit der Wasserphase in Kontakt bleiben. Demgegenüber liegt eine Absorption vor, wenn die Schadstoffe in das Feststoffmaterial selbst oder in die organische

Matrix des Feststoffs eingeschlossen sind und nicht mehr in direktem Kontakt mit der flüssigen Phase stehen. Da sowohl die Ad- als auch die Absorption im Untergrund nebeneinander ablaufen und eine experimentelle Unterscheidung schwierig ist, wurden beide Prozesse im Rahmen der Arbeit unter dem Oberbegriff der Sorption zusammengefasst.

Zurückzuführen sind die Sorptionsprozesse auf physikalisch, chemische und elektrostatische Wechselwirkungskräfte zwischen dem Feststoffmaterial und den Schadstoffen. Für die unpolaren organischen Substanzen, zu denen die PAK und BTXE zählen, sind hauptsächlich die physikalischen Bindungskräfte für die Fixierung relevant. Bei dieser Art der Sorption (Physisorption) wirken zwischen Adsorbats (zu sorbierende Komponente) und Adsorbens vorwiegend Van-der-Waals-Kräfte. Zwar sind derartige Wechselwirkungskräfte gegenüber elektrostatischen Kräften schwach, jedoch wirken sie über große Entfernungen [Atkins 1990]. Die aus der Physisorption freiwerdende Energie liegt in der Größenordnung der Kondensationsenthalpie bei etwa 20 kJ/mol.

Sofern keine chemische Veränderung bei den Sorptionsprozessen auftreten (Ausbildung von kovalenten Bindungen zum Adsorbens) stellt die Sorption - mit dem Umkehrprozess der Desorption - einen reversiblen Prozess dar. Zur Beschreibung des dynamischen Gleichgewichts zwischen Sorption und Desorption werden üblicherweise Sorptionsisothermen verwendet. Hierbei wird die Abhängigkeit der Beladung des Adsorbens von der Gleichgewichtskonzentration des Adsorbats bei konstanter Temperatur untersucht. Auf die drei gängigsten Sorptionsmodelle soll daher im Folgenden näher eingegangen werden.

Adsorptionsisotherme von Langmuir:

Bei dem Langmuir-Modell handelt es sich um ein theoretisches, nichtlineares Sorptionsmodell, bei dem davon ausgegangen wird, dass alle Adsorptionsplätze auf dem Adsorbens äquivalent sind und sich die Adsorptmoleküle untereinander nicht beeinflussen [Langmuir 1918]. Im Gleichgewichtszustand (d.h. Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten sind gleich) folgt:

$$c_s = \frac{c_{smax} \cdot k_l \cdot c_{eq}}{(1 + k_l \cdot c_{eq})} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

mit c_s = Beladung des Adsorbens [-]

c_{smax} = Gleichgewichtssättigungsbeladung des Adsorbens [-]

k_l = Sorptionskoeffizient der LANGMUIR-Isotherme [-]

c_{eq} = Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in Lösung [kg/m³]

Adsorptionsisotherme von Freundlich:

Die empirisch ermittelte Adsorptionsisotherme nach Freundlich beschreibt die Abhängigkeit der Beladung eines Adsorbens aus verdünnten wässrigen Lösungen [Freundlich 1906]:

$$c_s = K_f \cdot c_{eq}^{1/n} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

mit K_f = Verteilungskoeffizient der Freundlich-Isotherme [m³/kg]

1/n = Freundlichexponent [-]

c_{eq} = Gleichgewichtskonzentration des Sorptivs in Lösung [kg/m³]

Der Freundlich-Exponent n [-] ist stoff- und temperaturabhängig und erreicht gewöhnlich Werte zwischen 0,2 bis 1 [Näser 1990]. Durch logarithmieren der Gleichung 2.12 können die Freundlich-Parameter K_f und n über eine lineare Regression bestimmt werden. Für die linearisierte Form gilt:

$$\log c_s = 1/n \cdot \log c_{eq} + \log K_f \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Die Freundlich Adsorptionsisotherme besitzt allerdings nur einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich. So weist sie für kleine Gleichgewichtskonzentrationen eine unendliche Steigung auf. Bei hohen Konzentrationen führt sie hingegen zu Überbefunden, da die Freundlichisotherme keinen Grenzwert besitzt.

Lineare Adsorptionsisotherme:

Die konzentrationsunabhängige Verteilung zwischen flüssiger und fester Phase wird durch das lineare Sorptionsmodell nach HENRY beschrieben [Henry 1922]:

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

mit K_d = Verteilungskoeffizient [m^3/kg]

c_s = Beladung des Adsorbens [-]

c_w = Stoffkonzentration im Wasser [kg/m^3]

Vor dem Hintergrund, dass die Sorption organischer Substanzen aus der Wasserphase an die Feststoffphase im Wesentlichen vom organischen Kohlenstoffgehalt des Aquifermaterials bestimmt wird [Karickhoff et al. 1979, Gauthier et al. 1987], kann der Verteilungskoeffizient K_d auf die Fraktion an organisch gebundenen Kohlenstoff f_{oc} [-] im Sediment bezogen werden:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

mit f_{oc} = Anteil des organischen Kohlenstoffs im Feststoff [-]

K_{oc} = organischer Kohlenstoff/Wasser-Verteilungskoeffizient [m^3/kg]

Der entsprechend Gleichung 2.15 dargestellte Zusammenhang gilt allerdings nur für f_{oc} -Werte $> 0,001$, da bei kleineren Kohlenstoffgehalten die auf der mineralischen Oberfläche stattfindende Sorption mit berücksichtigt werden muss [Karickhoff et al. 1979].

Zudem ist der K_{oc} -Verteilungskoeffizient insbesondere abhängig von dem Verwitterungsgrad des organischen Materials. So konnten je nach Art des organischen Kohlenstoffanteils c_{org} Unterschiede in der Sorption gemessen werden [Gauthier et al. 1987, Grathwohl 1990, Rutherford 1992].

Eine weitere Möglichkeit den K_{oc} -Verteilungskoeffizienten zu bestimmen, stellt der in Gleichung 2.16 allgemein formulierte Zusammenhang dar. Hierbei werden empirisch ermittelte Konstanten genutzt, um den K_{oc} -Verteilungskoeffizient aus dem K_{ow} -Verteilungskoeffizienten zu berechnen [Karickhoff et al. 1979, Karickhoff 1981]:

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad (\text{Gl. 2.16})$$

mit K_{ow} = Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient [-]

a, b = Konstanten

Anwendung finden diese empirisch ermittelten Korrelationen insbesondere dann, wenn das Sorptionsverhalten von Substanzen bei Feststoffmaterialien abgeschätzt werden soll und hierzu keine experimentellen Daten vorliegen.

2.3.4 Biologische Abbauprozesse

Anders als bei den nichtdestruktiven Verdünnungs- und Sorptionsprozessen führen die mikrobiologischen Abbauprozesse zu einer Massenreduzierung und damit zu einer Frachtreduzierung der Schadstoffe. Prinzipiell sind alle an einem teerölkontaminierten Standort vorkommenden organischen Schadstoffe mehr oder weniger gut mikrobiologisch abbaubar. Bei den enzymatisch katalysierten Abbaureaktionen sind zwischen einer vollständigen Mineralisierung und einem cometabolischen Abbau zu unterscheiden [Korte 1992].

Die vollständige Metabolisierung bzw. Mineralisierung beinhaltet den Schadstoffabbau über mehrere Abbauschritte. Innerhalb der einzelnen Abbauschritte werden eine Reihe von Intermediaten gebildet, die letztendlich in die Biosynthese einfließen oder zu CO_2 und H_2O mineralisiert werden. Unter bestimmten Bedingungen (auftreten von Engpässen im Umsatz auf dem weiteren Abbauweg) können diese Intermediate aus den Mikroorganismen in das sie umgebende Medium (z.B. Grundwasser) gelangen und dort ggf. nachgewiesen werden [Kästner 2001]. Insgesamt stellen die organischen Substanzen bei diesem Abbauweg eine Kohlenstoff- und Energiequelle für den Lebensunterhalt und das Wachstum der Mikroorganismen dar.

Im Gegensatz zur Metabolisierung versteht man unter dem cometabolischen Abbau die Bio-transformation eines nicht in die Biomasse einbaubaren Substrats. Da für den Cometabolismus ein zusätzliches, leichter verwertbares Wachstumssubstrat (Cosubstrat) die Energie und Reduktionsäquivalente bereitstellt, ist dieser Typ des Abbaus, abgesehen von einer Entgiftungsfunktion, mit keinem erkennbaren Nutzen für die Mikroorganismen verbunden. Im Allgemeinen entstehen beim cometabolischen Stoffwechsel eine Reihe von Metaboliten, die von den Mikroorganismen anschließend nicht weiter abgebaut werden [Kästner 2001].

In welchem Maß die mikrobiologischen Abbauprozesse im Untergrund stattfinden hängt neben der Art, der Konzentration und der Zusammensetzung der einzelnen Schadstoffkomponenten vor allem von den zur Oxidation bzw. zur vollständigen Mineralisation erforderlichen Elektronenakzeptoren ab [Werner 2001]. Des Weiteren stellen Temperatur, pH-Wert und Mineralsalzgehalt eine wichtige Standortgröße dar [Isaac & Jennings 1996].

Als terminale Elektronenakzeptoren können im Grundwasserleiter neben Sauerstoff (O_2) insbesondere Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), Kohlendioxid (CO_2), Eisen(III) (Fe^{3+}) und Mangan(IV) (Mn^{4+}) fungieren. Der bei den Redoxprozessen freiwerdende und für Mikroorganismen nutzbare Energiebetrag nimmt in der Reihe der Elektronenakzeptoren $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Mn}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ ab. In Tabelle 2.1 sind die natürlicherweise ablaufenden Redoxreaktionen am Beispiel des Abbaus von Naphthalin einschließlich der dabei freiwerdenden freien Enthalpien dargestellt.

Tabelle 2.1: Freiwerdende freie Enthalpie in Abhängigkeit unterschiedlicher Elektronenakzeptoren am Beispiel der Mineralisation von Naphthalin [McFarland & Sims 1991]

Redoxzonen	Redoxreaktionen	ΔG° [kcal/eeq]
Aerobe	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + 1/4 \text{ O}_2 \rightarrow 10/48 \text{ CO}_2 + 1/12 \text{ H}_2\text{O}$	- 25,43
Nitrat-reduzierende	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + 1/5 \text{ NO}_3^- + 1/5 \text{ H}^+ \rightarrow 10/48 \text{ CO}_2 + 11/60 \text{ H}_2\text{O} + 1/10 \text{ N}_2$	- 23,88
Mangan(IV)-reduzierende	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + 1/2 \text{ MnO}_2(\text{s}) + 1/2 \text{ HCO}_3^- + 1/2 \text{ H}^+ \rightarrow 10/48 \text{ CO}_2 + 1/2 \text{ MnCO}_3 + 7/12 \text{ H}_2\text{O}$	- 18,88
Eisen(III)-reduzierende	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + \text{FeOOH}(\text{s}) + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 10/48 \text{ CO}_2 + \text{FeCO}_3 + 7/6 \text{ H}_2\text{O}$	- 5,66
Sulfat-reduzierende	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + 1/8 \text{ SO}_4^{2-} + 3/16 \text{ H}^+ \rightarrow 10/48 \text{ CO}_2 + 1/16 \text{ H}_2\text{S} + 1/16 \text{ HS}^- + 1/12 \text{ H}_2\text{O}$	- 1,67
Methanogene	$1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + 1/6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4/48 \text{ CO}_2 + 1/8 \text{ CH}_4$	- 0,99

Wird ein im Grundwasser vorliegender Schadensbereich durchströmt, in dem oxidativ abbaubare Schadstoffe vorliegen, bildet sich in der Regel eine charakteristische Abfolge von Redoxzonen aus (siehe Abbildung 2.3), wobei sich die am stärksten reduzierten Milieubedingungen dem Schadensherd am nächsten befinden. Zurückzuführen ist diese Zonierung durch die Konkurrenz verschiedener Organismengruppen, die auf unterschiedliche terminale Elektronenakzeptoren spezialisiert sind.

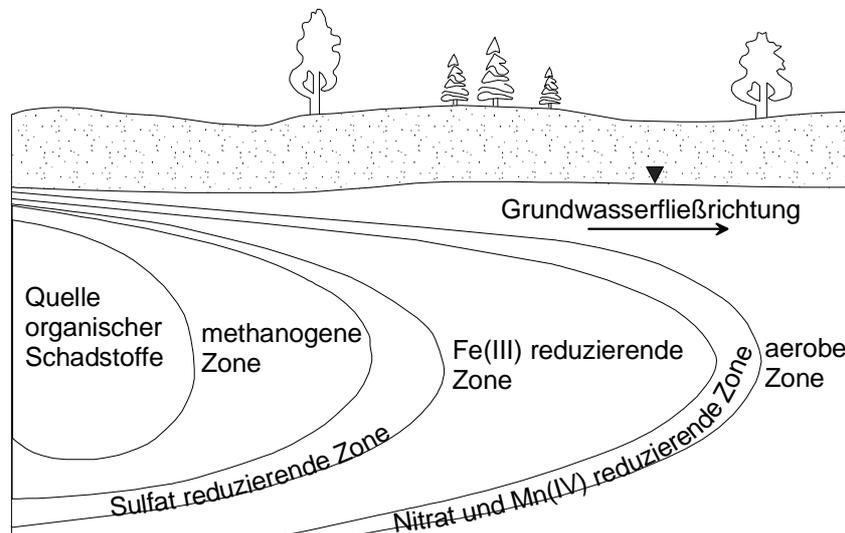


Abbildung 2.3: Abfolge der Redoxzonierungen beim mikrobiologischen Abbau organischer Belastungen [nach Lovley et al. 1994]

Liegen im Aquifer Sauerstoff, Nitrat, Sulfat, Kohlendioxid, Eisen(III) und Mangan(IV) vor, wird entsprechend Tabelle 2.1 zuerst Sauerstoff, dann Nitrat, Mn(IV), Fe(III), Sulfat und zuletzt Kohlendioxid zur Energiegewinnung verwendet. Im Bereich des Schadensherdes, in dem mit Ausnahme von CO_2 alle Elektronenakzeptoren verbraucht sind, kann aufgrund der Methanogenese Methan im Grundwasser nachgewiesen werden, wohingegen sich die Bereiche der Sulfatreduktion durch erhöhte Sulfidgehalte auszeichnen. In der Eisen(III)- sowie Mangan(IV)-reduzierenden Zone tritt eine Erhöhung der Transformationsprodukte (Fe^{2+} und Mn^{2+})

auf. Für den nitratreduzierenden Bereich sind dementsprechend erniedrigte Nitratkonzentrationen typisch [Lovley et al. 1994].

2.4 Schadstoffverhalten der PAK und BTXE im Grundwasser

2.4.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der PAK und BTXE

Bei den Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) handelt es sich um eine Gruppe von Verbindungen, deren molekulare Struktur aus zwei oder mehreren anellierten aromatischen Ringen besteht. Die Entstehung der PAK ist auf Pyrolysereaktionen von organischen Substanzen zurückzuführen, die bei unvollständigen Verbrennungsprozessen auftreten. Aufgrund ihrer toxischen Wirkung und ihres häufigen Vorkommens in der Umwelt hat die amerikanische Umweltbehörde Environmental Protection Agency (EPA) 16 mehrkernige Aromaten in die so genannte EPA-Liste aufgenommen (siehe Abbildung 2.4).

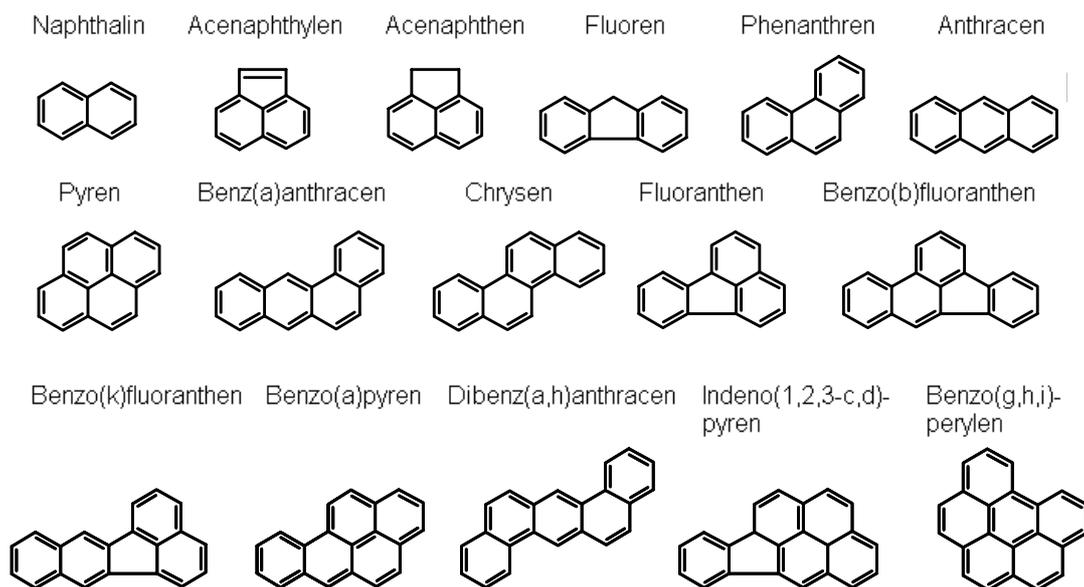


Abbildung 2.4: Strukturformeln ausgewählter PAK (16 EPA-PAK)

Das Schadstoffverhalten der PAK in der Umwelt wird entscheidend durch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften bestimmt. Wie in Tabelle 2.2 aufgeführt ist, nimmt die Wasserlöslichkeit der PAK mit steigender Molekülgröße bzw. steigendem Molgewicht ab und liegt bei den meisten PAK unter 1 mg/l. Zudem besitzen die PAK aufgrund ihres ausgeprägten hydrophoben Charakters eine hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation. So weisen die 16 EPA-PAK Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten zwischen $\log K_{ow}$ 3,4 (Naphthalin) und 7,7 (Indeno[1,2,3-cd]pyren) auf.

Die geringe Wasserlöslichkeit und starke Hydrophobizität der PAK führen dazu, dass PAK verstärkt an das Aquifermaterial sorbieren. Durch die erhöhte Sorptionsneigung resultiert wiederum ein verzögerter Schadstofftransport im Grundwasser, der umso stärker ausgeprägt ist, je höher der organische Kohlenstoffanteil im Aquifer ist (siehe Abschnitt 2.3.3). Insofern kommt den im Grundwasserleiter ablaufenden Sorptions- und Desorptionsprozessen, speziell bei PAK-Schadensfällen, eine besondere Bedeutung bei der Bewertung des NAs zu.

Tabelle 2.2: Physikalisch-chemische Parameter der 16 PAK der US-EPA Prioritäten Liste. Angaben aus: ¹⁾ Mackay & Shiu [1977]; ²⁾ Walters & Luthy [1984]; ³⁾ Yalkowsky & Valvani [1979]; ⁴⁾ Sims & Overcash [1983]; ⁵⁾ Miller et al. [1985]

Substanz	Molgewicht [g/mol]	Löslichkeit [mg/l] (25°C)	log K _{ow} -Wert [-]		
			³⁾	⁴⁾	⁵⁾
Naphthalin (NAP)	128	30,0 ¹⁾	3,35	3,37	3,35
Acenaphthylen (ACY)	152	16,1 ²⁾		4,07	
Acenaphthen (ACE)	154	3,47 ¹⁾	4,03	4,33	3,92
Fluoren (FLU)	166	1,98 ¹⁾ / 1,83 ³⁾	4,47	4,18	4,18
Phenanthren (PHE)	178	1,29 ¹⁾	4,63	4,46	4,57
Anthracen (ANT)	178	0,07 ¹⁾	4,63	4,45	4,54
Fluoranthren (FLA)	202	0,26 ¹⁾	5,22	5,33	5,22
Pyren (PYR)	202	0,14 ¹⁾	5,22	5,32	5,18
Benzo[a]anthracen (BaA)	228	0,014 ¹⁾	5,91	5,61	5,91
Chrysen (CRY)	228	0,002 ¹⁾	5,91	5,61	5,79
Benzo[b]fluoranthren (BbFLA)	252	0,0012 ¹⁾		6,57	
Benzo[k]fluoranthren (BkFLA)	252	0,0006 ¹⁾		6,84	
Benzo[a]pyren (BaPYR)	228	0,0038 ¹⁾	6,50	6,04	5,98
Dibenzo[a,h]anthracen	278	0,0005 ¹⁾		6,75	7,19
Benzo[g,h,i]perylene (BghiPER)	276	0,00026 ¹⁾	7,10	7,23	7,10
Indeno[1,2,3-cd]pyren (IndPYR)	276	0,062 ¹⁾		7,66	

Zusätzlich zum Transport der gelösten PAK im Grundwasser ist weiterhin die Möglichkeit eines Co-Transportes der PAK durch Kolloide zu berücksichtigen. Kolloide (Partikel im Größenbereich von nm-µm wie z.B. Alumosilikate, Silikate, Huminstoffe, Mikroorganismen) kommen in allen natürlichen Boden- und Grundwässern vor und weisen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine hohe Reaktivität in Bezug auf Grenzflächenprozesse auf. Speziell im Fall der gering wasserlöslichen, vergleichsweise stark sorbierenden PAK kann dies dazu führen, dass ein hoher PAK-Anteil an Kolloide sorbiert und mit diesen über weite Bereiche im Grundwasserleiter verfrachtet wird [Rügner et al. 2001].

Im Gegensatz zu den PAK gehören die Komponenten Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Isomeren des Xylols zur Stoffgruppe der monoaromatischen Kohlenwasserstoffe, die wie die PAK keine funktionellen Gruppen (z.B. Hydroxy-, Aldehyd-, Carboxygruppen) aufweisen (siehe Abbildung 2.5). Neben den phenolischen Verbindungen und den PAK stellen sie den Hauptbestandteil des Schadstoffinventars bei teerölkontaminierten Standorten dar.

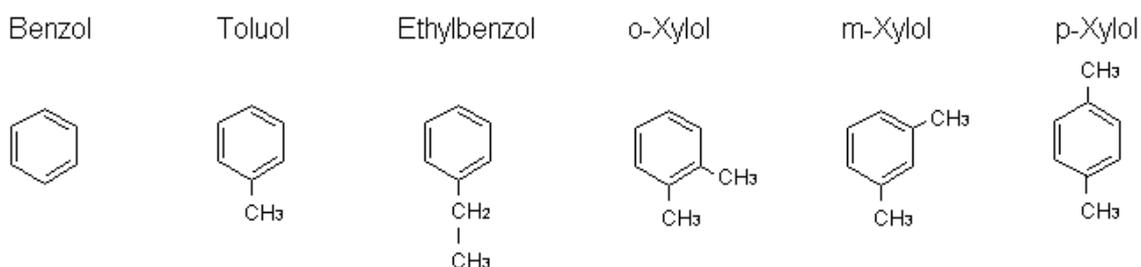


Abbildung 2.5: Strukturformeln der BTXE

Die BTXE gehören zu den unpolaren, mäßig wasserlöslichen Verbindungen, deren Wasserlöslichkeit jedoch deutlich höher als die der PAK (siehe Tabelle 2.3) ist. So liegt die Wasserlöslichkeit von Benzol mit 1,8 g/l deutlich über der des Naphthalins, das mit 30 mg/l zu den am besten wasserlöslichen PAK zählt. Zudem zeigen die BTXE aufgrund der niedrigeren Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten eine geringere Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation als die PAK.

Tabelle 2.3: Physikalisch-chemische Parameter der BTXE. Angaben aus: ¹⁾ Keeley et al. [1988], ²⁾ Abdul et al. [1987], ³⁾ Verschuren [1997], ⁴⁾ Owens et al. [1986], ⁵⁾ Hodson & Williams [1988]

Substanz	Molgewicht [g/mol]	Löslichkeit [mg/l] (20°C)	log K _{OW} -Wert [-]
Benzol (B)	78	1760 ¹⁾	2,13 ²⁾
Toluol (T)	92	550 ¹⁾	2,69 ³⁾
Ethylbenzol (E)	106	190 ⁴⁾	3,15 ³⁾
o-Xylol (o-X)	106	175 ³⁾	3,16 ⁵⁾
m-Xylol (m-X)	106	160 ²⁾	3,20 ²⁾
p-Xylol (p-X)	106	200 ³⁾	3,15 ³⁾

2.4.2 Mikrobielle Abbaubarkeit der PAK und BTXE

Die Abbaubarkeit der PAK unter aeroben wie auch anaeroben (Abwesenheit von O₂) Bedingungen ist auch heute noch Gegenstand vieler Untersuchungen. Nachgewiesen werden konnte bereits, dass unter aeroben Bedingungen die 2- und 3-Ring PAK relativ gut mikrobiell abbaubar sind [Stieber et al. 1993, Mahro & Kästner 1993b, Cerniglia 1984] und über Mono- und Dioxygenasen bis zu CO₂ und Wasser mineralisiert werden können. Für die 4-Ring-PAK liegen ebenfalls einige Kenntnisse über mögliche Abbauewege vor [Cerniglia 1992, Weissenfels et al. 1991, Heitkamp et al. 1988], wohingegen über den mikrobiologischen Abbau von PAK mit mehr als vier Ringen noch verhältnismäßig wenig bekannt ist [Kanaly & Harayama 2000]. Die meisten Kenntnisse über das Abbauverhalten der 5-Ring-PAK sind für das cancerogene Benzo(a)-pyren [z.B. Dries & Smets 2002] vorhanden.

Die Abbaubarkeit der PAK unter anaeroben Bedingungen konnte insbesondere für die 2- und 3-Ring-PAK gezeigt werden. So beschreiben Mihelcic und Luthey [1991] und Al-Bashir et al. [1990] den Abbau von Naphthalin unter denitrifizierenden Bedingungen. Aus den bisher veröffentlichten Daten kann ebenfalls ein sulfatreduzierender Abbau der 2- und 3-Ring-PAK als nachgewiesen betrachtet werden [Coates et al. 1997, Zhang & Young 1997]. Bezüglich des

anaeroben PAK-Abbaus mit Fe(III) und Mangan(IV) gibt es ebenfalls Hinweise auf eine Metabolisierung [Lyngkilde & Christensen 1992, Langenhoff et al. 1997].

Wie im Fall der PAK kann auch bei den BTXE ein mikrobiologischer Abbau sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen festgestellt werden.

Im Gegensatz zum anaeroben Abbau ist der Abbaumechanismus von den BTXE in Gegenwart von Sauerstoff weitgehend bekannt und in der Literatur beschrieben [Schlegel 1985]. Eingeleitet wird der Abbau der Monoaromaten mit der Oxidation des aromatischen Ringes durch Sauerstoff, der zu einem polaren Produkt führt. Als zentrales Zwischenprodukt entsteht Brenzcatechin, aus dem durch Ringspaltung offenkettige Carbonsäuren entstehen. Die offenkettigen Verbindungen werden anschließend in den Intermediärstoffwechsel eingeschleust und können unter Energie- und Biomassengewinn weiter verstoffwechselt werden.

Unter anaeroben Bedingungen konnte ein Abbau der BTEX-Aromaten mit Nitrat, Eisen(III) und Sulfat als Elektronenakzeptoren und unter methanogenen Bedingungen nachgewiesen werden. So wurde unter sulfatreduzierenden Bedingungen der Benzolabbau durch Lovely et al. [1995], der Abbau von Toluol und Xylol durch Edwards et al. [1992] belegt. Der Abbau unter Eisen(III)-reduzierenden Bedingungen konnte durch Lovely et al. [1996], der unter denitrifizierenden Bedingung durch Hutchins et al. [1991] dokumentiert werden. Den Abbau unter methanogenen Bedingungen beobachteten Wilson et al. [1986] und Vogel & Gribic-Galic' [1987].

3 Modellstandort „Stürmlinger Sandgrube“

3.1 Lage und Historie

Die im Rahmen der Arbeit vorgesehenen Felduntersuchungen wurden am Modellstandort „Stürmlinger Sandgrube“ durchgeführt. Der Modellstandort liegt im Norden von Karlsruhe im Gewann Kirchfeld auf der Gemarkung Karlsruhe-Neureut und umfasst das ca. 1,5 ha große Altablagerungsgelände sowie den an die Altablagerung anschließenden Abstrombereich (siehe Abbildung 3.1). Im südwestlichen Randbereich der Altablagerung befinden sich ein Kinderspielplatz und eine kleine Sportanlage. Die im Nordwesten und Norden an die Altablagerung angrenzende Freifläche dient derzeit der Stadt Karlsruhe als Oberbodenzwischenlager und ist größtenteils mit Bäumen und Gebüsch bewachsen. Der nordöstlich zur Altablagerung gelegene Teil ist durch eine Naturwiese bzw. durch landwirtschaftlich genutztes Ackerland (siehe Foto Abbildung 3.1) geprägt.

Beim Altablagerungsgelände (gestrichelte Linie) handelt sich um eine ehemalige Sandgrube, die von der Stadt Karlsruhe in der Zeit von 1925-1956 zur Verfüllung mit Bauschutt, Haus- und Gewerbemüll genutzt wurde. Von 1949 bis ca. 1955 wurden zusätzlich Rückstände aus der Gas- und Benzolerzeugung eingelagert, wobei die flüssigen Gaswerksabfälle direkt in den bereits vorhandenen Deponiekörper bzw. in die offene Sandgrube gepumpt wurden [G.M.F. 1997]. Die Mächtigkeit der Auffüllung schwankt zwischen 1,30 m im Böschungsbereich der verfüllten Sandgrube und 8,20 m im tiefsten Teil der Sandgrube. Aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen lässt sich näherungsweise ein Ablagerungsvolumen von ca. 90.000 m³ – 105.000 m³ errechnen [G.M.F. 1997]. Die prozentualen Mengenanteile der eingelagerten Materialien, die bei Bohrungen auf der Altablagerung angetroffen wurden, setzen sich aus 30-35 % Brandschutt, 35-45 % Bauschutt, 10-15 % Erdaushub, 15-20 % Hausmüll und 5-10 % Industrie-/Gewerbeabfälle zusammen [G.M.F. 1997].

Aufgrund der Einlagerung von Rückständen aus der Gas- und Benzolerzeugung besteht das Schadstoffspektrum am Standort überwiegend aus den gaswerkstypischen Substanzen der PAK, BTXE und Phenole. Des Weiteren konnten am Standort MKW und LHKW im Boden bzw. Grundwasser nachgewiesen werden. Die höchsten Belastungen an PAK und BTXE konzentrieren sich auf den mittleren und nordwestlichen Bereich der Altablagerung, in dem Teeröl in Phase sowie ein pastöses Teer-Feststoffgemisch vorliegen. Mit PAK-Gehalten von größer 1000 mg/kg und einem Volumen von ungefähr 2500 m³ stellt dieser Abschnitt den eigentlichen Hauptschadensherd der Altablagerung dar (siehe schraffierte Fläche in Abbildung 3.1) [G.M.F. 1997]. Da die Teerölkontamination bis unter die Deponiesohle hineinreicht (~ 14-15 m u. GOK) und daher im direkten Kontakt mit dem Grundwasser steht, werden auch derzeit noch erhebliche Mengen an PAK und BTXE in das Wasser freigesetzt. So emittiert die Altlast „Stürmlinger Sandgrube“ gegenwärtig

- ca. 90 g/d an PAK (16 EPA-PAK ohne Naphthalin)
- ca. 1000 g/d Naphthalin
- ca. 2500 g/d BTXE
- davon ca. 1800 g/d Benzol

in das Grundwasser und ist damit Ursache einer ins Gewicht fallenden Grundwasserkontamination [Wege et al. 2003].

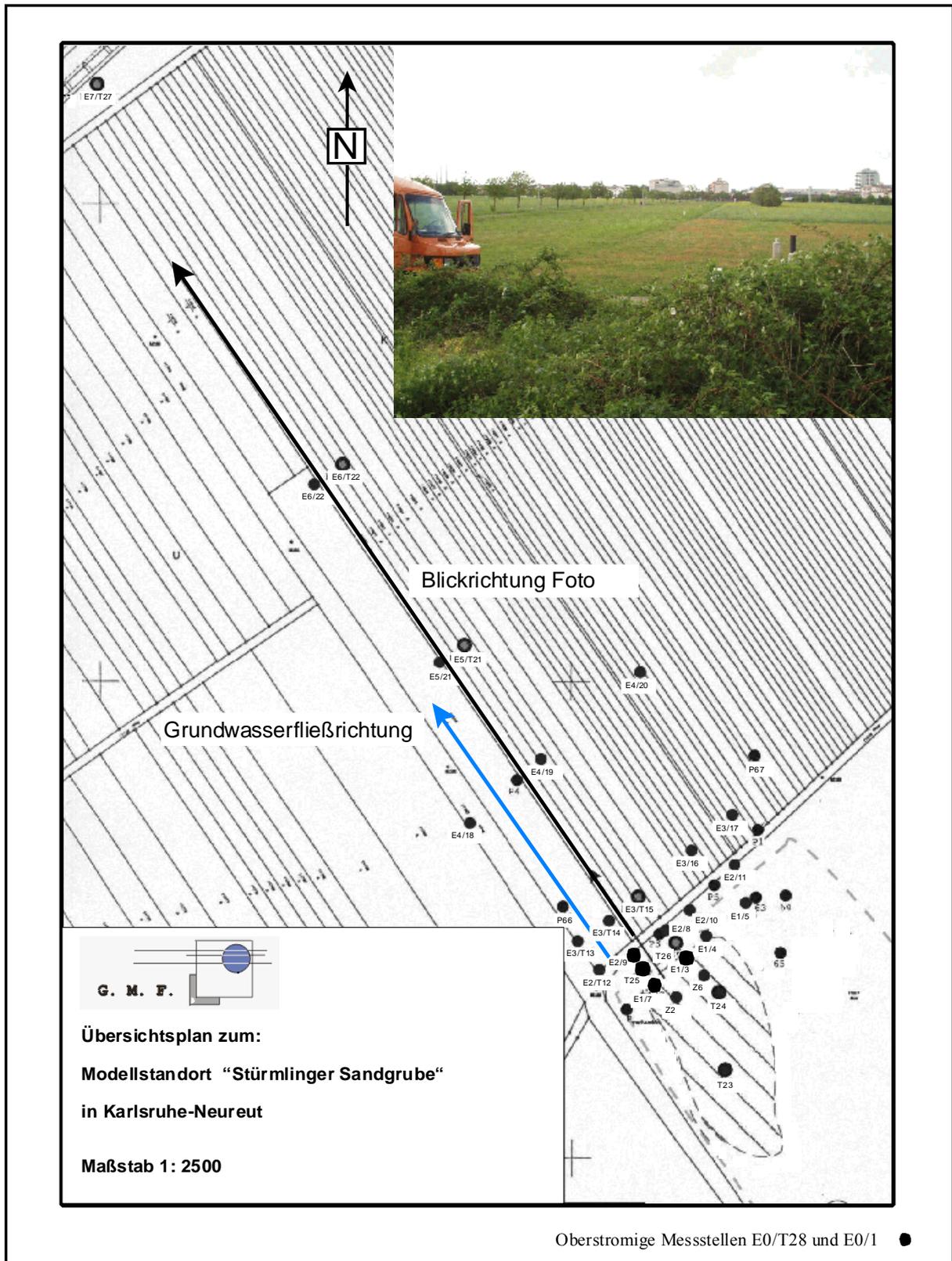


Abbildung 3.1: Lageplan der Stürmlinger Sandgrube mit Messstellennetz

3.2 Geologie und Hydrogeologie

Die etwa 5,5 km vom Rhein entfernte „Stürmlinger Sandgrube“ liegt in der Zone der Niederterasse des Oberrheingrabens im Bereich der zentralen Grabenscholle. Geprägt ist die Niederterasse durch sandig-kiesige Ablagerungen des mittleren und jüngeren Quartärs. Die Kiesschüttungen sind durch feinkörnige Ablagerungen (Sande/Schluffe) in mehrere Lagen getrennt, wobei die Kieslager während des Glazials, die feinkörnigen Zwischenschichten hingegen in den wärmeren Abschnitten (Interglazial) entstanden (siehe Tabelle 3.1) sind. Auf der rechtsrheinischen Seite wurden die Zwischenschichten beim Einsetzen der nächsten Klimaveränderung weitgehend wieder abgetragen, da die Kiesschüttungen erosiv in das Liegende eingreifen [Trunkó, 1984]. Das Obere Kieslager und das Mittlere Kieslager können dadurch zu einem Schotterkörper [Bartz, 1982] verschmelzen. Erst nördlich von Karlsruhe ist ein über große Flächen zusammenhängender Oberer Zwischenhorizont als hydraulisch wirksamer Feinsedimenthorizont vorhanden [Ellwanger et al. 1995].

Tabelle 3.1: Schematische Gliederung des Quartärs nach Bartz [1982]

Oberes Kieslager	Obere Kiese	OKL	Jungquartär
Obere Zwischenschicht		OZ	
Mittleres Kieslager		MKL	
Untere Zwischenschicht		ZU	
Unteres Kieslager		UKL	
Altquartär 2		AQ2	Altquartär
Altquartär 1		AQ1	

Wie sich bei der Ansprache der Bohrkerne gezeigt hat, konnte nur ein erhöhter Sandanteil zwischen 25 und 27 m im durchgehend sandigen Kies des Untergrundes festgestellt werden [G.M.F 2002]. Insofern liegt am Modellstandort die Obere Zwischenschicht nicht vor.

Aufgrund des am Modellstandort fehlenden Oberen Zwischenhorizonts bilden die anstehenden Sande und Kiese des Oberen und Mittleren Kieslagers den oberen Grundwasserleiter. Die Untere Zwischenschicht wurde im Rahmen von Bohrarbeiten (Errichtung von Tiefenmessstellenbündel) in einer Tiefe von 40 m bzw. bei zwei Bohrpunkten bei 35,5 und 39 m angetroffen und stellt den am Standort vorliegenden oberen Grundwasserstauer dar. Bei einem mittleren Flurabstand von ca. 8 m ergibt sich hieraus eine Aquifermächtigkeit von ungefähr 32 m.

Aufbauend auf mehreren Stichtagsmessungen [G.M.F. 2002] ergab sich für das Abstromfeld eine Hauptfließrichtung des Grundwassers in nordwestliche Richtung (siehe Abbildung 3.1).

Die Grundwasserstandsganglinie am Modellstandort wurde in einen Zeitraum von über 2 Jahren an drei unterschiedlichen Messstellen (E0/1, P 66 und P67) mit Datensammlern (Fa. Ott Hydrometrie, Typ Orphimedes) aufgezeichnet. Wie aus Abbildung 3.2 für den Pegel

P66 ersichtlich wird, zeigt die Grundwassergangstandslinie saisonal bedingte Schwankungen zwischen 106,35 m bis 106,00 m ü. NN.

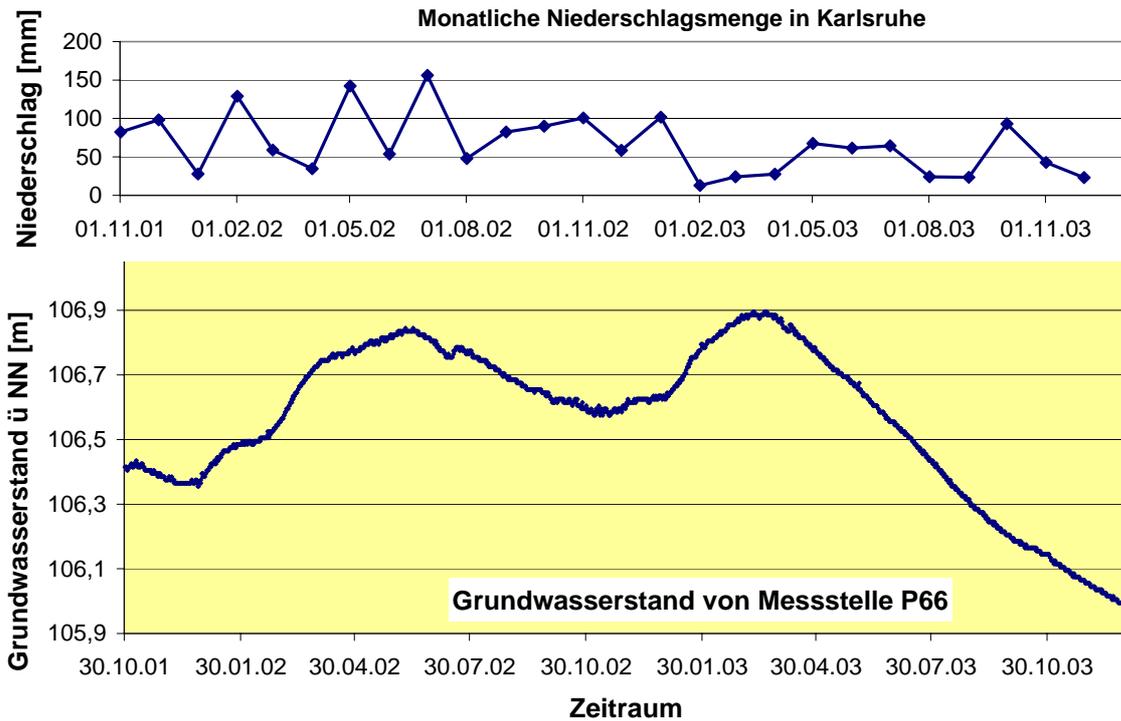


Abbildung 3.2: Ganglinie des Grundwasserstandes am Standort „Stürmlinger Sandgrube“ für den Pegel P 66

Im Zeitraum 2001 – 2003 standen den großen Flurabständen im Sommer geringe Flurabstände während der Wintermonate gegenüber. Diese saisonalen Schwankungen sind im Wesentlichen darauf zurückzuführen, dass zwischen März/April – Oktober/November aufgrund der höheren Verdunstungsraten (direkt über Boden und Pflanzen) weniger Niederschlag bis ins Grundwasser gelangt. Hingegen lassen im Allgemeinen die niedrigeren Temperaturen und das weitgehende Ausbleiben der Pflanzenverdunstung den Grundwasserstand von November bis April (2001/2002 und 2002/2003) wieder ansteigen. Der sehr heiße Sommer 2003, mit seinen in den Monaten von Juli-September geringen Niederschlagsmengen, führte indes, wie aus Abbildung 3.2 ersichtlich wird, zu einer ausgeprägten Abnahme des Grundwasserspiegels.

Auf die am Modellstandort vorliegende Abstandsgeschwindigkeit, deren Kenntnis zur Beschreibung der hydrogeologischen Situation ebenfalls von Wichtigkeit ist, wird in Kapitel 4 gesondert eingegangen.

3.3 Ausbau des Messstellennetzes

Um die durch Teeröleinlagerungen bedingte Schadstofffahne dreidimensional zu erfassen, wurden auf dem Testfeld insgesamt 28 Messstellen (überwiegend eigens entwickelte Multilevelmessstellen), zusätzlich zu den bereits vorhandenen Pegeln (P1 – P5 und 63 – 67), installiert. Die dabei im Feld erstellten 18 Multilevelmessstellen (25 m tief, 5fach verfiltert) sind, mit Ausnahme der im Zustrom gelegenen Multilevelmessstelle E0/1, in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Multilevelmessstellen sind in fünf Ebenen senkrecht zur Grundwasserfließ-

richtung angeordnet. Die erste Ebene mit den Multilevelmessstellen E1/3, E1/4, und E1/5 befindet sich im Randbereich 5 m vom Deponiekörper entfernt. Die zweite Ebene umfasst die Messstellen E2/8, E2/9, E2/10, E2/11 und E2/12. Diese Ebene ist im Abstand von ca. 15 m parallel zur ersten Ebene angelegt. Die dritte Ebene mit den Multilevelmessstellen E3/13, E3/14, E3/15, E3/16 und E3/17 ist weitere 20 m von der zweiten Ebene entfernt. In einer Entfernung von 70 m zur dritten Ebene liegt die vierte Ebene mit den Grundwassermessstellen E4/18, E4/19 und E4/20. Die letzte Grundwassermessstelle in Form einer Multilevelmessstelle (E5/21) ist weitere 60 m von der Ebene 4 entfernt.

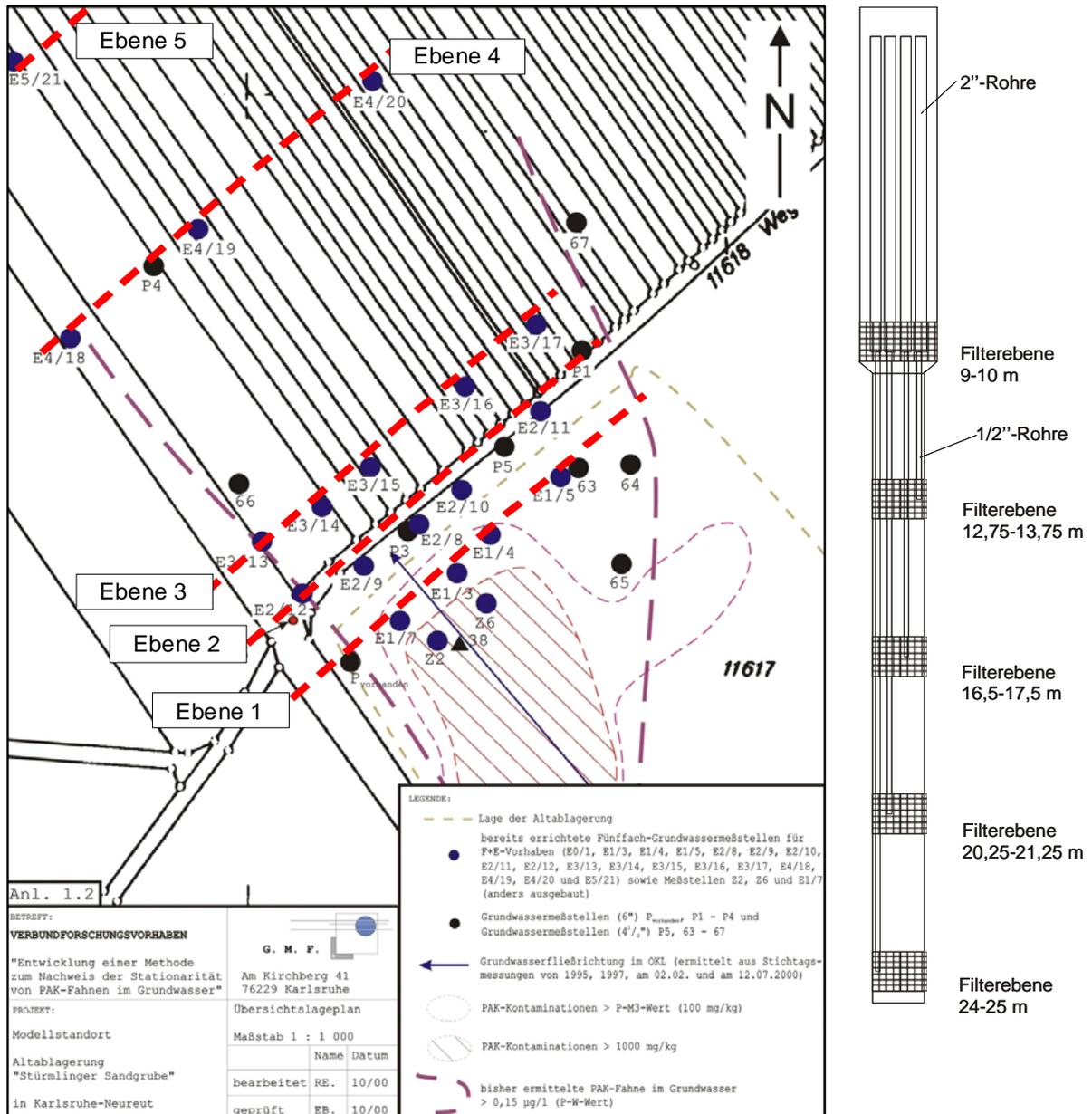


Abbildung 3.3: Lageplan der Multilevelmessstellen mit schematischer Skizze einer Multilevelmessstelle

Die am Modellstandort vorhandenen Multilevelmessstellen wurden aus Edelstahl gefertigt und besitzen im Gegensatz zu üblichen mehrfach verfilterten Messstellen fünf hydraulisch entkoppelte Filtersysteme. Somit konnte ein vertikaler Austausch von Grundwasser aus unterschiedlichen Horizonten unterbunden werden. Zudem ermöglichte diese Messstellenkon-

zeption eine zeitgleiche Probenahme aller Filterhorizonte mit Hilfe frequenzregelbarer Tauchpumpen (Fa. Grundfos, Typ MP1, 2"). Bereits die 17 abstromig positionierten Multilevelmessstellen mit ihren jeweils fünf Filterhorizonten erlauben somit eine Bestimmung der Grundwasserbeschaffenheit an 85 Messpunkten.

Zusätzlich zu den Multilevelmessstellen wurden am Standort vier mehrfach verfilterte Messstellen in der Altablagerung (PEHD; 25 m tief: E6/22, E1/7, Z2, Z6) sowie sechs Tiefenmessstellenbündel (PEHD; 40 m tief: E0/T28; T26, E3/T15, E5/T21, E6/T22, E7/T27) niedergebracht (siehe Lageplan Abbildung 3.1).

Unter Berücksichtigung aller am Standort vorhandenen Messstellen kann daher ein Abstrombereich

- bis zu einer Länge (in GW-Fließrichtung) von ca. 440 m
- bis zu einer Breite (senkrecht zur GW-Fließrichtung) von ca. 70 m
- bis zu einer Tiefe von 25 m (Multilevelmessstellen) bzw. 40 m (Tiefenmessstellen)

untersucht werden.

4 Markierungsversuch am Modellstandort

Markierungsversuche zählen schon seit Jahrzehnten zu den Standarduntersuchungen in der Hydrogeologie, um qualitative und quantitative Erkenntnisse über den Grundwasserleiter zu erhalten [GLA 1994]. Insbesondere bei der Beurteilung des Natural-Attenuation-Potentials stellen derartige Versuche ein wichtiges Instrumentarium zur Charakterisierung des Ausbreitungsverhaltens von Schadstoffen im Grundwasser dar. So sind Kenntnisse der aus Tracertests ermittelten hydraulischen Parameter, wie Fließrichtung und Abstandsgeschwindigkeit, für die Planung und Umsetzung verschiedener Folgeuntersuchungen sowie für die Modellierung der Schadstofffahne unabdingbar.

Da im Rahmen der Arbeit Konzentrationsverläufe von Schadstoffen an verschiedenen abstromig gelegenen Messstellen aufgenommen und miteinander verglichen werden sollten, war es nötig, die Fließgeschwindigkeit am Modellstandort mit Hilfe eines Markierungsversuches zu ermitteln. Treten z.B. Änderungen im Schadstoffkonzentrationsprofil an einer nahe zur Schadensquelle gelegenen Messstelle auf, sind derartige Effekte aufgrund des primär advektiven Schadstofftransports (siehe Kapitel 2.3) erst zeitlich verzögert an den abstromigen Messstellen zu beobachten. Durch die Kenntnis der Abstandsgeschwindigkeit lässt sich diese zeitliche Verzögerung zumindest näherungsweise berechnen und bei der Auswertung der Konzentrationsverläufe berücksichtigen. Zudem sollte mit dem Markierungsversuch geklärt werden, ob signifikante vertikale Durchmischungseffekte am Modellstandort vorliegen, die zu einer starken Aufweitung der Schadstofffahne beitragen.

Für die Durchführung des Markierungsversuches wurden drei verschiedene Tracerfarbstoffe an einer Zugabestelle zeitgleich in unterschiedliche Tiefen in den Aquifer eingebracht. Diese sollten als Vergleichsgrundlage zur tiefenabhängigen Bewertung der Schadstoffausbreitung am Modellstandort dienen. Die Aufnahme der Durchbruchkurven erfolgte zum einen durch automatische Vor-Ort-Messungen mit zwei Messintervallen pro Tag und zum anderen durch eine zweimalige manuelle Probenahme pro Woche mit anschließender Analyse der Wasserproben im Labor. Zur Beprobung und Messung der Grundwasserproben vor Ort diente eine eigens für diesen Tracerversuch entwickelte Messanordnung, die mit einer konzeptionell neuartigen Feldfluorometermesszelle zur online Messung der unterschiedlichen Tracerkonzentrationen ausgestattet war. Ziel der online Messung sollte es sein, den gegenüber den konventionellen Methoden (Probenahme und Analyse von Wasserprobe im Labor) zeitlichen, personellen und finanziellen Aufwand zu minimieren und eine bessere zeitliche Auflösung der Messungen zu erreichen.

4.1 *Verwendete Tracerfarbstoffe*

Als Tracerfarbstoffe wurden Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt, die sich im Gegensatz zu den ebenfalls häufig verwendeten Salztracern [Slg LfW 2002] durch fluorometrische Messungen wesentlich empfindlicher nachweisen lassen. Bedingt durch die gute Nachweisempfindlichkeit der Fluoreszenzfarbstoffe sind damit, anders als bei Salztracern (Nachteil: Auftreten von Dichteströmungen), nur vergleichsweise geringe Tracermengen nötig. Des Weiteren bieten Fluoreszenzfarbstoffe den Vorteil, dass man verschiedene Fluoreszenztracer nebeneinander in der gleichen Probe selektiv nachweisen kann. Diese Möglichkeit kann jedoch nur dann genutzt werden, wenn es bei den eingesetzten Tracern zu keinen spektralfluorometrischen Überlagerungen während der Analyse kommt (z.B.: Überlagerung der Fluoreszenzmaxima). Zu den am häufigsten verwendeten und für Grundwasseruntersuchungen zugelassenen Flu-

oreszenzfarbstoffen gehören neben Uranin, Eosin und Natriumnaphthionat auch noch die Tracerfarbstoffe aus der Rhodamin-Gruppe [Slg LfW 2002, Käss 1992]. In der Praxis ist Uranin - zumindest in Baden-Württemberg - einer der am meisten genutzten Tracer [GLA 1994]. So wurde z.B. Uranin als Tracerfarbstoff neben Eosin und Natriumnaphthionat zur Quantifizierung des Schadstofftransportes an kontaminierten Standorten eingesetzt [Herfort & Ptak 2002].

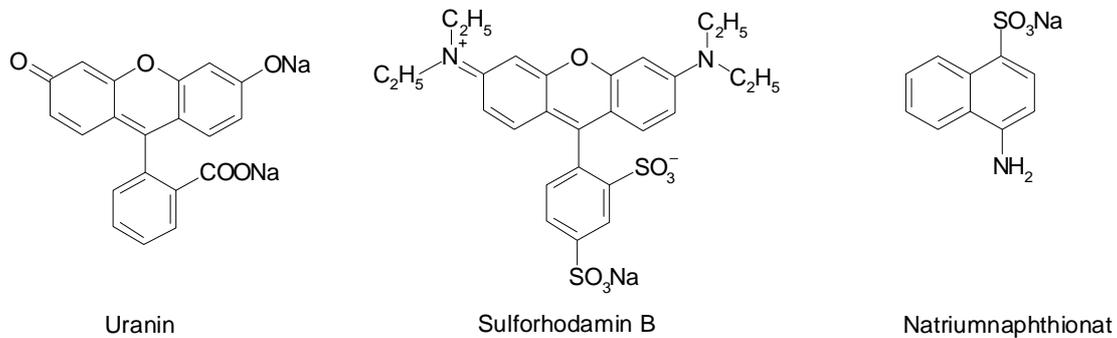


Abbildung 4.1: Strukturformeln der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat

Zur Umsetzung des Multitracerversuchs wurden die Tracerfarbstoffe Uranin, Natriumnaphthionat und Sulforhodamin B ausgewählt, deren Strukturformeln in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Tracerfarbstoffe sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

Tabelle 4.1: Zur Wassermarkierung eingesetzte und zugelassene Fluoreszenzfarbstoffe

Substanz	Farbe	Extinktionsmaximum [nm]	Molare spektrale Absorption [$l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$]	Fluoreszenzmaximum [nm]	Wasserlöslichkeit [g/l]
Uranin	Gelb/Gelbgrün	491	84000 ¹⁾	512	~ 600
Sulforhodamin B	Rot	564	89900 ²⁾	583	~10
Natriumnaphthionat	Violett	320	7870 ³⁾	420	240

¹⁾ bei 491nm; ²⁾ bei 564nm; ³⁾ bei 320nm [Käss 1992]

Uranin ist die am stärksten fluoreszierende Substanz aller gängigen Tracerfarbstoffe [Käss, 1992] und tritt nur in geringem Maße in Wechselwirkung mit den Gesteins- oder Mineraloberflächen. Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenze, der geringen Wechselwirkung mit dem Grundwasserleiter und den geringen Anschaffungskosten hat Uranin gegenüber allen anderen Mitteln, die für die Grundwassermarkierung in Frage kommen, die größten Vorteile aufzuweisen [Käss 1992]. Diese Vorteile waren letztendlich ausschlaggebend, weshalb Uranin am Standort eingesetzt wurde.

Sulforhodamin B zeigt im Vergleich zum Uranin schwach sorptive Eigenschaften, wodurch es im Aquifer zu einer erhöhten Retardation kommen kann, die nach Käss [1992] um einen Faktor von 1,4 bzw. 2,0 höher liegt als die des Uranins. Diesem Nachteil steht allerdings die gute Nachweisbarkeit neben Uranin gegenüber, da sich das Fluoreszenzmaximum deutlich von dem des Uranins unterscheidet.

Der Vorteil bei Markierungsversuchen mit Natriumnaphthionat ist die Unauffälligkeit in der Natur. Bei Konzentrationen unter 1000 mg/l ist das Markierungsmittel mit dem Auge nicht mehr zu erkennen. Berücksichtigt werden muss allerdings der im Vergleich zum Uranin und Sulforhodamin B bedeutend höhere Einfluss der natürlichen Hintergrundstörung. Speziell bei Standorten mit PAK-Belastungen im Grundwasser kann die Hintergrundfluoreszenz zu einer erhöhten Bestimmungsgrenze dieser Tracersubstanz führen [Herfort & Ptak 2002]. Da jedoch Natriumnaphthionat neben Uranin und den Rhodaminen störungsfrei eingesetzt und analysiert werden [Käss 1992] kann, wurde es trotz dieser Einschränkung am Modellstandort verwendet.

4.2 Entwicklung einer Fluorometermesszelle zur Multitracerbestimmung

Vor dem Hintergrund, dass am Modellstandort drei verschiedene Tracerfarbstoffe in drei unterschiedliche Tiefenhorizonte in den Aquifer eingebracht werden sollten und durch hydrogeologische Effekte eine Vermischung der drei Tracerfarbstoffe nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde eine Fluorometermesszelle zur selektive Bestimmung aller drei Tracerfarbstoffe auf Basis eines Filterfluorometers entwickelt. Angeknüpft wurde dabei an die Arbeit von Barczewski & Marshall [1990], die zur kontinuierlichen in-situ Tracerkonzentrationsmessung ein neu konzipiertes Lichtleiterfluorometer verwendeten.

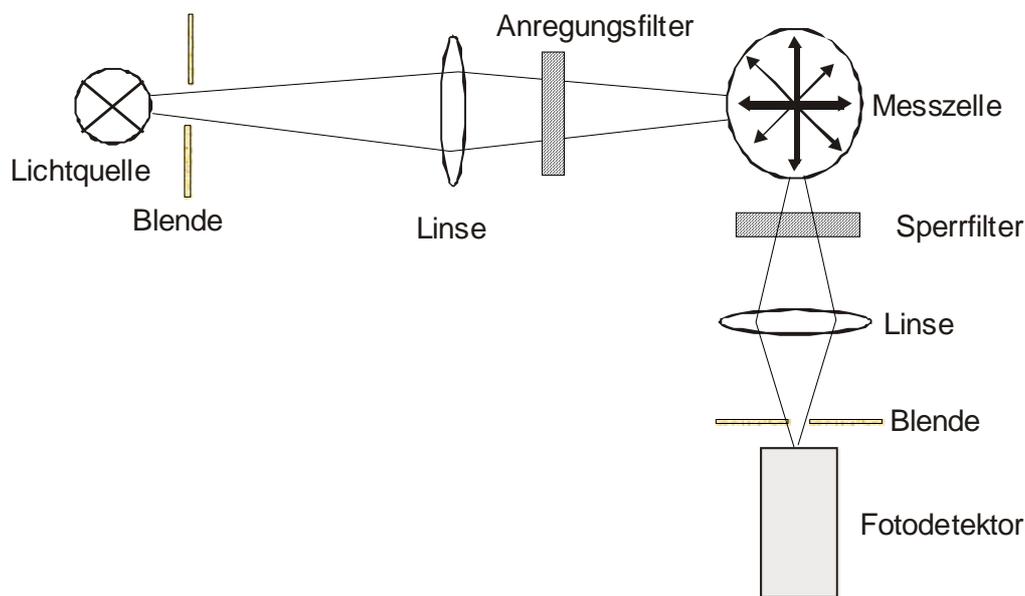


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau eines Fluorometers

Bei einem klassischen Filterfluorometer durchdringt, wie in Abbildung 4.2 dargestellt ist, die von einer Lichtquelle fokussierte (Linse) und schmalbandige Strahlung (Anregungsfilter) die Probelösung in der Messzelle. Nach Zerlegung (Sperrfilter) und Fokussierung der entstehenden Fluoreszenzstrahlung erfolgt im Winkel von 90° zur anregenden Strahlung die Fluoreszenzmessung mit Hilfe eines Fotodetektors.

Die neu konzipierte Feldfluorometermesszelle, die die Anforderungen einer gleichzeitigen und selektiven Messung der Fluoreszenzintensitäten aller Tracerfarbstoffe erfüllt, ist in Abbildung 4.3 abgebildet. Durch drei Zuläufe im unteren Teil der Messzelle (jeweils 1 Zulauf pro Tiefenhorizont) strömt das Grundwasser von unten nach oben durch die Messzelle. Die Bildung von störenden Luftblasen während des Messvorganges kann somit ausgeschlossen werden. Als Strahlungsquelle dient für Sulforhodamin B eine grüne und für Uranin eine blaue Leuchtdiode (LED). Zur Eliminierung störender Wellenlängen im Fluoreszenzbereich zwischen 510 – 680 nm wurde der blauen LED zusätzlich noch ein Farbglasfilter (BG3, Fa. Dr. Anders) im Strahlengang nachgeschaltet. Für die Anregung des Natriumnaphthionats wird hingegen eine Xenon-Kurzbogen-Blitzlampe (FYD 507 LITE-PAC®, Fa. EG&G Electro-Optics) verwendet, deren Lichtstrahl durch den Einbau einer Bikonvexlinse (16/18 Bk 7, Fa. Linos) zwischen der Blitzlampe und dem Farbglasfilter (UG 1, Fa. Dr. Anders) fokussiert wird.

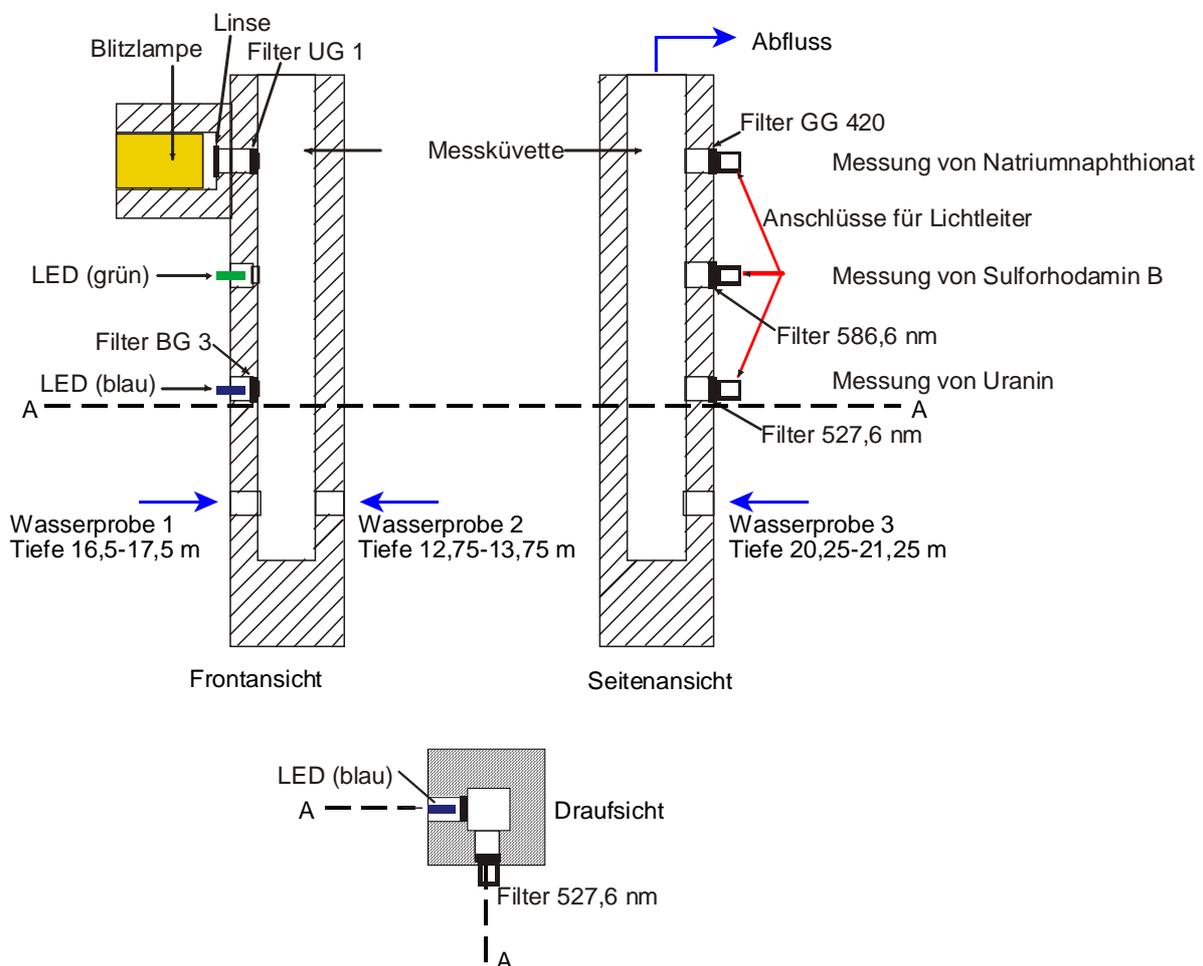


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der Fluorometermesszelle

Um den Einfluss von Anregungslicht zu minimieren, erfolgt die Detektion der Fluoreszenzstrahlung wie bei kommerziell erhältlichen Fluorometern (siehe Abbildung 4.2) im Winkel von 90° zur Anregungsquelle. Das Licht durchläuft einen so genannten Sperrfilter, der nur den Wellenlängenbereich passieren lässt, der im Bereich der emittierten Fluoreszenzstrahlung

liegt. Im Fall von Uranin und Sulforhodamin B wird hierzu ein Interferenzfilter mit einer Wellenlänge von 527,6 nm (Uranin) bzw. 586,5 nm (Sulforhodamin B) und einer Bandbreite von ~20 nm verwendet, wohingegen bei Natriumnaphthionat ein Farbglas (GG 420) eingesetzt wird. Das nach dem Filter noch vorhandene Fluoreszenzlicht gelangt schließlich über ein Lichtleiterkabel zum jeweiligen Photomultiplier, mit dem die Fluoreszenzintensität detektiert wird.



Abbildung 4.4: Fluorometermesszelle

Sowohl das Feldfluorometer (siehe Abbildung 4.4) als auch die für die Probenahme benötigten Unterwasserpumpen werden mittels eines Rechners automatisch angesteuert (Softwareentwicklung Fa. Hermes Messtechnik). Nach Initialisierung des Softwareprogramms aus dem stand-by-Modus werden nacheinander die drei benötigten Unterwasserpumpen gestartet und bei jedem Messvorgang ein Datensatz aus Zeit, Wassertemperatur und gemessener Fluoreszenzintensität aufgezeichnet. Gespeichert werden allerdings nur die letzten 10 Datensätze vor Ablauf der voreingestellten Abpumpzeit. Zu diesem Zeitpunkt kann sichergestellt werden, dass ein Austausch des evtl. veränderten Standwassers in der Messstelle bereits vollständig stattgefunden hat und nur Grundwasser aus den Filterhorizonten gefördert bzw. analysiert wird.

Zu diesem Zeitpunkt kann sichergestellt werden, dass ein Austausch des evtl. veränderten Standwassers in der Messstelle bereits vollständig stattgefunden hat und nur Grundwasser aus den Filterhorizonten gefördert bzw. analysiert wird.

4.3 Durchführung des Markierungsversuchs

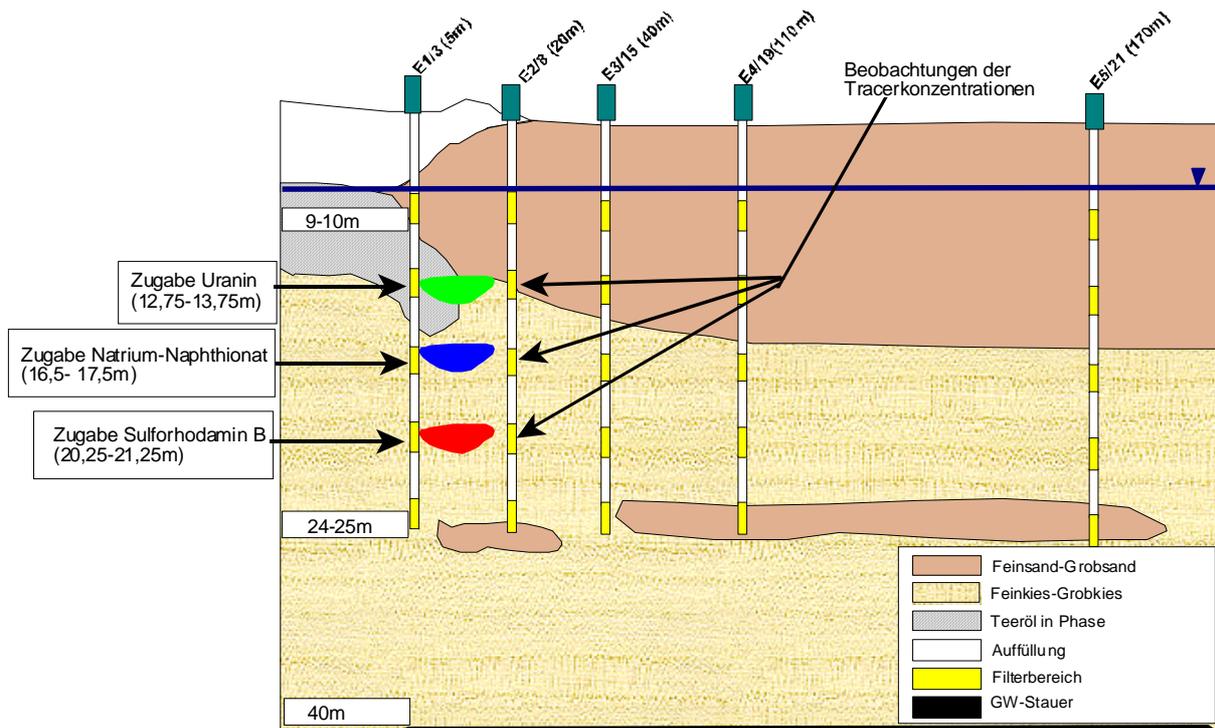


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Markierungsversuchs

Für die Durchführung des Markierungsversuchs wurde als Zugabestelle die Multilevelmessstelle E1/3 ausgewählt (siehe Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6). Die getrennte Zugabe der einzelnen Tracerfarbstoffe erfolgte dabei in Form von hochkonzentrierten Tracerlösungen, die mit Hilfe eines Schlauches und einer Peristaltikpumpe in die ausgewählten Filterebenen eingebracht wurden (siehe Abbildung 4.6). Somit konnte eine direkte Zugabe der Tracerfarbstoffe in die Grundwasserströmung sichergestellt werden. Zusätzlich wurde ein jeweils 20 min Spülvorgang (3 l/min) mit unkontaminierten Grundwasser nachgeschaltet, um ein Verbleiben von Restmengen an Tracerlösung in der Messstelle auszuschließen. Die tiefenabhängige Tracerzugabe sowie die eingesetzten Tracermengen sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2: Details zur Tracerzugabe

Zugabetiefe u. GOK [m]	Tracerfarbstoff	Tracermenge [g]	Menge Tracerlösung [l]
12,75 – 13,75	Uranin	70	2
16,5 – 17,5	Natriumnaphthionat	1400	10
20,25 – 21,25	Sulforhodamin B	280	30

Als Probenahmeort diente die in 15 m Entfernung gelegene Multilevelmessstelle E2/8 (siehe Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6) mit einer Messanordnung zur Aufnahme der tiefenabhängigen Durchbruchkurven, die in einer Gerätehütte untergebracht wurde.



Abbildung 4.6: Tracerzugabe an Messstelle E1/3 (links) und Aufbau der Vor-Ort-Messung an Messstelle E2/8 (rechts)

Die Messanordnung bestand aus der oberirdisch positionierten Messzelle, einer Stromversorgung, drei Unterwasserpumpen (Geo-Duplo Plus, Fa. Comet) und einem Laptop zur Ansteuerung der Anlage und Speicherung der Messdaten. Zur Entnahme der Grundwasserproben wurden die drei Unterwasserpumpen auf eine Tiefe von 9 m u. GOK in die jeweiligen 2"-Förderrohre der zu untersuchenden Tiefenhorizonte (12,75 – 13,75 m, 16,5 – 17,5 m und 20,25 – 21,25 m) eingebaut und alle 12 h automatisch angesteuert. Die Abpumpzeit der nacheinander angesteuerten Pumpen betrug jeweils 8 min, bei einem geförderten Volumen von 1 l/min. Da sich aufgrund des Ausbaus der Multilevelmessstellen mit ½"-Förderrohren (siehe Kapitel 3.3) ab einer Tiefe von 9 m u. GOK ein maximal abzupumpendes Standrohr-

volumen von ca. 1,9 l für den tiefsten Beprobungshorizont ergibt, konnte durch die gewählten Fördermenge von 8 l ein vollständiger Austausch des Standwassers im Rohr gewährleistet werden. Parallel zu den Messungen im Feld wurden bei jedem Austausch der Stromversorgung (Batteriewechsel zweimal pro Woche) Wasserproben aus allen drei untersuchten Tiefenhorizonten entnommen und im Labor analysiert.

Die Labormessungen stellten einerseits eine Vergleichsgrundlage dar, mit denen die Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen auf deren Plausibilität hin überprüft werden sollten, andererseits dienten sie zusätzlich als Absicherungsmaßnahme bei der Ermittlung der Durchbruchkurven, da technische Probleme mit der neu entwickelten Fluoreszenzmesszelle nicht von vornherein ausgeschlossen werden konnten.

Das Abfüllen der Proben für die Labormessungen erfolgte nach einer 7,5 min Abpumpdauer in 100 ml Braunglasflaschen. Für die Analyse im Labor wurden ca. 20 ml abgefüllt und mit einem Filterfluorometer (LS-2B, Fa. Perkin Elmer) analysiert. Die verwendeten Emissionswellenlängen sowie die verwendeten Bandpassfilter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Parameter der Fluoreszenzmessung mit dem Filterfluorometer

	Emissionswellenlänge [nm]	Bandpassfilter [nm]
Uranin	530	488
Sulforhodamin B	590	560
Natriumnaphthionat	425	345

4.4 Tracerdurchbruchkurven

Aufgrund der Messungen, mit denen die spezifischen Fluoreszenzintensitäten der Tracerfarbstoffe an der Beobachtungsmessstelle E2/8 über alle drei Tiefen bestimmt wurden, lag eine Vielzahl von qualitativ unterschiedlichen Messdaten vor. Da sowohl aus den Daten der Labor- als auch der Feldmessung Durchbruchkurven zur Auswertung des Markierungsversuches erstellt wurden, wird im Folgendem zuerst auf die Labor- und anschließend auf die Feldmessung mit dem neu konzipierten Feldfluorometer eingegangen.

In Abbildung 4.7 sind drei ausgewählte Verläufe der Fluoreszenzintensitäten dargestellt, die mit Hilfe der Labormessungen in unterschiedlichen Tiefen ermittelt wurden. Die zeitlichen Entwicklungen der Fluoreszenzintensitäten von Sulforhodamin B und Uranin zeigen einen für Durchbruchkurven typischen Verlauf. Deutlich zu erkennen ist der relativ rasche Anstieg bis zum Intensitätsmaximum und das sich anschließende, länger andauernde Abflachen der Tracerdurchbruchkurve. Gegenüber Uranin weist Sulforhodamin B eine leichte zeitliche Verschiebung im Kurvenverlauf auf. Zum einen wird die maximale Fluoreszenzintensität im Vergleich zu Uranin später erreicht und zum anderen flacht die Fluoreszenz wesentlich langsamer ab. Erklärbar ist dieser Befund durch die stärkere sorptive Eigenschaft des Sulforhodamin B, die im Aquifer zu einer erhöhten Retardation führt (siehe Abschnitt 4.1). Detektiert wird das Sulforhodamin B auf dem gleichen Tiefenhorizont, auf dem es auch an der Eingabestelle zugegeben wurde (20,25 – 21,25 m). Allerdings trifft dies für Uranin nicht zu, da Uranin an der Eingabestelle in einer Tiefe zwischen 12,75 – 13,75 m injiziert wurde, jedoch an der Beobachtungsmessstelle E2/8 ausschließlich in einer Tiefe zwischen 16,5 – 17,5 m wieder gefunden werden konnte. Ein rein geologisch bedingtes Absinken um fast 4 m innerhalb

einer Entfernung von 15 m ist aufgrund eines durchgehend sandigen Kiesaquifers jedoch wenig plausibel. Vielmehr könnte das Absinken im Zusammenhang mit dem an der Eingabestelle vorhandenen Teeröl (zwischen 12 -16 m) stehen, das die hydraulische Leitfähigkeit des Aquifermaterials verringert. Durch die geringere Durchlässigkeit in diesem Tiefenbereich, könnte der Nachspülvorgang den Tracerfarbstoff Uranin über den hydraulisch gut leitenden Filterkies in den mit Teeröl freien, hydraulisch besser leitenden Aquiferbereich (ab 16 m u. GOK) verlagert haben. Ob dies der tatsächliche Grund der Verlagerung des Uranins in den tieferen Bereich war, lässt sich jedoch anhand der vorhandenen Datenlage nicht gesichert ableiten.

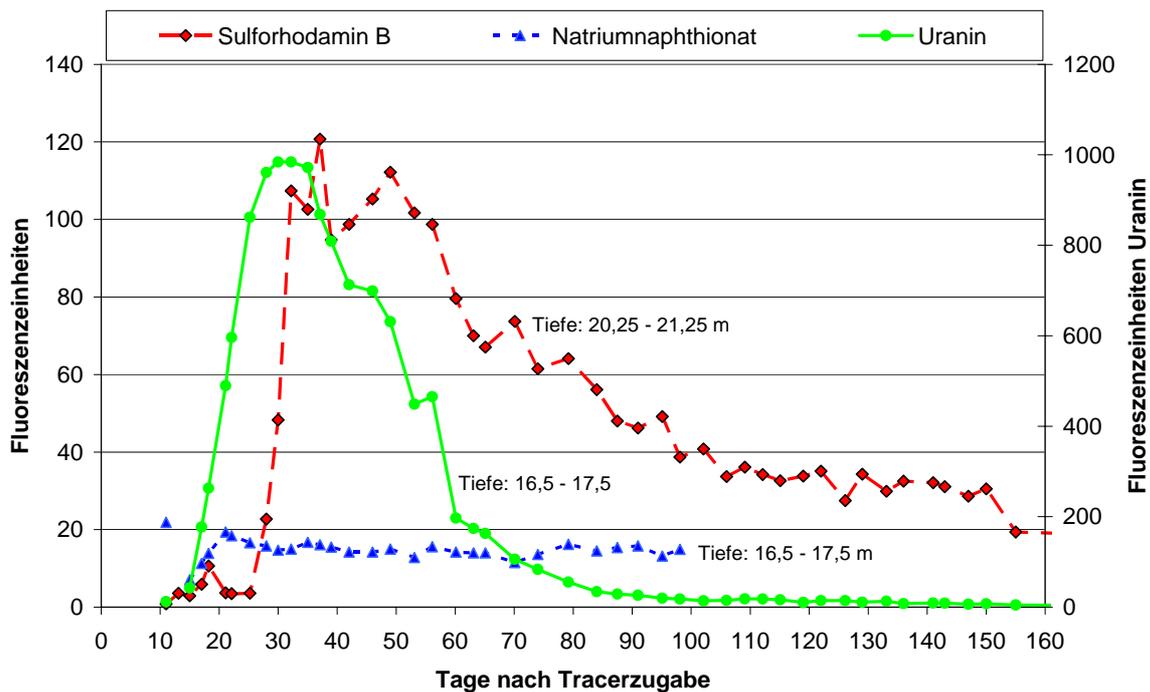


Abbildung 4.7: Durchbruchkurven für ausgewählte Tiefenbereiche der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat (Labormessungen)

Im Fall von Natriumnaphthionat konnte trotz der hohen Eingabemenge von 1,4 kg in die Tiefe von 16,5 -17,5 m keine signifikante und interpretierbare Durchbruchkurve auf der entsprechenden Zugabetiefe an der Messstelle E2/8 ermittelt werden. Die gemessenen Fluoreszenzintensitäten verbleiben über einen längeren Zeitraum auf einem weitgehend gleichen Niveau und bilden nicht die charakteristische Verlaufsform einer Tracerdurchbruchkurve.

Wie aus Abbildung 4.8 zudem ersichtlich wird, kann ein Abtauchen des Natriumnaphthionats bis auf den nächst tiefer gelegenen Filterhorizont (20,75 – 21,75 m) der Messstelle E2/8 ausgeschlossen werden. Auffällig sind allerdings die gegenüber den Tiefenhorizonten 16,5 - 17,5 m und 20,25 -21,25 m deutlich höheren Fluoreszenzintensitäten im Tiefenhorizont 12,75 m-13,75 m. Ein Effekt, der auf den konstant hohen PAK-Gehalt im vorliegenden Tiefenbereich (siehe Kapitel 6.2) zurückgeführt werden kann. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften der PAK, im Anregungswellenlängenbereich des Natriumnaphthionats ebenfalls zu fluoreszieren, resultiert hieraus eine messbare Hintergrundfluoreszenz für das Grundwasser.

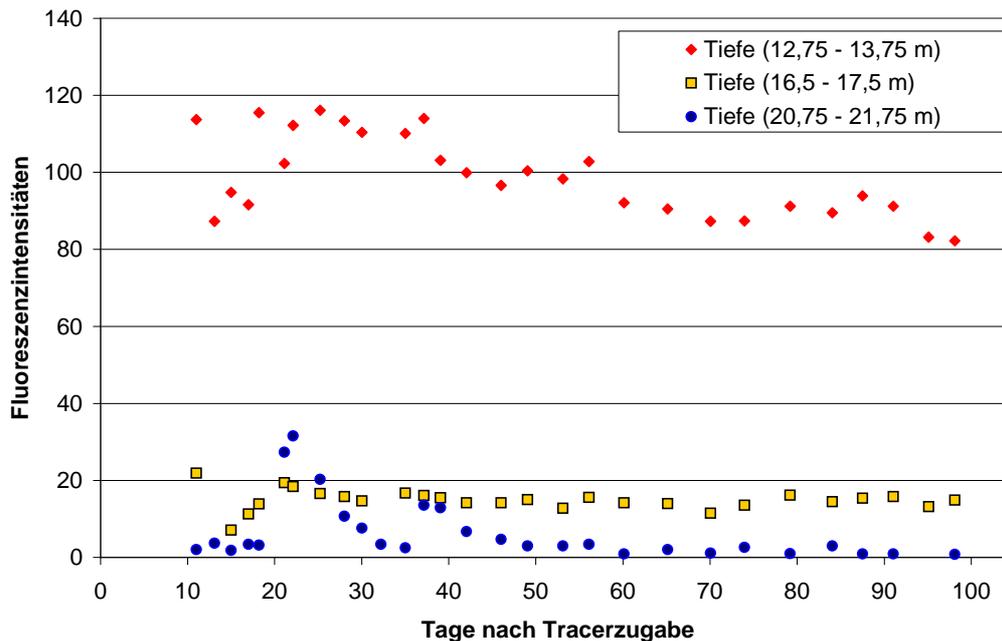


Abbildung 4.8: Fluoreszenzintensitäten für Natriumnaphthionat (Labormessungen)

Da in allen untersuchten Filterhorizonten keine typischen Tracerdurchbruchskurven für Natriumnaphthionat nachgewiesen werden konnten, muss davon ausgegangen werden, dass die Natriumnaphthionat-Tracerwolke einen Bereich zwischen den beiden unteren Filterhorizonten (zwischen 18 und 20 m u- GOK) passiert hat. Vor diesem Hintergrund und dem zusätzlichen Befund, primär nur die auf einer Tiefe zwischen 12,75 und 13,75 m vorhandene Hintergrundfluoreszenz im Grundwasser zu messen, wurden die Labor- wie auch die Vor-Ort-Messungen nach etwa 100 Tagen eingestellt.

Die entsprechend mit der neu entwickelten Feldfluorometermesszelle aufgenommenen Fluoreszenzintensitäten sind in der Abbildung 4.9 dargestellt. Wie bei der Labormessung konnte auch bei der Vor-Ort-Messung eine typische Durchbruchkurve für Uranin festgestellt werden, die durch einen raschen Anstieg und langsameren Abfall der Fluoreszenzintensitäten gekennzeichnet ist. Im Gegensatz zu den Labormessungen kann der Durchbruchkurve jedoch aufgrund der höheren Datendichte (Messung alle 12 h) wesentlich detaillierter wiedergegeben werden.

Die Daten, die die Messzelle für die Tracerfarbstoffe Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat lieferte, sind demgegenüber von wesentlich geringerer Qualität. Einerseits traten zum Anfang der Messkampagne technische Probleme auf, wodurch die ersten Fluoreszenzintensitäten erst ab dem 35. Tag aufgezeichnet werden konnten. Andererseits führte ein Nagerverbiss zum Ausfall der gesamten Elektronik, die für die Ansteuerung der Blitzlampe bzw. der grünen LED benötigt wurde.

Nach der erfolgten Reparatur und der erneuten Datenaufnahme (ab dem 60. Tag) kann, wie in Abbildung 4.9 abgebildet, ein langsamer Rückgang der Fluoreszenzintensitäten beim Sulforhodamin B festgestellt werden. Infolge der großen Datenlücke ist die gemessene Durchbruchkurve für eine spätere Auswertung des Tracerversuchs hingegen nicht geeignet.

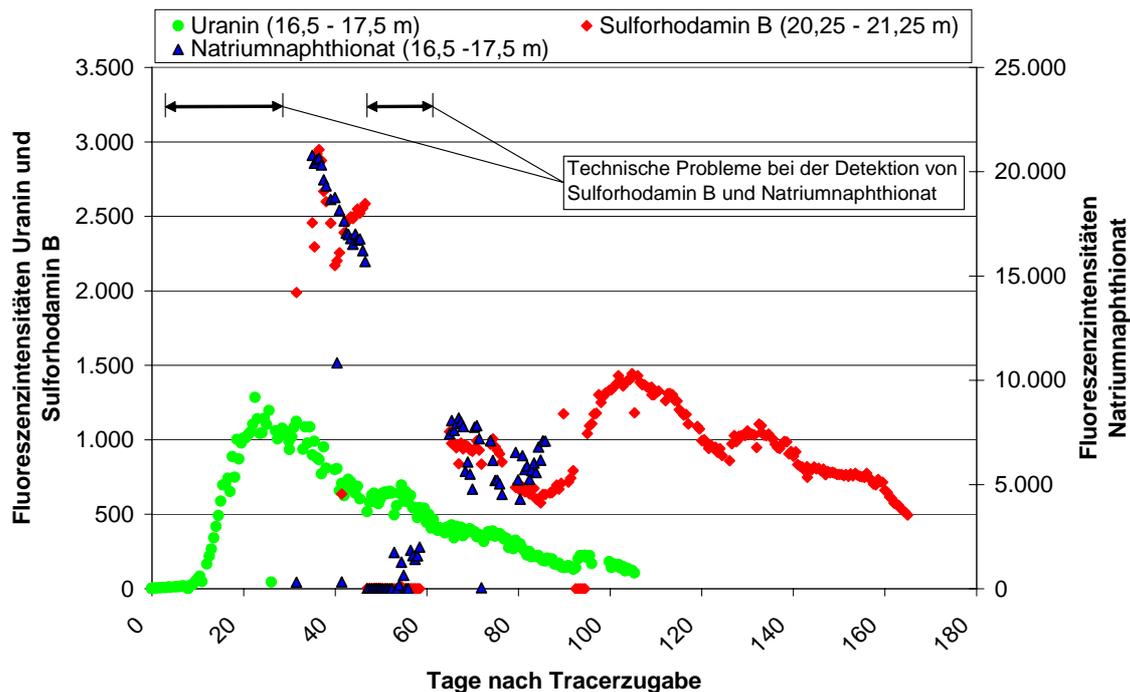


Abbildung 4.9: Durchbruchkurven für ausgewählte Tiefenbereiche der Tracerfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat (Feldmessungen)

Die Aufnahmen der Fluoreszenzintensitäten mit der Messzelle für Natriumnaphthionat erbrachten wie die Labormessungen ebenfalls keine verwertbaren Messdaten. Zwar ist in Abbildung 4.9 ein sichtbarer Rückgang der Intensitäten zu beobachten, dieser konnte allerdings auch in einer Tiefe von 12,75 - 13,75 m (nicht abgebildet) festgestellt werden. Da eine Fortführung der Messung aufgrund der erhaltenen Messdaten nicht sinnvoll erschien, wurde die Datenaufzeichnung vorzeitig eingestellt.

4.5 Auswertung des Tracerversuches

Vor dem Hintergrund, dass sich im Gegensatz zu den Feldmessungen mit den Labormessungen sowohl für Sulforhodamin B als auch für Uranin lückenlose Durchbruchkurven erhalten werden konnten, wurden zur Auswertung des Tracerversuchs die Messdaten aus den Labormessungen zugrunde gelegt.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt wurde, wirkt zur Advektion zusätzlich die hydrodynamische Dispersion, weshalb die aus der Filtergeschwindigkeit und der effektiven Porosität ableitbare Abstandsgeschwindigkeit eine nur mittlere Geschwindigkeit darstellt. Aus der Durchbruchkurve kann die Zeit zur Berechnung der mittleren Abstandsgeschwindigkeit jedoch nicht direkt bestimmt werden, da sie nicht der Zeit des Maximums der Durchbruchkurve entspricht. Im Fall von schmalen und steilen Durchbruchkurven unterscheiden sich die Zeiten von dominierender und mittlerer Abstandsgeschwindigkeit allerdings nur unwesentlich voneinander, so dass der bestehende Unterschied praktisch vernachlässigt werden kann [Käss 1992].

Anstelle der mittleren Abstandsgeschwindigkeit lassen sich verschiedene unterschiedlich gut definierte Geschwindigkeiten aus der Durchbruchkurve direkt ermitteln, die zur Ableitung der Parameter Advektion und Dispersion genutzt werden können. Eine Möglichkeit der Be-

stimmung, stellt die Ermittlung der dominierenden Abstandsgeschwindigkeit v_{dom} dar, die durch den Zeitpunkt t_{dom} [d] und dem Abstand s [m] zwischen Eingabestelle und Messstelle charakterisiert wird.

$$v_{\text{dom}} = \frac{s}{t_{\text{dom}}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Diese Geschwindigkeit stellt, wie bereits oben erwähnt wurde, bei schmalen und steilen Durchbruchkurven eine gute Näherung der Abstandsgeschwindigkeit v_a dar. Bei breiten und flachen Durchbruchkurven ist der Unterschied der beiden Zeitpunkte t_a und t_{dom} dagegen zu groß, so dass mit der dominierenden Abstandsgeschwindigkeit nicht exakt die wirkliche Abstandsgeschwindigkeit wiedergegeben wird.

Ein weiteres Verfahren bestimmt die mediane Abstandsgeschwindigkeit v_{med} , bei dem die Zeit t_{med} [d] aus der Summenkurve der Durchbruchkurve abgeleitet wird. Diese Zeit entspricht dem 50%-igen Tracerdurchgang an der Beobachtungsmessstelle.

$$v_{\text{med}} = \frac{s}{t_{\text{med}}} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Wie die dominierende Abstandsgeschwindigkeit stellt auch die mediane Geschwindigkeit einen ebenso guten Schätzwert bei schmalen und steilen Durchbruchkurven für die Abstandsgeschwindigkeit v_a dar.

Am schwierigsten anzugeben ist die maximale Geschwindigkeit v_{max} , die sich aus dem Zeitpunkt t_{max} [d] des ersten Nachweises des Markierungsstoffes ergibt, da diese im Wesentlichen durch die Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens bestimmt wird.

$$v_{\text{max}} = \frac{s}{t_{\text{max}}} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Die Berücksichtigung von v_{max} ist insbesondere dann sinnvoll, wenn es gilt Schutzzonen festzulegen, bei dem das erste Auftreten von Substanzen das entscheidende Merkmal ist (z.B. pathogene Keime) [Käss 1992].

Aufbauend auf den Gleichungen (4.1 – 4.3) ergeben sich mit den verschiedenen Zeiten (siehe Beispiel in Abbildung 4.10) die in Tabelle 4.4 zusammengefassten Geschwindigkeiten.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der verschiedenen Auswertemethoden

	s [m]	t_{max} [d]	t_{dom} [d]	t_{med} [d]	v_{max} [m/d]	v_{dom} [m/d]	v_{med} [m/d]
Uranin	15,6	11	32	34	1,42	0,49	0,46
Sulforhodamin B	15,0	25	43	60	0,60	0,35	0,25

Deutlich zu erkennen sind die im Vergleich zum Uranin niedriger ausfallenden Abstandsgeschwindigkeiten v_{max} , v_{dom} , v_{med} beim Sulforhodamin B. Ursache für diesen Befund sind allerdings nicht hydrogeologische Effekte, sondern die gegenüber Uranin stärker sorptiven Eigenschaften des Sulforhodamin B. Dies äußert sich unter anderem auch durch den gegenüber Uranin langsameren Rückgang der Fluoreszenzintensitäten (siehe Durchbruchkurve Sulforhodamin in Abbildung 4.7).

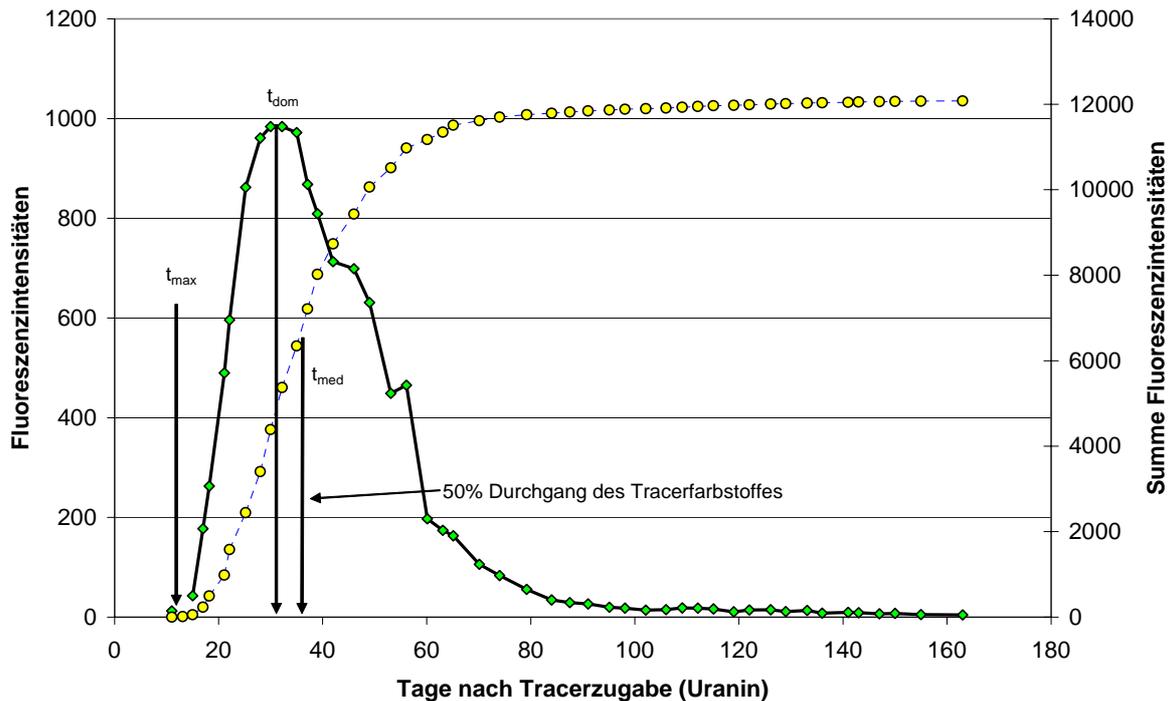


Abbildung 4.10: Durchgangs- und Summenkurve für Uranin (Labormessung)

Vor dem Hintergrund, dass sich Uranin gegenüber dem Aquifermaterial weitgehend konservativ verhält und die Durchbruchkurve einen steilen und schmalen Verlauf aufzeigt, wurde für den Modellstandort in erster Näherung die dominierende Geschwindigkeit v_{dom} als Abstandsgeschwindigkeit v_a ($\sim 0,5$ m/d) für den Modellstandort zugrunde gelegt. Demnach ergibt sich basierend auf Gleichung 2.9 und den ermittelten Werten aus der Summenkurve für Uranin (siehe Abbildung 4.10) ein longitudinaler Dispersionskoeffizient von:

$$D_1 = \frac{0,25 \cdot (v_{\text{dom}} \cdot \Delta t)^2}{(2t_{50})} = 0,60 \frac{\text{m}^2}{\text{d}}$$

und entsprechend Gleichung 2.8 (v_a wiederum durch v_{dom} ersetzt) eine longitudinale Dispersivität von:

$$\alpha_1 = \frac{D_1}{v_{\text{dom}}} = 1,20 \text{ m}$$

für den betrachteten Untersuchungsraum.

5 Untersuchung zur Verfügbarkeit der PAK

5.1 Hintergrund

Soll das Schadstoffpotential im Rahmen von MNA an einem kontaminierten Standort beurteilt werden, erfordert dies je nach Fragestellung eine Unterscheidung zwischen dem in der Schadensquelle (Phasenkörper) und dem im Abstrom vorhandenen Schadstoffmassenanteil. So ist zur Abschätzung der Emissionsdauer bzw. des Emissionsverhaltens der Schadstoffmassenanteil relevant, der in der Schadensquelle vorliegt. Stehen Untersuchungen zu den Abbau- und Rückhalteprozessen im Vordergrund, müssen demgegenüber die aus der Schadensquelle herausgelösten und im Aquifer gelöst und sorbiert vorliegenden Schadstoffmassen berücksichtigt werden. Obwohl dieser Massenanteil, verglichen zur Schadensquelle, im Allgemeinen deutlich geringer ist, kommt ihm dennoch bei NA-Betrachtungen ein hoher Stellenwert zu, da er

- die Ausdehnung der Schadstofffahne festlegt
- den zu untersuchenden Reaktionsraum definiert
- dem reaktiven Stofftransport unterliegt
- verglichen mit der Schadensquelle (Schadstoffphase) leichter mikrobiologischen Abbauprozessen zugänglich ist.

Der Schadstoffmassenanteil, der im Aquifer gelöst vorliegt, wird dem bioverfügbaren Schadstoffanteil zugeschrieben [Thomas et al. 1986, Harms & Zehnder 1995, Bouchez et al. 1995]. Aufgrund dessen gilt, dass für biologisch abbaubare Schadstoffe die mikrobiologische Aktivität unter optimalen Randbedingungen mit der gelösten Schadstoffmasse in der wässrigen Phase ansteigt. Andererseits stellt der reversibel an die Aquifermatrix gebundene Schadstoffanteil den für Transport- und Abbauprozesse potentiell verfügbaren Massenanteil im Aquifer dar. Hierzu zählt allerdings nicht der Schadstoffmassenanteil, der irreversibel (siehe Abschnitt 5.2) an Bestandteile der Feststoffmatrix gebunden ist.

Wie hoch der unterschiedlich gut freisetzbare bzw. mobilisierbare Anteil letztendlich ist, hängt bei organischen, hydrophoben Schadstoffen von der Art und Größe der Feststoffoberfläche, dem Anteil der organischen Materie im Feststoff und der Löslichkeit der organischen Schadstoffe im Wasser ab. Speziell bei den sehr hydrophoben, gering wasserlöslichen PAK ist die Frage der Verfügbarkeit von besonderer Bedeutung und darf bei allen In-Situ-Sanierungen sowie bei Natural-Attenuation Anwendungen nicht ausgeklammert werden. Denn schon alleine die geringe Löslichkeit der PAK, die mit dem Anellierungsgrad immer mehr abnimmt (siehe Tabelle 2.1) bewirkt, dass nur ein geringer Teil gelöst und damit auch bioverfügbar in der mobilen Phase vorliegen kann.

Wegen ihrer starken hydrophoben Eigenschaften haben die PAK in der Regel eine starke Neigung zur Adsorption an Feststoffoberflächen, die mit Zunahme der organischen Matrix in einem Aquifer steigt (siehe Kapitel 2.3). Dies hat zur Folge, dass bei C_{org} -reichen Aquifern vielfach nur ein geringer Anteil der PAK, basierend auf stark sorptiven Wechselwirkungen z.B. mit Huminstoffen, desorbiert [Fu et al., 1994] und im Wasser gelöst und somit bioverfügbar vorliegt. Bei vielen Typen von Altlasten kann daher die PAK-Verfügbarkeit zum entscheidenden Faktor für den biologischen Abbau werden. Nimmt hingegen der Anteil der organi-

schen Materie im Feststoff ab, führt dies zu einer Erniedrigung der für die Desorption erforderlichen Aktivierungsenergie und damit zu einem höheren Massenanteil der PAK in der mobilen Phase. Gosh und Talley [2000] verglichen zwei Fraktionen miteinander, die aus einem mit PAK-belasteten Hafensediment gewonnen wurden und sich in ihrem organischen Anteil unterschieden. Im Vergleich zu der C_{org} -reichen Fraktion zeigte sich, dass die an die tonig-sandige, C_{org} -ärmere Fraktion gebundenen PAK infolge der für die Desorption aufzubringenden geringeren Aktivierungsenergien schneller freigesetzt wurden. Diese Beobachtungen decken sich auch mit denen von Parthen [1993], der den unterschiedlichen biologischen Abbau der PAK in Böden auf deren unterschiedliche Bindung an die Bodenmatrix zurückführte. So konnte Parthen [1993] in einem Sandboden einen 85%igen, hingegen in einem bindigen Schluffboden nur einen 33%igen PAK-Abbau feststellen.

Neben den unterschiedlichen Feststoffmatrizes üben auch Alterungsprozesse einen entscheidenden Einfluss auf die Verfügbarkeit aus. Vielfach konnte in Bioverfügbarkeitsstudien beobachtet werden, dass mit einer zunehmenden Kontaktzeit der PAK mit einem Feststoff deren Eluierbarkeit bzw. Bioverfügbarkeit sank [Northcott 2001 (Part I), White 1996, Hatzinger et al. 1995]. Besonders deutlich werden solche Alterungsprozesse, wenn Teeröle in Bodenporen eindringen und die nach außen abschließende Grenzschicht durch den primären Austrag der wasserlöslicheren Komponenten altert und „verharzt“ [Ghoshal et al. 1996].

Die Ermittlung der Verfügbarkeit der PAK in einem Aquifer wird daher nicht nur von der Wasserlöslichkeit der jeweiligen PAK bestimmt, sondern vielmehr auch von den Ausprägungen der am Standort vorliegenden Randbedingungen, wie z.B. vom Kohlenstoffgehalt der Feststoffmatrix, den Alterungsprozessen und der Feststoffoberfläche. Sie ist damit standortabhängig und muss im Einzelfall untersucht werden.

Vor diesem Hintergrund ist im vorliegenden Kapitel eine Extraktionssequenz mit definierten Verfügbarkeitsklassen erstellt worden, mit der die PAK-Verfügbarkeit und damit indirekt das Mobilisierungsverhalten der PAK für den Modellstandort beschrieben werden kann. Auf Basis einer Modellannahme mussten hierzu eine Reihe von Extraktionsmethoden entwickelt und Messungen, z.B. zur Bestimmung der Oberfläche, den PAK- und Feststoff-TOC-Gehalten durchgeführt werden. Unter anderem wurde dabei eine neuartige Extraktionsvorrichtung konzipiert, die die Bestimmung von Freisetzungsraten feststoffgebundener Komponenten aus einem Flüssigkeits-Feststoffgemisch ermöglicht. Die Prüfung der Extraktionssequenz auf ihre Übertragbarkeit erfolgte schließlich mit einem PAK-belasteten C_{org} -reichen Boden, der von einem ehemaligen Gaswerkstandort aus Mannheim stammte.

5.2 Methodischer Ansatz und Vorgehensweise

Wie schon in dem vorherigen Abschnitt erläutert wurde, wird das Ausmaß der Verfügbarkeit der sedimentgebundenen PAK durch die vorliegenden Sorptionsphänomene (reversibel – irreversible Sorption), der Löslichkeit in der mobilen Phase, der Oberflächenstruktur und Polarität des Feststoffes geprägt. Dies hat zur Folge, dass bewusst und gezielt vorgenommene Veränderungen bei den verfügbarkeitsprägenden Größen einen Unterschied in dem mobilisierbaren bzw. eluierbaren PAK-Anteil bewirken. So können durch die Verwendung eines anderen Lösungsmittels, das eine höhere Elutionskraft als Wasser besitzt, die stärker mit der Feststoffoberfläche wechselwirkenden PAK eluiert und verfügbar gemacht werden. Das Prinzip der Erhöhung der Elutionskraft findet vielfach bei flüssigkeitschromatographischen

Trennungen (HPLC) mittels Gradientenelution Anwendung. Bei dieser Art der Trennung können stärker mit dem Säulenmaterial wechselwirkende Stoffe, die mit einem schwachen Lösungsmittel nur schwer aus der Säule zu eluieren sind, durch eine schrittweise oder kontinuierliche Änderung hin zu einem elutionsstärkeren Lösungsmittel, herausgelöst werden. Für die chromatographische HPLC-Trennung von 15-EPA-PAK (keine Bestimmung des Acenaphthylens) wird gemäß DIN 38414-S23 beispielhaft eine Gradientenelution vorgeschlagen, bei der das Volumenverhältnis von Acetonitril-Wasser von anfangs 60 : 40 innerhalb von 12 min auf 100 % Acetonitril erhöht wird.

Basierend auf dem Prinzip der Veränderung der Elutionskraft wird versucht, Verfügbarkeitsunterschiede von Schadstoffen durch Variation der Extraktionsmittelstärke zu ermitteln. Ein klassisches Anwendungsfeld stellen die Mobilitätsuntersuchungen von Schwermetallen dar. Bei diesen Untersuchungen werden z.B. Böden oder Sedimente mit verschiedenen starken Extraktionsmitteln (unterschiedlich starke Säuren, unterschiedlich oxidativ wirkende Säuren) sequentiell extrahiert. Die Schwermetalle werden in die jeweiligen Lösungsmitteln, denen man definierte Bindungsformen der Schwermetalle operationell zuordnet, freigesetzt und können in gelöster Form quantitativ bestimmt werden [Förstner 1983, Czurda 1997, Kaltschmidt 2002].

Die Anwendung der Veränderung der Elutionskraft beschränkt sich aber nicht nur auf anorganische Schadstoffe. Auch im Fall von organischen Schadstoffen versucht man derzeit verstärkt mit verschiedenen Extraktionsmitteln Verfügbarkeitsunterschiede zu ermitteln. Speziell vor dem Hintergrund, dass für eine Gefährdungsabschätzung an einem kontaminierten Standort weniger die absolute Schadstoffmenge, sondern eher deren Mobilität bzw. Verfügbarkeit von Bedeutung ist. So werden z.B. zur Ermittlung des bioverfügbaren PAK-Anteils verschiedene Extraktionsverfahren eingesetzt, die mit unterschiedlichen Elutionsmitteln arbeiten [Reid 2000; Jason 1997]. Genutzt werden hierbei vor allem schwächere Elutionsmittel, von denen per Definition ausgegangen wird, dass sie den für Mikroorganismen verfügbaren Massenanteil weitgehend widerspiegeln und nicht wie im Gegensatz zu den konventionellen Extraktionsverfahren den im Feststoff vorliegenden PAK-Gesamtgehalt. Bei den dabei häufig angewendeten schwachen Elutionsmitteln handelt es sich um Alkohole, Alkohol-Wassergemische oder aber auch um Cyclodextrine.

Diese vielfach in der Literatur beschriebene Vorgehensweise zur Verfügbarkeitsuntersuchung bildet den methodischen Ansatz, um die am Modellstandort vorliegende PAK-Verfügbarkeit und die sie prägenden Sorptionsphänomene detaillierter zu bestimmen. Ausgehend von einer Modellannahme (siehe Abbildung 5.1), die davon ausgeht, dass die Bindung der PAK an den Feststoff verschieden stark ausfällt, ist eine Extraktionssequenz ausgearbeitet worden, mit deren Hilfe sich die unterschiedlich gut verfügbaren PAK-Anteile charakterisieren und quantifizieren lassen.

Entsprechend der Modellannahme nach Abbildung 5.1, stellen z.B. die auf einer anorganischen, polaren Feststoffoberfläche fixierten hydrophoben PAK infolge ihrer schwachen Bindungsstärke mit dem Feststoff den gut verfügbaren Anteil dar. Dieser PAK-Anteil sollte daher schon mit relativ elutionsschwachen polaren Lösungsmitteln unter moderaten Extraktionsbedingungen (Kaltextraktion) mobilisiert werden können. Schwerer verfügbar sind hingegen die PAK, die aufgrund advektiv-diffusiver Vorgänge im Porenwasser auf den inneren Feststoffoberflächen sorbiert vorliegen. Aufgrund der länger zurückzulegenden Wegstrecke sollte dieser PAK-Anteil einer stärkeren Retardation unterliegen. Zur Mobilisierung werden in

diesem Fall stärkere Lösungsmittel und drastischere Extraktionsbedingungen (Heißextraktion, Mahlung des Feststoffes) benötigt, um den Stofftransport aus den Poren zu beschleunigen und die Elutionszeiten zu verkürzen.

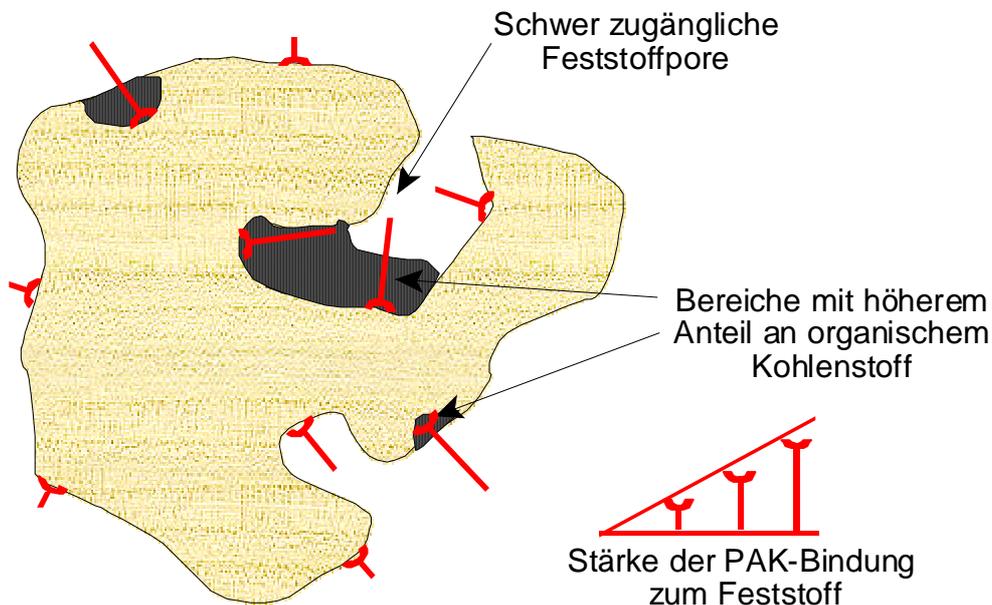


Abbildung 5.1: Modellvorstellung zur PAK-Sorption

Den sehr schwer verfügbaren Anteil stellen nach dem Modell die PAK dar, die an organische Bestandteile wie Huminstoffe, sorptiv gebunden werden. Entsprechend der stärkeren Wechselwirkungen mit den organischen Feststoffkomponenten (z.B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen, siehe Kapitel 2.3.3), können diese PAK nur mit Lösungsmitteln verfügbar gemacht werden, die sehr unpolar sind und ein hohes Lösungsvermögen aufzeigen.

Auf Basis der Elutionskraftveränderungen können durch die schrittweise vorgenommenen Erhöhungen der Lösungsmittelstärke die immer schwerer verfügbaren PAK von dem Feststoff eluiert und von dem besser verfügbaren PAK-Anteil getrennt werden. Die Auswahl der dazu geeigneten Lösungsmittel (Gewährleistung der Zunahme der Lösungsmittelstärke) erfolgt dabei zum einen über die Bewertung ihrer Polaritäten und zum anderen über Versuche zum Teeröllösungsvermögen. Wie im Fall der Mobilitätsuntersuchungen von Schwermetallen werden den jeweiligen Extraktionsschritten operationell definierte Klassen, so genannte Verfügbarkeitsklassen, zugeordnet. Auf Grundlage dieser in den verschiedenen Klassen quantitativ ermittelten PAK-Mengen kann somit eine Aussage getroffen werden, wie unterschiedlich gut verfügbar die PAK am Feststoff und somit am Modellstandort vorliegen.

Insgesamt können bei dieser Art der Verfügbarkeitsuntersuchung allerdings nicht die irreversibel, kovalent gebundenen PAK (bond residues) bestimmt werden, da sie aufgrund ihrer nicht desorbierbaren und eluierbaren Eigenschaften für Lösungsmittelextraktionen unzugänglich sind. Nach der Definition der International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) versteht man unter bound residues den Teil anthropogener Stoffe in einem Umweltkompartiment, der weder mit polaren noch unpolaren Lösungsmitteln extrahiert werden kann. Im Allgemeinen liegen diese in ihrer Struktur nicht definierbaren Rückstände in verschiedenen Bindungsformen in der Fulvo- oder Huminsäure und in der Huminfraction vor [Fritsche 1999]. Wie hoch das Ausmaß dieser Bindungsformen ist, kann nur durch den Einsatz von ^{14}C -markierten PAK nachgewiesen werden. Dabei ist die Bildung stark von der Art der PAK

und den vorherrschenden Bodenbedingungen abhängig. So konnte Eschenbach [1997] in einem Modellversuch über ^{14}C nachweisen, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen bei dem zudotierten Pyren etwa 20%, bei Anthracen hingegen unter vergleichbaren Bedingungen 45 % der Ausgangsaktivität in die gebundenen Reste eingehen. Die Einbindung der PAK in die Humusmatrix wird auf kovalente Bindungen zurückgeführt, die sich zwischen PAK-Metaboliten und funktionellen Gruppen der Humusmatrix ausbilden [Mahro & Kästner 1993a, Eschenbach 1998, Kästner 1999, Richnow, 2000]. Insbesondere die Ausbildung von Ether- und Esterbindungen scheinen einen wichtigen Prozess bei der Entstehung dieser gebundenen Rückstände darzustellen [Richnow 1994, Richnow 1998, Käcker 2000].

Aus chemischer Sicht dürfen solche kovalent gebundene PAK, wie auch schon die PAK-Metabolite, per IUPAC Nomenklatur, nicht mehr zu den reinen PAK gezählt werden. Insofern ist der häufig in der Literatur anzutreffende Ausdruck von irreversibel gebundenen PAK irreführend. Zumal die Spaltung z.B. huminstoffgebundener PAK-Abbauprodukte (1) nach einer Hydrolysereaktion der Etherbindung gemäß Abbildung 5.2

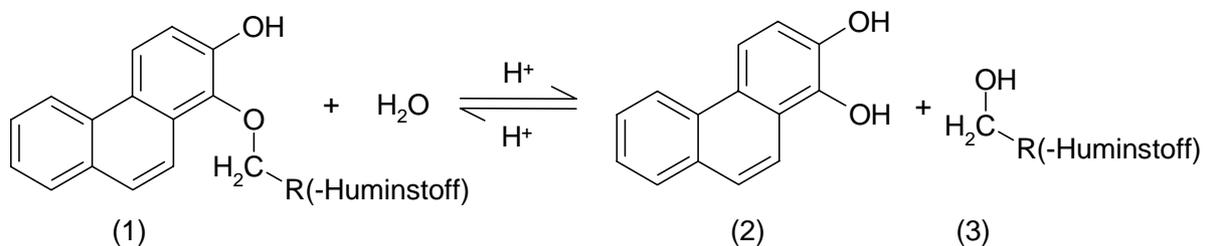


Abbildung 5.2: Spaltung von huminstoffgebundenem 1,2-Dihydroxyphenanthren

wieder zum Ausgangsmetaboliten (2) = 1,2-Dihydroxyphenanthren und nicht zu einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff führt. Die Ergebnisse aus den Radioaktivitätsmessungen spiegelt daher vielmehr nur die Menge an ^{14}C aktivem Kohlenstoff wider, die ursprünglich als PAK vorgelegen hatte und nun in einem neuen Makromolekül eingebunden ist.

Aus diesem Grund und wegen der Bewertungsrelevanz bei Monitored Natural Attenuation beschränkt sich die Verfügbarkeitsuntersuchung nur auf den tatsächlich frei verfügbaren PAK-Anteil, der auf einem Feststoff sorbiert vorliegt, und unterscheidet nicht zwischen dem so genannten irreversibel gebundenen PAK-Anteil und dem am Ende der Extraktionssequenz noch vorliegenden organischen Kohlenstoffanteil. Um eine semiquantitative Aussage über den schwer zugänglichen organischen Kohlenstoffanteil zu erhalten und um zusätzlich die Extraktionseffizienz zu überprüfen, wird der Anteil des Gesamtkohlenstoffs am Ende der Extraktionssequenz durch eine Feststoff-TOC Analyse bestimmt.

Parallel zu den Untersuchungen zur Verfügbarkeit werden ergänzend Oberflächennmessungen zu den jeweiligen Extraktionsschritten durchgeführt. Ziel dieser Messungen ist es festzustellen, ob die Entfernung der organischen Substanzen von der Feststoffoberfläche innerhalb der Extraktionssequenz zu einer signifikanten Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führt. Diese Fragestellung ist speziell bei teerölkontaminierten Feststoffproben von Relevanz, da Teeröle in Feststoffporen eindringen, eine verharzte Grenzschicht ausbilden und die frei zugängliche Porenoberfläche verringern. Erfolgt in einem Extraktionsschritt hingegen die Entfernung des in den Poren eingelagerten Teeröls, sollte sich der Anteil an der frei verfügbaren Feststoffoberfläche innerhalb der Extraktionssequenz erhöhen. Infolge-

dessen könnte durch eine Oberflächenmessung der Extraktionsschritt charakterisiert werden, der maßgeblich für die Mobilisierung der PAK aus den mit Teeröl gefüllten Poren beiträgt. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass die ersten (moderateren) Extraktionsschritte überwiegend den oberflächlich gebundenen PAK-Anteil erreichen und die späteren (quantitativeren) Extraktionsschritte die im Korn gebundenen PAK erfassen.

5.3 Auswahl des sandigen Versuchsmaterials

Um bei der Ausarbeitung der Extraktionssequenz für die PAK-Verfügbarkeitsstudie bei allen Experimenten miteinander vergleichbare Daten zu erhalten, wurden alle Untersuchungen mit dem gleichen sandigen Material durchgeführt. Für die Ausarbeitung der sequentiellen Extraktion wurde ein mit Teeröl kontaminiertes Sediment aus dem Randbereich der Ablagerung des Modellstandortes "Stürmlinger Sangrube" ausgewählt, dessen PAK-Gehalt mit ~100mg/kg (Summe 16 EPA-PAK) im Bereich des früher geltenden PM-3 Wertes lag (PM-3 Wert: früherer Prüfwert für Gewerbeflächen [LFU 1997]). Die Probenahme des Aquifermaterials aus einer Tiefe von 9 – 10 m unter GOK erfolgte während der Bohrung für die Errichtung der Messstelle E1/7 im Juni 2000.

Für die Ausarbeitung und Durchführung der Verfügbarkeitsuntersuchung wurde bewusst auf das mit Teeröl kontaminierte Sediment des Modellstandortes zurückgegriffen, da künstliche mit PAK hergestellte Kontaminationen nicht zu den gewünschten Langzeit-, Sorptions- und Alterungsprozessen führen, die den Stoffaustausch erschweren. Daher sind Ergebnisse, die mit künstlichen Kontaminationen erzielt werden, nur bedingt auf reale Kontaminationen übertragbar [Fritsche 1999; Hatzinger et al. 1995]. Das real kontaminierte Material stellt durch sein gealtertes PAK-Spektrum daher ein geeignetes Versuchsmaterial dar, mit dem sich die standortspezifische PAK-Verfügbarkeit und damit das PAK-Bindungsverhalten detailliert für den Modellstandort bestimmen lässt.

5.4 Herstellung und Charakterisierung des Versuchsmaterials.

Damit zur Durchführung der PAK-Verfügbarkeitsstudie genügend Versuchsmaterial vom Modellstandort vorlag, wurden während der Bohrmaßnahme im Juni 2000 ca. 60 kg des kontaminierten Sedimentes in ein 60 l Fass abgefüllt, luftdicht verschlossen und für die spätere Aufbereitung im Kühlraum bei 8°C gelagert.

Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, handelt es sich bei dem Ausgangsmaterial um ein (grau)-schwarzes, mit Teeröl kontaminiertes, grobkörniges Material. Ziel der Aufarbeitung war es nun, eine genügend große Menge an Versuchsmaterial bereitzustellen, das folgende Kriterien erfüllte:

1. Homogene Schadstoffverteilung, damit die Vergleichbarkeit der Experimente gewährleistet ist.
2. Korngrößenfraktion, die für ASE-Extraktionen (ASE-Kartuschen) und Feststoff-TOC Analysen akzeptabel ist (Beschreibung der ASE-Technik siehe Abschnitt 5.5.2).



Abbildung 5.3: Ausgangsmaterial

Zur genauen Klassifizierung des feuchten Materials wurde eine Korngrößenbestimmung nach DIN 18123 (Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz) vorgenommen.

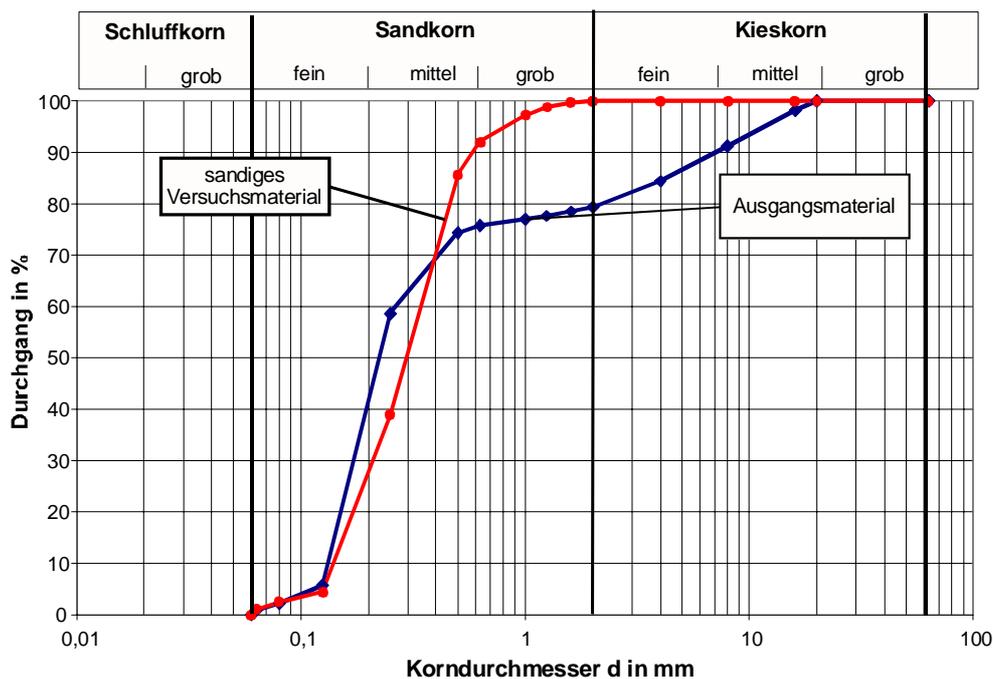


Abbildung 5.4: Sieblinienkurven des Ausgangs- und Versuchsmaterials

Entsprechend der gemessenen Sieblinie (siehe Abbildung 5.4) besteht das Ausgangsmaterial überwiegend aus einem Sand- (80%) und Kieskornanteil (20%), der gemäß DIN 40222 als kiesiger Sand bezeichnet wird. In Anlehnung an gängige Probenvorbereitungsschritte für Feststoffe wurde für die Verfügbarkeitsstudie eine Korngrößenfraktion von < 2 mm ausgewählt. Diese Korngrößenfraktion wurde als geeignet angesehen, da sie in vielen Versuchsvorschriften und Merkblättern bei der Herstellung einer repräsentativen, homogenen Teilmenge für die analytische Bestimmung von Schadstoffen vorgeschlagen wird [LUA-NRW-Merkblatt Nr.1 1994, LfU-LfW-Merkblatt Nr. 3.8/5 2002, Brunn et al. 1996]. Um die ge-

wünschte Korngrößenfraktion in einer ausreichend großen Menge zu erhalten wurden ca. 15 kg des originalfeuchten Materials von Hand gesiebt, homogenisiert und bis zur jeweiligen Verwendung bei -18°C aufbewahrt. Gegenüber dem originalfeuchten Ausgangsmaterial besteht das aufgearbeitete Versuchsmaterials zu über 60% aus einem Mittelsand (siehe Abbildung 5.4). Die wichtigsten Kenndaten zu den Siebanalysen des Ausgangs- und des aufgearbeiteten Materials sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Kenndaten des eingesetzten Ausgangs- und Versuchsmaterials

	Ausgangsmaterial	Versuchsmaterial
d_{10} [mm]	0,13	0,14
d_{30} [mm]	0,15	0,20
d_{60} [mm]	0,27	0,31
$U = d_{60}/d_{10}$	2,07	2,20
Benennung nach DIN 4022	fS-gS, m'g-f'g	fS-gS

Zur Charakterisierung des PAK-Schadstoffgehalts des Versuchsmaterials wurde ein Teil des originalfeuchten Materials gefriergetrocknet und mit einem nach dem Stand der Technik gängigen Verfahren extrahiert. Verwendet wurde hierbei ein subkritisches Extraktionsverfahren unter Verwendung eines Lösungsmittelgemisches (Hexan/Ethylacetat 80:20 (V:V)). Auf die Optimierung dieses Extraktionsverfahrens, dessen Durchführung sowie deren Überprüfung mit einem Referenzmaterial von der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) für PAK-kontaminierte Feststoffe wird in Abschnitt 5.5.2 näher eingegangen. Die Bestimmung der PAK-Gehalte des gefriergetrockneten Versuchsmaterials beruhte auf einer 3-fachen Doppelextraktion. Die Analyse der 16 EPA-PAK erfolgte mittels GC-MS unter folgenden chromatographischen Bedingungen (Tabelle 5.2):

Tabelle 5.2: GC-MS Bedingungen

Gerät	HP 5890 mit MSD HP 5972
Säule	HP 5 ms (Crosslinked 5 % PH ME Siloxane) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Temperaturprogramm	50°C isotherm 2 min; 30°C/min von 50°C auf 140°C; 140°C isotherm 2 min; 7,5°C/min von 140°C auf 290°C; 290°C isotherm 8 min;
Injektortemperatur	320°C

Ein typisches Chromatogramm eines solchen Extraktes vom sandigen Versuchsmaterial ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Mit Ausnahme von Dibenzo(a,h)anthracen konnten in den Extrakten alle 16 EPA-PAK nachgewiesen werden (Benzo(b)- und Benzo(k)fluoranthen wurden im Chromatogramm zu Benzo(b,k)fluoranthen zusammengefasst).

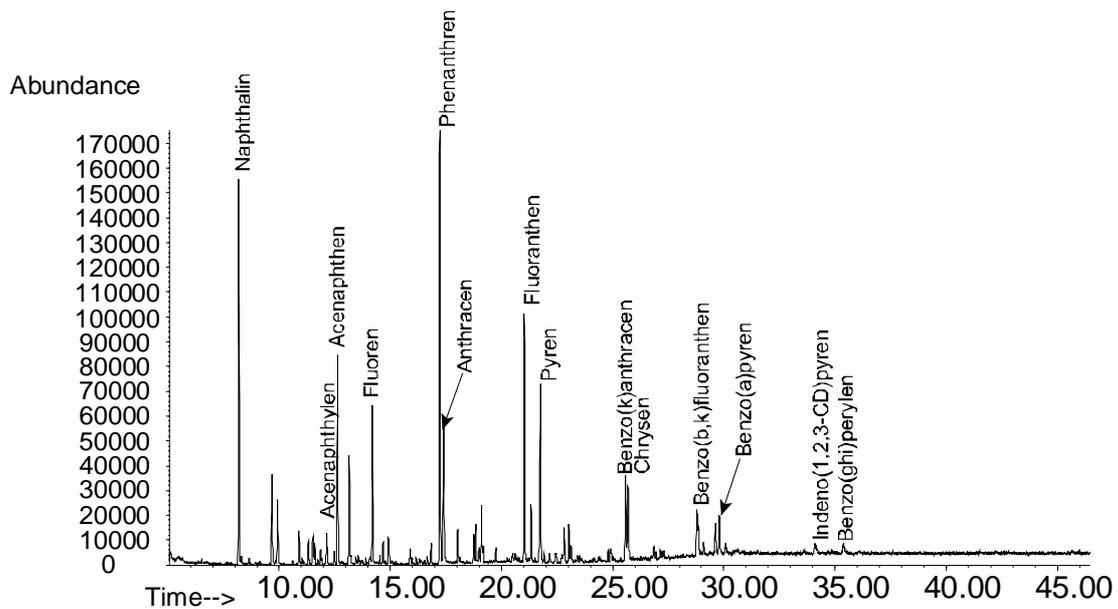


Abbildung 5.5: GC-Chromatogramm eines ASE-Extraktes des eingesetzten Versuchsmaterials

Die auf das Trockenmaterial bezogenen PAK-Schadstoffkonzentrationen reichen von etwa 5 – 50 mg/kg (siehe Abbildung 5.6), wobei Phenanthren mit 84 mg/kg am stärksten im Versuchsmaterial vertreten ist.

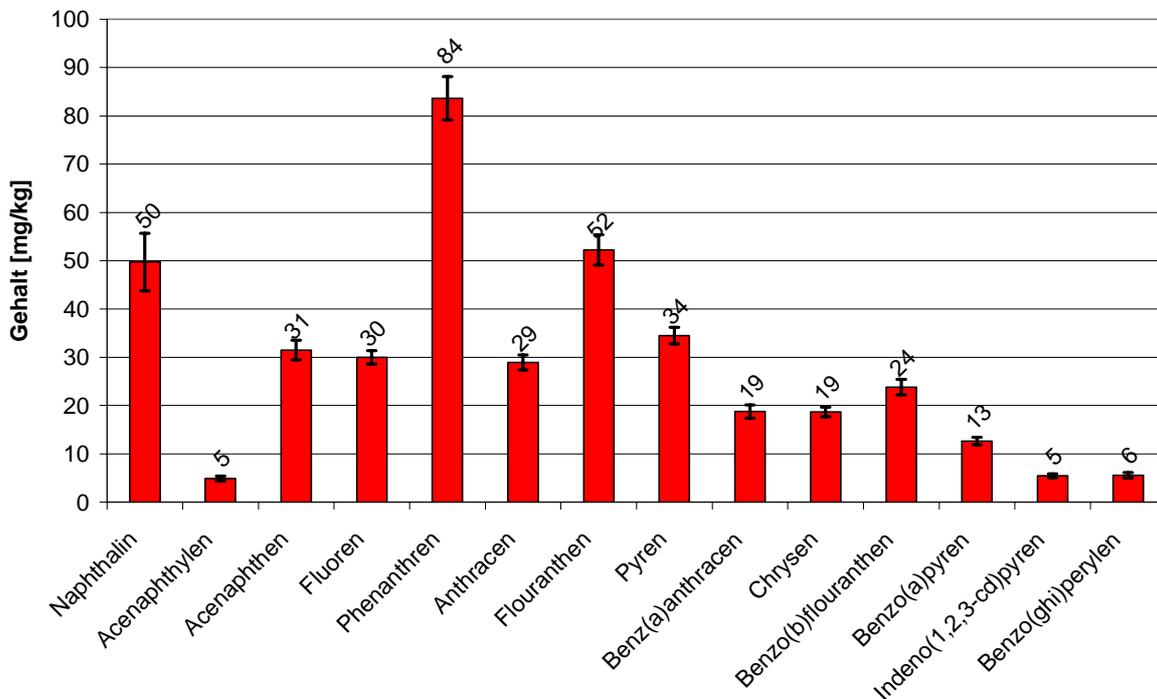


Abbildung 5.6: PAK-Gehalte des aufgearbeiteten Versuchsmaterials

Insgesamt dominieren die zwei- bis dreikernigen und damit die wasserlöslichsten PAK. Entsprechend der Verteilung der Einzelkomponenten ist das PAK-Spektrum des Versuchsmate-

rials nach Püttmann [2001] typisch für eine Herkunft aus Kokereien, Rußfabriken sowie mit Einschränkungen aus Gaswerken und Holzimprägnierungen. Dies deckt sich auch mit den historischen Befunden des am Modellstandort eingelagerten Schadstoffs.

Neben der Bestimmung des PAK-Schadstoffgehaltes wurde der organische Gesamtkohlenstoffgehalt des Versuchsmaterials untersucht. Dieser Parameter stellt insbesondere bei der Verfügbarkeitsuntersuchung eine wichtige Kenngröße dar. Durch eine direkte Gegenüberstellung des organischen Gesamtkohlenstoffanteils vor und nach Anwendung der Extraktionssequenz kann zumindest eine semiquantitative Aussage über den schwer zugänglichen organischen Kohlenstoffanteil erhalten werden, der nicht durch die unterschiedlichen Extraktionen entfernt werden kann.



Abbildung 5.7: Feststoff TOC mit Keramikschälchen

Zur Ermittlung des organischen Gesamtkohlenstoffes wurde eine Feststoff-TOC (Total Organic Carbon) Analyse durchgeführt, bei der der organische Kohlenstoff (TOC bzw. C_{org}) mittels einer Differenzmethode aus dem Gesamtkohlenstoff und dem anorganischen Kohlenstoff bestimmt wurde (Shimadzu TOC 5000 mit SSM-5000A). Das zugrunde liegende Messprinzip beruht dabei auf einer Überführung der im Probenmaterial vorliegenden Kohlenstoffkomponenten in Kohlendioxid, das wiederum über eine nichtdispersive Infrarot-Messung quantifiziert wird. Im Fall des Gesamtkohlenstoffes wird durch eine Verbrennung des Versuchsmaterials in reinem Sauerstoff (bei 900°C) sowohl der organische als auch anorganische Kohlenstoff in CO_2 überführt. Die Umsetzung des rein anorganischen Kohlenstoffanteils (Carbonate) zu CO_2 erfolgt demgegenüber durch ansäuern mit Phosphorsäure (bei 200°C). Insgesamt müssen zur Ermittlung des organischen Kohlen-

stoffs zwei Analysen durchgeführt werden. Hierbei wird eine definierte Menge an Versuchsmaterial in ein Keramikschälchen eingewogen und in die Verbrennungskammer (Gesamtkohlenstoff) bzw. in die Ansäuerungskammer eingeführt (siehe Abbildung 5.7). Die aus den Messungen ermittelten Kohlendioxidgehalte werden schließlich auf Kohlenstoffanteile (ppm) umgerechnet.

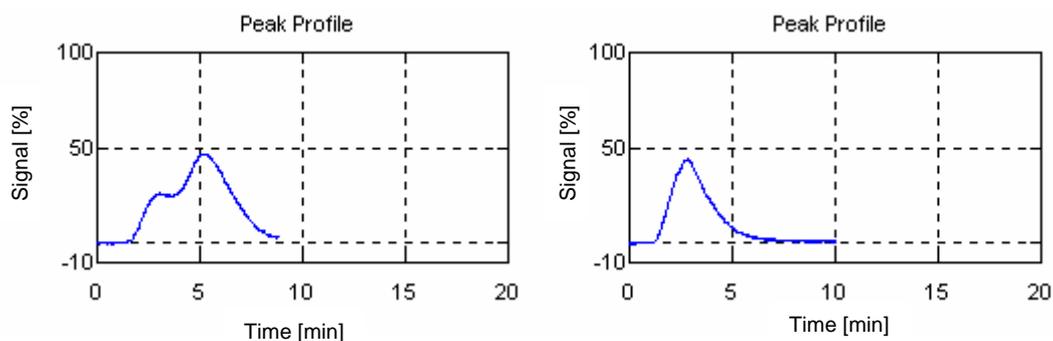


Abbildung 5.8: TC-Verlauf (linkes Bild) und TIC-Verlauf (rechtes Bild) des Versuchsmaterials

Die für das sandige Versuchsmaterial ermittelten Kohlendioxidverläufe für den anorganischen (TIC) und gesamten (TC) Kohlenstoff sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Im Rahmen einer Zweifachbestimmung wurde aus den TC und TIC-Messungen ein mittlerer Wert von 2.580 ppm an organischem Kohlenstoff (TOC) ermittelt.

Da die Bestimmung der spezifischen Oberfläche im Verlauf der Extraktionssequenz verfolgt werden sollte (siehe Abschnitt 5.2) wurden zusätzlich Oberflächenmessungen vom Versuchsmaterial basierend auf der BET-Methode (siehe Brunauer et al. 1938) durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Oberflächenmessgerät der Firma Coulter™ (SA 3100™), wobei das zugrunde liegende Messprinzip und die gewählten Messbedingungen in Abschnitt 5.8.2 detaillierter beschrieben werden. Zur Charakterisierung des Versuchsmaterials wurden eine Entgasungstemperatur von 100°C und eine Entgasungszeit von 60 min gewählt. Durch die moderaten Bedingungen sollte gewährleistet werden, dass zwar eventuell noch vorhandenes Restwasser, nicht aber das in den Poren befindliche Teeröl, durch die Bedingungen während der Entgasung entfernt wird. Die spezifische Oberfläche beträgt unter den gewählten Randbedingungen für das sandige Versuchsmaterial 0,16 m²/g. Mit diesem Wert wurden schließlich die im Verlauf der Extraktionssequenz ermittelten spezifischen Oberflächen verglichen, um festzustellen, ob sich der Anteil an frei verfügbarer Feststoffoberfläche innerhalb der Extraktionssequenz erhöht hat.

Die Ergebnisse der charakteristischen Kenngrößen des Versuchsmaterials sind in Tabelle 5.3 noch einmal zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Charakteristische Kenngrößen des Versuchsmaterials

	Σ 16 EPA-PAK [mg/kg]	TC	TIC	TOC	A _o [m ² /kg]
Versuchsmaterial	400	8350	5770	2580	0,16

5.5 Extraktionsvorversuche

Ausgehend von der in Abschnitt 5.2 formulierten Vorgehensweise, die Verfügbarkeit der am Modellstandort vorliegenden PAK mit einer sequentiellen Extraktion zu bestimmen, waren verschiedene Vorversuche nötig. Die Vorauswahl der in den Versuchen eingesetzten Lösungsmittel und Extraktionsverfahren erfolgte dabei unter dem Gesichtspunkt, dass sich die Extraktionskraft der einzelnen Extraktionsschritte schrittweise erhöhen sollte. Ausgehend von diesem Anspruch wurden Extraktionsverfahren ausgewählt und mit entsprechenden Lösungsmitteln kombiniert. Die ermittelten Extraktionsausbeuten aus den jeweiligen Extraktionen des Versuchsmaterials und deren PAK-Verteilungsmuster dienten schließlich als Auswahlkriterien für die Zusammenstellung der Extraktionssequenz.

5.5.1 Vorauswahl der Lösungsmittel und Extraktionsverfahren

Entsprechend der Zielstellung, mit den verschiedenen Extraktionsversuchen eine Extraktionssequenz zu konzipieren, wurden im Vorfeld grundlegende Voraussetzungen definiert, um wichtige Aspekte und Ansprüche bei der Umsetzung der Sequenz zu berücksichtigen. Insbesondere sollten bei der Auswahl der Lösungsmittel und Extraktionsverfahren folgende Ausgangskriterien beachtet werden:

- Verwendung verschiedener Lösungsmittel, die sich in ihren PAK-Elutionskraft unterscheiden
- Verzicht auf halogenierte Lösungsmittel aus Gründen des Umweltschutzes (Entsorgung)
- Verzicht auf Aceton, um Schädigung der Dichtungen am MS-Detektor zu vermeiden
- Verwendung möglichst geringer Lösungsmittelmengen
- Vermeidung von Verlusten des Feinkornanteiles während der Extraktionssequenz, da auf diesem prozentual der höchste Anteil der PAK sorbiert ist
- Vermeidung eines Eintrages von Fremdmaterial mit einer großen spezifischen Oberfläche (Filtermaterial, Adsorbermaterial)
- Verzicht von Filtermaterialien bei der Extraktaufreinigung von polaren Lösungsmitteln (PAK-Minderbefunde durch Sorptionseffekte)
- Verwendung einer großen Ausgangsmenge an Versuchsmaterial bei der Extraktion mit dem polarsten Lösungsmittel, da infolge der beschränkten Löslichkeit der PAK bzw. der schwachen Elutionskraft nur ein geringer Anteil der PAK in dem Lösungsmittel vorliegt und aufgrund dessen eine starke Aufkonzentrierung nötig wird
- Verwendung verschiedener, zunehmend drastischerer Extraktionsbedingungen
- Verwendung eines Extraktionsverfahrens, das dem Stand der Technik für PAK-Extraktionen aus Feststoffen entspricht

Da sich die Lösungsmittel in ihrem PAK-Elutionsvermögen entsprechend der o.g. Kriterien unterscheiden sollten, wurde für die Vorauswahl ein Vorgehen ähnlich der Laufmittelauswahl in der Flüssigkeitschromatographie gewählt. Bei dieser werden Polaritätsunterschiede bei den Lösungsmitteln genutzt, um das für eine Trennung eines polaren bzw. unpolaren Substanzgemisches geeignete Laufmittel zu ermitteln. Zur Bewertung der Polaritäten wird häufig der Polaritätsindex nach Snyder [1974] herangezogen. Auf Basis dieses Indexes erfolgte auch eine erste Vorauswahl der aliphatischen Lösungsmittel für die Extraktionsvorversuche, da in erster Näherung davon ausgegangen wurde, dass das Elutionsvermögen mit Abnahme des Polaritätsindex steigt.

Tabelle 5.4: Verwendete Lösungsmittel für die Extraktionsvorversuche

Lösungsmittel-abfolge	Lösungsmittel	Elutionsmittel	Polaritätsindex P nach Snyder [1974]
1	Wasser	Gering	10,2
2	Methanol	Gering - Mittel	5,1
3	Isopropanol	Mittel - Stark	4,3
4	Hexan/Ethylacetat 80:20 (V:V)	Stark	0,96*
5	Toluol	Sehr stark	2,4

*Berechnet nach Snyder [1974]:

$$P_{n\text{-Hexan/Ethylacetat}} = \text{Volumenanteil}_{n\text{-Hexan}} \cdot P_{n\text{-Hexan}} + \text{Volumenanteil}_{\text{Ethylacetat}} \cdot P_{\text{Ethylacetat}} = 0,8 \cdot 10 + 0,2 \cdot 4,4 = 0,96$$

Die Einordnung des Elutionsvermögens erfolgte hingegen für das Toluol unabhängig vom Polaritätsindex. Toluol weist zwar gegenüber Hexan/Ethylacetat eine höhere Polarität auf, jedoch besitzt Toluol Ähnlichkeiten mit der chemischen Struktur der PAK (Vorliegen eines aromatischen Ringsystems). Entsprechend dem Prinzip „*similia similibus solvuntur*“ (Gleiches löst sich in Gleichem) wird daher für Toluol angenommen, dass es die PAK besser löst als die anderen in der Tabelle 5.4 aufgeführten Lösungsmittel.

Zur Überprüfung des theoretischen Ansatzes zum PAK-Elutionsvermögen wurden Teeröl-Lösungsversuche mit den ausgewählten Lösungsmitteln durchgeführt. Wie aus Abbildung 5.9 zu erkennen ist, kommt es nach einer 5 minütigen Kontaktzeit mit dem Teeröl zu einer unterschiedlichen Verfärbung der Lösungsmittel, wobei die Verfärbung entsprechend der in Tabelle 5.4 vorgenommenen Abstufung zunimmt.



Abbildung 5.9: Vergleich der Lösungsmittelverfärbung bei Kontakt mit Teeröl

Um bei der später anzuwendenden Extraktionssequenz zusätzlich zu den verwendeten Lösungsmitteln eine Steigerung der Extraktionsbedingungen zu gewährleisten, wurden verschiedenen Extraktionsbedingungen ausgewählt und auf die Lösungsmittelabfolge abgestimmt. Hierbei erfolgte eine Kombination der mittel-schwachen Elutionsmittel mit Extraktionsbedingungen, die bei Raumtemperatur arbeiten. Die elutionsstarken Lösungsmittel wurden hingegen mit Verfahren gekoppelt, bei denen höhere Extraktionstemperaturen angewendet werden sollten.

Für den Extraktionsschritt mit Wasser wurde eine zur DEV-S4 Methode alternative Methode ausgearbeitet, die unter Einsatz einer neuartigen Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung die mit Wasser extrahierbaren PAK innerhalb eines festgelegten Zeitraumes mit einem Adsorptionsmittel (XAD-2[®]) erfasst. Bei dem XAD-2[®] handelt es sich um ein Amberlitharz, das auf einem Polystyrol-Divinylbenzol-Polymer basiert und für die Extraktion von PAK aus Wasser verwendet wird. Auf die Erstellung und Durchführung dieses Extraktionsverfahrens wird in Abschnitt 5.5.2 gesondert eingegangen. Die Extraktionsversuche mit Methanol und Isopropanol erfolgten mit einer **Ultraschall**extraktion (USE), die eine entsprechend der o.g. Kriterien gängige Extraktionstechnik darstellt. Auf den Einsatz der Soxhlett-Extraktion wurde aus folgenden Gründen verzichtet:

- Unvermeidbares Anhaften von Feinpartikeln an den Extraktionshülsen während der Extraktion bewirkt Änderungen der Gesamtoberfläche und verfälscht somit die Oberflächenmessung
- Hoher Lösungsmittelverbrauch
- Höherer Zeitaufwand
- Sorption von PAK an Extraktionshülsen (Verwendung elutionsschwacher Extraktionsmittel (Methanol, Isopropanol) zu Beginn der Extraktionssequenz)

Die Extraktionen mit den starken, unpolaren Lösungsmitteln (Hexan/Ethylacetat und Toluol) erfolgten mit einem automatisierbaren subkritischen Extraktionsverfahren auf Grund folgender Vorteile:

- Erhöhte Temperatur ermöglicht günstigere Extraktionskinetik
- Viskositätserniedrigung des Lösungsmittels
- Geringere Oberflächenspannung
- Reproduzierbare Extraktionsbedingungen durch Festlegung extraktionsrelevanter Parameter
- Automatisierbarkeit

Verwendet wurde hierzu ein Gerät des Herstellers DIONEX (**A**ccelerated **S**olvent **E**xtraction 200, ASE 200). Die Extraktion mit dem unpolarsten Lösungsmittel unter Anwendung der ASE stellt hierbei das nach dem Stand der Technik gängige Verfahren dar, mit dem gewöhnlich der Gesamtgehalt der 16 EPA-PAK aus Feststoffen ermittelt wird.

Des Weiteren wurde versucht die Extraktionsbedingung der Verfügbarkeitsuntersuchung durch einen zusätzlichen Probenaufarbeitungsschritt weiter zu verschärfen. Ziel dieser Aufarbeitung war es, die in dem Feststoff vorhandenen Poren durch einen Mahlvorgang aufzubrechen und die Porenoberflächen bzw. das eventuell für Lösungsmittel unzugängliche Teeröl besser für das Extraktionsmittel zugänglich zu machen (siehe Abbildung 5.1). Die Extraktion des gemahlten Materials erfolgte schließlich mit einem unpolarem Lösungsmittel unter Anwendung der ASE.

Insgesamt wurden sechs Extraktionsverfahren mit unterschiedlichen Extraktionsbedingungen für die Extraktionsvorversuche ausgewählt, optimiert und deren PAK-Extraktionsausbeuten und -muster miteinander verglichen. Die hierarchische Einordnung der verschiedenen untersuchten Extraktionsverfahren, in Abhängigkeit ihrer vorab vermuteten Extraktionsstärke, ist in Abbildung 5.10 schematisch zusammengefasst und stellt die vorläufige sequentielle Extraktion dar. Zunächst erfolgt eine Extraktion mit Wasser als Lösungsmittel. Darauf aufbauend schließen sich Extraktionen mit polaren und schließlich unpolaren Lösungsmitteln an. Der in der Sequenz vorgesehene siebte Schritt dient hierbei speziell der Bestimmung des noch im Versuchsmaterial vorhandenen organischen Restkohlenstoffanteils, der nicht extrahierbar und eventuell auf irreversibel gebundene PAK zurückzuführen ist.

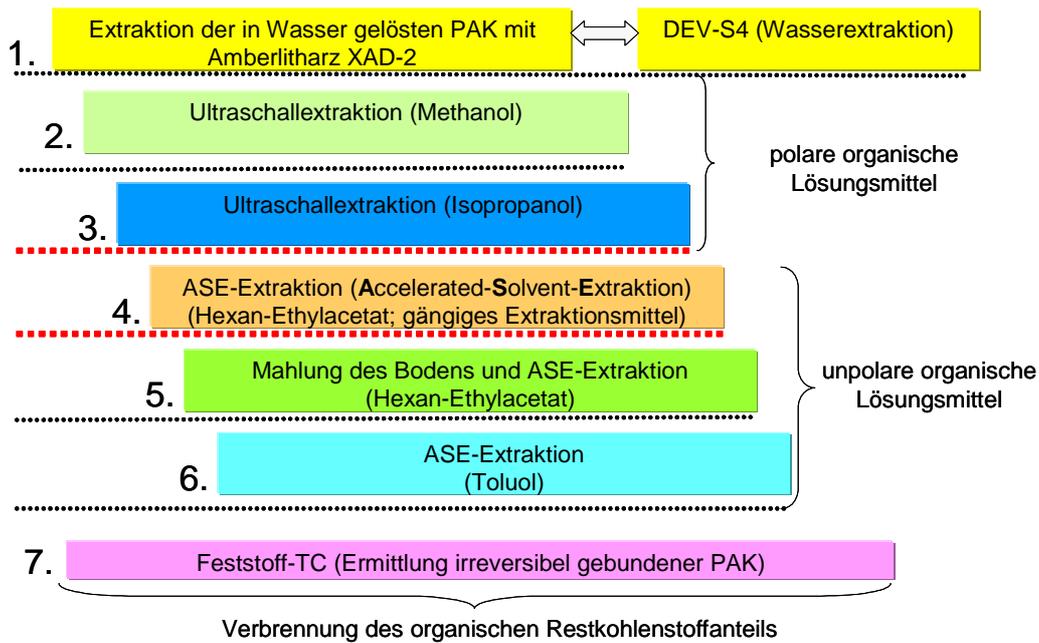


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der vorläufigen sequentiellen Extraktion

Im Fall der Ausarbeitung und Durchführung der separaten Extraktionsversuche erfolgte die analytische Trennung und Quantifizierung der Extrakte im Gegensatz zu den nachfolgenden chromatographischen Trennungen der PAK nicht über ein GC- sondern über ein HPLC-System. Insbesondere aus zeitlichen und wartungstechnischen Gründen bot sich diese Methode, trotz der Nachweisgrenze von < 5µg/l pro PAK, wegen des großen Probenaufkommens für die Voruntersuchungen an. Die chromatographischen Bedingungen für die Trennung und Analyse der PAK sind im Folgenden (siehe Tabelle 5.5) zusammengefasst:

Tabelle 5.5: HPLC-Bedingungen für die analytische Bestimmung der PAK

Gerät	Thermo Separation Products (TSP) mit einem UV/VIS und Fluoreszenzdetektor		
Säule	Enviro PAH 6µm 125 x 3 mm (Bischoff Chromatography)		
Gradientenprogramm	Zeit [min]	H ₂ O [%]	Acetonitril [%]
	0	58	42
	6	49	51
	21,5	7	93
	21,55	0	100
	23	57	43
Flussrate	1 ml/min		

5.5.2 ASE-Extraktionsversuche



Abbildung 5.11: ASE-Apparatur zur Extraktion der Feststoffproben

Für die Durchführung der Extraktionsversuche mit den Lösungsmitteln Hexan/Ethylacetat und Toluol wurde, wie im Abschnitt 5.5.1 erwähnt, die ASE-Technik (siehe Abbildung 5.11) ausgewählt. Bei dieser Technik wird das Lösungsmittel über die bei Normaldruck herrschende Siedetemperatur erhitzt und bleibt infolge des in den Stahlkartuschen aufgebauten Überdruckes im flüssigen Zustand. Für die Extraktionen werden die Feststoffproben in druckfeste Extraktionszellen (Stahlkartuschen) eingefüllt, diese anschließend unter Druck mit dem Extraktionsmittel gefüllt und auf die Extraktionstemperatur aufgeheizt.

Die für die Lösungsmittel (Hexan/Ethylacetat und Toluol) ausgewählten Extraktionsbedingungen sind in Tabelle 5.6 dargestellt und basieren auf bereits vorhandene Applikationschriften (DIONEX ASE - Applikationsnote 133 und 323) des Herstellers, die für die durchzuführenden Extraktionen angepasst wurden.

Tabelle 5.6: ASE-Extraktionsbedingungen für die unterschiedlichen Extraktionsmittel

Toluol		Hexan/Ethylacetat	
Heat: 7 min	Pressure 140 bar	Heat: 5 min	Pressure 140 bar
Static: 5 min	Temperature: 150°C	Static: 5 min	Temperature: 100°C
Flush%: 60 vol.	Solvent A: Toluol	Flush%: 60 vol.	Solvent A: Ethylacetat (20%)
Purge: 100 sec	Solvent B: -	Purge: 200 sec	Solvent B: Hexan (80%)
Cycles: 2		Cycles: 2	

Die Wiederfindungsrate des nach dem Stand der Technik gängigen Extraktionsverfahrens (siehe Abschnitt 5.5.1) wurde anhand eines PAK belasteten Referenzmaterials überprüft.

Hierbei handelte es sich um einen Boden (Bezeichnung: RM-Boden), der im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes „Ableitung von Verfahren für die Sickerwasserprognose“ von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung bereitgestellt wurde. Für den Versuch wurden in einem Zweifachansatz ca. 30 g des trockenen BAM-Referenzmaterials in die Extraktionszellen der ASE eingewogen und unter der in Tabelle 5.6 für Hexan/Ethylacetat beschriebenen Bedingung extrahiert. Die dabei erhaltenen ASE-Extrakte wurden anschließend auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und mittels GC-MS (Bedingung siehe Tabelle 5.7) analysiert. Die PAK - Analysenergebnisse des Wiederfindungsversuches sind im Folgenden mit den von der BAM erhobenen Daten zum Referenzmaterial dargestellt.

Tabelle 5.7: Wiederfindung von PAK aus dem kontaminierten BAM-Referenzmaterial

Alle Werte in [mg/kg]	ASE (n=2)	BAM	Alle Werte in [mg/kg]	ASE (n=2)	BAM
Naphthalin	< NWG	< NWG	Benzo(a)anthracen	2	1-5
Acenaphthylen	1	< NWG	Chrysen	2	1-5
Acenaphthen	28±2	10-50	Benzo(b,k)fluoranthen	2	0-1
Fluoren	15,5±0,5	10-50	Benzo(a)pyren	1	0-0,5
Phenanthren	26±1	10-50	Dibenzo(a,h)anthracen	< NWG	< NWG
Anthracen	13,5±9,5	1-5	Indeno(1,2,3-cd)pyren	< NWG	0,1-0,5
Fluoranthen	17±1	10-50	Benzo(g,h,i)perylen	< NWG	< NWG
Pyren	9,5±0,5	5-10			

Wie aus Tabelle 5.7 ersichtlich wird, liegen die Wiederfindungen mit Ausnahme von Indeno(1,2,3-cd)pyren und Anthracen im Bereich der Werte des Referenzmaterials und verdeutlichen, dass die ASE-Extraktion mit Hexan/Ethylacetat als Lösungsmittel den Anforderungen einer gängigen Extraktionsmethode genügt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die im Rahmen der Sequenzerstellung vorgesehenen Extraktionsversuche mit Hexan / Ethylacetat für das gemahlene und ungemahlene Versuchsmaterial durchgeführt.

Das ungemahlene Versuchsmaterial wurde genauso behandelt wie bei den Versuchen zur Wiederfindung. Für den Extraktionsversuch mit dem gemahlene Versuchsmaterial musste hingegen die Probenvorbereitung durch den Mahlungsschritt erweitert werden. Entsprechend der Zielvorstellung, mit dem Mahlvorgang die im Feststoff vorhandenen Poren aufzubrechen und die Porenoberfläche für das Extraktionsmittel zugänglich zu machen, wurde ein Mahlverfahren mit einer Kugelmühle (Firma Retsch Typ S 100) ausgewählt. Jeweils 40 g des Versuchsmaterials wurden zusammen mit einer kleinen Menge an Trockeneis in den Mahlbecher (125 ml) überführt und im Reverse-Modus bei 350 U/min 25 min gemahlen. Ziel der Zugabe des Trockeneises war, das Versuchsmaterial während des Mahlvorganges zu kühlen, um Minderbefunde durch Ausgasungsverluste bei den niedrig anelierten PAK zu vermeiden.

Insgesamt wurden bei beiden Versuchen fünfmal je 30 g des gefriergetrockneten Versuchsmaterials in die Extraktionskartuschen eingewogen, extrahiert und die Extrakte auf ein definiertes Volumen mit dem Extraktionsmittel aufgefüllt. Da im Unterschied zu dem Wiederfin-

dungsversuch für die analytische Bestimmung eine HPLC-Trennung angewendet wurde, musste ein Aliquot von dem unpolaren Extrakt für die Analyse mit Acetonitril verdünnt werden. Nur so konnte gewährleistet werden, dass nach der Probeninjektion in das polare Laufmittel keine chromatographische Störung (Mischungslücke) auftrat.

Basierend auf den Erkenntnissen, die durch die ASE-Extraktionen mit Hexan/Ethylacetat bei der Probenvorbereitung und Extraktionsdurchführung gewonnen worden waren, konnte die in der Applikationsnote 323 beschriebene ASE-Bedingung für den Extraktionsversuch mit Toluol als Lösungsmittel angepasst werden (siehe Tabelle 5.6). Wie bei den Extraktionen mit Hexan/Ethylacetat erwies sich eine Probenmenge von 30 g als günstig. Allerdings führten die aus dem fünffachen Ansatz erhaltenen Toluol-Extrakte auch nach einer Verdünnung mit Acetonitril bei den PAK zu Retentionszeitverschiebungen, wodurch eine zuverlässige Auswertung der einzelnen PAK nicht mehr gesichert möglich war. Aus diesem Grund musste das Toluol-Extrakt für eine HPLC-Trennung in einem Rotationsverdampfer bis fast zur Trockene eingengt und mit einem neuen Lösungsmittel (Acetonitril) wieder aufgenommen werden. Dieser Probenaufbereitungsschritt könnte auch gleichzeitig erklären, weshalb die Naphthalinkonzentration bei der Toluolextraktion im Vergleich zu den anderen beiden ASE-Extraktionen niedriger ausfiel (siehe Abbildung 5.12). Bedingt durch den im Vergleich zu den übrigen PAK höheren Dampfdruck des Naphthalins ist dieser Aufreinigungsschritt immer mit einem Massenverlust verbunden.

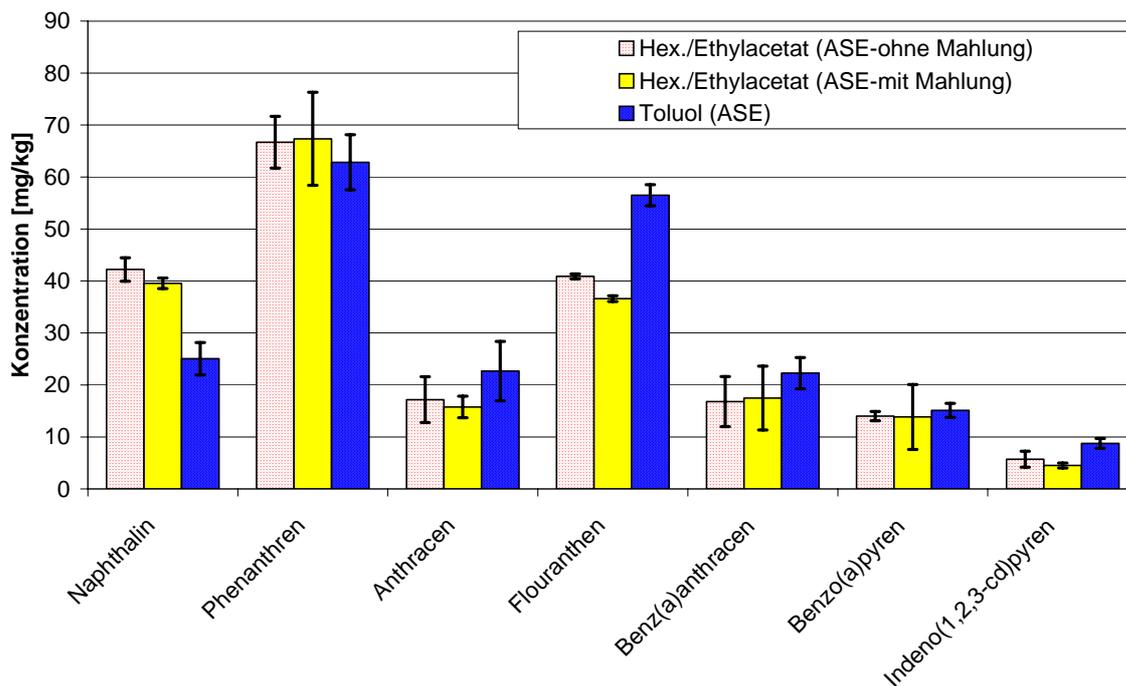


Abbildung 5.12: PAK-Extraktionsausbeuten der drei ASE-Extraktionsvorversuche

In Abbildung 5.12 sind exemplarisch für 7 unterschiedliche PAK die Extraktionsausbeuten aus den drei durchgeführten ASE-Extraktionsversuchen zusammengestellt. Auffällig ist, dass sich trotz der unterschiedlichen Extraktionsbedingungen, die Extraktionsausbeuten nur unwesentlich voneinander unterscheiden. So können verglichen mit dem ungemahlene Versuchsmaterial gegenüber dem gemahlene Material keine höheren PAK-Anteile in den Extrakten nachgewiesen werden. Auch die Verwendung von Toluol als stärkstes Extraktionsmittel führt zu keiner signifikanten Erhöhung der PAK-Ausbeute. Dieser Befund ist zumindest

für die höher anellierte PAK, die eine stärkere Wechselwirkung mit dem Feststoffmaterial aufweisen sollten, überraschend. Aller Voraussicht nach liegen die PAK relativ gut zugänglich für die Lösungsmittel an der Feststoffoberfläche sorbiert vor, so dass auch ein Mahlvorgang zu keiner Erhöhung in der Extraktionsausbeute führt.

5.5.3 Ultraschall-Extraktionsversuche

Die bei Raumtemperatur vorgesehenen Extraktionsversuche mit Methanol und Isopropanol (siehe Abschnitt 5.5.1) erfolgten mittels Ultraschall. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einen geringen Lösungsmittelverbrauch (wie in Abschnitt 5.5.1 gefordert) und eine schnelle und hohe Extraktionseffizienz (Kavitationseffekte und Druckspitzen) aus. Da eine Temperaturregulierung während der Ultraschallextraktion mit dem verwendeten Ultraschallgerät (Fa. Bandelin RK 100; Frequenzbereich 35 KHz) nicht möglich war, beschränkten sich die Versuche auf die Optimierung der Extraktionszeiten, mit denen die höchsten Extraktionsausbeuten erzielt werden können.

Hierfür wurden in einem Dreifachansatz 10 g des gefriergetrockneten Versuchsmaterials mit 25 ml Methanol bzw. Isopropanol versetzt und im Ultraschallgerät bei Raumtemperatur unterschiedlich lange extrahiert (15 min; 30 min; 45 min; 60 min; 75 min). Die erhaltenen Extrakte wurden anschließend dekantiert und über einen 0,45 µm Membranfilter filtriert, wobei die ersten 5 ml des Filtrates (Vermeidung von Minderbefunden durch Sorptionseffekte) verworfen wurden. Die Bestimmung der PAK-Gehalte in den jeweiligen Extrakten erfolgte wie bei den ASE-Extraktionsversuchen über einer HPLC-Trennung mit einem Fluoreszenz- und UV-Detektor.

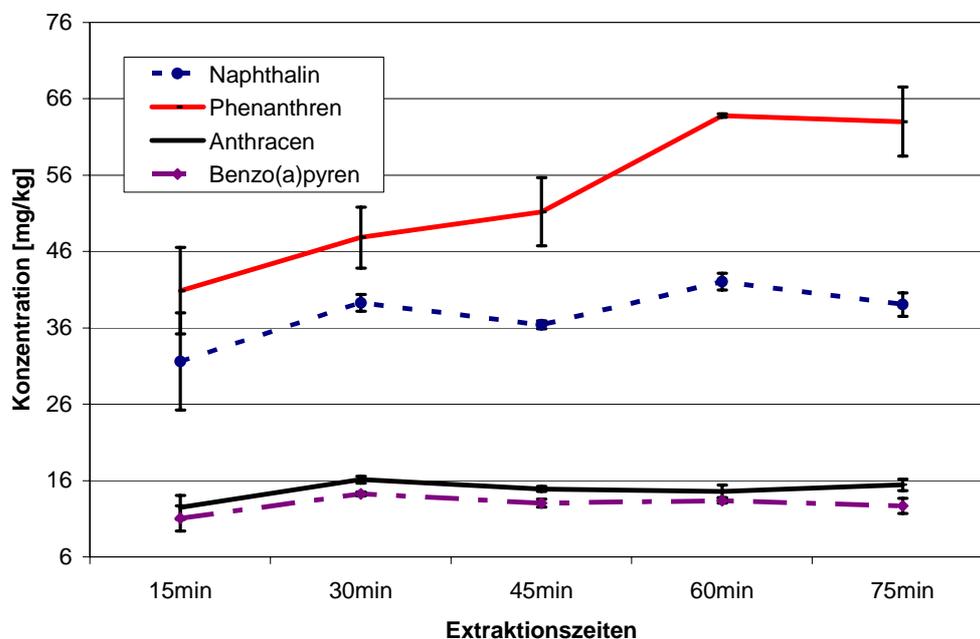


Abbildung 5.13: PAK-Extraktionsausbeuten der Ultraschallextraktion mit Isopropanol für unterschiedliche Extraktionszeiten

Sowohl bei der Versuchsreihe mit Methanol als auch bei der mit Isopropanol fiel der Einfluss der Extraktionszeit auf die PAK-Extraktionsausbeuten deutlich geringer aus als erwartet. Wie

in der Abbildung 5.13 beispielhaft für die Versuchsreihe mit Isopropanol anhand einiger ausgewählter PAK dargestellt ist, konnte nur ein leichter Anstieg in den Extraktionsausbeuten innerhalb von 60 min bei den im Versuchsmaterial am stärksten vertretenen PAK, Naphthalin und Phenanthren, beobachtet werden. Eine Steigerung der Extraktionszeit auf 75 min führte indes zu keiner Erhöhung der Extraktionsausbeuten. Vor diesem Hintergrund wurde die optimale Dauer der Ultraschallextraktionen sowohl für die Methanol- als auch für die Isopropanolextraktion auf 60 min festgelegt. Sie entspricht damit gleichfalls der Extraktionsdauer, die auch für eine Ultraschallextraktion der PAK im Rahmen der DIN 38414-S23 für die Matrix Klärschlamm zugrunde gelegt wird.

Die im Rahmen der Vorversuche für die unterschiedlichen Extraktionsmethoden erhaltenen Extraktionsausbeuten sind in Abbildung 5.14 für einige ausgewählte PAK zusammengestellt.

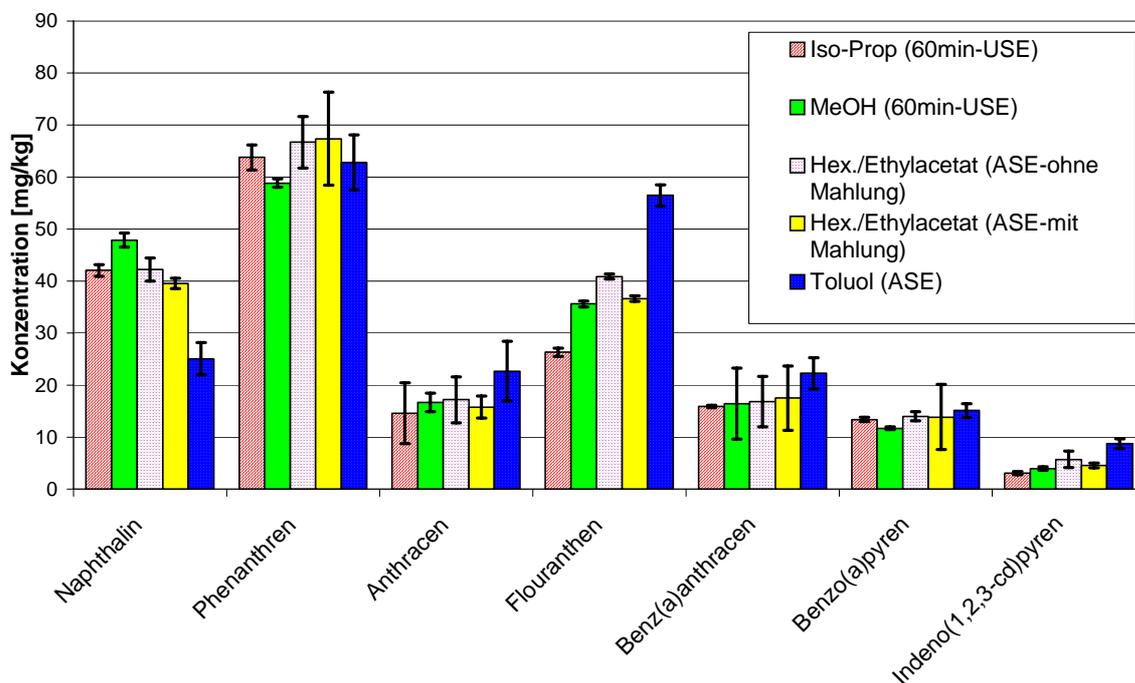


Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der PAK-Extraktionsausbeuten der unterschiedlichen Extraktionsvorversuche

Insgesamt zeigen die ersten Ergebnisse der Extraktionsvorversuche mit den organischen Lösungsmitteln, dass sich trotz der postulierten verschiedenen Extraktionsstärken die Extraktionsausbeuten nur gering voneinander unterscheiden. Lediglich die Extraktion mit Toluol scheint für die höher anellierte PAK (≥ 4 -Ring-PAK) effizienter zu sein.

Da mit den polaren Lösungsmitteln fast der gleiche Massenanteil an PAK von dem Versuchsmaterial entfernt werden konnte, weist dieser Befund auf eine gute Mobilisierbarkeit der PAK hin. Sollte sich dieser Hinweis einer guten Mobilisierbarkeit bzw. Verfügbarkeit bestätigen, müsste ein relativ hoher Anteil der PAK schon innerhalb der ersten Sequenzschritte eluiert werden können. Weiterhin führte die Mahlung des Versuchsmaterials im Vergleich zu den anderen Extraktionsverfahren zu keinem signifikanten Anstieg der Extraktionsausbeuten. Die in den Poren gebundenen PAK scheinen somit für die Extraktionsmittel zugänglich zu sein. Möglich wäre aber auch, dass der in den Poren gebundene und mit dem Mahlvorgang freisetzbare PAK-Anteil zu niedrig ist. Durch den hohen Anteil an gut verfügbaren PAK

würde dieser, in den Poren fixierte Anteil, überlagert und damit in den dargestellten Extraktionsausbeuten nicht erkennbar werden. Im Fall der Extraktionssequenz sollten solche Überlagerungseffekte nicht auftreten, da dem Mahlvorgang Extraktionsschritte vorangestellt werden, die den leicht zugänglichen PAK-Anteil entfernen.

5.6 Konzeption eines innovativen Extraktionsverfahrens für wässrige Eluate

Zur Ermittlung und Abschätzung des mit Wasser extrahierbaren PAK-Anteils wurde eine Methode entwickelt, bei der unter Einsatz einer neuartigen Extraktionsvorrichtung die in den wässrigen Eluaten vorliegenden PAK in Verbindung mit einem Adsorptionsmittel (XAD-2®) erfasst werden können.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden zur Abschätzung des mit Wasser aus einem Feststoff freisetzbaren Schadstoffanteils maßgeblich zwei Verfahren verwendet. Das eine Verfahren beruht auf der Anwendung so genannter statischer Schüttel- oder Batchtests, bei denen ein mit den Komponenten beladener Feststoff unter definierten Bedingungen innerhalb eines festgelegten Zeitraumes mit einem Lösungsmittel (Wasser) extrahiert wird [DIN 38414-S4]. Aus der in dem Eluat gelöst vorliegenden Menge wird dann der freigesetzte und somit für Wasser verfügbare Anteil ermittelt. Im Gegensatz zu den statischen Batchtests werden bei der zweiten Standardmethode Säulenversuche zur Ermittlung des Freisetzungspotentials angewendet. Dieses Verfahren basiert auf einem Säulenversuchskonzept [DIN V 19736], bei dem der mobilisierbare Anteil über die zeitliche Entwicklung der Komponentenkonzentration im Säuleneluat bestimmt wird.

Beide angewendete Verfahren werden allerdings von dem im Wasser bereits gelösten Massenanteil limitiert. Bedingt durch die Aufsättigung des Wassers nimmt der Konzentrationsgradient kontinuierlich ab und wirkt der Freisetzung entgegen. Speziell im Fall von höher belasteten Feststoffproben, mit gering wasserlöslichen organischen Schadstoffkomponenten, versucht man diese Einschränkung beim DEV-S4-Versuch durch so genannte Kaskadentests [LfU, 1994] zu umgehen, damit die maximale Wasserlöslichkeit nicht zum begrenzenden Faktor wird. Hierbei werden die Feststoffproben mehrmals hintereinander extrahiert, bis die im Wasser gelösten Schadstoffkomponenten nicht mehr nachweisbar sind. Die aus allen Teilschritten eluierten Massenanteile werden anschließend aufsummiert und stellen den maximal mit Wasser eluierbaren Schadstoffanteil dar. Besonders bei Feststoffproben mit hohen Gehalten an gering wasserlöslichen Schadstoffkomponenten führt dies zu einer zeitaufwendigen Vielzahl von Extraktionsschritten.

Zudem besitzen beide Verfahren den Nachteil, dass die analytische Bestimmung der gelösten Komponenten aus einem schwebstofffreien Eluat zu erfolgen hat. Erfolgt eine Bestimmung der Komponenten aus einem schwebstoffreichen Eluat, führt dies aufgrund der Mitextraktion von Schwebstoffen zu Überbefunden und damit einhergehend zu einer Überschätzung der Freisetzungsraten. Beide Verfahren müssen somit einen nachgeschalteten Aufreinigungsschritt beinhalten, der eine Schwebstoffabtrennung zur genauen Ermittlung der Freisetzungsraten gewährleistet. Derzeitig gängige und angewendete Methoden zur Schwebstofftrennung stellen die Filtration oder Zentrifugation dar. Im Fall von gelöst vorliegenden unpolaren organischen Verbindungen wirkt sich die Filtration jedoch oft nachteilig auf das Analyseergebnis aus. Es kommt zu Sorptionsverlusten auf dem Filtermaterial, wodurch

Minderbefunde bei den organischen Verbindungen zu verzeichnen sind [Herbert 1992]. Die Zentrifugation weist insbesondere den Nachteil auf, dass durch den Zentrifugationsvorgang feinste Schwebstoffanteile nur ungenügend abgetrennt werden können, wodurch es zu Mehrbefunden der trübstoffsorbierten Komponenten kommen kann [Bethmann et al. 1996]. Beide Aufreinigungsarbeiten führen somit bei der Bestimmung der in einem Eluat gelösten Komponenten infolge von Über- bzw. Minderbefunden häufig zu wenig reproduzierbaren Ergebnissen.

Speziell für gering wasserlösliche und stark an Filtermaterialien adsorbierende PAK sind daher die derzeitigen Extraktionsverfahren zur Ermittlung des mit Wasser extrahierbaren PAK-Anteils aus einem Feststoff aus o.g. Gründen nur bedingt geeignet. Daher wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet, das durch die Ausbildung eines konstant hohen Konzentrationsgradienten die Bestimmung freisetzbarer organischer Schadstoffe aus einem Feststoff mit Wasser - ohne eine gesonderte Schwebstoffabtrennung - unter idealen Verhältnissen ermöglicht. Angeknüpft wurde hierbei an den methodischen Ansatz von Northcott & Jones [2001 Part 2], die mit einem „infinite sink“ Prinzip unter Verwendung von XAD-2[®] die Freisetzungskinetik von PAK und PCB aus einem Feststoff bestimmten. Da das „infinite sink“ Prinzip durch den hohen Konzentrationsgradient zwischen Sorptionsmaterial („unendliche Senke“) und Wasser einen kontinuierlichen Entzug der aus dem Feststoff in das Wasser freigesetzten Komponenten gewährleistet, wurde für die vorliegende Fragestellung dieses Prinzip nach entsprechender Modifikation in die neue Extraktionssequenz integriert. Durch die Verwendung des XAD-2[®] Amberlitharzes kann sichergestellt werden, dass das Verteilungsgleichgewicht zwischen gelösten und an der Senke sorbierten Stoffen eindeutig auf Seiten der sorbierten Spezies (XAD-2[®]) liegt. Somit wird die Löslichkeit eines gelösten Stoffes nicht zum begrenzenden Faktor und ermöglicht unter anderem auch eine Langzeitprognose zu den jeweiligen Emissionsraten unterschiedlicher Komponenten aus einem Feststoff.

5.6.1 Aufbau der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung

Um die aus dem Versuchsmaterial in das Wasser freigesetzten PAK aus dem Flüssigkeits-Feststoffgemisch kontinuierlich mit dem XAD-2[®] Amberlitharz zu entziehen, wurde eine geeignete Extraktionsvorrichtung konzipiert. Der schematische Aufbau der Vorrichtung ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

Sie besteht aus einem Gefäßaufsatz mit einem verschließbaren perforierten Rohr (2), in das eine mit dem Sorbensmaterial gefüllte Gewebehülse aus Edelstahl (1) eingeführt wird. Für die Extraktion wird der Gefäßaufsatz einschließlich der Gewebehülse auf den Rand einer Glasflasche (3) aufgesetzt, mit einem Schraubverschluss (6) fixiert und in das Feststoff-Flüssigkeitsgemisch eingetaucht. Durch eine erzwungene konvektive Strömung (7) gelangt das Wasser (5) durch das perforierte Rohr in die Gewebehülse, wobei die aus dem Feststoff (4) freigesetzten PAK (8) durch das Adsorbermaterial dem Wasser kontinuierlich entzogen werden. Nach erfolgter Extraktion kann die Gewebehülse gegebenenfalls einfach und schnell mit einer nicht eluierenden Flüssigkeit (Wasser) schwebstofffrei gewaschen werden, bevor die Komponenten vom Adsorbermaterial mit einem Lösungsmittel eluiert werden. Durch die direkte Adsorption der gelösten Komponenten an das Adsorbermaterial ist das Verfahren reproduzierbar, erlaubt aufgrund variabel einsetzbarer Mengen an Adsorbermaterial eine große Extraktionskapazität und durch den wiederholten Austausch des Adsorbermaterials die Aufnahme von Desorptionskinetiken.

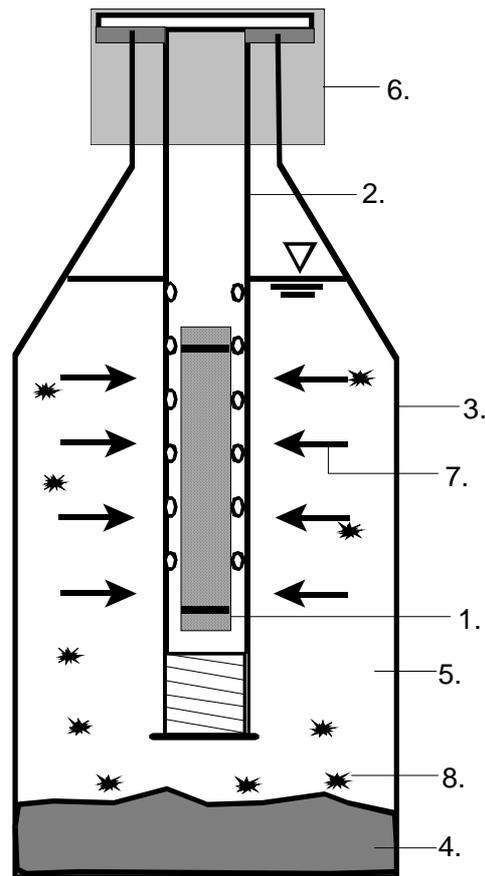


Abbildung 5.15: Schematischer Aufbau der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung

5.6.2 Optimierung der Infinite-Sink-Extraktion

Basierend auf der technischen Konzeption und Auslegung der Infinite-Sink-Extraktionstechnik waren verschiedene Vorversuche nötig, um extraktionsrelevante Randbedingungen zu optimieren. Insbesondere im Hinblick auf die zu verwendende Maschenweite der Gewebehülse und der Erzeugung konvektionsbedingter Strömungen für eine gute Durchströmung des Adsorbentmaterials wurden mehrere Vorversuche durchgeführt. Weiterhin musste ein Aufarbeitungsprozess ausgearbeitet werden, um ein konditioniertes, monomerfreies Polystyrol-Divinylbenzol-Polymer mit einer definierten Korngröße zu erhalten.

Bei dem XAD-2[®] Amberlitharz handelt es sich um ein kostengünstiges, unaufgereinigtes Polystyrol-Divinylbenzol-Polymer (Amberlite XAD-2[®] der Firma Supelco), das aufgrund des Herstellungsprozesses noch monomere Rückstände aufweist. Zur Entfernung der monomeren Bestandteile sowie zur Abtrennung von Feinstpartikeln erwies sich folgende Aufarbeitung des Rohmaterials als geeignet:

1. XAD-2[®] in Becherglas einfüllen und zur Konditionierung mit Methanol überschichten (15 min einwirken lassen)
2. Methanol abdekandieren und XAD-2[®] mit Wasser aufschlämmen
3. Aufgeschlämmtes XAD-2[®] auf Sieb bringen (0,63 mm) und Feinanteil mit Wasser auswaschen
4. Nachwaschen mit Methanol

5. XAD-2[®] in Becherglas überführen, anschließend mit Toluol überschichten und 15 min rühren
6. Toluol abdekantieren, mit Methanol waschen und anschließend über Nacht trocknen

Das so gereinigte XAD-2[®] wurde schließlich für die weitere Verwendung in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäß (Exsikator) gelagert.

Zur Auswahl der Draht-Gewebehülsen und der Anströmungsart wurden Versuche mit der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung durchgeführt. Hierzu wurden zwei verschiedene Gewebehülsen unterschiedlicher Maschenweite (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 5.8) mit dem vorgereinigten XAD-2[®] gefüllt, mit Methanol konditioniert und anschließend in der Vorrichtung einer wässrigen PAK-Lösung für unterschiedlich langen Zeiten ausgesetzt. Die Erzeugung konvektionsbedingter Strömungen erfolgte durch einen Horizontalschüttler (Fa. Gerhardt, Typ LS-5) bzw. durch einen Rollenmischer (Fa. IDL, Typ TRM 56).

Tabelle 5.8: Versuchsbedingungen für die Auswahl der Gewebehülsen und Anströmungsart

Versuchsbedingungen	
Versuchsreihe 1	feine Maschenweite (0,1 mm); 0,5 g XAD-2 [®] Rollenmischer
Versuchsreihe 2	grobe Maschenweite (0,5 mm); 0,5 g XAD-2 [®] Rollenmischer
Versuchsreihe 3	grobe Maschenweite (0,5 mm); 0,5 g XAD-2 [®] Horizontalschüttler

Zur Bestimmung der jeweiligen Extraktionsausbeuten wurden die mit den Adsorbentien gefüllten Gewebehülsen nach der Extraktion aus der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung entfernt, im N₂-Strom getrocknet und das trockene Adsorbentmaterial in der ASE mit Hexan / Ethylacetat eluiert. Die Aufkonzentrierung der in dem Wasser verbliebenen PAK-Anteile erfolgte nach einer Festphasenextraktion mit C₁₈-Material. Sowohl die PAK-Gehalte der ASE-Extrakte als auch die der Festphaseneluate wurden über GC-MS ermittelt.

In den Versuchsreihen mit der engmaschigen Gewebehülse zeigte sich, dass die PAK-Extraktionsausbeuten geringer ausfielen als bei der Verwendung der grobporigen Gewebehülse. Wie sich durch eine weitere Versuchsreihe mit angefärbtem Wasser (Farbstoff Sulfarhodamin B) nachweisen ließ, war die Ursache für diesen Befund eine fehlende Durchströmung der engmaschigen Gewebehülsen. Anders als bei der grobporigen Gewebehülse erfolgte bei dieser nur eine Anfärbung des Adsorbentmaterials an der äußeren Schicht der Gewebehülse.

Wie aus Abbildung 5.16 für die Versuchsreihe 3 für einige ausgewählte PAK ersichtlich wird, wird die in dem Wasser gelöste Menge an PAK innerhalb weniger Stunden durch das Amberlitharz extrahiert. Auf Basis dieser Vorversuche wurden für die weiteren Untersuchungen die Infinite-Sink-Extraktionen mit dem Horizontalschüttler unter Verwendung von Gewebehülsen mit einer Maschenweite von 0,5 mm durchgeführt.

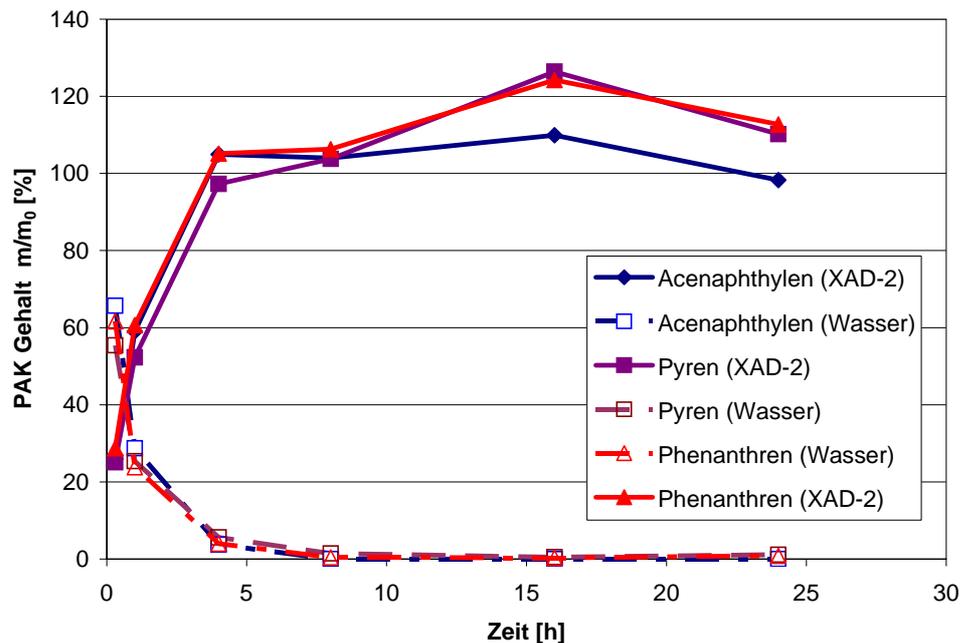


Abbildung 5.16: Verlauf der relativen PAK - Gehalte im Wasser und auf dem XAD-2 Harz (grobporige Gewebehülse)

Die Prüfung des Infinite-Sink-Extraktionsverfahrens auf seine Praxistauglichkeit erfolgte mit einer 24-stündigen Extraktion des Versuchsmaterials vom Modellstandort. Die dabei erhaltenen Extraktionsausbeuten wurden mit denen eines DEV-S4-Eluats verglichen. Bei der Infinite-Sink-Extraktion wurden 800 mg des XAD-2® Harzes in die Gewebehülse eingefüllt, verschlossen und anschließend in den Gefäßaufsatz eingeführt. Da das Amberlitharz wegen seiner sehr großen Oberfläche (300-400 m²/g) eine hohe Kapazität besitzt (10-15 % der Sorbensmasse laut Herstellerangaben) wurde eine Überladung des XAD-2® Harzes während des Versuches ausgeschlossen. Der Gefäßaufsatz wurde auf den Gewindekopf einer Extraktionsflasche, in der sich das Versuchsmaterial (100 g) und Wasser als Lösungsmittel (500 ml) befand, aufgesetzt und mit einem Schraubverschluss fixiert. Zur Gewährleistung konvektiver Strömung wurde die komplette Vorrichtung auf einen Horizontalschüttler positioniert und bei der festgelegten Frequenz von 100 Bewegungen / min geschüttelt. Nach der Expositionsdauer von 24 h wurde die Gewebehülse mit dem Adsorbentmaterial aus dem Gefäßaufsatz entfernt, mit destilliertem Wasser von anhaftenden Schwebstoffen befreit und die auf dem Harz sorbierten PAK nach deren Elution analysiert.

Die Vorgehensweise für die Elution nach DIN 38414-S4 erfolgte bei einem Feststoff-zu-Wasser-Verhältnis von 1:10, wobei 50 g Boden mit 500 ml Wasser 24 h in einem Überkopfschüttler extrahiert wurden. Das nach 24 h erhaltene Wasser-Feststoff-Gemisch wurde dekantiert und anschließend bei 4000 U/min (20°C) 15 min (Hereaus Megafuge 3.0 R) zentrifugiert. 100 ml des Zentrifugates wurden abgenommen und mit 10 ml Hexan in einem Scheidetrichter extrahiert. Auf eine Filtration des Wasser-Feststoffgemisches mit einem 0,45 µm Membranfilter aus Celluloseacetat wurde aufgrund von Sorptionseffekten verzichtet. Zwar konnte dieser Effekt bei der Zentrifugation weitestgehend ausgeschlossen werden, jedoch zeigte sich, dass trotz vorsichtiger Arbeitsweise ein gewisser Schwebstoffanteil bei der Überführung des Zentrifugates aus den Zentrifugengläsern in den Scheidetrichter erfolgte. Somit

fallen die ermittelten Freisetzungsraten für die DEV-S4 Methode eher zu hoch als zu niedrig aus. Diese Problematik der Schadstoffabtrennung konnte mit dem neuen Verfahren vollständig umgangen werden, da der auf der Gewebehülse befindliche Schwebstoffanteil einfach und schnell mit destilliertem Wasser entfernt werden konnte. Die Analyse des Hexan-Extraktes erfolgte nach einer Trocknung über Natriumsulfat mittels GC-MS.

Sowohl für die neue Extraktionsmethode als auch für die Extraktion gemäß DEV-S4 wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Versuche sind in Tabelle 5.9 wiedergegeben.

Tabelle 5.9: Vergleich der PAK-Freisetzungsraten aus dem Versuchsmaterial

	Freisetzungsraten [$\mu\text{g}/100\text{g}/24\text{h}$]	
	DEV-S4 Methode (n=3)	Infinite-Sink-Methode (n=3)
Naphthalin	4196 \pm 395	3694 \pm 661
Acenaphthylen	35 \pm 3	34 \pm 8
Acenaphthen	450 \pm 38	548 \pm 128
Fluoren	238 \pm 22	338 \pm 65
Phenanthren	261 \pm 22	442 \pm 117
Anthracen	58 \pm 6	90 \pm 34
Fluoranthren	54 \pm 6	72 \pm 22
Pyren	33 \pm 5	51 \pm 17
Benzo(a)anthracen	5 \pm 5	5 \pm 1
Chrysen	4 \pm 3	3 \pm 1

Beide Methoden zeigen für eine 24-stündigen Extraktion Freisetzungsraten in der gleichen Größenordnung. Allerdings können im Gegensatz zur DEV-S4 Methode für die geringer wasserlöslichen PAK mit der Infinite-Sink-Methode höhere Freisetzungsraten bei einer niedrigeren absoluten Standardabweichung beobachtet werden. Ein Befund der gegebenenfalls bei der DEV-S4-Methode auf eine Löslichkeitslimitierung hindeuten kann. Berücksichtigt man zusätzlich die Art der Extraktion und die Aufarbeitung, zeigen sich die weiteren Vorteile der Infinite-Sink-Methode. So findet bei der neuen Extraktionsmethode kein Überkopfschütteln der Probe statt, bei der es zum Abrieb bei den Feststoffteilchen kommen kann. Weiterhin lassen sich, anders als bei der DEV-S4 Methode, die PAK aus dem Wasser-Feststoffgemisch einfach und ohne aufwändige Aufarbeitung bestimmen. Im Vergleich zur gängigen DEV-S4 Methode stellt die Methode auf Basis des Infinite-Sink-Prinzips somit eine praxistaugliche Verfahrensweise zur Bestimmung des mit Wasser eluierbaren Schadstoffanteils dar.

5.6.3 Desorptionskinetik zur Festlegung einer praxistauglichen Extraktionsdauer für die Extraktionssequenz

Um für die Extraktionssequenz einen Anhaltspunkt zu bekommen, wie sich die Extraktionsdauer bei einer längeren Exposition des Amberlitharzes auf die PAK-Extraktionsausbeuten auswirkt, wurden zwei unterschiedliche Versuchsreihen zum Langzeitdesorptionsverhalten durchgeführt. Anhand dieser Ergebnisse sollte eine für die Extraktionssequenz praxistaugliche Extraktionsdauer ausgewählt werden, die den sehr gut verfügbaren PAK-Anteil widerspiegelt.

Der experimentelle Ansatz der ersten Versuchsreihe hatte zum Ziel, die PAK-Verteilung im System Feststoff-Wasser-Amberlitharz während der Extraktion für unterschiedliche Desorptionszeiträume näher zu untersuchen, um eine differenzierte Aussage zum PAK-Desorptionsverhalten zu erhalten. Für die Umsetzung dieser Versuchsreihe wurden in Dreifachansätzen für verschiedene Zeiten jeweils 100 g des Versuchsmaterials in die Extraktionsvorrichtung überführt und mit 500 ml destilliertem Wasser versetzt. Wie bei der Prüfung des Infinite-Sink-Extraktionsverfahrens wurden im zweiten Fall ebenfalls 800 mg des XAD-2[®] Amberlitharzes in die Gewebehülsen eingefüllt.

Um mikrobiologische Abbauprozesse auszuschließen, wurde zusätzlich zu allen Versuchsansätzen ca. 1 g Natriumazid hinzugegeben. Die Überprüfung der Wirksamkeit der Azidzugabe erfolgte anhand einer Gesamtkeimzahlbestimmung aus dem Feststoff des Blindansatzes. Für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden dazu einige Gramm des Versuchsmaterials nach Beendigung des Blindversuches entnommen und im Technologie Zentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe untersucht.

Insgesamt wurden acht verschiedene Extraktionsversuche mit Desorptionszeiten von bis zu 35 Tagen durchgeführt (Tage: 1; 3; 7; 14; 21; 28; 35; 35 Blindansatz). Zur Bestimmung der nach der entsprechenden Expositionsdauer noch im Boden, im Wasser und XAD-2[®] Amberlitharz befindlichen PAK-Menge musste in einem ersten Aufarbeitungsschritt die Gewebehülse mit dem XAD-2[®] Amberlitharz vom Feststoff-Wassergemisch entfernt werden. In einem zweiten Schritt erfolgte die Trennung des Feststoff-Wasser-Gemisches durch ein erstes Abdekantieren. Durch eine anschließende Zentrifugation und ein nochmaliges Dekantieren des Zentrifugats konnte weitgehend gewährleistet werden, dass das Wasser frei von Schwebstoffen war. Der nach der Zentrifugation angefallene feine Feststoffanteil wurde der Feststoffprobe wieder zugeführt. Die Quantifizierung der im Feststoff noch verbliebenen PAK-Menge erfolgte nach Gefriertrocknung und Extraktion aus dem ASE-Extrakt über GC-MS. Für die Ermittlung der im Wasser befindlichen PAK-Massenanteile wurde die aufgearbeitete Wasserprobe mit einer Festphasenextraktion über RP-Phase (C₁₈-Material) aufkonzentriert und das Eluat entsprechend analysiert. Die Gewebehülsen mit dem Amberlitharz wurden mit destilliertem Wasser von noch vorhandenen Schwebstoffen befreit und das Adsorbiermaterial anschließend nach Trocknung über N₂ mit Hexan/Ethylacetat eluiert, um die auf dem Harz sorbierten PAK-Anteile zu bestimmen.

Die im Rahmen der ersten Versuchsreihe erhaltene PAK-Verteilung zwischen Feststoff, Wasser und XAD-2[®] Amberlitharz aus dem Langzeitdesorptionsversuch ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

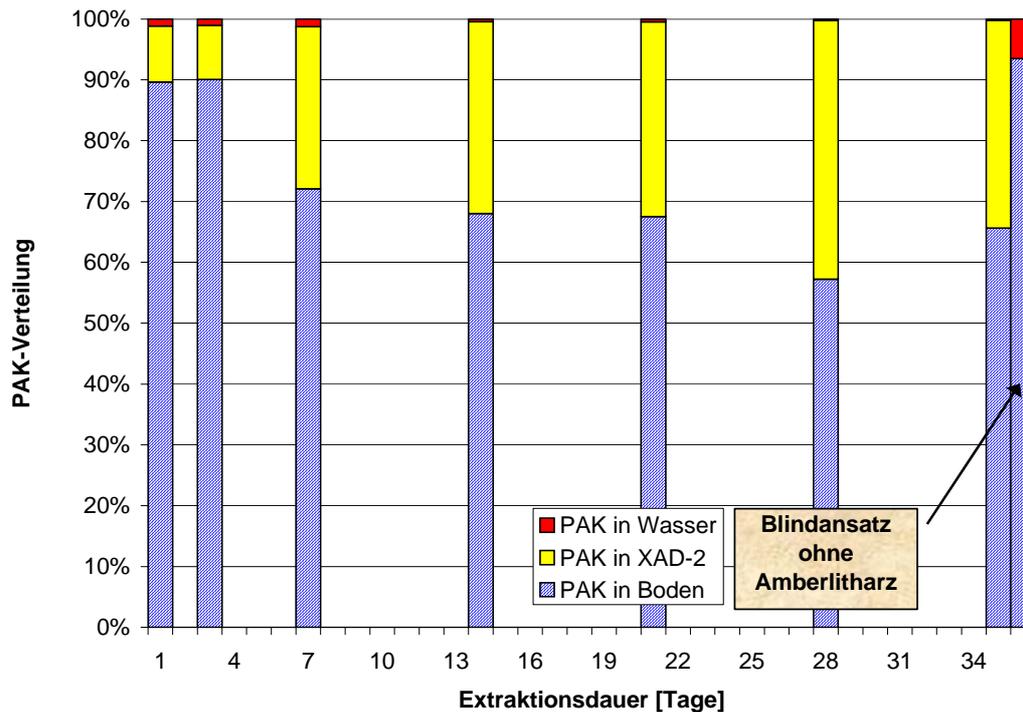


Abbildung 5.17: Verteilung der PAK während des Langzeitdesorptionsversuches

Da die Keimzahlbestimmung des Blindansatzes negativ war, kann davon ausgegangen werden, dass die Versuchsreihe nicht durch mikrobiologische Abbaureaktionen beeinflusst wurde. Man erkennt deutlich die Verlagerung der PAK (Summe der 16 EPA-PAK) vom Feststoff in Richtung des Amberlitharzes mit Zunahme der Expositionsdauer. Der im Wasser vorhandene PAK-Anteil bleibt hingegen während der gesamten Versuchsreihe auf einem konstant niedrigen Niveau (etwa 1% bezogen auf die PAK-Gesamtmasse bzw. für Naphthalin im Mittel 0,2 % der max. Wasserlöslichkeit). Einzig im Vergleich zum 35 tägigen Blindansatz ohne XAD-2® Amberlitharz werden 5% der PAK-Gesamtmenge im Wasser (für Naphthalin = 11,7 % der max. Wasserlöslichkeit) vorgefunden. Auffällig ist, dass sich die anfänglich starke Sorptionstendenz der PAK zum Amberlitharz ab dem 7. Tag verringert und sich nach 14 Tagen ein PAK-Mengenverhältnis zwischen Feststoff und Amberlitharz von etwa 60%:40% einstellt.

Das Auftreten, der in Abbildung 5.17 beobachtbaren Verteilungsform, kann durch zweierlei Ursachen hervorgerufen worden sein. Einerseits könnte es sich bei dem auf dem Feststoffmaterial verbliebenen PAK-Anteil um stark sorbierte PAK handeln, die mit Wasser nicht eluierbar sind. Andererseits könnte die Möglichkeit bestehen, dass das beobachtete Abflachen des Stoffübergangs der PAK vom Feststoff auf das XAD-2® Harz auf eine Erschöpfung der Sorptionskapazität des Amberlitharzes zurückzuführen ist. Da eine solche Ursache auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen (siehe Abschnitt 5.5) wesentlich plausibler erschien, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der das XAD-2 Harz in der Infinite-Sink-Extraktionsvorrichtung in festgelegten Zeitabständen (Tage: 1; 3; 7; 14; 21; 28; 35; 50) ausgetauscht wurde. Eine Limitierung durch Erschöpfung der Sorptionskapazität konnte bei dieser Vorgehensweise ausgeschlossen werden.

Insgesamt wurden für diese zweite Versuchsreihe drei Ansätze mit jeweils 100 g Versuchsmaterial, 500 ml destilliertem Wasser und 1 g Natriumazid vorbereitet. Im Gegensatz zur

ersten Versuchsreihe erfolgte jedoch nach den festgelegten Zeiträumen nicht eine komplette PAK-Massenbilanzierung für das System Feststoff-Wasser-Amberlitharz, sondern nur der Austausch des Adsorptionsmittels. Die nach den entsprechenden Extraktionszeiträumen ausgetauschten Gewebehülsen mit dem XAD-2[®] Harz wurden, wie in der ersten Versuchsreihe, vorgereinigt und anschließend extrahiert. Die nach der Langzeitdesorption noch im Wasser und Feststoff befindlichen Rest-PAK-Gehalte wurden hingegen erst mit Beendigung der Untersuchung am 50. Tag ermittelt. Zusammen mit den aus den einzelnen Extraktionszeiträumen auf dem Adsorbentmaterial vorliegenden PAK-Mengen bilden diese Gehalte die für die Versuchsreihe entsprechende Gesamtmasse m_0 .

In Abbildung 5.18 sind die während des Versuches ermittelten PAK-Mengenanteile auf dem XAD-2[®] Harz relativ zur PAK-Gesamtmasse in Form einer Summenkurve über die Zeit aufgetragen. Anders als in der Versuchsreihe 1 zeigte sich, dass die durch das Wasser desorbierbare und auf dem Amberlitharz fixierte PAK-Menge kontinuierlich und deutlich mit der Extraktionsdauer ansteigt. Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren können innerhalb von 50 Tagen zu über 90% aus dem Versuchsmaterial allein mit Wasser unter Anwendung der Infinite-Sink-Technik entfernt werden. Im Fall der höher kondensierten, geringer wasserlöslichen PAK nimmt der auf dem XAD-2[®] Harz sorbierte Mengenanteil hingegen ab. So werden z.B. von Chrysen und Benzo(a)anthracen nach 50 Tagen nur etwa 10% der ursprünglich in dem Versuchsmaterial vorliegenden Masse auf das XAD-2[®] Harz übertragen.

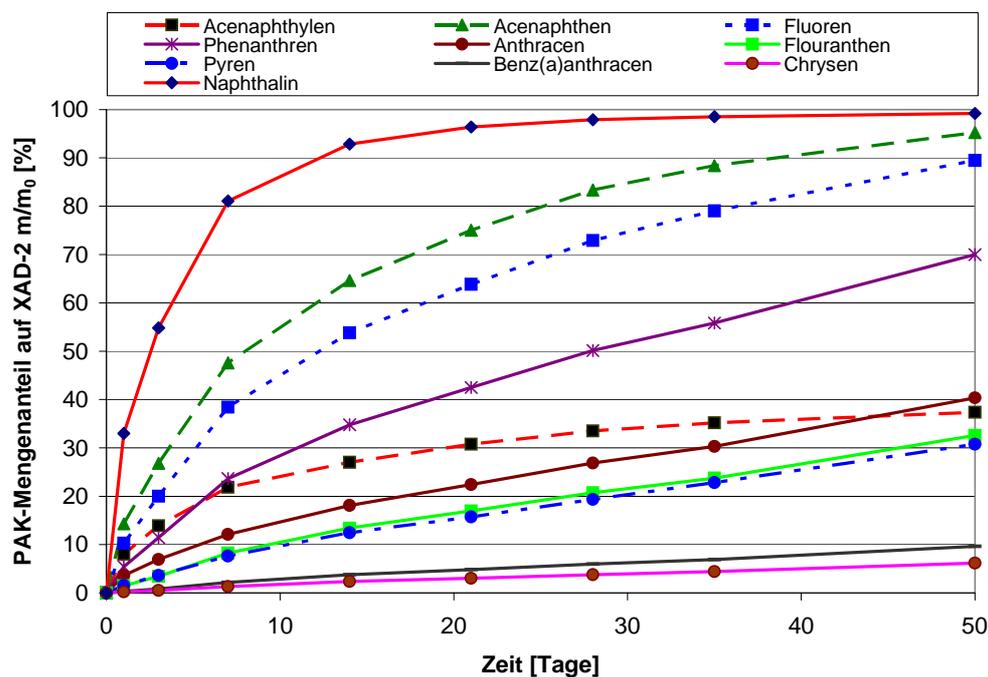


Abbildung 5.18: Zeitliche Darstellung des durch das XAD-2 sorbierten PAK-Mengenanteils

Basierend auf der zeitlichen Darstellung lässt sich mit Ausnahme der Komponente Acenaphthylene eine Abhängigkeit des Desorptionsverhaltens der einzelnen PAK feststellen, die entsprechend dem derzeitigen Kenntnisstand mit der Wasserlöslichkeit bzw. dessen Anellierungsgrad korreliert (Tabelle 2.2). Die stärkste Freisetzung mit asymptotisch verlaufender Kurvenform und Ausbildung eines Plateaus ist bei den gut wasserlöslichen PAK zu beobachten. Mit Erhöhung des Anellierungsgrad bzw. mit Verringerung der Wasserlöslichkeit nimmt

der freigesetzte Mengenanteil ab. Der asymptotische Verlauf fällt schwächer aus und geht bei den am geringsten wasserlöslichen PAK in eine fast lineare Verlaufsform über. Dieser Befund weist auf eine reduzierte Freisetzungsrates hin, die maßgeblich durch die geringe Wasserlöslichkeit der PAK und den damit verbundenen stärker ausgebildeten Wechselwirkungskräften zwischen den höher anellierten PAK und der Feststoffoberfläche bestimmt wird.

Wie bereits oben angedeutet, bildet die Komponente Acenaphthylen eine Ausnahme innerhalb der Desorptionsstudie. Acenaphthylen liegt in dem sandigen Versuchsmaterial in einer Menge von 5 mg/kg (vergleichbar mit der von Indeno(1,2,3-cd)pyren) vor und weist zudem eine im Vergleich zu den 16 EPA-PAK gute Wasserlöslichkeit von 16,1 mg/l auf (siehe Tabelle 2.2). Dennoch wird es gegenüber den anderen gut wasserlöslichen PAK nur schwer von dem Versuchsmaterial freigesetzt. Eventuell bewirken in diesem Fall stärkere Wechselwirkungskräfte mit dem Versuchsmaterial eine geringere Freisetzung. Sollte dies der Fall sein, müsste sich die stärkere sorptive Wirkung im Rahmen der Verfügbarkeitsuntersuchungen mit der sequentiellen Extraktion ebenfalls bestätigen lassen.

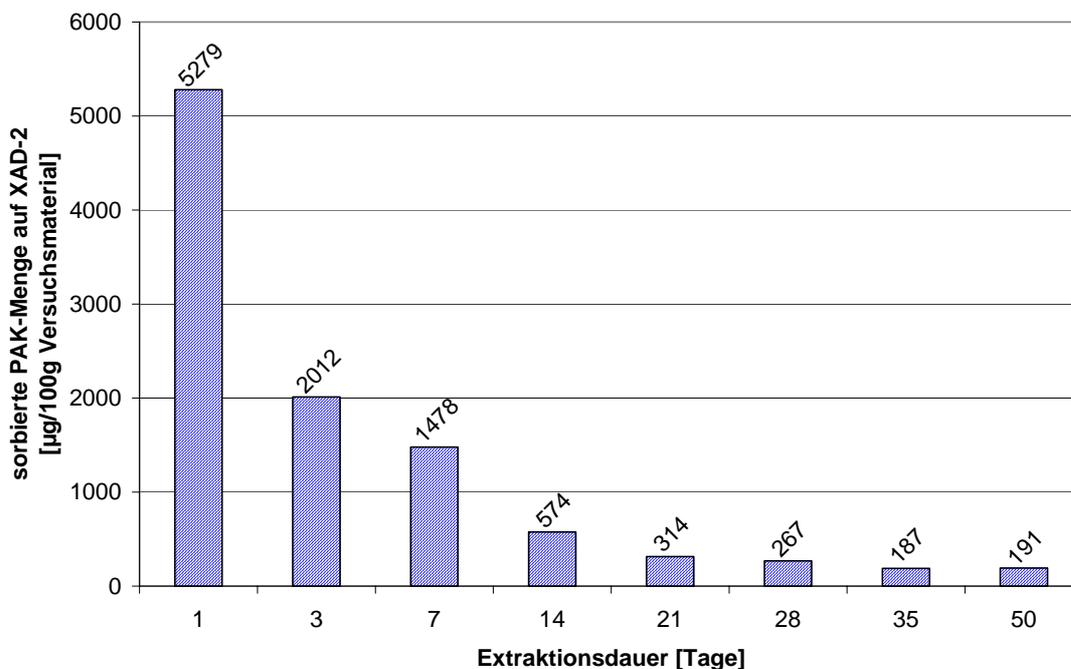


Abbildung 5.19: Sorbierte PAK-Menge auf dem XAD-2 Harz der einzelnen ausgetauschten Gewebehülsen

Dass der Desorptionsversuch maßgeblich durch die Lösekinetik und damit verbunden durch die Wasserlöslichkeit der PAK beeinflusst wird, zeigt sich insbesondere durch die in Abbildung 5.19 dargestellte sorbierte PAK-Menge. Die nach den jeweils festgelegten Zeitabständen ausgetauschten Gewebehülsen mit dem XAD-2[®] Harz weisen eine deutliche Abnahme der PAK-Gesamtmenge auf, wobei die anfänglich hohe PAK-Menge primär auf die Komponente Naphthalin zurückzuführen ist.

Wie sich dabei die auf dem XAD-2[®] Harz sorbierten PAK prozentual zueinander während der Versuchsdauer verhalten, ist in dem Verteilungsmuster in Abbildung 5.20 dargestellt. Zu Beginn des Desorptionsversuches befindet sich auf dem XAD-2[®] Harz überwiegend Naphthalin (90 %) und nur ein geringer Anteil von Phenanthren und Fluoranthen, obwohl diese beiden

Komponenten im Vergleich zu Naphthalin im Versuchsmaterial am stärksten vertreten sind (136 mg/kg = 34 % der PAK-Gesamtmasse).

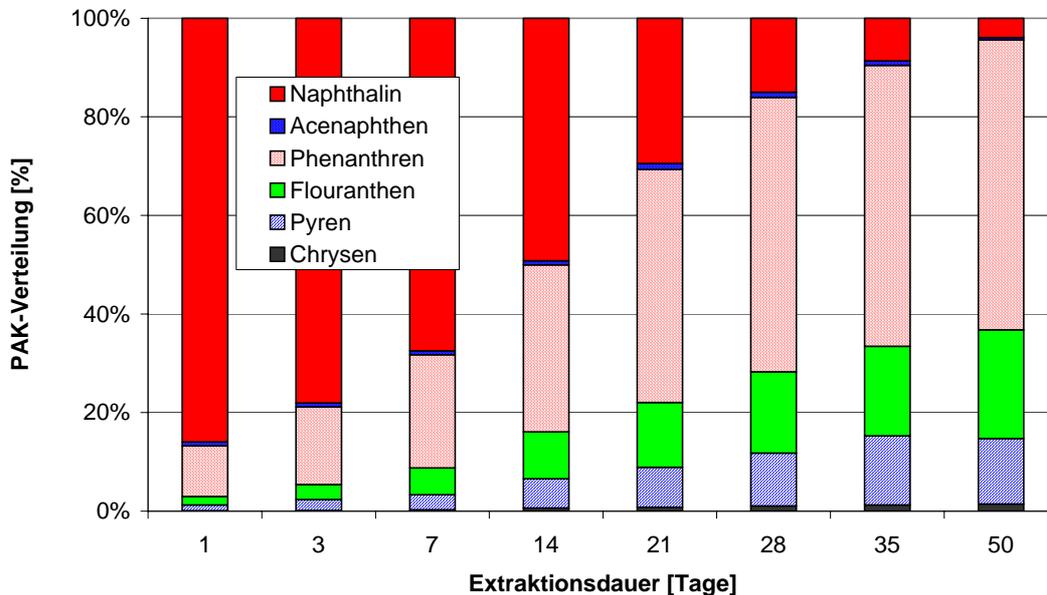


Abbildung 5.20: PAK Verteilungsmuster auf dem XAD-2 Harz während der Desorptionsstudie

Der anfänglich hohe prozentuale Naphthalinanteil nimmt mit der Zeit deutlich ab, da das Naphthalin wegen seiner guten Wasserlöslichkeit und dem damit begünstigten Stoffübergang (Feststoff => Wasser) verstärkt durch das XAD-2[®] Harz entfernt wird. Deshalb werden nach ca. 28 Tagen aus dem Versuchsmaterial nur noch geringe Mengen an Naphthalin freigesetzt. Im Gegensatz dazu steigt der prozentuale Anteil an Phenanthren, Fluoranthen und den anderen, geringer wasserlöslichen PAK kontinuierlich an und bewirkt, dass die höher anellierten PAK immer stärker in den Vordergrund treten. Die Abfolge der dabei aus dem Versuchsmaterial freigesetzten PAK, in Abhängigkeit ihrer Wasserlöslichkeit, führt somit zur Änderung des PAK-Verteilungsmuster auf dem XAD-2[®] Harz. Bedingt durch diese Änderung kann eine maßgebliche Limitierung der PAK-Freisetzung z.B. durch Diffusionsvorgänge oder durch das Vorliegen sehr starker Wechselwirkungskräfte zwischen den PAK und dem Versuchsmaterial ausgeschlossen werden. Für eine diffusionslimitierte PAK-Freisetzung erfolgt entsprechend dem ersten Fick'schen Gesetz (siehe Gleichung 2.4) ein Teilchenfluss, der dem Konzentrationsgradienten proportional ist. Unter den gegebenen Randbedingungen, dass das XAD-2[®] Harz (PAK-Senke) einen konstanten Konzentrationsgradient erzeugt und die PAK aus dem Versuchsmaterial kontinuierlich freigesetzt bzw. nachgeliefert werden, dürfte sich die PAK-Verteilung zumindest innerhalb der ersten Versuchszeiträume bei einer Diffusionslimitierung nicht ändern. Liegen hingegen starke Wechselwirkungskräfte zwischen PAK und dem Feststoff vor, würden diese zu einer weitgehend gleich bleibend niedrigen PAK-Konzentration im Wasser führen und nur zu einer geringen PAK-Abreicherung im Feststoff. Die Freisetzungsraten würden in diesem Fall nicht ausreichen, um innerhalb des untersuchten Zeitraumes z.B. bei den schwach sorbierten PAK einen deutlichen Rückgang und eine damit einhergehende Verschiebung im PAK-Gesamtmuster auf dem XAD-2[®] Harz zu beobachten.

Summiert man die während des Desorptionsversuchs auf das XAD-2® Harz sorbierten PAK-Mengen auf und bilanziert diese mit den noch im Wasser und im Feststoff nach 50 Tagen verbliebenen PAK-Mengen, so zeigt sich (siehe Abbildung 5.21), dass der überwiegende Teil der gut löslichen und am stärksten im Versuchsmaterial vertretenen PAK durch die Infinite-Sink-Technik mit Wasser eluiert wird. In der Summe entspricht dies etwa 62% der auf dem Versuchsmaterial sorbierten absoluten PAK-Gesamtmasse. Die hoch anellierte, sehr gering wasserlöslichen PAK von Benzo(b,k)fluoranthren bis Benzo(ghi)perylen verbleiben hingegen im Versuchsmaterial und konnten innerhalb der jeweiligen Extraktionszeiträume auf dem XAD-2® Harz nicht nachgewiesen werden. Dies führt zu einer sehr geringen absoluten Masse der hoch anellierte PAK auf dem XAD-2® Harz, die unterhalb der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegt. Untermauert wird dies im Rahmen der ersten Versuchsreihe, bei der das XAD-2® Harz bis zu 35 Tagen dem Versuchsmaterial-Wasser-Gemisch ausgesetzt war. In diesem Fall konnten Benzo(a)pyren und Benzo(b,k)fluoranthren quantitativ bestimmt werden, wobei sie zu 0,9 % (Benzo(a)pyren) und zu 1 % (Benzo(b,k)fluoranthren) vom Feststoff entfernt werden konnten.

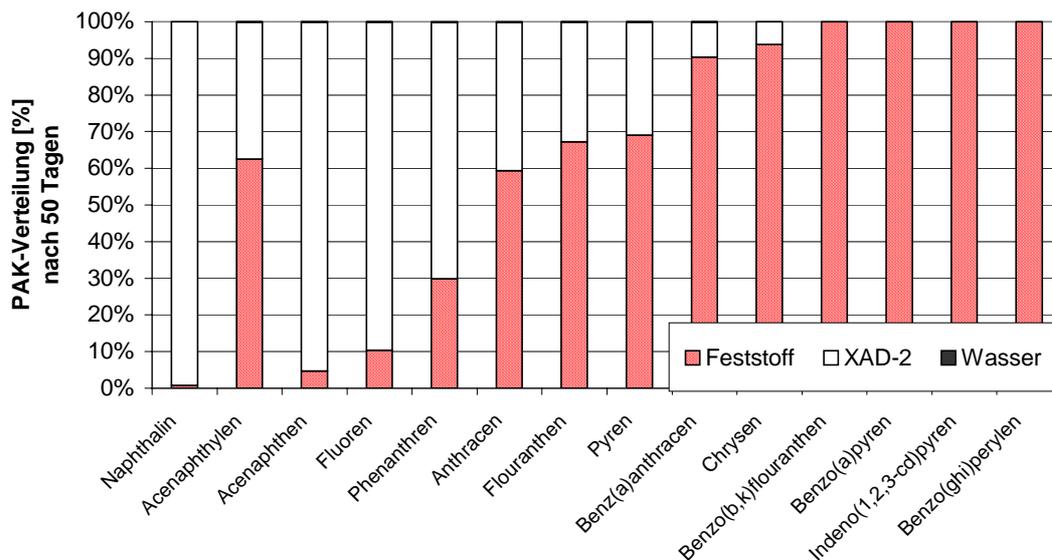


Abbildung 5.21: Bilanzierung der PAK-Verteilung nach 50-tägiger Extraktionsdauer mit dem XAD-2 Harz

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse aus den beiden Versuchsreihen zum Langzeitdesorptionsverhalten eine typische und erwartete Abhängigkeit der PAK-Freisetzung von den unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten der PAK. Zu Beginn des Desorptionsversuches werden zunächst die wasserlöslicheren PAK vom Versuchsmaterial in das Wasser freigesetzt, die den sehr gut verfügbaren PAK-Anteil darstellen. Erst mit zunehmender Extraktionsdauer treten verstärkt die geringer wasserlöslichen PAK in den Vordergrund. Die Versuche belegen - aufgrund der guten Freisetzung der PAK - weiterhin, dass die Wechselwirkungskräfte zwischen den besser wasserlöslichen PAK und dem sandigen Versuchsmaterial vergleichsweise schwach ausgebildet sind.

Da im Rahmen der Extraktionssequenz mit der Infinite-Sink-Extraktionstechnik der sehr gut verfügbare PAK-Anteil charakterisiert werden soll, ist die Extraktionsdauer daher möglichst kurz zu wählen. Aufgrund der Tatsache, dass Naphthalin im Vergleich zu den übrigen 15 EPA-PAK fast vollständig und am schnellsten von dem Versuchsmaterial freigesetzt wurde, wurde Naphthalin als Leitparameter zur Festlegung der Extraktionsdauer ausgewählt. Naphthalin wird bereits nach 7 Tagen zu ca. 80 % von dem Versuchsmaterial mit der Infinite-Sink-Technik entfernt (siehe Abbildung 5.18). Daher wurde die Extraktionsdauer für die Extraktionssequenz auf 7 Tage festgelegt.

5.7 Festlegung der Extraktionssequenz und Verfügbarkeitsklassen

Basierend auf den Ergebnissen, die in den Abschnitten 5.5 und 5.6 durchgeführten Vorversuchen, wurde die bereits entwickelte vorläufige Extraktionssequenz (siehe Abbildung 5.10) mit den verschiedenen Extraktionsverfahren und Extraktionsbedingungen überarbeitet. So hatte sich in den Vorversuchen zu den Ultraschallextraktionen gezeigt, dass die Verwendung der beiden unterschiedlich polaren Lösungsmittel Methanol und Isopropanol zu keinen Unterschieden in den PAK-Extraktionsausbeuten führten. Eine Anwendung beider Lösungsmittel würde aus diesem Grund keinen zusätzlichen Informationsgewinn im Rahmen der Verfügbarkeitsstudie bringen. Im Gegensatz zu Isopropanol repräsentiert Methanol in der Polaritätsabstufung aufgrund seines Polaritätsindex von 5,1 den Mittelwert zwischen dem in der Sequenz verwendeten polarsten (Wasser) und unpolarsten Lösungsmittel (Hexan-Ethylacetat). Daher wurde auf Isopropanol als Lösungsmittel im Rahmen der Extraktionssequenz verzichtet.

Des Weiteren konnte aufbauend auf den Vorversuchen die Versuchsdurchführung und die Extraktionsdauer hinsichtlich des Infinite-Sink-Extraktionsverfahrens festgelegt und optimiert werden, mit der der sehr gut verfügbare PAK-Anteil bestimmt werden soll. Die endgültige Extraktionssequenz mit den einzeln aufeinander aufbauenden Extraktionsschritten ist - ohne den Extraktionsschritt mit Isopropanol - in Abbildung 5.22 dargestellt.

Im ersten Schritt der Sequenz wird das Versuchsmaterial mit Wasser extrahiert, um die gut verfügbaren PAK zu ermitteln. Hierzu findet das Infinite-Sink-Extraktionsverfahren Anwendung, das im Gegenteil zum ebenfalls mit Wasser arbeitenden DEV-S4 Verfahren die in Abschnitt 5.6 beschriebenen Vorteile eines konstanten Konzentrationsgradienten besitzt. Nach der Extraktion mit Wasser schließt sich die Ultraschallextraktion mit dem polaren organischen Lösungsmittel Methanol an, das gleichzeitig dazu dient, die Extraktionssequenz auf die unpolaren Lösungsmittel umzustellen. Durch diesen Sequenzschritt soll der Anteil der PAK erfasst werden, der zwar unter natürlichen Randbedingungen gut verfügbar aber nicht schnell freisetzbar ist und mit der Feststoffoberfläche stärker in Wechselwirkung steht. Die Freisetzung der noch stärker an das Versuchsmaterial sorbierten PAK erfolgt mit dem dritten Extraktionsschritt. Dieser repräsentiert ein nach dem Stand der Technik angewendetes Extraktionsverfahren, mit dem der PAK-Gesamtgehalt von Feststoffen derzeit bestimmt wird. Die Mobilisierung eventuell sehr schwer verfügbarer PAK, die beispielsweise aufgrund der im Porenwasser stattgefundenen advektiv-diffusiven Vorgänge auf den inneren Feststoffoberflächen sorbiert vorliegen, erfolgt durch den vierten Extraktionsschritt. Ziel dieses Extraktionsschrittes ist es, durch den Mahlvorgang die im Feststoff vorhandenen Poren aufzubrechen und die Porenoberflächen bzw. das eventuell für Lösungsmittel unzugängliche Teeröl besser

für das Extraktionsmittel zugänglich zu machen. Um zudem sicherzustellen, dass auch die an organische Makromoleküle (z.B. Huminstoffe) sorptiv gebundenen PAK miterfasst werden, wurde Toluol im letzten Extraktionsschritt in Verbindung mit der ASE-Extraktionstechnik verwendet.

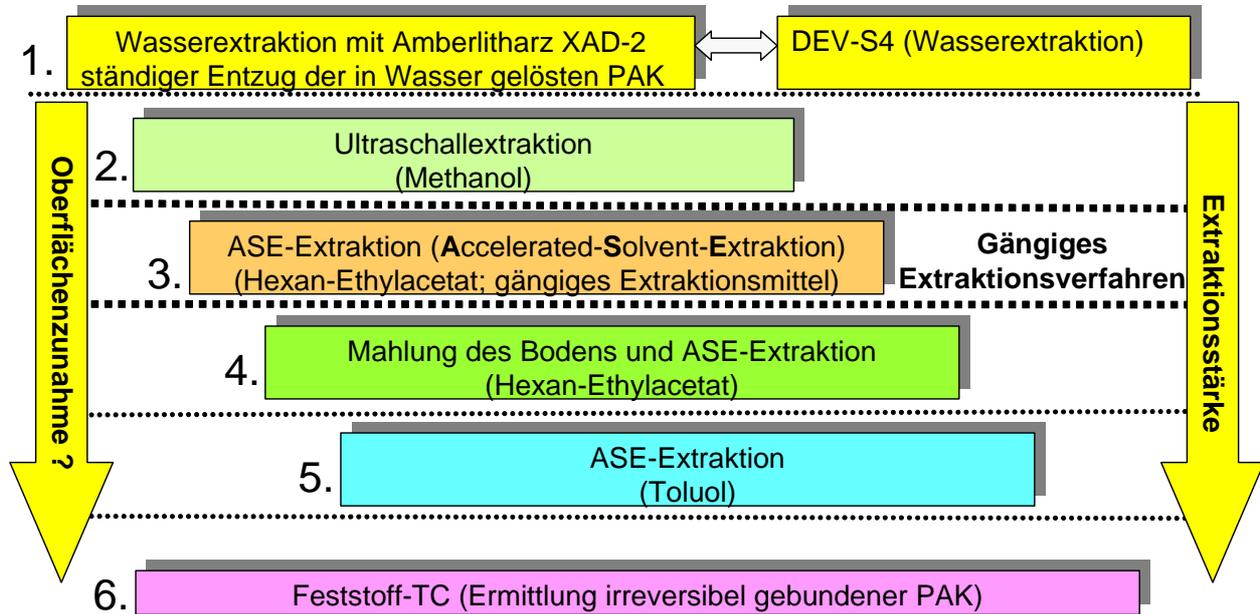


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung der ausgearbeiteten sequentiellen Extraktion

Der in der Sequenz vorgesehene letzte Schritt der Feststoff-TOC Analyse dient der Bestimmung des noch im Versuchsmaterial vorhandenen Restkohlenstoffanteils, der nicht extrahierbar (z.B. Huminstoffe) und eventuell auf irreversibel gebundene PAK zurückzuführen ist. Natürlich kann bei diesem Schritt die Art des organischen Kohlenstoffs nicht aufgeklärt werden.

Basierend auf dieser sequentiellen Extraktion wurden verschiedene Verfügbarkeitsklassen definiert, die in Tabelle 5.10 aufgeführt sind.

Tabelle 5.10: Abgeleitete PAK-Verfügbarkeitsklassen aus der sequentiellen Extraktion

Klassen	Verfügbarkeit	PAK-Entfernung vom Feststoff
1	Gut verfügbar	Extraktionsschritt 1-2
2	Mäßig verfügbar	Extraktionsschritt 3 (Stand der Technik)
3	Schlecht verfügbar	Extraktionsschritte 4 – 5 (6)

Ziel der Einteilung ist es, PAK-kontaminierte Feststoffmaterialien nach deren PAK-Verfügbarkeiten mit Hilfe der angewendeten Extraktionssequenz einzuordnen. Somit kann speziell für die Entscheidung über die Anwendung von Monitored Natural Attenuation eine objektive und auch vergleichbare Aussage zur PAK-Verfügbarkeit getroffen werden. Diese spielt speziell als Randbedingung bei der Simulation der PAK-Fahnausbreitung eine wichtige Rolle, da die Verfügbarkeit einen Einfluss auf die mobilisierbare Schadstoffmenge und damit auf den mikrobiologischen Abbau hat (siehe Abschnitt 5.1).

Die in den ersten beiden Extraktionsschritten durch die polaren Lösungsmittel Wasser und Methanol freisetzbaren PAK-Mengen stellen nach Tabelle 5.10 den unter natürlichen Randbedingungen gut für mikrobiologische Abbauprozesse verfügbaren Anteil dar. Als mäßig verfügbar wird der im 3. Extraktionsschritt eluierbare PAK-Anteil definiert. Die in diesem Extraktionsschritt extrahierbaren PAK stehen mit dem Aquifermaterial deutlich stärker in Wechselwirkung und sollten daher für mikrobiologische Prozesse deutlich schwieriger zugänglich sein. Innerhalb von NA-Zeiträumen praktisch immobil ist der PAK-Anteil, der als schlecht verfügbar eingeordnet wird. Dieser Anteil kann nur unter sehr drastischen Bedingungen extrahiert werden und müsste, da er unter Feldbedingungen nicht in hohen Mengen freigesetzt wird, bei der Simulation der PAK-Fahnenausbreitung nicht berücksichtigt werden.

5.8 Oberflächenmessungen

Wie bereits in Abschnitt 5.2 beschrieben und in Abbildung 5.22 angedeutet, sollen parallel zu den Verfügbarkeitsuntersuchungen ergänzend Oberflächenmessungen zu den jeweiligen Extraktionsschritten durchgeführt werden. Ziel ist es mit diesen Untersuchungen festzustellen, ob die Entfernung der organischen Substanzen von der Feststoffoberfläche und aus den Feststoffporen innerhalb der Extraktionssequenz zu einer signifikanten Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führt. Sollte dies der Fall sein, könnte mit den Oberflächenmessungen der Extraktionsschritt charakterisiert werden, der maßgeblich für die Mobilisierung der PAK aus den mit Teeröl gefüllten Poren beiträgt.

5.8.1 Messverfahren der Oberflächenmessung



Abbildung 5.23: Oberflächenmessgerät

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche basiert auf Messungen der Gasadsorption mit einem Oberflächenmessgerät SA 3100TM (siehe Abbildung 5.23) der Firma CoulterTM. Zur Anwendung kommt dabei ein Messverfahren, bei dem Gasmoleküle bekannter Größe (N_2) auf die unbekanntenen Probenoberflächen kondensiert (adsorbiert) werden. Die Menge des kondensierten Gases und des resultierenden Drucks werden für diskrete Wertepaare bei einer konstanten Temperatur aufgezeichnet und zur Berechnung einer Isotherme genutzt. Mit Hilfe der Messapparatur wurden insgesamt 10 diskrete Datenpunkte pro Messvorgang ermittelt, die für das Berechnungsmodell nach Brunauer et. al [1938] der spezifischen Oberfläche zugrunde gelegt wurden. Dieses Modell geht davon aus, dass nach einem Evakuieren der Probe sich bei der anschließenden Druckerhöhung eine weitgehend monomolekulare Stickstoffbelegung aller Oberflächen ausbildet.

Die monomolekulare Belegung ist größtenteils abgeschlossen, wenn die Isotherme aus dem steilen Anstieg im unteren Druckbereich in einen relativ flachen, linearen Anstieg im mittleren Druckbereich übergeht (siehe Abbildung 5.24).

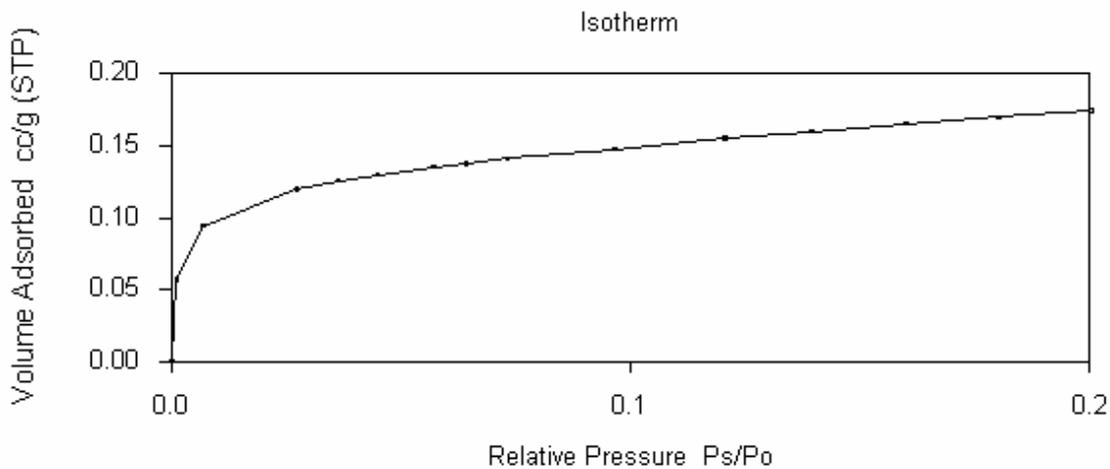


Abbildung 5.24: Stickstoffisotherme des ungemahlen Versuchsmaterials

Zur Ausbildung von Mehrfachschichten kommt es erst dann, wenn die Bindungsenergie der adsorbierten Moleküle zur Feststoffoberfläche klein und in der gleichen Größenordnung wie die Wechselwirkungsenergien der Moleküle untereinander ist. Bei dem vorliegenden Messverfahren mit dem Oberflächenmessgerät SA 3100™ wird diese Ausbildung von Mehrfachschichten nicht berücksichtigt. Die spezifische Oberfläche lässt sich aus der Menge der auf der Feststoffoberfläche adsorbierten Gasmoleküle und deren benötigten Platzbedarf errechnen. Hierbei wird vom Gerätehersteller für die BET-Messungen mit Stickstoff eine mittlere Fläche der Adsorbatmoleküle von $0,162 \text{ nm}^2$ zugrunde gelegt.

5.8.2 Optimierung der Oberflächenmessung

Für die im Rahmen der sequentiellen Extraktion geplanten Oberflächenmessungen wurde zunächst die optimal einzusetzende Bodenmenge bestimmt. Optimale Ergebnisse werden nach Angaben des Geräteherstellers erreicht, wenn die gesamte Oberfläche der Probe zwischen 3 und 30 m^2 liegt und als Adsorbat Stickstoff verwendet wird. Beträgt die spezifische Oberfläche deutlich weniger als $1 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist das für eine minimale Gesamtoberfläche von 3 m^2 benötigte Probenvolumen zu groß für den Probenbehälter, kann die Gesamtoberfläche auf ein Minimum von 1 m^2 reduziert werden. Dabei wird allerdings die Messgenauigkeit reduziert.

Zur Festlegung der optimalen Probenmenge des Versuchsmaterials wurde unbelastetes Aquifermaterial vom Feldstandort (Messstelle E0/1; Tiefe 13-14 m unter GOK) eingesetzt und auf eine Korngröße $< 2 \text{ mm}$ gesiebt bzw. anschließend zur Herstellung eines gemahlten Versuchsmaterials mit einer Kugelmühle (Firma Retsch Typ S 100) entsprechend zerkleinert. Dabei wurden die gleichen Mahlbedingungen zugrunde gelegt, die auch bei der Extraktionssequenz verwendet wurden (40 g im Reverse-Modus bei 350 U/min , 25 min). Um die Ergebnisse der Oberflächenmessungen miteinander vergleichen zu können, erfolgte eine Entgasung aller Proben über 60 min bei 300°C .

Die aus den mit verschiedenen Probeneinwaagen durchgeführten Oberflächenmessungen zeigten, dass

1. mit zunehmender Probenmenge die Oberflächenbestimmung - aufgrund der höheren Korrelation mit der idealen BET-Isotherme - genauer werden.
2. bei zu großer Probenmenge die Oberflächenmessungen nicht mehr durchführbar waren, da es zu Problemen mit dem Oberflächenmessgerät bei der Gleichgewichtseinstellung der Gasdrücke kam.

Basierend auf den ersten beiden Punkten wurden als ideale Mengen zur Oberflächenbestimmung für den gemahlene Boden 2 g und für den ungemahlene Boden 7,5 g ermittelt. Zwar wird durch eine Entgasungszeit von 60 min bei 300°C (laut Gerätehersteller) sichergestellt, dass die Proben vollständig entgast werden, jedoch führen derartig hohe Temperaturen auch zu einer undefinierten Entfernung von Schadstoffanteilen/Teeröl von der Kornoberfläche und ggf. zu einer Veränderung der Kornstruktur. Um diesen Effekt weitgehend auszuschließen, wurden die anstehenden Oberflächenmessungen bei einer moderateren Entgasungstemperatur von 100°C mit einer Entgasungszeit von 60 min auf einer externen Entgasungseinheit (Coulter SA-PREP) durchgeführt.

Die unter den optimierten Randbedingungen mit der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen des Versuchsmaterials (gemahlen und ungemahlen) bei einer Entgasungstemperatur von 100°C sind in Tabelle 5.11 zusammengestellt.

Tabelle 5.11: Ergebnisse der spezifischen Oberflächen für das gemahlene und ungemahlene Versuchsmaterial (BET-Methode)

Entgasungsparameter: (100°C; 60min)	Versuchsmaterial ungemahlen (n=3); Einwaage 7,5 g	Versuchsmaterial gemahlen (n=3); Einwaage 2 g
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	0,16 ± 0,02	1,00 ± 0,01

Sowohl beim gemahlene als auch ungemahlene Versuchsmaterial liegt die Gesamtoberfläche des eingesetzten Probenvolumens nicht im idealen Messbereich einer Gesamtoberfläche von 3 – 30 m². Aus diesem Grund wurden die mit der BET-Methode ermittelten Ergebnisse mit einem anderen unabhängigen Verfahren auf deren Plausibilität überprüft. Angewendet wurde hierbei ein Verfahren, bei dem die Bestimmung der spezifischen Oberfläche über Ethylenglykolmonoethylether (EGME) erfolgt [Carter, 1965]. Zur Durchführung des Verfahrens wird eine Probe mit EGME benetzt und anschließend über einem EGME-CaCl₂ Gemisch (Molverhältnis genau 3 : 2) bis zur Gewichtskonstanz evakuiert. Über die Gleichung 5.1 lässt sich schließlich die spezifische Oberfläche ermitteln, wobei 2,86·10⁻⁴ g EGME eine Oberfläche von 1 m² einnehmen.

$$\text{Oberfläche [m}^2\text{/g]} = \frac{\text{EGME gewichtkonst. Trockenprobe [g]} - \text{Trockenprobe [g]}}{\text{Trockenprobe [g]} \cdot 0,286 \cdot 10^{-3} \text{ [g/m}^2\text{]}} \quad (5.1)$$

Wie die Vergleichsuntersuchungen zeigten, konnten die mit der BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen für das gemahlene und ungemahlene Versuchsmaterial mit der unabhängigen EGME-Methode zumindest im Hinblick auf deren Größenordnungen bestätigt werden. Speziell beim gemahlene Versuchsmaterial stimmten die ermittelten spezifischen

Oberflächen beider Verfahren gut überein. So wurde mit der EGME-Methode ebenfalls eine Oberfläche von $1,00 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt. Der bestehende Unterschied im Fall des ungemahlten Versuchsmaterials zwischen der BET ($0,16 \pm 0,016 \text{ m}^2/\text{g}$) und EGME ($0,79 \pm 0,11 \text{ m}^2/\text{g}$) Methode ist demgegenüber sicherlich auf die zeitaufwendige EGME-Messung zurückzuführen, die speziell bei der Bestimmung der Gewichtskonstanz ein sehr genaues Arbeiten erfordern und leicht zu Fehlern führen kann.

Beide Verfahren untermauern die sehr geringe spezifische Oberfläche des Versuchsmaterials, die auch durch den Mahlvorgang nur vergleichsweise gering vergrößert werden konnte. Für die geplanten Oberflächenmessungen im Rahmen der Extraktionssequenz könnte sich dies nachteilig auswirken. Denn verglichen mit der mechanischen Beanspruchung sollte die Entfernung der organischen Substanzen von der Feststoffoberfläche bzw. aus den Feststoffporen mit einer geringen Oberflächenzunahme verbunden sein, die sich eventuell messtechnisch mit dem Oberflächenmessgerät nicht mehr erfassen lässt.

5.9 Durchführung der Extraktionssequenz und Oberflächenmessungen

Nachdem die experimentellen Arbeiten zur Festlegung der jeweiligen Versuchsbedingungen abgeschlossen waren, wurde die Extraktionssequenz entsprechend dem in Abbildung 5.22 dargestellten Ablaufschema auf das Versuchsmaterial angewandt. Die Umsetzung der sequentiellen Extraktion erfolgte dabei gemäß dem schematisch veranschaulichten Fließdiagramm (siehe Abbildung 5.25) mit fünf Versuchsansätzen. Im ersten Schritt wurde das gefriergetrocknete Versuchsmaterial (100 g) 7 Tage lang nach dem Infinite-Sink-Prinzip extrahiert und die im Wasser und auf dem XAD-2[®] Harz befindlichen PAK-Gehalte anschließend mittels GC-MS bestimmt. Der nach der Wasserabtrennung noch feuchte Feststoff musste für die darauf folgende Ultraschallextraktion gefriergetrocknet werden. Nur so konnte eine auf die Trockenmasse bezogene Einwaage gewährleistet werden, die zudem eine direkte Gegenüberstellung der ermittelten PAK-Gehalte aus den einzelnen Extraktionsschritten ermöglichte. Insgesamt wurden für die Methanol-Extraktion jeweils 50 g des gefriergetrockneten Feststoffmaterials aus der Infinite-Sink-Extraktion mit 100 ml Methanol überschichtet und im Ultraschallbad 60 min extrahiert. Nach Abtrennung des Methanolextraktes (Zentrifugation und Filtration des Methanolextraktes über $0,45 \mu\text{m}$ Teflonfilter) wurde das erhaltene Extrakt analysiert und das abgetrennte Feststoffmaterial an der Luft getrocknet. Die Bestimmung des nach dem Trocknungsvorgang auf dem Feststoff verbliebenen PAK-Anteils aus dem nicht entfernten Restmethanol erfolgte dabei rechnerisch und ist bei dem nächsten Extraktionsschritt berücksichtigt worden. Das so nach der Methanolextraktion erhaltene Feststoffmaterial wurde schließlich für den nächsten Sequenzschritt in eine ASE-Kartusche überführt, mit Hexan/Ethylacetat extrahiert und anschließend, wie in Abschnitt 5.5.2 erläutert, für die letzten beiden Extraktionsschritte gemahlen. Infolge der geringen Probenmenge zum Ende der Extraktionssequenz wurden die Extraktionsschritte 4 und 5 ohne ein erneutes Umfüllen des Feststoffes aus den gleichen Extraktionskartuschen durchgeführt. Um eine Aussage zum noch im Feststoff verbliebenen organischen Anteil zu erhalten, musste das restliche Toluol entfernt werden. Dies erfolgte durch eine 24 stündige Lagerung des Feststoffmaterials im Trockenschrank bei 100°C .

Für die im Rahmen der Sequenzuntersuchungen vorgesehenen Oberflächenbestimmungen, wurden die jeweils benötigten Feststoffmengen nach den erfolgten Extraktionsschritten abgenommen und nach Beendigung des Extraktionsverfahrens analysiert. Im Gegensatz zu den 5-fach Bestimmungen der einzelnen Extrakte sowie der Feststoff-TOC Bestimmungen basieren diese Bestimmungen nur auf einer Einfachbestimmung.

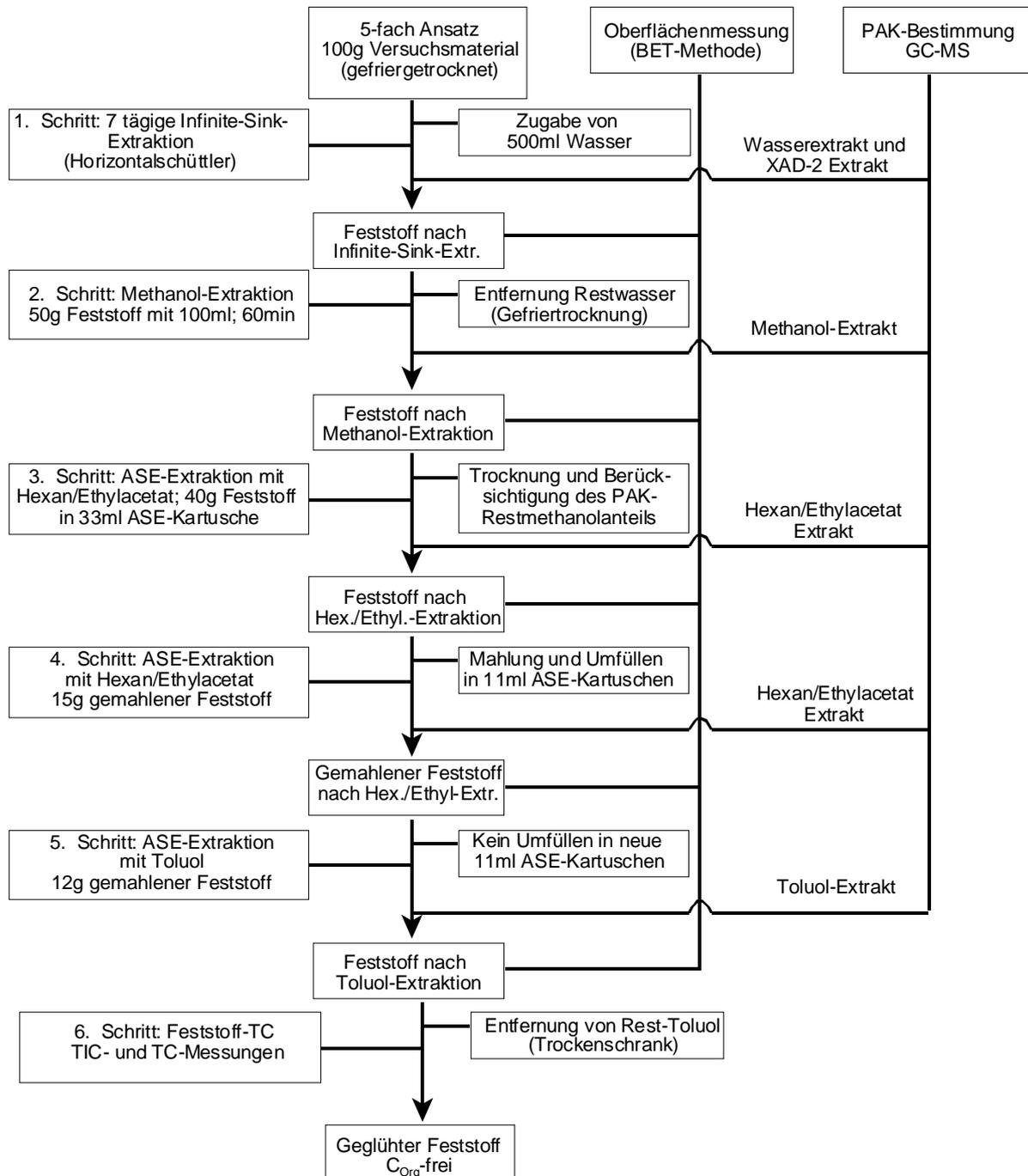


Abbildung 5.25: Vorgehensweise und Umsetzung der sequentiellen Extraktion

Die nach der Anwendung der sequentiellen Extraktion ermittelten PAK-Gehalte aus den unterschiedlichen Extraktionen sind für die Summe der 16 EPA-PAK in Abbildung 5.26 zusammengestellt. Die dabei dunkel hervorgehobene Gesamtsumme entspricht dabei dem auf-

summierten PAK-Anteil der einzelnen Extraktionsschritte und dient gleichzeitig als Bezugsgröße für die nähere Beurteilung der Verfügbarkeitsuntersuchung.

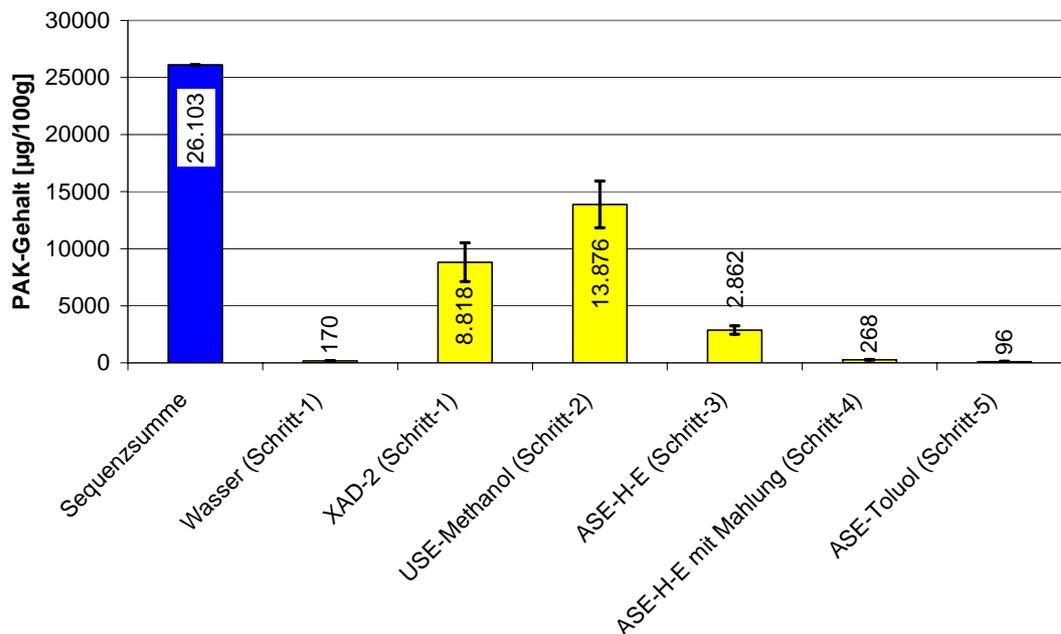


Abbildung 5.26: Summe der 16 EPA-PAK der einzelnen Extraktionsschritte

Aus dieser Darstellungsweise wird die bereits aus den Vorversuchen beobachtete gute Verfügbarkeit der PAK deutlich. Innerhalb der ersten beiden Extraktionsschritte wird der überwiegende PAK-Massenanteil vom Versuchsmaterial entfernt (33 % mit Wasser und 53 % mit Methanol). Nur ein verhältnismäßig geringer Anteil kann erst durch die Anwendung der stärkeren Extraktionsverfahren extrahiert werden. Ein Aufmahlen des Versuchsmaterials führt des Weiteren nicht zu einem verstärkten bzw. zusätzlichen Freisetzen von in den Sedimentporen gebundenen PAK und weist somit auf gut für die Lösungsmittel zugängliche PAK hin. Die in den letzten beiden Extraktionsschritten vorgefundenen PAK-Mengen sind im Verhältnis zu den Extraktionsschritten 1 – 3 fast zu vernachlässigen und betragen in der Summe nur 1,4 %.

Vergleicht man die PAK-Massenanteile der beiden ersten Extraktionsschritte miteinander (siehe Abbildung 5.27), mit denen über 87 % der Gesamtmasse extrahiert werden, so ist eine deutliche Veränderung in dem PAK-Muster zu erkennen. Wie auch bei den Infinite-Sink-Extraktionen beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 5.6.3), werden im ersten Extraktionsschritt die primär gut wasserlöslichen PAK entfernt, zu denen insbesondere Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren gehören. Die Entfernung der weniger gut wasserlöslichen, höher anellierten PAK ab etwa Fluoranthen erfolgt hingegen primär im zweiten Extraktionsschritt und untermauert deren geringere Verfügbarkeit bzw. starke Wechselwirkung mit dem Feststoff. Speziell bei den 4-Ring Aromaten wird dieser Effekt sehr deutlich. Die Ergebnisse der ersten beiden Extraktionsschritte zeigen aber auch, dass schon sehr polare Lösungsmittel ausreichen, um die hoch anellierten PAK aus dem Versuchsmaterial verfügbar zu machen.

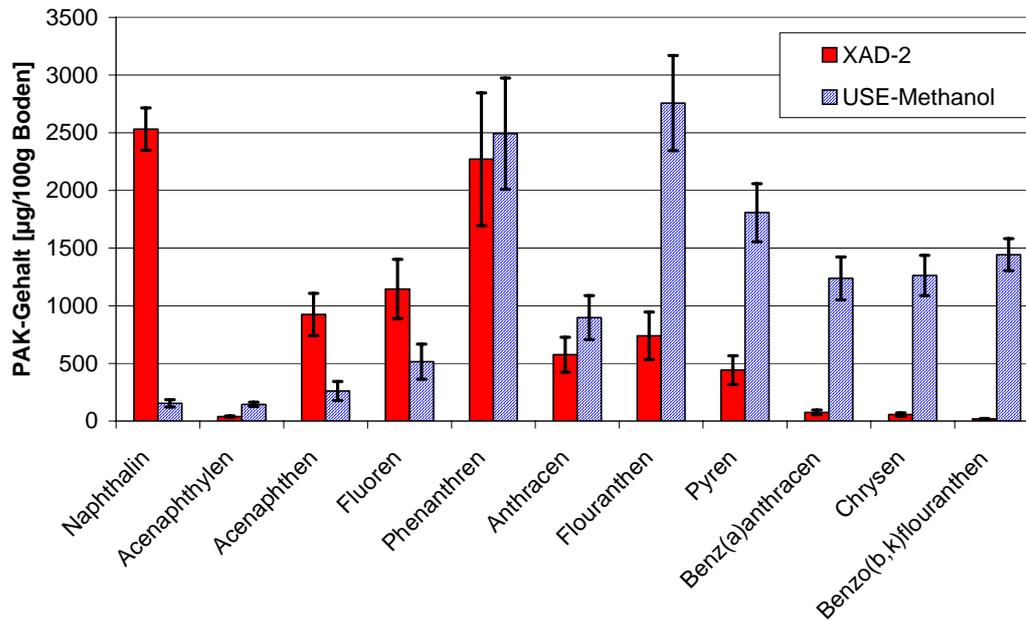


Abbildung 5.27: Extraktionsausbeuten der ersten beiden Extraktionsschritte

Summiert man die aus den einzelnen Extraktionsschritten extrahierten PAK-Massen auf und normiert diese substanzspezifisch auf 100 % wird der bereits in Abbildung 5.27 beobachtete Effekt wesentlich deutlicher (siehe Abbildung 5.28). Nur ein sehr geringer Anteil kann erst durch die Anwendung drastischer Extraktionsbedingungen vom Feststoff eluiert werden.

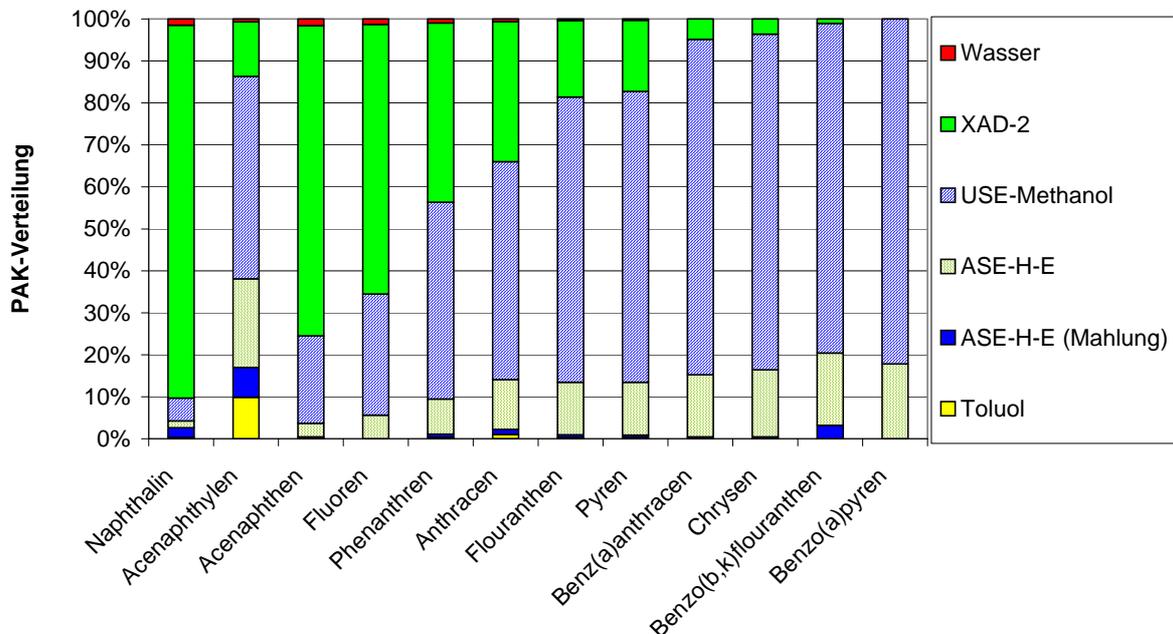


Abbildung 5.28: PAK-Massenverteilung der einzelnen Extraktionsschritte

Die im Fall des Acenaphthylens schon bei den Infinite-Sink-Extraktionsversuchen beobachtete und vermutete schwerere Zugänglichkeit bestätigt sich bei der Extraktionssequenz ebenfalls. Erst unter Anwendung der sehr unpolaren Extraktionsmittel konnte diese Substanz von

dem Versuchsmaterial entfernt werden. Diese unerwartete schlechte Verfügbarkeit bei gleichzeitig guter Wasserlöslichkeit des Acenaphthylens kann speziell im Hinblick auf die gute Löslichkeit in Alkohol, Ether und Benzin [Beilsteins Handbuch, 1922] vermutlich nur durch stärker ausgebildete Wechselwirkungskräfte mit dem Feststoff erklärt werden, die einer schnellen Freisetzung entgegenwirken.

Insgesamt untermauern die Ergebnisse der Extraktionssequenz die bereits bei den Extraktionsvorversuchen beobachteten Befunde, dass mit den polaren Lösungsmitteln ein sehr hoher PAK-Anteil extrahiert bzw. mobilisiert werden kann. Da die Mahlung des Versuchsmaterials nicht zu einem signifikanten Anstieg der PAK-Extraktionsausbeute führt, deutet vieles auf eine primär oberflächliche Sorption oder auf eine gute Lösungsmittelzugänglichkeit der in den Porenräumen fixierten PAK hin. Sollte der überwiegende Teil der PAK in Form von Teerölrösten in Poren gebunden sein, müsste dies speziell nach dem 2. Extraktionsschritt (80 % Entfernung der PAK) mit einer deutlichen Oberflächenvergrößerung verbunden sein.

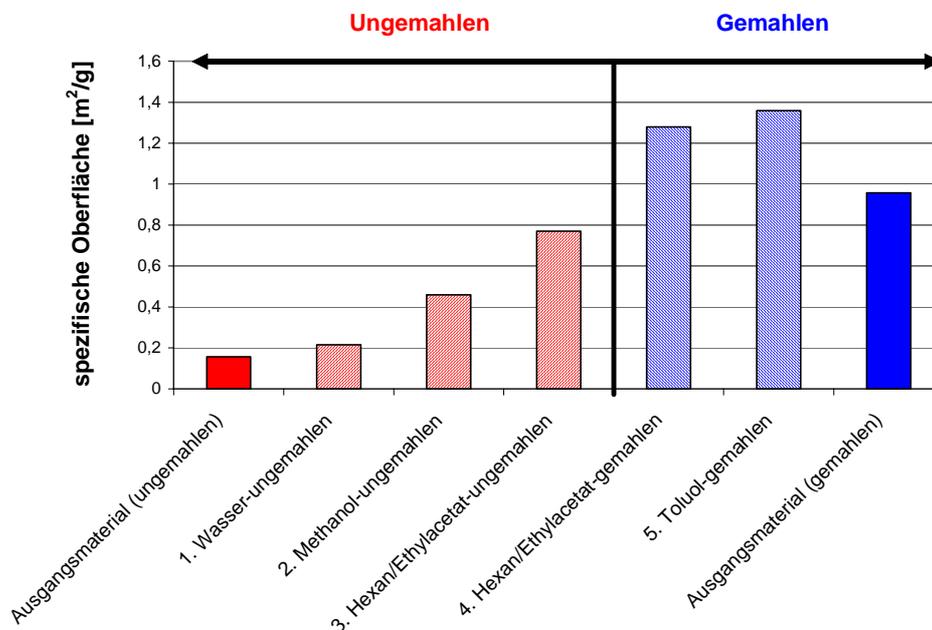


Abbildung 5.29: Auswirkungen der Extraktionssequenz auf die spezifische Oberfläche

Wie Abbildung 5.29 zeigt, ist diese signifikante Oberflächenzunahme jedoch nicht zu beobachten. Zwar nimmt mit jeder Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowohl des gemahlene als auch ungemahlene Feststoffs die Oberfläche geringfügig zu, jedoch ist dieser Effekt der Oberflächenzunahme - immer unter Berücksichtigung der in diesem Messbereich geringeren Messgenauigkeit des Systems - eher auf mechanische Effekte zurückzuführen. So wird die Oberflächenzunahme innerhalb des zweiten Extraktionsschrittes sehr wahrscheinlich durch die bei der Ultraschallextraktion hervorgerufene Zerkleinerung von Agglomeraten bewirkt. Die aus dem dritten Extraktionsschritt resultierende Zunahme der spezifischen Oberfläche ist ebenfalls nicht mit einer Entfernung von Teerölrösten aus den Porenräumen erklärbar, da in diesem Extraktionsschritt nur noch geringe PAK-Mengen im Extrakt vorhanden sind. Vielmehr könnte die manuelle Probenverdichtung in diesem Fall die Ursa-

che gewesen sein, die zum Füllen der ASE-Kartusche mit genügend Probenmaterial notwendig war.

Aufgrund der guten PAK-Verfügbarkeit und der damit verbundenen schnellen PAK-Entfernung von dem Versuchsmaterial innerhalb der ersten beiden Extraktionsschritte werden jedoch nicht die tatsächlich vorhandenen Unterschiede in den Extraktionsbedingungen deutlich. Dass dennoch in der Extraktionssequenz eine Steigerung in der Extraktionsstärke besteht, kann in Abbildung 5.30 anhand der Verfärbung der Sequenzextrakte aufgezeigt werden.

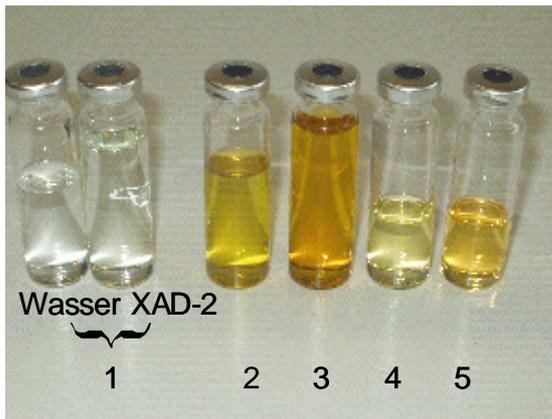


Abbildung 5.30: Sequenzextrakte der einzelnen Extraktionsschritte

Schritt 4 und 5. Bei der zweiten ASE-Extraktion mit Hexan/Ethylacetat (4. Extraktionsschritt) sieht das Extrakt nur noch schwach gelblich aus. Die anschließende Extraktion mit Toluol führt jedoch wieder zu einer Farbvertiefung, da Toluol im Gegensatz zu Hexan/Ethylacetat eine höhere Elutionskraft besitzt und z.B. höhermolekulare Verbindungen mit aromatischen Ringsystemen besser eluieren kann. Aufgrund des Hinweises, dass auch höhermolekulare organische Komponenten entfernt wurden, sollte der auf dem Feststoff verbliebene organische Kohlenstoffgehalt deutlich niedriger sein als vor der Anwendung.

Vergleicht man die Feststoff-TC Messungen vor und nach der Extraktionssequenz (siehe Abbildung 5.31) miteinander, so zeigt sich bei den Signalverläufen ein charakteristischer Unterschied. Im Fall des kontaminierten Versuchsmaterials treten bei der TC-Messung zwei Peaks bei etwa 2,5 min und 5 min auf, wohingegen beim sequentiell extrahierten Versuchsmaterial der erste Peak fehlt. Dass dieser Unterschied durchaus plausibel ist, konnte anhand eines Vergleichs der Signalverläufe eines Glucose- und Natriumcarbonatstandards qualitativ nachgewiesen werden. So lag das Peakmaximum beim Glucosestandard (organischer Kohlenstoff) bei 2,5 min und beim Natriumcarbonatstandard (anorganischer Kohlenstoff) bei etwa 5 min. Das Fehlen des ersten Peaks kann auf die Entfernung organischer Komponenten zurückgeführt werden und spiegelt sich in der Abnahme des TOC-Gehaltes von ursprünglich 2.580 ppm auf 740 ppm (extrahiertes Versuchsmaterial) wider. Aufgrund der starken Abnahme (~ 70 %) und unter der Berücksichtigung eventuell noch vorhandener Toluol-Restgehalte kann eine ins Gewicht fallende Schadstoffsenke durch irreversibel gebundene PAK für das Versuchsmaterial ausgeschlossen werden.

Im ersten Extraktionsschritt (Wasser- XAD-2[®] Harz = 1) liegt ein farbloses Extrakt vor, das beim zweiten Extraktionsschritt mit den höchsten PAK-Konzentrationen eine Gelbfärbung annimmt und deutlich fluoresziert. Wesentlich dunkler (orange) wird das Extrakt im 3. Extraktionsschritt (Hexan / Ethylacetat). Ein Effekt der darauf hindeutet, dass zunehmend höhermolekulare Verbindungen (mit z.B. mehreren konjugierten π -Bindungen), eluiert werden, die die Fähigkeit besitzen, im längerwelligen Bereich Licht zu absorbieren. Untermauert wird dies durch den Vergleich der beiden Extrakte aus

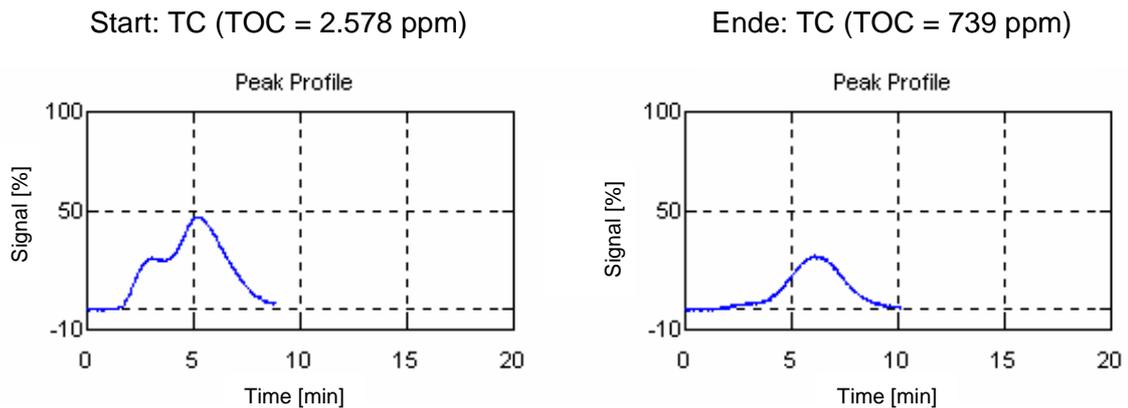


Abbildung 5.31: Feststoff TC des Versuchsmaterials vor (links) und nach der Extraktionssequenz (rechts)

Vergleicht man die prozentualen Anteile (siehe Tabelle 5.12), die durch jeden Extraktionsschritt vom Versuchsmaterial extrahiert wurden, so sind entsprechend der in Abschnitt 5.7 definierten Verfügbarkeitsklassen fast 90 % der PAK gut verfügbar und somit auf Dauer mikrobiologischen Prozessen gut zugänglich. Nur ein geringer Teil ist mäßig (11 %) bzw. schlecht (1,4 %) verfügbar.

Tabelle 5.12: Extraktionsausbeuten der jeweiligen Extraktionsschritte bezogen auf die PAK-Gesamtmasse

Extraktionsschritte	1	2	3	4	5
Anteil der PAK-Gesamtmasse	34,4 %	53,2 %	11 %	1 %	0,4 %
Verfügbarkeit	gut (= 87,6 %)		mäßig	schlecht (= 1,4 %)	

5.10 Übertragung der Extraktionssequenz auf C_{org} -reichen Boden

Zur Sicherstellung, dass die ausgearbeitete Extraktionssequenz auch auf andere Feststoffe übertragbar ist und im Rahmen von Monitored Natural Attenuation eingesetzt werden kann, sollte die Extraktionssequenz auf einen real kontaminierten, PAK-haltigen Boden mit einem hohen organischen Kohlenstoffgehalt angewendet werden.

Ausgehend von den bei C_{org} -reichen Feststoffen stärker ausgebildeten Wechselwirkungskräfte zwischen PAK und den organischen Komponenten (siehe Abschnitt 5.2) müsste, eine im Vergleich zum sandigen Versuchsmaterial, prozentuale Verschiebung der extrahierten PAK-Anteile in Richtung der stärkeren Extraktionsbedingungen beobachtet werden. Zeichnet sich dieser Effekt hingegen nicht ab, wäre eine objektive Beurteilung und damit eine Abschätzung der PAK-Verfügbarkeit aufgrund der fehlenden Differenzierungsmöglichkeiten mit Hilfe der sequentiellen Extraktion nicht möglich.

5.10.1 Charakterisierung des C_{org} -reichen Versuchsmaterials

Bei dem C_{org} -reichen Feststoff (im Folgenden als Mannheimboden bezeichnet) handelt es sich um einen nicht vorgeseihten Originalboden, der bei Sanierungsarbeiten eines ehemaligen Gaswerkstandortes in Mannheim gewonnen wurde. Für die Verfügbarkeitsuntersuchung wurde das Material, wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben, aufgearbeitet und gelagert. Die

charakteristische Siebkurve des eingesetzten Mannheimbodens ist in Abbildung 5.32 dargestellt.

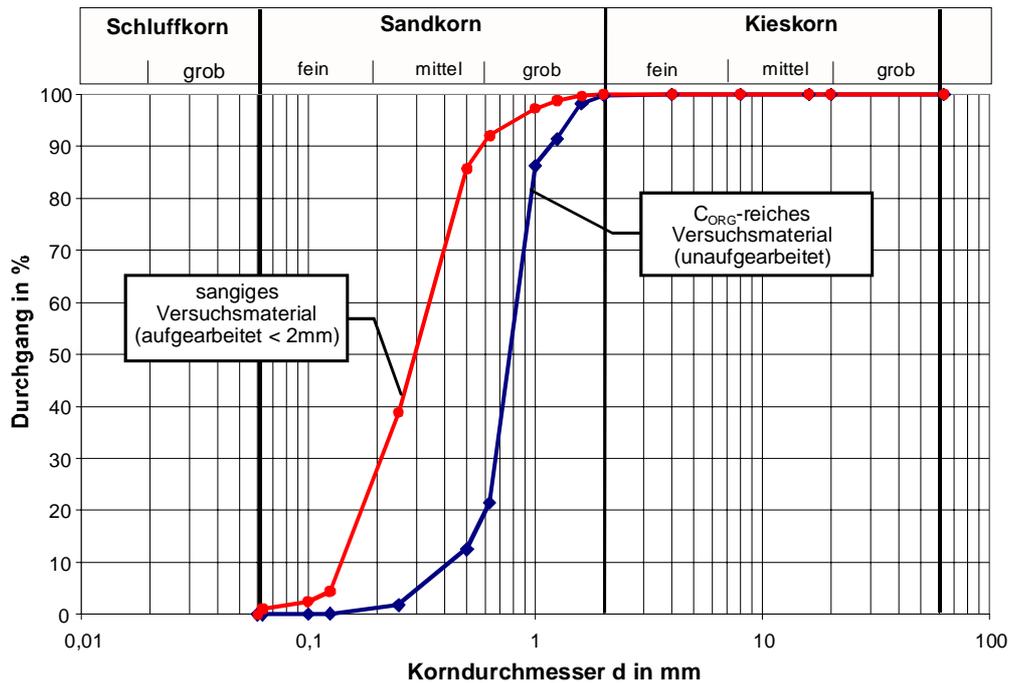


Abbildung 5.32: Sieblinie des eingesetzten Corg-reichen Versuchsmaterials (Mannheimboden)

Verglichen mit dem sandigen Versuchsmaterial weist der über einen längeren Zeitraum gelagerte Mannheimboden aufgrund von Agglomeraten einen geringeren Feinstoffanteil auf und besteht zu über 70% aus einem Grobkorn. Die wichtigsten Kenndaten zu den Siebungsanalysen der beiden aufgearbeiteten Materialien sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst.

Tabelle 5.13: Gegenüberstellung der Kenndaten der beiden eingesetzten Feststoffe

	Mannheimboden	Sandiges Versuchsmaterial
d_{10}	0,40	0,14
d_{30}	0,69	0,20
d_{60}	0,83	0,31
$U = d_{60}/d_{10}$	2,08	2,20
Benennung nach DIN 4022	fS-gS	fS-gS

Aus analytischer Sicht stellt der Mannheimboden ein schwieriges Probenmaterial bei der Feststoffabtrennung dar. So liegt nach der Zugabe von Wasser ein Flüssigkeits-Feststoffgemisch mit einem hohen Schwebstoff- und Feinkornanteil vor. Speziell bei Elutionsversuchen mittels DEV-S4 ist dies mit erheblichen Problemen verbunden, da im Regelfall bei PAK-Bestimmungen die Wasserproben aufgrund von Sorptionseffekten nicht filtriert werden dürfen und eine Zentrifugation nur zu einer ungenügenden und wenig reproduzierbaren Abtrennung führt (siehe Abschnitt 5.6.1). Vor diesem Hintergrund wurde der Boden zusätzlich genutzt, um die Praxistauglichkeit der Infinite-Sink-Extraktion zu verifizieren (siehe Abschnitt 5.10.2).

Die spezifische Oberfläche des Mannheimbodens beträgt im Mittel $2,17 \text{ m}^2/\text{g}$ und ist somit trotz des geringeren Feinkornanteils im Vergleich zum sandigen Versuchsmaterial deutlich größer als $0,16 \text{ m}^2/\text{g}$ und deutet somit auf einen höheren Porenanteil hin. Wie auch beim sandigen Material mussten für die Oberflächenmessungen die optimalen Einwaagemengen, unter Berücksichtigung der vom Gerätehersteller vorgeschlagenen Probenmengen, sowohl für das gemahlene ($\sim 1 \text{ g}$) als auch ungemahlene ($\sim 2,5 \text{ g}$) Material empirisch ermittelt werden. Die Absicherung der über die BET-Methode bestimmten Oberflächen erfolgte dabei zusätzlich mit dem bereits in Abschnitt 5.8.2 erläuterten EGME Verfahren. Die Ergebnisse der beiden Oberflächenmessungen für den ungemahlene und gemahlene Mannheimboden sind zusammen mit den ermittelten spezifischen Oberflächen des sandigen Versuchsmaterials in Tabelle 5.14 dargestellt.

Tabelle 5.14: Spezifische Oberflächen des Mannheimbodens

Spezifische Oberfläche	BET-Methode (n=3)	EGME-Methode (n=3)
	m^2/g	m^2/g
Mannheimboden (gemahlen)	$2,80 \pm 0,1$	$3,34 \pm 0,06$
Mannheimboden (ungemahlen)	$2,17 \pm 0,11$	$2,85 \pm 0,47$
Sandiges Versuchsmaterial (gemahlen)	$1,00 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
Sandiges Versuchsmaterial (ungemahlen)	$0,16 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,11$

Sowohl die EGME als auch die BET-Methode liefert für den Mannheimboden eine fast gleiche spezifische Oberfläche. So beträgt die spezifische Oberfläche für den gemahlene Feststoff nach der EGME-Methode $3,34 \text{ m}^2/\text{g}$ und für die BET-Methode $2,80 \text{ m}^2/\text{g}$. Auffällig ist jedoch die im Vergleich zum sandigen Versuchsmaterial beim Mannheimboden beobachtete geringe Oberflächenvergrößerung (Faktor 1,5) nach dem Mahlvorgang. Eine mögliche Ursache könnte eventuell die geringere Sprödigkeit des Mannheimbodens sein. In Verbindung mit dem ausgewählten Mahlverfahren (Kugelmühle) wirkt sich dies nachteilig auf die Zerkleinerung des Probenmaterials aus.

Für die Charakterisierung des Mannheimbodens hinsichtlich seines PAK-Schadstoffgehalts wurden insgesamt 9 Proben mit der ASE-Technik unter Verwendung von Hexan/Ethylacetat als Lösungsmittel (Stand der Technik) extrahiert und gaschromatographisch analysiert. Wie in Abbildung 5.33 dargestellt, liegt der Schadstoffgehalt mit etwa $0,5 - 5 \text{ mg/kg}$ je PAK um das 10-fache niedriger als beim sandigen Versuchsmaterial. Der vergleichsweise niedrige Naphthalinengehalt des Mannheimbodens begründet sich hierbei durch die lange und offene Lagerung des Materials in Kernbohrhülsen und Eimern (Der ursprüngliche Verwendungszweck des Probenmaterials war für geologische und nicht für analytische Untersuchungen vorgesehen). Insgesamt dominieren die drei bis vierkernigen PAK wie Phenanthren, Fluoranthren und Pyren.

Berücksichtigt man die lange Lagerung des Mannheimbodens, so spiegelt die Verteilung der Einzelkomponenten ein PAK-Spektrum wider, das typisch für eine Herkunft von Böden aus einem Gaswerksstandort ist [Püttmann, 2001].

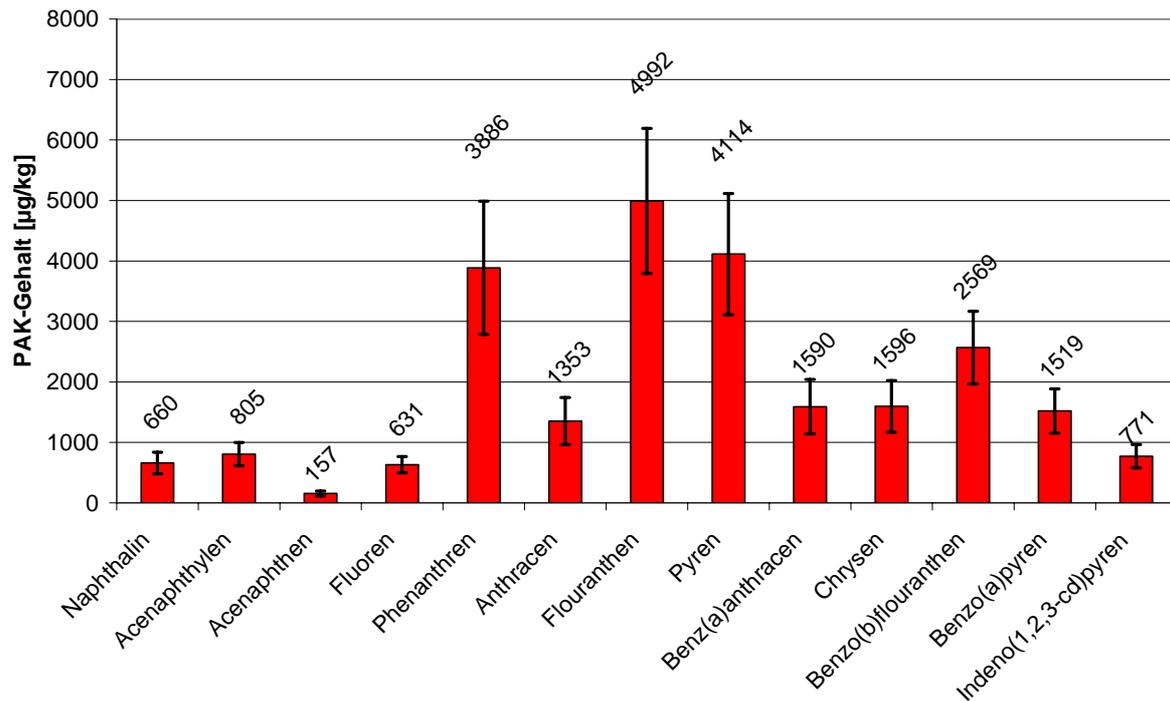


Abbildung 5.33: PAK-Gehalte des Mannheimbodens

Neben der Bestimmung des PAK-Schadstoffgehalts wurde zusätzlich der organische Gesamtkohlenstoffgehalt des Mannheimbodens untersucht, da dieser Parameter, wie bereits in Abschnitt 5.2 erwähnt wurde, bei der Verfügbarkeitsuntersuchung eine besondere Kenngröße darstellt. Die für den Mannheimboden ermittelten Kohlendioxidverläufe für den gesamten (links) und anorganischen (rechts) Kohlenstoff sind in Abbildung 5.34 abgebildet. Allein aus der Gegenüberstellung der beiden Kohlendioxidverläufe zeigt sich bereits, dass der anorganische Kohlenstoff am Gesamtkohlenstoff nur eine untergeordnete Rolle spielt.

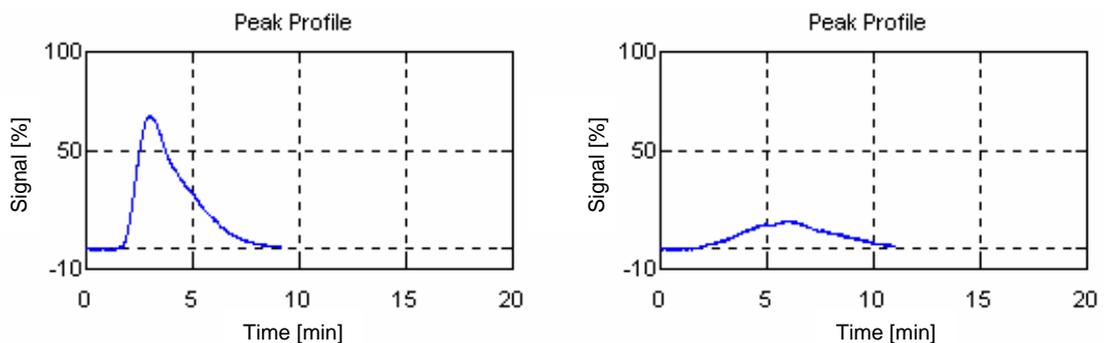


Abbildung 5.34: TC-Verlauf (links) und TIC-Verlauf (rechts) des Mannheimbodens

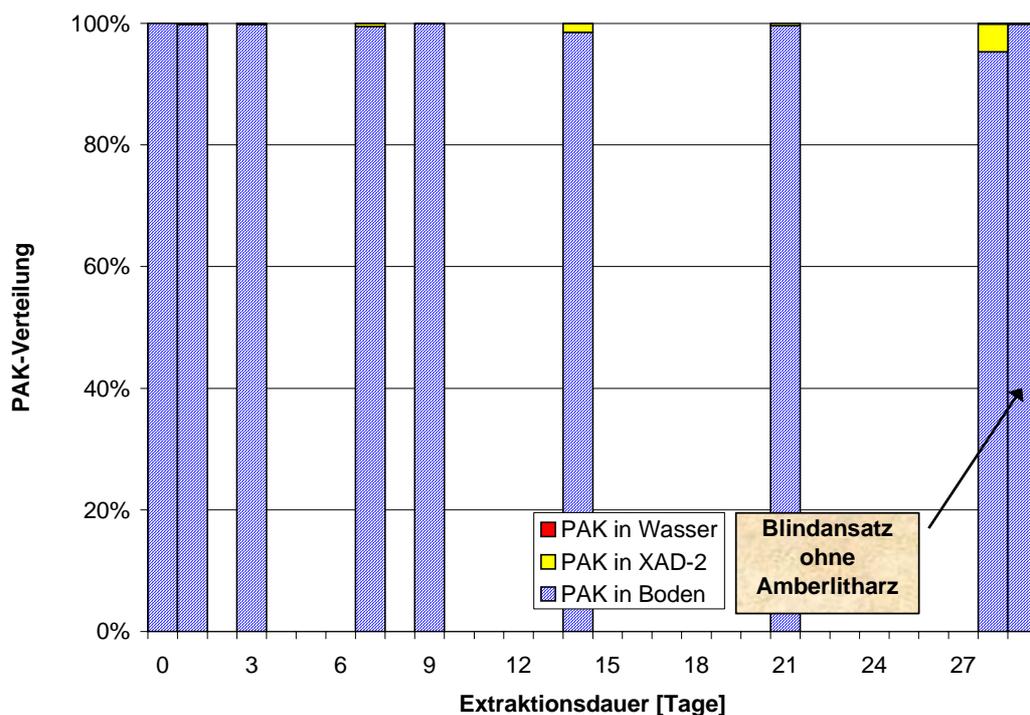
Die aus den TC- und TIC-Messungen resultierenden absoluten Kohlenstoffgehalte sind in Tabelle 5.15 zusammen mit denen des sandigen Versuchsmaterials wiedergegeben. Deutlich zu erkennen ist der wesentlich höhere organische Kohlenstoffgehalt beim Mannheimboden, der mit 15.000 ppm mehr als 5-mal so hoch ist wie der des sandigen Versuchsmaterials vom Modellstandort. Demgegenüber unterscheiden sich die TIC-Gehalte beider Feststoffe nur um einen Faktor von < 2.

Tabelle 5.15: Kohlenstoffgehalte des Mannheimbodens und des sandigen Versuchsmaterials

	TOC [ppm]	TIC [ppm]
Mannheimboden	15.470	3.090
Sandiges Versuchsmaterial	2.580	5.770

5.10.2 Anwendung der Infinite-Sink-Extraktion (Mannheimboden)

Da der Mannheimboden aus analytischer Sicht aufgrund seines hohen Schwebstoffanteils ein schwieriges Probenmaterial für wässrige Eluate darstellt, wurde er zusätzlich genutzt, um die Anwendbarkeit der Infinite-Sink-Extraktionstechnik auf eine Schwebstoff unbeeinflusste Extraktion zu überprüfen. Im Gegensatz zum vielfach angewendeten DEV-S4 Verfahren führt diese Extraktionstechnik (siehe Abschnitt 5.6) nicht zu den bekannten Schwierigkeiten einer Mitextraktion von Schwebstoffen. Die ergänzende Überprüfung erfolgte in der gleichen Art und Weise über Desorptionskinetiken, wie sie auch für das sandige Versuchsmaterial durchgeführt und in Abschnitt 5.6.3 beschrieben wurden.

**Abbildung 5.35: Verteilung der PAK während der ersten Versuchsreihe des Mannheimbodens**

Für die verschiedenen Zeiten (Tage: 0,4; 1; 3; 7; 9; 14; 21; 28) wurden in Dreifachansätzen 100 g des Mannheimbodens in die Extraktionsvorrichtung überführt, mit 500 ml destilliertem Wasser (inklusive 1 g Natriumazid) versetzt und unterschiedlich lange Zeiträume dem XAD-2® Harz ausgesetzt. Im Gegensatz zum sandigen Versuchsmaterial konnte allerdings bei dieser Versuchsreihe eine Erschöpfung der Sorptionskapazität des Amberlitharzes infolge der geringeren PAK-Kontamination des Mannheimbodens ausgeschlossen werden. Dies zeigt sich insbesondere in Abbildung 5.35. Anders als beim sandigen Versuchsmaterial liegt hier der überwiegende PAK-Anteil - trotz einer bis zu 28-tägigen Extraktionsdauer – fast voll-

ständig auf dem Feststoff fixiert vor. Nur ein geringer Prozentsatz (4,6 %) wird von der PAK-Gesamtmasse nach 28 Tagen mittels der Infinite-Sink-Technik vom Mannheimboden auf das XAD-2® Amberlitharz übertragen. Auch der prozentuale Anteil der im Wasser während der gesamten Versuchsreihe gelöst vorliegenden PAK ist vernachlässigbar gering und entspricht im Mittel nur etwa 0,04 % der PAK-Gesamtmasse oder z.B. bei Naphthalin nur 0,005 % dessen maximaler Wasserlöslichkeit. Im Fall des Blindansatzes werden mit 0,2 % der PAK-Gesamtmasse nur unwesentlich mehr PAK in das Wasser freigesetzt, obwohl hier kein Senkenterm durch das Adsorberharz vorhanden ist. Dieser Befund der geringen PAK-Freisetzung von dem Mannheimboden zeigt sich ebenfalls in der zweiten Versuchsreihe, bei dem über einen längeren Zeitraum (insgesamt 50 Tage) in diskreten Zeitabständen das XAD-2® Amberlitharzes ausgetauscht und die darauf sorbierten PAK-Anteile bestimmt wurden.

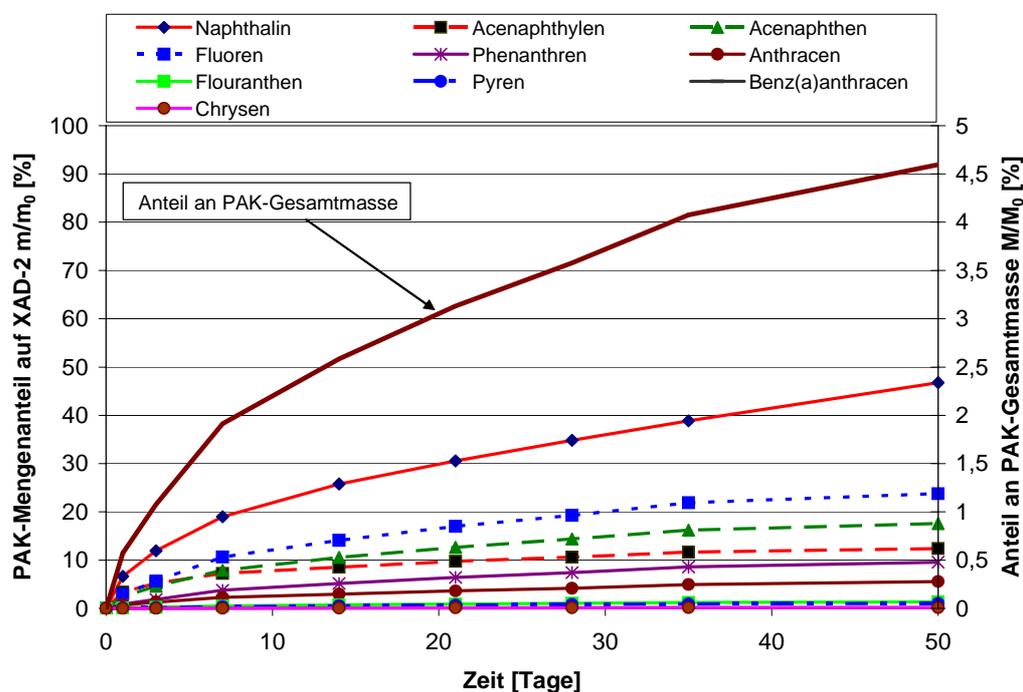


Abbildung 5.36: Zeitliche Darstellung des durch das XAD-2 Harz sorbierten PAK-Mengenanteils des Mannheimbodens

Die dabei während des Versuches ermittelten unterschiedlichen PAK-Mengenanteile sind in Abbildung 5.36 bezogen auf ihre jeweiligen substanzspezifischen Gesamtmassen in Form einer Summenkurve über die Zeit aufgetragen. Zusätzlich ist auf einer zweiten y-Achse der prozentuale PAK-Gesamtmassenanteil (Summe aller 16 EPA-PAK) dargestellt, der durch die Infinite-Sink-Extraktion von der PAK-Gesamtmasse M_0 (~ 10 mg/kg) des Mannheimbodens extrahiert werden konnte. Zwar kann für alle abgebildeten PAK eine kontinuierliche und speziell für Naphthalin auch deutliche Zunahme der desorbierten Mengen beobachtet werden, allerdings fällt der Desorptionsverlauf im Gegensatz zum sandigen Versuchsmaterial wesentlich flacher aus. Die wasserlöslichsten PAK wie Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren werden (siehe auch Abbildung 5.18) wie erwartet schneller freigesetzt als die höher anellierte Verbindungen wie Chrysen und Benzo(a)anthracen. Dennoch liegen die PAK-spezifischen desorbierten Mengenanteile mit Ausnahme von Naphthalin deutlich unter 30 %. Berücksichtigt man hingegen die ursprüngliche PAK-Gesamtmasse (M_0) konnten mit der Infinite-Sink-

Technik nach 50 Tagen nur etwa 4,5 % der 16 EPA-PAK eluiert werden. Zurückzuführen ist dieser Effekt auf den hohen prozentualen Anteil an höherkernigen PAK, die maßgeblich zur Gesamtmasse beitragen und stärker auf dem Mannheimboden sorbiert sind.

Da bei allen PAK die maximale Wasserlöslichkeit während der gesamten Desorptionskinetik deutlich unterschritten (siehe erste Versuchsreihe Mannheimboden) wird und das XAD-2[®] Amberlitharz eine konstante PAK-Senke mit einem fast annähernd gleich bleibenden Konzentrationsgradienten ausbildet, muss die PAK Freisetzung und damit der Massentransport zwangsläufig durch andere Bedingungen, wie sie beim sandigen Versuchsmaterial vorlagen, limitiert werden. Dies zeigt sich insbesondere in Abbildung 5.37, da das prozentuale Verhältnis der abgebildeten PAK während des gesamten Desorptionszeitraumes konstant blieb. So liegen die beiden vorwiegend vorhandenen Komponenten Phenanthren und Naphthalin im Mittel zu 45 % bzw. 40 % auf dem Amberlitharz vor. Im Gegensatz dazu sind Fluoranthren und Pyren nur zu einem geringen Prozentanteil ($\Sigma = 10\%$) auf dem XAD-2[®] Amberlitharz vorhanden, obwohl sie die Substanzen mit den höchsten Gehalten im Mannheimboden darstellen.

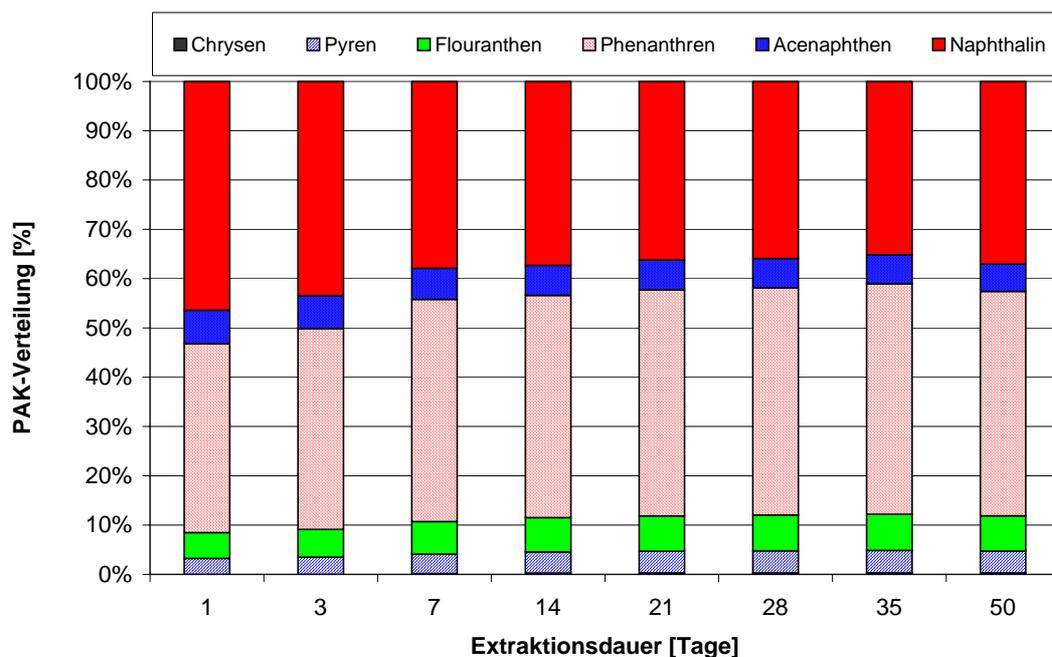


Abbildung 5.37: PAK-Verteilungsmuster auf dem XAD-2 Harz im Rahmen der zweiten Versuchsreihe mit der Infiniten-Sink-Extraktionstechnik (Mannheimboden)

Wie bereits in Abschnitt 5.6.3 erläutert wurde, kann die Ausbildung des gleich bleibenden PAK-Verteilungsmusters entweder die Ursache eines diffusionslimitierenden Prozesses oder das Resultat einer sehr geringen Freisetzungsrates der PAK sein. Aufgrund der eng mit der Wasserlöslichkeit der PAK korrelierten Freisetzung (siehe Abbildung 5.36), kann eine Limitierung allein durch Diffusionsprozesse allerdings weitestgehend ausgeschlossen werden. Vielmehr weisen die sehr niedrigen PAK-Konzentrationen (siehe auch Abbildung 5.39) im Wasser auf geringe Freisetzungsrates hin, die insbesondere durch den C_{org} -reichen Boden und den damit stärker ausgebildeten Wechselwirkungskräften zwischen PAK und den organischen Komponenten plausibel sind (siehe Abschnitt 5.1). Innerhalb des untersuchten Zeitraumes von 50 Tagen führt diese Limitierung dazu, dass eine Veränderung im PAK-Muster

beim XAD-2[®] wegen der wenig ausgeprägten Abreicherung der z.B. gut löslichen PAK nicht beobachtet werden kann.

Betrachtet man die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit der neuen Infinite-Sink-Extraktionstechnik bei Feststoffproben mit einem hohen organischen Kohlenstoff- und Schwebstoffanteil, so bestätigt sich deren gute und einfache Umsetzung. Bedingt durch die gleichzeitige Aufkonzentrierung der PAK durch das XAD-2[®] Amberlitharz konnte zudem gewährleistet werden, dass auch bei geringeren im Wasser vorliegenden PAK-Konzentrationen noch gut interpretierbare Ergebnisse zum Freisetzungverhalten gewonnen werden können. Daher wurde das Infinite-Sink-Prinzip bei der sequentiellen Extraktion des Mannheimbodens eingesetzt.

5.10.3 Umsetzung der Extraktionssequenz auf den Mannheimboden

Mit dem Ziel, die ausgearbeitete Extraktionssequenz auf einen C_{org} -reichen Boden zu übertragen, wurde der Mannheimboden entsprechend dem in Abbildung 5.22 dargestellten Ablaufschema sequentiell extrahiert. Wie im Fall des sandigen Versuchsmaterials wurde auch hier ein 5-facher Versuchsansatz mit jeweils 100 g Feststoff gewählt. Die Umsetzung der sequentiellen Extraktion entsprach - mit zwei Ausnahmen - dem bereits in Abschnitt 5.9 beschriebenen Fließdiagramm (siehe Abbildung 5.25). Gegenüber der Versuchsdurchführung beim sandigen Versuchsmaterial wurde der auf dem Feststoff verbliebene PAK-Anteil im Restmethanol beim nächsten Extraktionsschritt nicht rechnerisch berücksichtigt, sondern mit wenigen Millilitern frischem Methanol ausgewaschen und entfernt. Das so nach der Methanolextraktion erhaltene Feststoffmaterial wurde nach erfolgter Lufttrocknung für den dritten Extraktionsschritt in die ASE-Kartuschen überführt und in gleicher Vorgehensweise, wie in Abbildung 5.25 beschrieben, weiterbehandelt. Der zweite Unterschied bestand darin, dass auf die Oberflächenbestimmungen mittels BET-Methode verzichtet wurde. Wie sich beim sandigen Versuchsmaterial gezeigt hatte, beeinflussen externe Einflüsse (Abrieb, Zerkleinerung von Agglomeraten) maßgeblich die gemessenen spezifischen Oberflächen und lassen somit keine eindeutigen Aussagen zur Oberflächenvergrößerung zu.

Die nach der Anwendung der sequentiellen Extraktion ermittelten PAK-Gehalte aus den unterschiedlichen Extraktionen sind für die Summe der 16 EPA-PAK in Abbildung 5.38 zusammengestellt. Die dabei dunkel hervorgehobene Gesamtsumme entspricht, wie beim sandigen Versuchsmaterial, dem gesamten summierten PAK-Anteil der einzelnen Extraktionsschritte. Im Gegensatz zum sandigen Versuchsmaterial werden im ersten Extraktionsschritt kaum PAK vom Mannheimboden durch das Wasser freigesetzt. Innerhalb der einwöchigen Extraktionsdauer auf Basis der Infinite-Sink-Extraktion können nur etwa 25 µg PAK (0,2 %) von der PAK-Gesamtmasse (10.940 µg) entfernt werden. Der größte Anteil der PAK wird in den Extraktionsschritten zwei (8.000 µg = 73,2 %) und drei (2.245 µg = 20,5 %) freigesetzt und zeigt die im Vergleich zum sandigen Versuchsmaterial erwartete prozentuale Verschiebung der extrahierten PAK-Anteile in Richtung der stärkeren Extraktionsbedingungen. Insofern fällt auch der in den beiden Extraktionsschritten vier und fünf extrahierte PAK-Anteil mit 640 µg (5,9 %) höher aus.

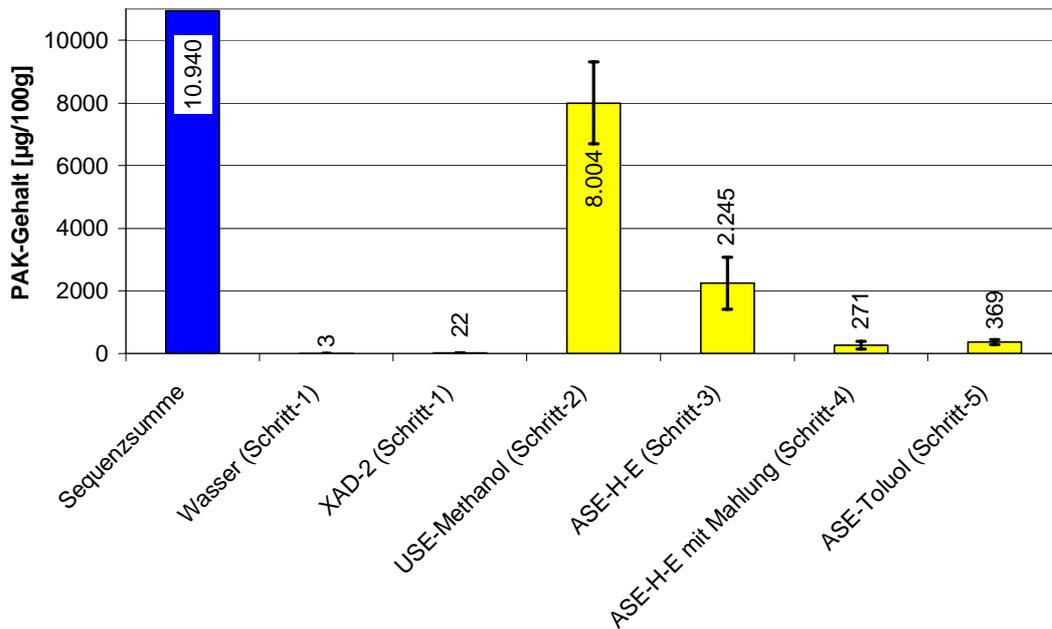


Abbildung 5.38: Summe der 16 EPA-PAK der einzelnen Extraktionsschritte

Der Vorteil der Anwendung der Infinite-Sink-Extraktionstechnik im ersten Extraktionsschritt zeigt sich insbesondere beim Vergleich der im Wasser und auf dem XAD-2® Amberlitharz erhaltenen PAK-Mengen (siehe Abbildung 5.39).

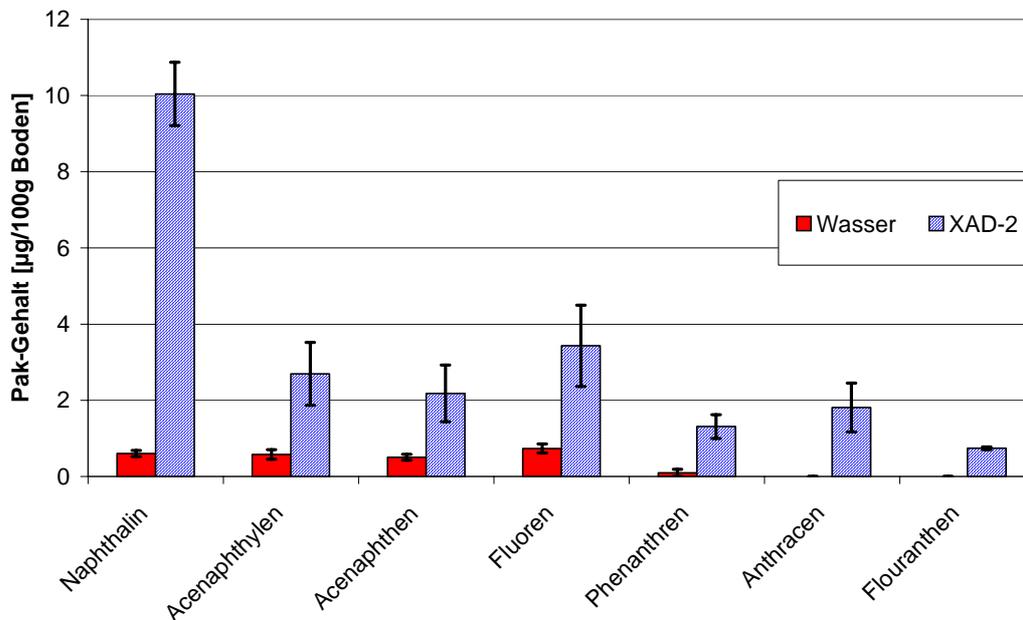


Abbildung 5.39: PAK-Verteilung im ersten Extraktionsschritt

Durch die kontinuierliche Extraktion der im Wasser gelösten PAK und deren gleichzeitiger Aufkonzentrierung (XAD-2® Amberlitharz) konnte für den ersten Extraktionsschritt der Nachweis erbracht werden, dass auch gering wasserlösliche PAK vom Mannheimboden ins Was-

ser freigesetzt werden. Wie in Abbildung 5.39 dargestellt, liegen Fluoranthen und Anthracen im Wasser unterhalb der Nachweisgrenze. Beide Komponenten lassen sich jedoch quantitativ auf dem XAD-2® Amberlitharz bestimmen.

Betrachtet man die für jeden Extraktionsschritt erhaltenen PAK-Massen substanzspezifisch (siehe Abbildung 5.40), zeigt sich beim Mannheimboden, dass der überwiegende Anteil der PAK mit Methanol zugänglich ist. Mit Zunahme des Anellierungsgrades wird dieser Mengenanteil jedoch zunehmend geringer. So wird durch die Methanolextraktion zwar Acenaphthen zu 92 % Indeno(1,2,3-cd)pyren jedoch nur zu 57 % vom Mannheimboden entfernt. Dieser Effekt ist, wie bereits beschrieben wurden (siehe Abschnitt 5.10.2), auf die stärkeren Wechselwirkungskräfte zwischen den höher anellierten PAK und den organischen Komponenten zurückzuführen, die einer guten und schnellen Extraktion mit dem polaren Lösungsmittel Methanol verstärkt entgegenwirken. Vor dem Hintergrund, dass der Mannheimboden einen vergleichsweise hohen prozentualen Gehalt an höher anellierten PAK aufweist, werden die stärker sorbierten PAK erst durch die Anwendung verschärfter Extraktionsbedingungen entfernt.

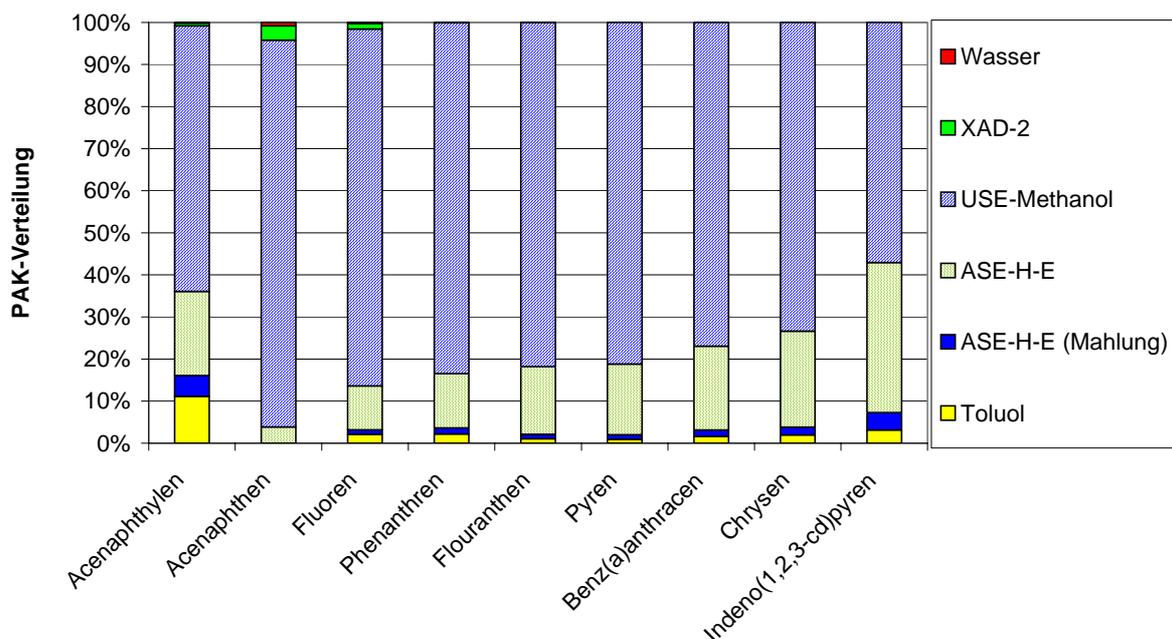


Abbildung 5.40: PAK-Massenverteilung für die einzelnen Extraktionsschritte

Die schwerere Zugänglichkeit des Acenaphthylens bestätigt sich auch beim Mannheimboden, da erst nach Anwendung drastischer Extraktionsbedingungen die restlichen 35 % vom Feststoff entfernt werden konnten. Diese wiederum unerwartet schlechte Verfügbarkeit bei gleichzeitig guter Wasserlöslichkeit des Acenaphthylens untermauert die auch beim sandigen Versuchsmaterial beobachtete starke Sorption.

Wie auch beim sandigen Versuchsmaterial führt die Mahlung des Mannheimbodens nicht zu einem signifikanten Anstieg in den Extraktionsausbeuten. Die auf dem Feststoff sorbierten PAK scheinen gut zugänglich für Lösungsmittel zu sein. Ein Befund, der sich gut mit den Ergebnissen der durchgeführten Desorptionsstudien, bei denen eine Limitierung der PAK-Freisetzung allein durch Diffusionsprozesse ausgeschlossen werden konnte, deckt. Die Limitierung der Freisetzung ist vielmehr eine Folge der stärkeren Wechselwirkung der PAK mit

der Feststoffmatrix und wird durch den hohen Anteil der im Mannheimboden befindlichen organischen Komponenten verursacht. Im Vergleich zum sandigen, C_{org} -armen Versuchsmaterial zeigt sich dies in den höheren PAK-Anteilen in den Extraktionsschritten 3-5.

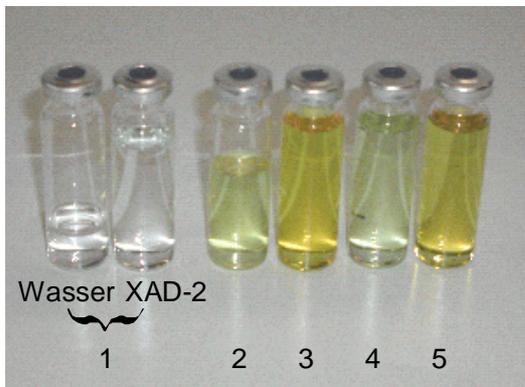


Abbildung 5.41: Sequenzextrakte der einzelnen Extraktionsschritte

Der Einfluss der organischen Komponenten auf die Extraktfärbung spiegelt sich in Abbildung 5.41 wider. Mit zunehmender Elutionsstärke der verschiedenen Lösungsmittel kommt es zu einer Farbvertiefung der Extrakte, die das Resultat einer verstärkten Mobilisierung höher anellierte Verbindungen sind (siehe Abschnitt 5.9). Besonders deutlich wird dieser Effekt nach der erfolgten Toluolextraktion, dessen Extrakt (5) gegenüber dem von Hexan/Ethylacetat (3 und 4) signifikant dunkler ist. Dennoch zeigte sich bei den anschließenden Feststoff-TOC-Bestimmungen, dass trotz der angewendeten starken Extraktionsbedingung ein nennenswerter Gehalt an organischem Kohlenstoff auf dem Mannheimboden verblieben ist.

Wie in Abbildung 5.42 dargestellt, beträgt der TOC-Gehalt vor Extraktionsbeginn über 19.000 ppm und fällt nach Beendigung der Extraktionssequenz nur auf einen Wert von 13.000 ppm ab.

Angesichts der am Extraktionsende noch deutlich vorhandenen organischen Kohlenstoffgehalte kann auch ein charakteristischer Unterschied in den Kohlendioxidverläufen der Feststoff-TC Messungen, wie er bei dem sandigen Versuchsmaterial festgestellt wurde, nicht beobachtet werden.

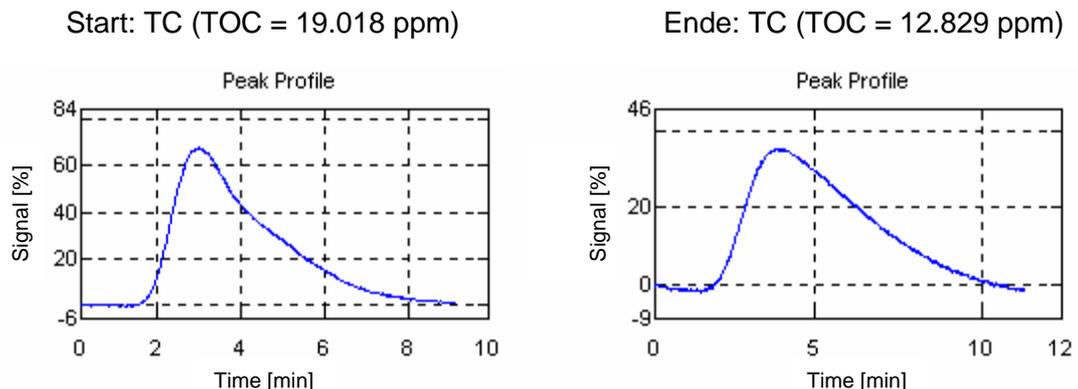


Abbildung 5.42: Feststoff TC des Mannheimbodens vor (links) und nach der Extraktionssequenz (rechts)

Erklärbar ist der hohe Restkohlenstoffanteil nur durch makromolekulare organische Komponenten (z.B. Huminstoffe) oder Cellulosebestandteile. Diese sind mit organischen Lösungsmitteln nicht eluierbar und stellen daher den auf dem Feststoff schwer zugänglichen organischen Kohlenstoffanteil dar.

Fasst man die aus der sequentiellen Extraktion erhaltenen Ergebnisse zusammen und vergleicht die prozentualen Anteile, die durch jeden Extraktionsschritt vom Mannheimboden extrahiert werden, so zeigt sich eine im Vergleich zum sandigen Versuchsmaterial signifikant geringere PAK-Verfügbarkeit (siehe Tabelle 5.16).

Tabelle 5.16: Vergleich der PAK-Verfügbarkeiten des Mannheimbodens und des sandigen Versuchsmaterials vom Modellstandort

Extraktionsschritte	1	2	3	4	5
Anteil der PAK-Gesamtmasse (Mannheimboden)	0,2 %	73,2 %	20,5 %	2,5 %	3,4 %
Anteil der PAK-Gesamtmasse (sandiges Versuchsmaterial)	34,4 %	53,2 %	11 %	1 %	0,4 %
Verfügbarkeit	gut		mäßig	schlecht	

Entsprechend der in Abschnitt 5.7 definierten Verfügbarkeitsklassen liegt der Anteil der gut verfügbaren PAK mit 73 % für den Mannheimboden fast 15% niedriger als der des sandigen Versuchsmaterials. Besonders auffällig ist jedoch der beim Mannheimboden beobachtete sehr geringe Anteil schnell freisetzbaren PAK, der mit 0,2 % einen nur geringen Mengenanteil zur Klasse der gut verfügbaren PAK beiträgt. Dies hat zur Folge, dass beim Mannheimboden die Freisetzung der PAK unter natürlichen Bedingungen deutlich länger als bei dem sandigen Versuchsmaterial dauert. Die vergleichsweise geringere Verfügbarkeit aus den ersten beiden Extraktionsschritten führt dementsprechend beim Mannheimboden zu einem prozentual höheren Anteil an mäßig und schlecht verfügbaren PAK und ist auf den hohen Anteil organischer Komponenten zurückzuführen.

6 Bestimmung der Schadstoffkonzentration im Sediment und Grundwasser am Modellstandort

6.1 Hintergrund

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 5 wurden Boden- und Grundwasseruntersuchungen am Modellstandort durchgeführt, um die Gültigkeit der aus der sequentiellen Extraktion abgeleiteten guten Verfügbarkeit der PAK zu überprüfen. Unterstellt man, dass am Modellstandort nur ein geringer mikrobiologischer Abbau stattfindet, müsste sich bei einer guten PAK-Verfügbarkeit eine deutliche Schadstofffahne im Aquifer ausgebildet haben. Dies auch insbesondere vor dem Hintergrund einer seit fast 50 Jahren bestehenden starken PAK-Emission in einen, für die Niederterrasse des Oberrheingrabens typischen, C_{org} -armen kiesig-sandigen Aquifer. Das PAK-Schadstoffmuster müsste sich in diesem Fall mit zunehmender Entfernung vom Schadensherd zu den besser wasserlöslichen PAK verschieben. Die besser wasserlöslichen PAK sollten somit noch weit im Abstrom sowohl im Wasser als auch auf dem Aquifermaterial nachweisbar sein. Die geringer wasserlöslichen, schlechter verfügbaren PAK müssten sich hingegen primär auf den Bereich des Schadensherdes begrenzen. Unter Berücksichtigung der o.g. Randbedingungen (geringer C_{org} -Anteil über weite Teile des Aquifers) müsste der auf dem Aquifermaterial sorbierte PAK-Anteil jedoch, verglichen mit anderen Standorten, bei denen humusreiche Sedimentmaterialien vorliegen, verhältnismäßig gering ausfallen.

Sind am Standort hingegen nennenswerte mikrobiologische PAK-Abbauprozesse bei einer gleichzeitig guten PAK-Verfügbarkeit vorhanden, sollte sich eine deutlich kürzere PAK-Schadstofffahne ausbilden. Das Verteilungsmuster müsste sich in diesem Fall entsprechend der Wasserlöslichkeit und Abbaubarkeit der PAK abstromig zum Schadensherd verändern. Hierbei sollten die gut abbaubaren, niedermolekularen PAK im Vergleich zu den höher anellierten PAK eine vergleichsweise schnelle Konzentrationsabnahme zeigen. Der Anteil der höher anellierten und schlechter abbaubaren PAK müsste dann relativ gesehen in Abstromrichtung zunehmen.

Zur Überprüfung der PAK-Verfügbarkeit wurden Sediment- und Grundwasserproben entlang der Multilevelmessstellen E1/3, E2/8, E3/15, E4/19 und E5/21 auf deren PAK-Schadstoffkonzentrationen untersucht (siehe schematischen Messstellenanordnung in Abbildung 6.1). An diesen Messstellen konnten im Vergleich zu den anderen, am Modellstandort im Jahr 2000 niedergebrachten Multilevelmessstellen, die höchsten abstromigen PAK-Konzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden, weshalb diese Messstellen als Messstellen der „Fahnenachse“ (Centerline) definiert wurden. Eine Ausweitung auf zusätzliche, am Modellstandort befindliche Messstellen konnte aus Zeit- und Kostengründen nicht realisiert werden. Um eine detaillierte und sichere Aussage bezüglich der Schadstoffkonzentrationen zu bekommen, wurden die Messstellen der Fahnenachse ergänzend zu den im Verbundprojekt durchgeführten Beprobungskampagnen (I-IV) über einen Zeitraum von 24 Monate in regelmäßigen Abständen beprobt.

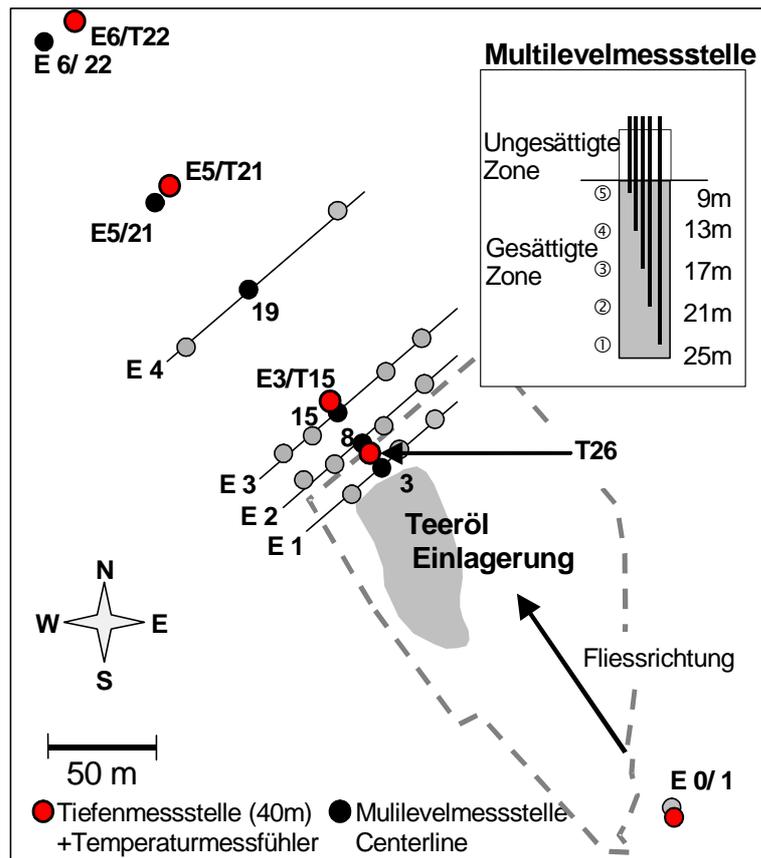


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Multilevelmessstellen

6.2 Grundwasseruntersuchungen

6.2.1 Beprobungsumfang und Auswahl eines Tiefenhorizontes

Entsprechend der Zielsetzung, die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser detailliert zu bestimmen, wurden alle fünf Tiefenhorizonte der Multilevelmessstellen E1/3, E2/8, E3/15, E4/19 und E5/21 beprobt (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Beprobungsumfang für die Grundwasseruntersuchungen

Beprobungsintervall	Beprobungspunkte	Parameterumfang
19 Beprobungen innerhalb von 24 Monaten	Messstellen: E1/3; E2/8; E3/15; E4/19; E5/21 mit jeweils 5 Filterebenen	16 EPA-PAK
	Insgesamt 25 Entnahmepunkte in Abstromrichtung	BTXE CKW (PER; TRI; cis-DCE; trans-TCE); TC (TOC und TIC)

Neben der Quantifizierung der 16 EPA-PAK erfolgte im Rahmen der Arbeit auch die Bestimmung der CKW, BTXE und TOC/TIC-Gehalte. Die Einbindung der besser wasserlöslichen Schadstoffgruppe der CKW und BTXE sollte hierbei als Vergleichsgrundlage zur Einschätzung der PAK-Schadstoffausbreitung am Modellstandort dienen. Denn liegt bei allen drei Schadstoffklassen kein mikrobiologischer Abbau vor, müssten die PAK, CKW und BTXE

bei gleichen Ausgangskonzentrationen unterschiedlich lange Schadstofffahnen ausbilden, wobei die absolute Fahnenlänge am Standort

1. von den physiko-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe beeinflusst wird.
2. von den analytischen Bestimmungsgrenzen bzw. Grenzwerten der jeweiligen Komponenten abhängt.



Abbildung 6.2: Grundwasserprobenahme

Die Grundwasserprobenahmen erfolgten für alle Multilevelmessstellen nach einer Abpumpzeit (Pumpentyp: MP-1 von Grundfos) von 20 min gleichzeitig für alle 5-Filterhorizonte mit einem Edelstahlgestänge (siehe Abbildung 6.2). Auf die Verwendung von Edelstahlrohren wurde zurückgegriffen, da diese gegenüber Schläuchen aus Polypropylen, Polyethylen und Weich-PVC nicht zu erheblichen PAK-Sorptionsverlusten führen und neben Teflon®-Rohren für die Probenahme von organischen Wasserinhaltsstoffen geeignet sind [Barcelona et al. 1985]. Zur analytischen Bestimmung der Grundwasserproben auf die 16 EPA-PAK wurden die Wasserproben mittels einer Festphasenextraktion (C₁₈-Festphasenkartuschen) aufkonzentriert und das Eluat über GC-MS (Bedingungen siehe Tabelle 5.2) quantifiziert. Die Ermittlung der BTXE-Gehalte sowie die der chlorierten Kohlenwasserstoffe (PCE, TRI, cis-DCE und trans DCE) erfolgte direkt und ohne Aufkonzentrierung über Headspace-GC (HS-GC) mit

Hilfe eines FID und ECD-Detektors. In Tabelle 6.2 sind die chromatographischen Bedingungen zur Bestimmungen der ausgewählten CKW und BTXE dargestellt.

Tabelle 6.2: Chromatographische Bedingungen der BTXE und CKW Analyse

Gerät	HP 6890 mit HP 7694 (Headspace-sampler)	
Säule 1 (ECD)	J&P Scientific (DB-624 122-1364) 60 m x 0,25 mm x 1,4 µm	
Säule 2 (FID)	Chrompack CD-1301 WCOT fused Silica 30 m x 0,25 mm x 1,0 µm	
Temperaturprogramm	40°C isotherm 3 min; 10°C/min von 40°C auf 90°C; 90°C isotherm 1 min; 12°C/min von 90°C auf 200°C; 200°C isotherm 7 min;	
Injektortemperatur	200°C	
Detektor	FID für BTXE	ECD für CKW

Um Sorptionsverluste organischer Schadstoffkomponenten auf Filtermaterialien zu vermeiden und damit einhergehende Minderbefunde auszuschließen, wurden die Wasserproben der Fahnenachse für die TOC-Analyse (Shimadzu TOC 5000A mit dem Autosampler ASI 5000A) nicht filtriert, sondern direkt injiziert und analysiert. Kolloidartige organische Verbindungen

dungen sowie Schwebstoffe, die gewöhnlich durch eine Membranfiltration zurückgehalten werden, wurden somit miterfasst. Der im Rahmen der Untersuchungen für das Grundwasser ermittelte organische Kohlenstoffanteil entspricht daher nicht dem des DOC.

Insgesamt wurden im untersuchten Zeitraum von 24 Monaten 19 Beprobungen entlang der Fahnenachse durchgeführt. Hierbei konnten mit vereinzelt Ausnahmen (keine Zugänglichkeit des Tiefenhorizontes 9-10 m von der Messstelle E3/15 für 4 Monate) aus allen fünf Tiefenhorizonten der Multilevelmessstellen Grundwasserproben gewonnen und auf deren Schadstoffgehalte analysiert werden.

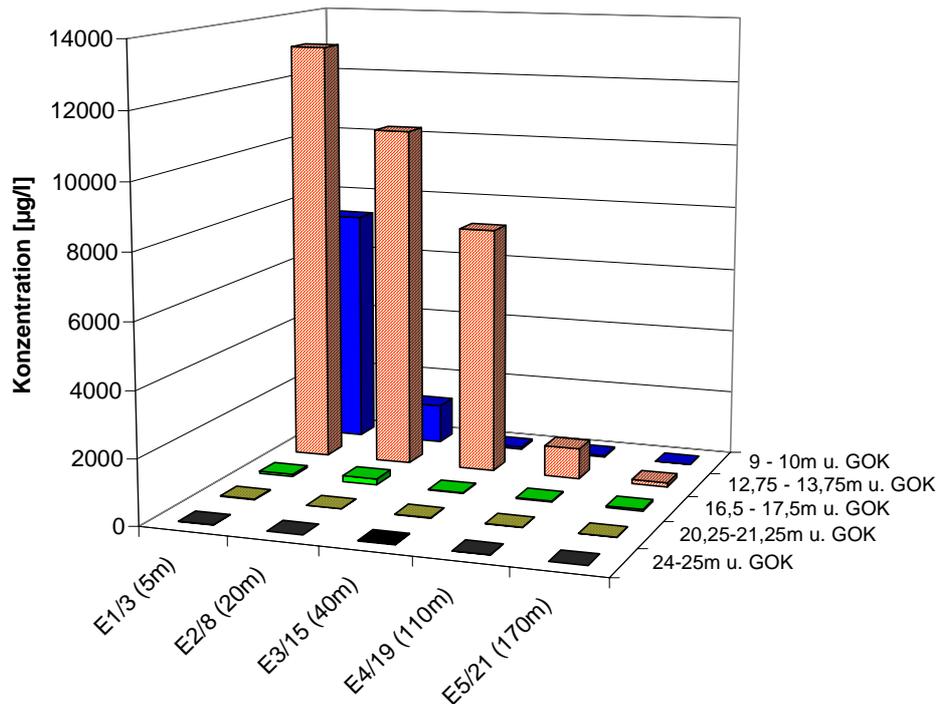


Abbildung 6.3: Mittelwert der PAK-Grundwasserkonzentrationen aus den 19 Beprobungen (Summe aus: Naphthalin, Pyren, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren)

Basierend auf den Ergebnissen der PAK-Untersuchungen des Grundwassers (siehe Abbildung 6.3) zeigt sich, dass die höchste PAK-Belastung im Abstrom im Filterhorizont zwischen 13 -14 m u. GOK auftritt. Die ermittelten Konzentrationen liegen hierbei für die im Wasser primär vertretenen Komponenten bis einschließlich zur Messstelle E4/19 (110 m entfernt von der Schadensquelle) deutlich über 1 mg/l. Demgegenüber vernachlässigbar gering fallen die Schadstoffkonzentrationen der tiefer gelegenen Filterhorizonte aus. Dieser Befund deckt sich sehr gut mit den ermittelten PAK-Schadstoffgehalten der Sedimentuntersuchungen aus der Messstelle E1/3, die im Randbereich des Teerölphasenkörpers positioniert ist.

Wie Abbildung 6.4 zeigt, liegen die höchsten PAK-Gehalte mit fast 1000 mg/kg (Summe 16 EPA-PAK) in einer Tiefe zwischen 12 -14 m und resultieren aus dem Überzug des Sedimentes mit Teeröl. Auffällig ist der in diesen Tiefenbereichen recht hohe Anteil an Naphthalin, der fast 50 % der PAK-Gesamtmasse ausmacht.

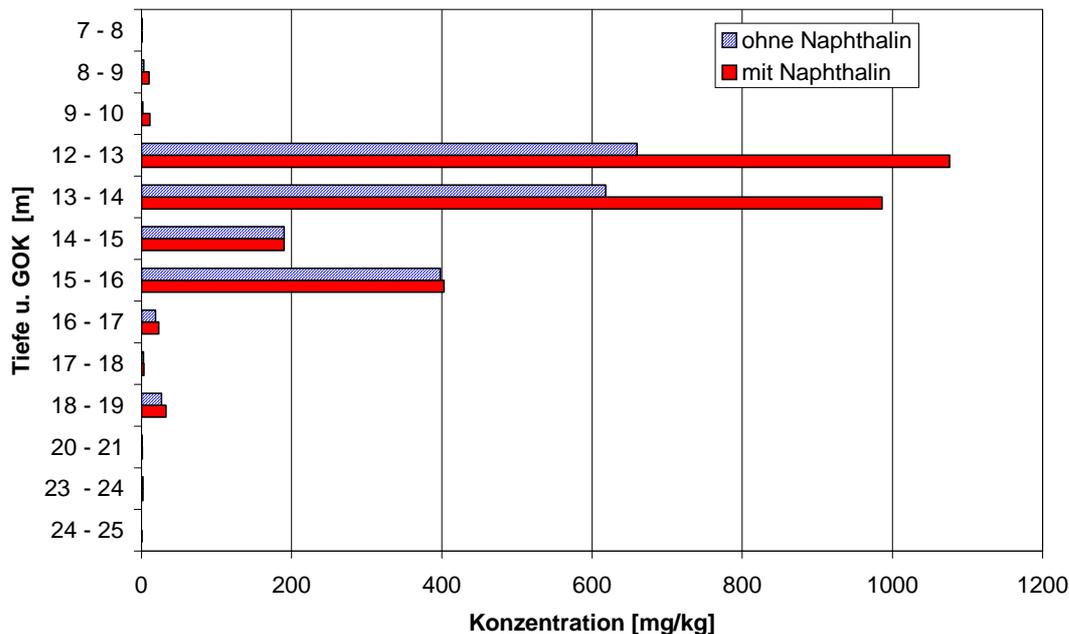


Abbildung 6.4: PAK-Gehalt im Sediment der Messstelle E1/3

Vor dem Hintergrund, dass die höchsten PAK-Schadstoffkonzentrationen in dem Filterhorizont zwischen 13 und 14 m vorliegen, werden nachfolgend nur die Ergebnisse aus diesem Tiefenhorizont beschrieben und diskutiert. Dies beinhaltet die im Rahmen des Messprogramms mitbestimmten Schadstoffparameter CKW, BTXE und TOC, wobei zunächst die Mittelwerte und dann die Zeitreihe für die 16 EPA-PAK betrachtet werden.

6.2.2 Mittelwertbetrachtung der einzelnen Schadstoffparameter

Mittelwerte der PAK-Schadstoffkonzentrationen aus den 19 Beprobungen:

In Ergänzung zu der Abbildung 6.3 zeigt sich bei einer detaillierten Betrachtung für den Tiefenhorizont von 13 -14 m (siehe Abbildung 6.5), dass im Grundwasser maßgeblich die niedermolekularen und gut löslichen PAK vorliegen. Direkt im Randbereich der Altablagerungen (E1/3) beträgt die mittlere Konzentration der 16 EPA-PAK fast 15.000 µg/l und ist wie zu erwarten (siehe auch Abbildung 6.4) durch Naphthalin geprägt. Die Naphthalinkonzentration nimmt trotz der hohen Ausgangskonzentration von 12.000 µg/l im Abstrom relativ schnell ab (E4/19: 300µg/l; E5/21: 4µg/l). Im Fall der höher anellierte PAK ist die Konzentrationsabnahme hingegen nicht so stark ausgeprägt. So nimmt die Phenanthrenkonzentration von ursprünglich 140 µg/l nach 110 m Entfernung vom Schadensherd auf 46 µg/l ab und beträgt nach 170 m im Grundwasser immerhin noch 0,25 µg/l. Auch Fluoren und Acenaphthen weisen eine im Vergleich zu Naphthalin geringere Konzentrationsabnahme auf. Bei Fluoren verringert sich die Konzentration innerhalb von 110 m nur von 580 µg/l auf 310 µg/l (Messstelle E1/3 bis E5/21).

Insgesamt konnten während der Beprobungskampagnen von den 16 untersuchten EPA-PAK in den Wasserproben primär nur die besser wasserlöslichen PAK bis Pyren nachgewiesen werden (Ausnahme: Nachweis von Chrysen und Benzo(a)anthracen in Wasserproben aus dem Randbereich der Altlast).

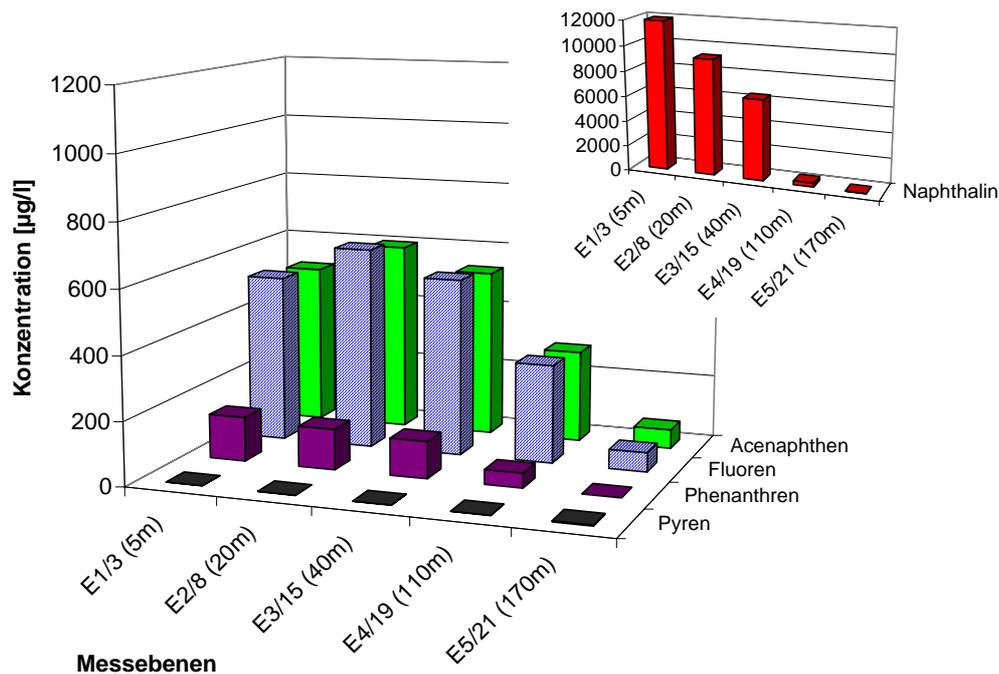


Abbildung 6.5: Mittelwert der PAK-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)

Aufgrund der gegenüber den anderen PAK deutlichen Abnahme der Naphthalinkonzentration und der guten Verfügbarkeit des Naphthalins (siehe Kapitel 5), kann aus den Felddaten auf einen mikrobiellen Abbau geschlossen werden.

Der Befund der biologischen Umsetzung von Naphthalin konnte durch Mikrokosmen-Studien bestätigt werden, die am Technologiezentrum Wasser im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes durchgeführt wurden [Schulze 2003].

Mittelwerte der BTXE-Schadstoffkonzentrationen aus den 19 Beprobungen:

In Abbildung 6.6 ist die Ausbreitung der BTXE Schadstofffahne entlang der Fahnenachse für den Tiefenhorizont von 13 -14 m dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass bei allen Messstellen die Benzolkonzentration am höchsten ist. Ausgehend von etwa 12.000 µg/l nimmt die Konzentration im Verlauf der Fahnenachse nach 170 m (E5/21) auf 300 µg/l ab. Im Gegensatz dazu liegen die anderen untersuchten Benzolderivate an der Messstelle E5/21 nur noch im Bereich der Nachweisgrenze (~ 1 µg/l). So tritt bei m/p-Xylol eine Abnahme von über 3.300 µg/l auf unter 1 µg/l auf.

Wie im Fall der PAK ist auch bei den BTXE ein deutlicher Konzentrationsrückgang innerhalb von 170 m zu beobachten. Da aufgrund der verhältnismäßig guten Wasserlöslichkeit der BTXE, Retardationseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen sollten, deutet der starke BTXE-Rückgang im Abstrom auf mikrobiologische Abbauprozesse hin. Diese Vermutung einer erhöhten mikrobiologischen Aktivität hinsichtlich eines BTXE-Abbaus, konnte ebenfalls durch Mikrokosmen-Studien bestätigt werden [Schulze 2003].

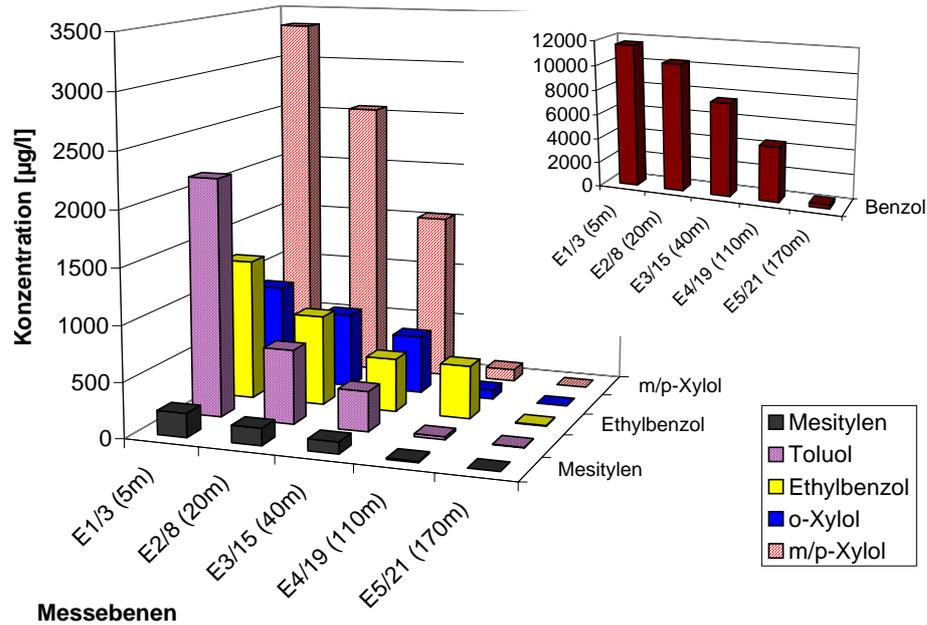


Abbildung 6.6: Mittelwert der BTXE-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)

Mittelwerte der CKW-Schadstoffkonzentrationen aus den 19 Beprobungen:

Im Gegensatz zu den BTXE und PAK-Konzentrationen liegen die Ausgangskonzentrationen der ausgewählten CKW-Komponenten PCE, TRI, cis-DCE und trans-DCE in ihrer Summe deutlich unter 1.000 µg/l (siehe Abbildung 6.7).

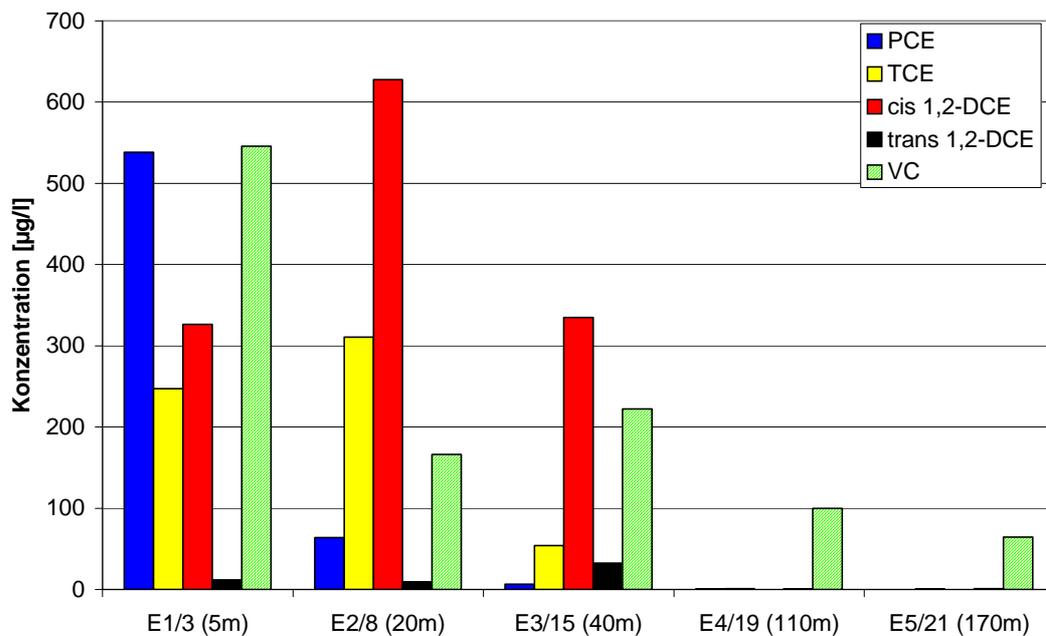


Abbildung 6.7: Mittelwert der CKW-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)

Zwar nehmen, wie bei den beiden anderen Schadstoffgruppen, auch hier die Konzentrationen entlang der Fahnenachse deutlich ab, jedoch geht diese Konzentrationsabnahme mit

einer Veränderung des Schadstoffmusters einher. Das Grundwasser des Randbereichs (E1/3) wird primär durch die Komponente PCE geprägt. TCE und cis-DCE liegen in diesem Tiefenbereich nahezu in gleichen Konzentrationen vor. Mit Zunahme der Entfernung vom Schadensherd nimmt PCE-Konzentration im Grundwasser deutlich ab und liegt nach 40 m (E3/15) nur noch bei 7 µg/l. Die Konzentrationen von TCE und cis-DCE hingegen steigen bis zur Messstelle E2/8 an, wobei für cis-DCE ein deutlicher Anstieg zu beobachten ist. Diese ausgeprägte Zunahme der cis-DCE Konzentration führt dazu, dass im Abstrom zur Messstelle E1/3 cis-DCE im Grundwasser überwiegt. Ein Befund, der unter den gegebenen Randbedingungen (anaerobe Verhältnisse im Aquifer) auf mikrobiologische Abbauprozesse hinweist und auf eine reduktive Dechlorierung des PCE zurückzuführen ist. Hierbei wird entsprechend der Abbaukette PCE über mehrere Dechlorierungsschritte (PCE => TCE => DCE => VC => Ethen) reduziert [Vogel et al. 1985].

Ethen und VC (Vinylchlorid) Konzentrationen wurden zunächst im Grundwasser nicht bestimmt, da der ursprüngliche Gegenstand der Arbeit nicht der Nachweis eines CKW-Abbaus war. Um dennoch eine qualifizierte Aussage zur reduktiven Dechlorierung geben zu können, wurden ab dem Jahr 2002 die im Grundwasser vorliegenden Vinylchloridkonzentrationen mitbestimmt. Wie sich hierbei zeigte, ist das Vinylchlorid im Unterschied zu den anderen CKW auch noch nach 170 m deutlich im Grundwasser nachweisbar und deutet auf eine höhere Persistenz dieser Substanz hin. Die Ausgangskonzentration an Messstelle E1/3 fällt allerdings unerwartet hoch aus und könnte eventuell auf mikrobiologische Umsetzungsprozesse in der Quelle zurückzuführen sein.

Mittelwerte der TOC-Gehalte aus den 19 Beprobungen:

Anders als die ermittelten Konzentrationen der drei Schadstoffklassen CKW, BTXE und PAK stellt die TOC-Konzentration ein Summenparameter des im Wasser vorhandenen gesamten organischen Kohlenstoffs dar. Besteht am Standort ein vollständiger mikrobiologischer Abbau der organischen Stoffe zu CO₂ und H₂O müsste sich dies in einem Rückgang der TOC-Gehalte am Standort widerspiegeln.

Wie in Abbildung 6.8 dargestellt ist, beträgt der im Rahmen einer Beprobungskampagne ermittelte TOC-Gehalt im Zustrom zur Altlast (Messstelle E0/1) 11 mg/l. Er liegt damit bereits im oberen Bereich der in Baden-Württemberg für Grundwässer typischen TOC-Gehalte [LfU 2002]. Im direkten Abstrombereich zum Schadensherd ist der TOC-Gehalt wie zu erwarten deutlich erhöht und weist mit knapp 70 mg/l eine überdurchschnittliche Belastung des Grundwassers mit organischen Stoffen auf. Ein ebenso deutlicher Rückgang wie er bei den anderen Schadstoffparametern (z.B. für die BTXE innerhalb von 170 m um 98%) festgestellt wurde, kann allerdings beim TOC-Gehalt (Rückgang nur um 52 %) nicht beobachtet werden. Nach 170 m liegt der TOC Gehalt mit 30 mg/l immer noch etwa dreimal höher als im Zustrom und deutet auf eine erhebliche organische Belastung des Grundwassers hin.

Der TIC-Gehalt (anorganische Kohlenstoffanteil) im Zustrom zur Altlast liegt mit über 70 mg/l aus hydrochemischer Sicht im Normbereich für diesen Standort. Der signifikante Anstieg auf Werte oberhalb von 100 mg/l im Abstrom zur Ablagerung ist demgegenüber durch Bauschutteinlagerungen bedingt (Freisetzung von Hydrogencarbonat aus Bauschutt).

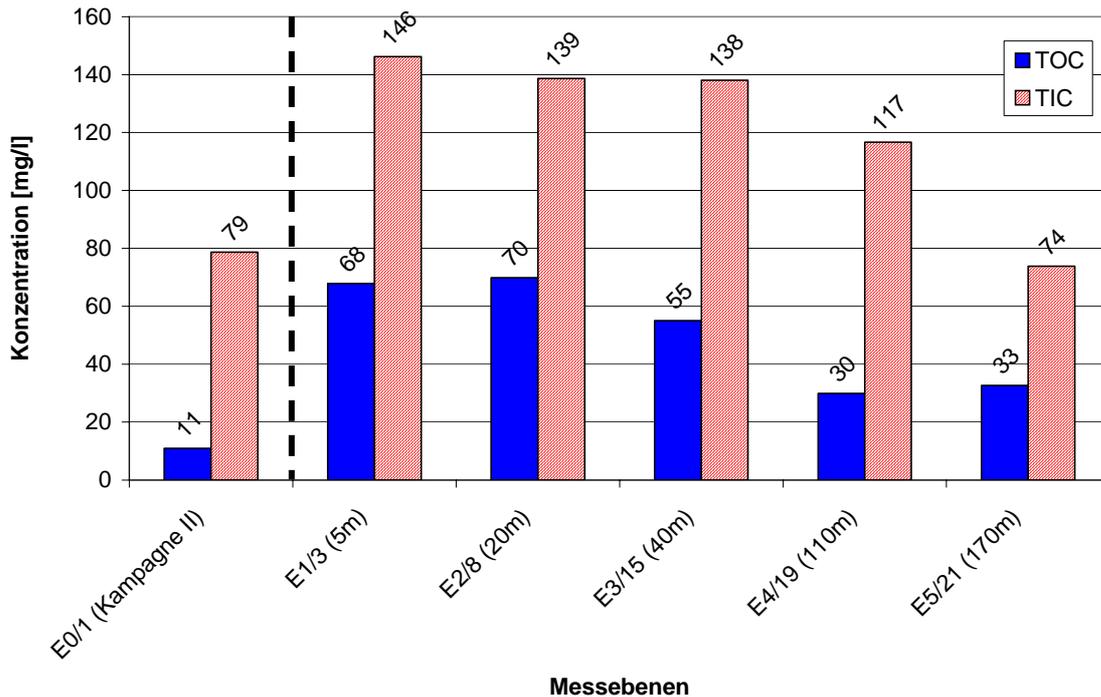


Abbildung 6.8: Mittelwert der TOC-Gehalte entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)

6.2.3 Zeitreihenbetrachtung der 16 EPA-PAK im Grundwasser entlang der Fahnenachse für die 19 Beprobungen

Zwar stellt der auf 19 Beprobungen basierende PAK-Mittelwert bei der Beurteilung des im Wasser verfügbaren PAK-Anteils, einen belastbaren Wert der am Standort vorliegenden Konzentrationen dar, jedoch werden hierbei kurzfristige Veränderungen in den Wasserkonzentrationen z.B. durch einen veränderten PAK-Austrag aus dem Schadensherd nicht deutlich. Speziell bei mikrobiologischen Prozessen ist der Effekt von wechselnden Milieubedingungen für die adaptierten Mikroorganismen mit einer veränderten Energie- und Kohlenstoffquelle verbunden, an die sich die Mikroorganismen anpassen müssen [Barth 2003]. Des Weiteren stören starke Konzentrationsänderungen im Grundwasser das Verteilungsgleichgewicht zwischen den gelösten und sorbierten PAK-Mengen und nehmen somit Einfluss auf die am Standort vorliegenden Desorptions-/Sorptionsprozesse.

Wie groß diese Schwankungen über den 24-monatigen Beprobungszeitraum bei allen Messstellen waren, ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass mit Ausnahme im Winter/Frühjahr 2000/2001 die gemessenen PAK-Konzentrationen tendenziell in den darauffolgenden Wintermonaten 2001 und 2002 höher sind als in den Sommermonaten. Auffällig ist die in den Sommermonaten 2002 bei den Messstellen E2/8 und E3/15 signifikante Konzentrationsabnahme im Grundwasser. Innerhalb von nur drei Monaten (März-April-Mai) nimmt bei diesen Messstellen die PAK-Konzentration von ursprünglich über 20.000 µg/l auf unter 1.000 µg/l ab und führt an der Messstelle E2/8 bis Oktober 2002 zu einer sehr niedrigen PAK-Konzentration, die an der Messstelle E3/15 sogar noch im Dezember 2002 zu beobachten ist.

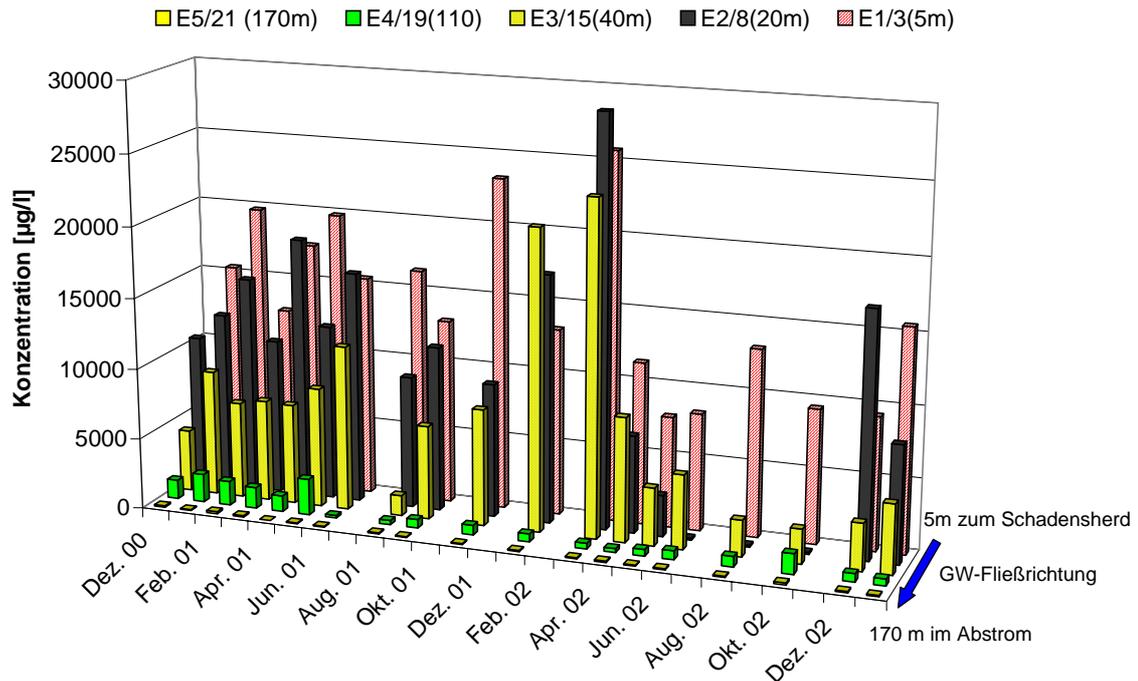


Abbildung 6.9: Zeitreihe der PAK-Konzentrationen entlang der Fahnenachse (Tiefe: 13-14m)

Derartig starke Konzentrationsschwankungen liegen bei den Messstellen E4/19 und E5/21 nicht vor. Auch konnte bei der Messstelle E1/3 in den Sommermonaten 2002 (Mai-Juni) nur ein leichter Rückgang der PAK-Konzentrationen festgestellt werden.

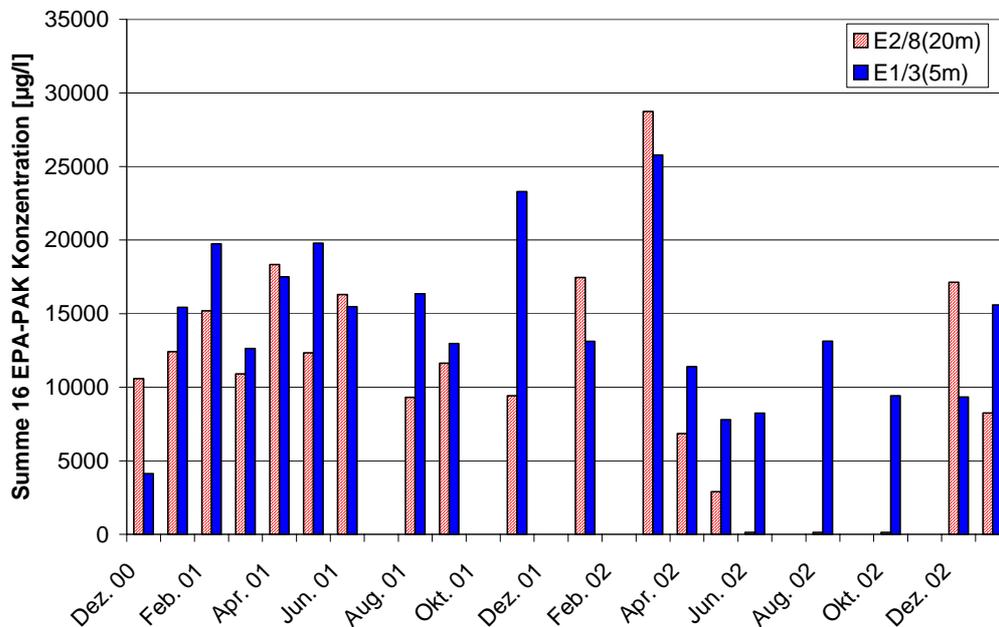


Abbildung 6.10: Konzentrationsverläufe der Messstellen E1/3 und E2/8 (Tiefe: 13-14m)

Dieser Befund ist umso erstaunlicher, da die im direkten Oberstrom gelegene Messstelle E1/3 den Konzentrationsverlauf von E2/8 beeinflussen müsste. Zwar zeigen beide Messstellen bis April 2002 einen weitgehend ähnlichen Konzentrationsverlauf (siehe Abbildung 6.10), jedoch ist diese Übereinstimmung ab April-Mai 2002 nicht mehr zu beobachten.

Für die beobachtete Konzentrationsänderung wurde die Errichtung einer Tiefenmessstelle (T26 bis 40 m u. GOK) in Betracht gezogen, die zwischen den Messstellen E1/3 und E2/8 im März 2002 aus zweierlei Gründen niedergebracht wurde. Zum einen sollte der Randbereich der von der Altablagerung ausgehenden Teerölphase in Fließrichtung abgegrenzt werden. Zum anderen waren zusätzliche geophysikalische Untersuchungen zur Durchlässigkeit des Aquifers geplant. Da bei den Bohrungen entlang der Fahnenachse keine horizontal durchgehende Zwischenschicht angetroffen wurde (siehe Kapitel 3.2), erfolgte der Ausbau als voll verfilterte Tiefenmessstelle. Vertikale Potentialunterschiede über die Tiefe von 40 m wurden aufgrund der vorliegenden hydrogeologischen Situation am Modellstandort nicht erwartet.

Der mögliche Zusammenhang zwischen dem Auftreten der signifikanten Verringerung der PAK-Konzentration bei den abstromig gelegenen Messstellen E2/8 und E3/15 (bei einer weitgehend konstanten oberstromigen PAK-Konzentration) zeigt sich insbesondere, wenn man den Zeitpunkt der Errichtung der Tiefenmessstelle T26 (März 2002) betrachtet. Legt man die dominierende Abstandsgeschwindigkeit von ca. 0,5 m/Tag (siehe Kapitel 4.5) zugrunde, sollten erste Veränderungen in den Schadstoffkonzentrationen ab dem Monat April 2002 an der Messstelle E2/8 auftreten.

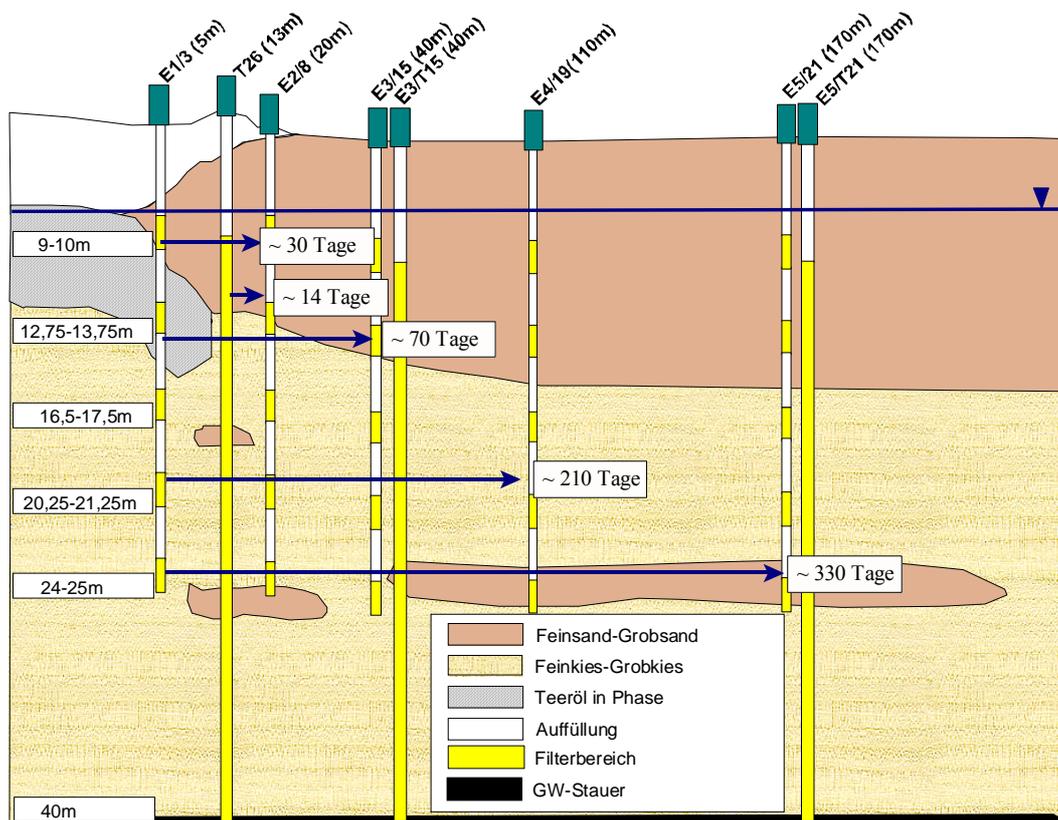


Abbildung 6.11: Schematische Darstellung des Untergrundes und der mittleren Fließzeiten von Messstelle E1/3

Eine abrupte Konzentrationsänderung im Abstrom zur Tiefenmessstelle ist erklärbar, falls in der voll verfilterten Messstellen Vertikalströmungen vorhanden sind. So weisen Barczewski [1993] und Dehnert et al. [2001] darauf hin, dass kleinste Potentialdifferenzen im Aquifer, hervorgerufen durch kleinräumige Anisotropien, Linsen und Schichten von schlechter durchlässigem Material, je nach Richtung der Vertikalströmung in einer voll verfilterten Messstelle sowohl zu Konzentrationserhöhungen als auch –reduzierungen im abstromigen Aquifer führen können. Um einen derartigen Einfluss am Modellstandort abzugrenzen, wurde die Tie-

fenmessstelle (T26) auf das Vorhandensein einer möglichen natürlichen Vertikalströmung hin untersucht.



Abbildung 6.12: Thermoflow (links) und thermischer Sensor (rechts)

Die Messung erfolgte mit einem thermischen Flowmeter (Thermoflow), das am Institut für Wasserbau entwickelt wurde [Barczewski et al.1987] und die Ermittlung kleinster Vertikalströmungen bis zu 2 mm/s ermöglicht. Die für diese Messung eingesetzte Bohrlochsonde und zugehörige Elektronik zum Thermoflow sowie der verwendete thermische Sensor sind in Abbildung 6.12 dargestellt.

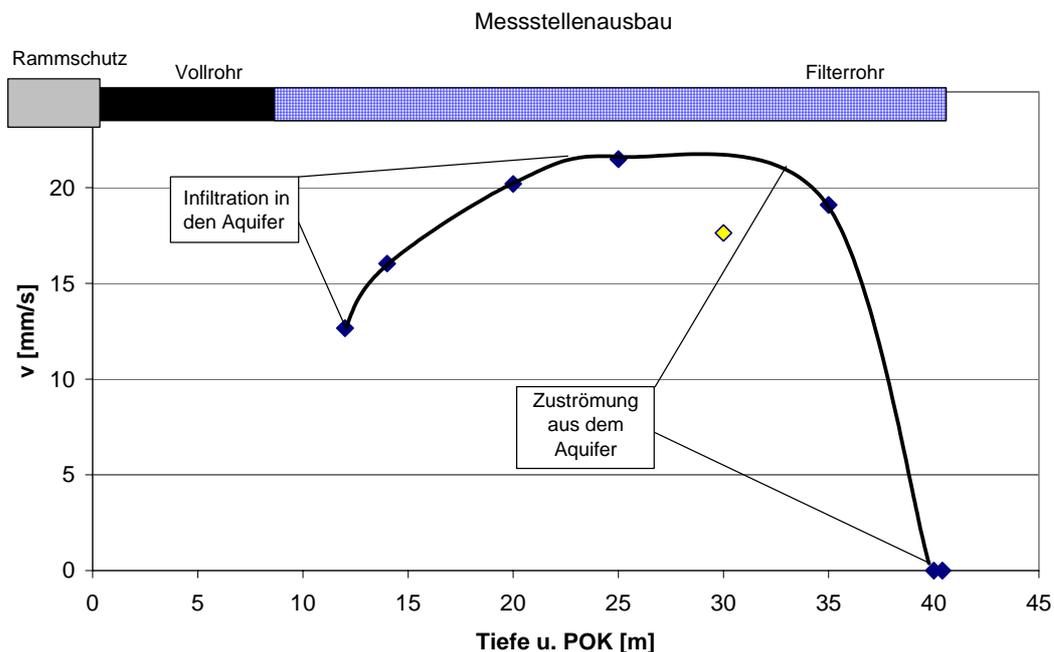


Abbildung 6.13: Vertikalgeschwindigkeit der Tiefenmessstelle

Wie mit der Thermoflowmessung nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 6.13), liegt in der Tiefenmessstelle eine Vertikalströmung vor. So konnte im Bereich zwischen 40 und 35 m unter GOK eine deutliche Zunahme in der Vertikalgeschwindigkeit auf etwa 20 mm/s beobachtet werden. Ab einer Tiefe von etwa 20 bis 12 m unter GOK verringert sich die gemessene Vertikalgeschwindigkeit hingegen wieder und fällt von 20 mm/s (20 m Tiefe) auf 13 mm/s (12 m Tiefe).

Zwar ist mit dem thermischen Messverfahren keine Richtungserkennung möglich, jedoch kann die Strömungsrichtung aus den gemessenen Felddaten der abstromigen PAK-Konzentrationen abgeleitet werden. Eine Verringerung der PAK-Konzentrationen durch Vertikalströmungen ist nur dann möglich, wenn unbelastetes Grundwasser aus tieferen Schichten in die Messstelle zuströmt und in Bereiche des Aquifers infiltriert, die mit PAK belastet sind. Insofern ist bei der voll verfilterten Tiefenmessstelle von einer nach oben gerichteten Vertikalströmung auszugehen, die auch die am Standort beobachtete Konzentrationsabnahme an den abstromigen Messstellen begründet. Aufgrund dieser Befunde, wurde die voll verfilterte Messstelle im Frühjahr 2003 überbohrt und als Messstellenbündel mit verschiedenen Filterhorizonten ausgebaut.

6.2.4 Zusammenführung der Ergebnisse aus den durchgeführten Grundwasseruntersuchungen

Wie die Grundwasseruntersuchungen für die Tiefe von 13 - 14 m gezeigt haben, ist die PAK-Schadstofffahne durch die besser wasserlöslichen, niedermolekularen PAK geprägt. Obwohl eine Ausgangskonzentration an der Messstelle E1/3 von über 13.000 µg/l vorliegt, beträgt die PAK-Konzentration nach 170 m nur noch ungefähr 100 µg/l im Grundwasser. Diese Abnahme von fast 99 % ist maßgeblich auf die Verringerung der Naphthalinkonzentration zurückzuführen. Die anderen im Wasser gelösten PAK wie Phenanthren, Fluoranthen und Fluoren zeigen eine geringere Konzentrationsabnahme und unterliegen trotz ihres hydrophoben Charakters einem weitreichenden Transport im Grundwasser. Die höher kernigen PAK (≥ 4 -Ring) konnten im Grundwasser an den weiter abstromig gelegenen Messstellen E2/8 – E5/21 nicht nachgewiesen werden. Einzig im Grundwasser aus der Messstelle E1/3 (Tiefe 13 – 14 m), die im direkten Abstrombereich zur Schadensquelle liegt und dessen Sedimentproben erhebliche PAK-Gehalte aufwiesen, waren 4-Ring Aromaten nachweisbar. Die geringe Reichweite der höher anellierten PAK (≥ 4 -Ring) deckt sich somit mit dem derzeitigen Wissensstand, dass die höher kernigen PAK aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit und stärkeren Wechselwirkung mit dem Aquifermaterial keiner erhöhten Verfrachtung unterliegen.

Vergleicht man die für die PAK beobachtete Schadstoffabnahme mit der der BTXE-Abnahme, weisen beide Schadstoffklassen bei einer ähnlich hohen Ausgangskonzentration (PAK = 13.000 µg/l; BTXE = 19.000 µg/l) nach 170 m fast gleiche Schadstoffkonzentrationen am Standort auf. So reduziert sich im Fall der BTXE die Schadstoffkonzentration um fast 98% (300 µg/l) und liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie die der PAK (99%ige Verringerung auf 100 µg/l). Berücksichtigt man jedoch die im Vergleich zu den PAK geringere Sorptionsneigung der BTXE und die damit einhergehende geringere Retardation, müssten bei annähernd gleichen Ausgangskonzentrationen beide Schadstoffklassen in unterschiedlichen Konzentrationen im Grundwasserleiter nebeneinander vorliegen. Dass sich dennoch am Modellstandort eine ähnlich weitreichende Schadstoffausbreitung für die chemisch sehr unterschiedlichen PAK und BTXE ausgebildet hat, deutet auf

1. eine geringe Sorptionstendenz bzw. hohe Mobilität der er im Grundwasser gelöst vorliegenden PAK hin.
2. eine ähnlich große Abbaurate von Benzol als BTXE-Hauptkomponente und den im Grundwasser primär vorliegenden Komponenten Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren hin.

Dieser Befund einer fast gleich langen BTXE- und PAK- Schadstofffahne konnte auch vielfach an anderen Standorten bestätigt werden. So wurden von Teutsch et al. [1997] als mittlere Transportweiten für PAK 277 m und für BTXE 209 m und von Stupp et al. [1999] Schadstofffahnenlängen von 127 m (PAK) und 141 m (BTXE) ermittelt.

Im Gegensatz zu den PAK und BTXE weisen die im Aquifer aus dem Schadensherd ausgehenden CKW Komponenten unterschiedlich lange Fahnen auf. Bei PCE, TCE und DCE ist dies auf mikrobiologische Prozesse (reduktive Dechlorierung) zurückzuführen, die einer weit abstromigen Verfrachtung entgegenwirken. Daher konnten diese CKW auch in einer Entfernung von 110 m nicht mehr im Grundwasser nachgewiesen werden. Vinylchlorid zeichnet sich hingegen durch eine vergleichsweise starke Persistenz aus und wird anscheinend unter den am Standort gegebenen Bedingungen langsamer umgesetzt.

Zwar zeigen alle untersuchten Schadstoffklassen eine deutliche Konzentrationsabnahme entlang der beprobten Messstellen, jedoch lässt sich die bei den TOC-Messungen nicht feststellen. Auch nach 170 m Entfernung von dem Schadensherd weist das Grundwasser noch deutliche Belastungen mit organischen Komponenten auf, die über denen des Zustroms liegen. Insofern kann an dem Standort nicht davon ausgegangen werden, dass alle Schadstoffe durch mikrobiologische Prozesse zu CO₂ und H₂O mineralisiert werden.

6.3 Sedimentuntersuchungen

Angesichts der am Modellstandort ausgeprägten PAK-Konzentrationen im Grundwasser, die bis einschließlich Messstelle E4/19 (110 m entfernt von der Schadensquelle) noch über 1 mg/l liegen, sollten noch weit im Abstrom PAK-Gehalte im Sediment analytisch nachweisbar sein. Allerdings müssten die PAK-Gehalte in den Feststoffproben, bedingt durch den geringen C_{org}-Anteil des Sedimentes, vergleichsweise niedrig ausfallen.

Zur Bestimmung der auf dem Aquifermaterial vorliegenden PAK-Mengen wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen angewendet. Eine erste Abschätzung der theoretisch auf dem Feststoff sorbierten PAK-Mengen entlang der Abstromrichtung erfolgte mit Hilfe des K_{OC}-Konzeptes, bei dem die gemessenen PAK-Grundwasserkonzentrationen und die ermittelten organischen Kohlenstoffanteile berücksichtigt wurden. Diese theoretischen PAK-Gehalte auf dem Aquifermaterial wurden im Anschluss mit den analytisch bestimmten Werten aus den Bodenextraktionen verglichen. Die Untersuchung erfolgte an Sedimentproben aus dem am stärksten belasteten Tiefenbereich (13-14 m u. GOK) der Messstellen E2/8; E3/15; E4/19 und E5/21, die nicht mehr mit Teeröl in Phase in Kontakt standen.

6.3.1 Abschätzung der sorbierten PAK-Menge über das K_{OC}-Konzept

Legt man bei der Betrachtung des auf dem Feststoff sorbierten PAK-Massenanteils ein lineares Verteilungsgesetz zugrunde und geht von einer vornehmlichen Sorption hydrophober Stoffe an organischen Bodenbestandteilen aus, kann der auf dem Feststoff sorbierte PAK-Massenanteil entlang der Fahnenachse und somit das Sorptionsvermögen des Aquifermaterials mit dem K_{OC}-Konzept anhand der Gleichungen 2.14 und 2.15:

$$c_S = K_{oc} \cdot f_{oc} \cdot c_W \quad (\text{Gl. 6.1})$$

abgeschätzt werden.

Die in erster Näherung substanzspezifischen K_{OC} -Verteilungs-koeffizienten können nach der von Karickhoff et al. (1979) abgeleiteten Beziehung:

$$\log K_{oc} = 1 \cdot \log K_{ow} - 0,21 \quad (\text{Gl. 6.2})$$

aus den in der Literatur aufgeführten K_{ow} -Verteilungen berechnet werden. Da sich die K_{ow} -Verteilungskoeffizienten in der Tabelle 2.2 je nach ihrer Quelle unterscheiden, wurden zur Berechnung der K_{OC} -Werte die K_{ow} -Mittelwerte der jeweiligen PAK zugrunde gelegt. Auf Basis von Gleichung 6.1 ergeben sich für die im Grundwasser nachgewiesenen PAK, die in Tabelle 6.3 zusammengefassten K_{OC} -Verteilungskoeffizienten. Wie sich zeigt, entsprechen diese in etwa der Größenordnung, die auch bei anderen Grundwasserleitern und Sedimenten angetroffen werden.

Tabelle 6.3: K_{OC} -Verteilungskoeffizienten für ausgewählte PAK

	Mittelwert $\log K_{ow}$ (aus Tabelle 2.2)	K_{oc} (Berechnet nach Gleichung 6.2)	Typische K_{oc} - Größenordnungen nach LfU [1997]
Naphthalin	3,36	1400	460-8.100 ¹⁾
Acenaphthylen	4,07	7.200	Keine Angaben
Acenaphthen	4,09	7.600	4.600 ²⁾
Fluoren	4,28	11.700	2.400-3.300 ¹⁾
Phenanthren	4,55	22.000	4.700-5.900 ¹⁾
Anthracen	4,54	21.400	9.000-28.000 ¹⁾
Fluoranthen	5,26	111.300	31.000-52.000 ¹⁾
Pyren	5,24	107.200	46.000 ¹⁾

¹⁾ für Grundwasserleiter; ²⁾ für Sediment

Die Quantifizierung des organisch gebunden Kohlenstoffgehaltes in den unterschiedlichen Sedimentproben entlang der Fahnenachse erfolgte, wie schon in Kapitel 5.4 beschrieben wurde, durch eine Feststoff-TOC-Analyse. Hierzu wurden die Proben aus dem Tiefenbereich zwischen 13-14 m gefriergetrocknet, auf < 2 mm gesiebt und anschließend für die TOC-Analyse gemahlen. Insgesamt ergibt sich für die untersuchten Sedimentproben ein für das kiesig-sandige Aquifermaterial plausibler organischer Gehalt von im Mittel 1100 ± 500 mg/kg, der einem mittleren f_{OC} -Gehalt von $0,0011 \pm 0,0005$ entspricht. Da sich die organischen Kohlenstoffgehalte für die unterschiedlichen Sedimentproben weitgehend ähneln, wurde für die anschließende Berechnung nach Gleichung 6.2 der f_{OC} -Gehalt auf 0,001 festgelegt. Unter Berücksichtigung dieses organischen Kohlenstoffgehalts und den gemessenen mittleren PAK-Konzentrationen (c_w) aus den 19 Beprobungen erfolgte mit den in Tabelle 6.3 dargestellten K_{OC} -Verteilungskoeffizienten unter Anwendung der Gleichung 6.1 die Abschätzung der auf dem Feststoff sorbierten PAK-Mengen (c_s). Die Ergebnisse für einige PAK sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Berechnung der nach dem K_{OC} -Konzept auf dem Aquifermaterial sorbierten PAK-Mengen (Tiefe 13-14 m u. GOK)

	E2/8 (20m)		E3/15 (40m)		E4/19 (110m)		E5/21 (170m)	
	c_w [mg/l]	c_s be- rechnet [mg/kg]						
Naphthalin	9,2E+00	1,3E+01	6,4E+00	9,0E+00	3,0E-01	4,3E-01	4,4E-03	6,1E-03
Acenaphthen	6,4E-01	4,9E+00	5,6E-01	4,3E+00	3,1E-01	2,4E+00	6,1E-02	4,7E-01
Fluoren	1,5E-01	1,8E+00	1,3E-01	1,5E+00	6,1E-02	7,2E-01	1,0E-02	1,2E-01
Phenanthren	1,3E-01	2,8E+00	1,2E-01	2,6E+00	4,7E-02	1,0E+00	2,5E-04	5,5E-03
Pyren	1,1E-03	1,2E-01	9,2E-04	9,9E-02	7,6E-04	8,1E-02	3,9E-04	4,2E-02

Wie die Ergebnisse zeigen, müssten nach dem K_{OC} -Konzept bis einschließlich zur Messstelle E4/19 auf dem Aquifermaterial PAK Gehalte von einigen mg/kg vorliegen. Bei einer entsprechend niedrigen Nachweisgrenze der 2-4-Ring PAK sollten diese daher auch noch nach einer Entfernung von 170 m gut im Aquifermaterial bestimmt werden können. Wie aussagekräftig das K_{OC} -Konzept allerdings ist, kann nur durch einen Vergleich mit den tatsächlich in dem Sediment vorhandenen PAK-Gehalten beurteilt werden.

6.3.2 Ermittlung der tatsächlich auf dem Sediment vorhandenen PAK-Gehalte

Zur Bestimmung der tatsächlich auf dem Sediment sorbierten PAK-Mengen wurden die entsprechend aufgearbeiteten Sedimentproben (< 2mm; gefriergetrocknet) mit dem ASE-Extraktionsverfahren extrahiert. Um eine möglichst niedrige Nachweisgrenze für die unterschiedlichen PAK zu gewährleisten, wurden die Extrakte über einen Rotationsverdampfer (Rotavapor R-114 mit Waterbath B-480; Hersteller BÜCHI) in Verbindung mit einer Membranvakuumpumpe (CVC 24 Hersteller Vacuubrand) aufkonzentriert und über GC-MS analysiert. So konnten PAK in den Sedimentproben bis zu einem Gehalt von 2 µg/kg (= 2,0E-03 mg/kg) nachgewiesen werden. Die aus den jeweiligen Feststoffanalysen der unterschiedlichen Sedimentproben ermittelten PAK-Gehalte sind mit denen aus dem K_{OC} -Konzept abgeleiteten PAK-Gehalten in Tabelle 6.5 gegenübergestellt.

Mit Ausnahme von 3 Untersuchungspaaren (Pyren-E2/8; Phenanthren-E5/21; Naphthalin-E5/21) liegen die analytisch ermittelten PAK-Gehalte des Aquifermaterials unter denen, die nach dem K_{OC} -Konzept theoretisch auf dem Feststoff vorhanden sein müssten. Geringere Differenzen zwischen dem K_{OC} -Konzept und den Messwerten treten in den Bereichen auf, in denen sehr hohe PAK-Belastungen im Grundwasser vorliegen, wie dies z.B. an der Messstelle E2/8 der Fall ist. Betrachtet man jedoch den weiteren Abstrom mit niedrigeren PAK-Konzentrationen im Grundwasser, ist der bestehende Unterschied zwischen theoretischer und analytisch ermittelter PAK-Belastung mit einem Faktor von über 100 bzw. die nicht nachweisbare PAK-Befund unverhältnismäßig groß. So lassen sich trotz des auf < 2mm gesiebten Aquifermaterials (Worst Case Szenario, da nur der Kornanteil von < 2mm und nicht der gröbere Kiesanteil bei der Analyse berücksichtigt wurde) nach 110 m einige PAK im Feststoffmaterial nicht mehr quantifizieren.

Tabelle 6.5: Resultierende PAK-Gehalte aus der analytischen Messung und aus dem K_{oc} -Konzept

	E2/8 (20m)		E3/15 (40m)		E4/19 (110m)		E5/21 (170m)	
	c_s gemessen [mg/kg]	c_s berechnet [mg/kg]						
Naphthalin	2,6E+00	1,3E+01	1,9E-02	9,0E+00	8,6E-03	4,3E-01	1,6E-02	6,1E-03
Acenaphthen	4,7E-01	4,9E+00	8,2E-03	4,3E+00	n.n.	2,4E+00	n.n.	4,7E-01
Fluoren	5,0E-01	1,8E+00	1,4E-02	1,5E-01	5,8E-03	7,2E-01	n.n.	1,2E-01
Phenanthren	6,9E-01	2,8E+00	6,6E-02	2,6E+00	4,4E-02	1,0E+00	8,3E-03	5,5E-03
Pyren	1,6E-01	1,2E-01	1,1E-02	9,9E-02	n.n.	8,1E-02	n.n.	4,2E-02

n.n. = nicht nachweisbar (Nachweisgrenze < 2 µg/kg)

In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse der berechneten und analytisch bestimmten PAK-Gehalte aus Tabelle 6.5 für die Messstelle E3/15 einmal grafisch dargestellt. Die PAK-Konzentration im Grundwasser entspricht an dieser Messstelle in einer Tiefe von 13-14 m u. GOK ca. 7 mg/l. Auf Basis dieser hohen Grundwasserkontamination errechnet sich eine PAK-Menge von deutlich über 10 mg/kg für das Aquifermaterial. Analytisch gemessen wurden hingegen nur einige µg/kg an PAK.

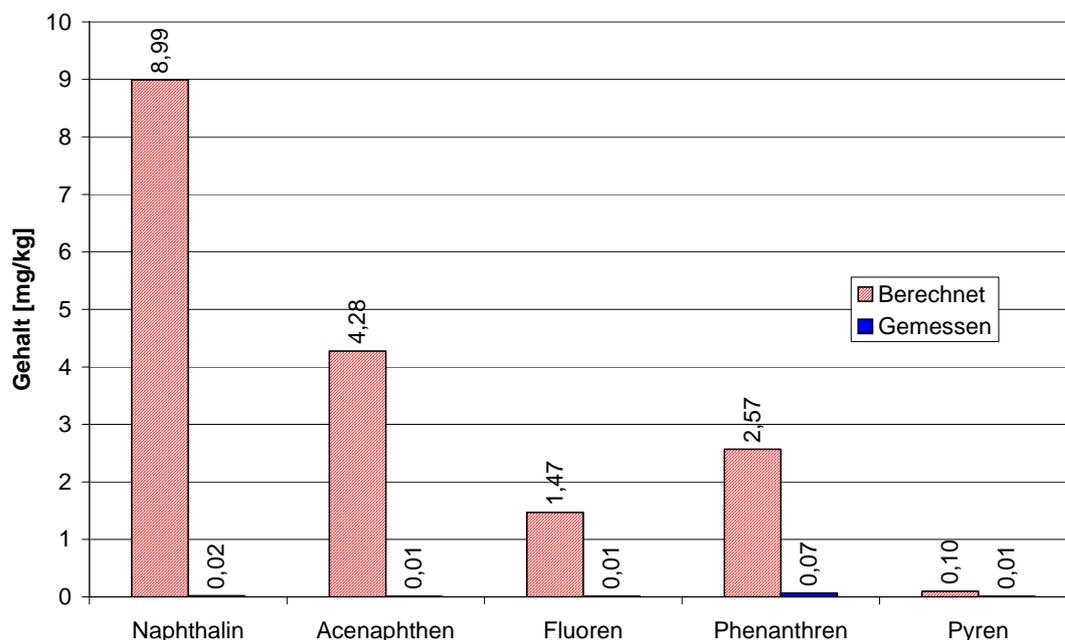


Abbildung 6.14: Gegenüberstellung gemessener und berechneter PAK-Gehalte für die Messstelle E3/15

Dass teilweise im Grundwasser PAK-Konzentrationen ermittelt wurden, diese aber entgegen dem K_{oc} -Konzept zu nicht nachweisbaren Befunden im Sediment führten, könnte die Vermutung einer zu hohen Nachweisgrenze bei der PAK-Bestimmung bei Feststoffproben nahe legen. So wurde im Rahmen einer Investigation/Feasibility-Studie für einen Teeröl kontaminierten Standort [Topel & Fritzpatrick 2002] die nicht nachweisbaren PAK-Gehalte im Aquifer

fermaterial – trotz deutlicher PAK-Belastungen des Grundwassers – auf die zu geringe Nachweisempfindlichkeit des Analysenverfahrens zurückgeführt. Im vorliegenden Fall ist dies jedoch auszuschließen, da die theoretischen PAK-Gehalte signifikant über denen der Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens liegen. Das Verfahren ist somit empfindlich genug, um auch noch bei entsprechend geringen PAK-Konzentrationen im Grundwasser einen Vergleich zwischen K_{oc} -Konzept und Messwerten zu erlauben.

Mögliche Gründe für die festgestellten Unterschiede zwischen dem K_{oc} -Konzept und den bestehenden PAK-Gehalten am Modellstandort könnten - unter der Voraussetzung belastbarer Analysenergebnisse – sein

1. dass die Gültigkeit der über Batch- und Säulenversuche empirisch ermittelten Verteilungskoeffizienten nicht auf alle Modellstandorte uneingeschränkt übertragbar ist, da die unterschiedlichen Randbedingungen nicht berücksichtigt werden. So bleibt z.B. der Gehalt wie auch die temporäre Änderung von Lösungsvermittlern bzw. der von unterschiedlichen DOC-Anteilen beim K_{oc} -Konzept gänzlich unberücksichtigt, obwohl diese einen Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht zwischen gelösten und sorbierten PAK nehmen.
2. dass die jeweiligen PAK-Verteilungskoeffizienten über einen PAK-Konzentrationsbereich von z.B. 10 mg/l bis 100 µg nicht linear und damit nicht gültig sind und für diesen nicht uneingeschränkt zugrunde gelegt werden dürfen.
3. dass abgesehen von möglichen Fehlerquellen beim K_{oc} -Ansatz die Möglichkeit eines kolloidalen PAK-Transportes am Modellstandort vorliegt, der die hohen PAK-Konzentrationen im Grundwasser verursacht.

6.4 Kolloiduntersuchungen

Aufgrund der in den Abschnitten 6.2 und 6.3 dargestellten Ergebnisse wurden zur Erkundung und Ermittlung des Schadstofftransportes zusätzliche Kolloidmessungen durchgeführt. Hierbei sollte insbesondere abgegrenzt werden, ob die hohen PAK-Konzentrationen im Wasser bei den gleichzeitig geringen Gehalten in der Feststoffmatrix maßgeblich auf einen sorptiv gebundenen kolloidalen Transport oder auf tatsächlich gelöste PAK zurückzuführen ist. Wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, handelt es sich bei Kolloiden um organische oder anorganische Phasen, die wegen ihres hohen spezifischen Oberflächen-Masse-Verhältnisses eine hohe Sorptionskapazität aufweisen und somit ein hohes Schadstofftransportpotential besitzen. Ein hohes Schadstofftransportpotential könnte wiederum zu ungewöhnlich hohen Schadstoffkonzentrationen im weiten Grundwasserabstrom führen, wie diese am Modellstandort für die PAK beobachtet wurden.

Für die Untersuchung der im Grundwasser vorhandenen Kolloide wurden zwei unterschiedliche Messverfahren eingesetzt. Neben der Quantifizierung der Kolloidgröße und Kolloidkonzentration mittels Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) wurden zusätzlich Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop im ESEM-Modus (ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope) durchgeführt, mit dem eventuell am Standort vorhandene sehr große, diffuse Kolloide (suspendierte Partikel) erfasst werden sollten. Beide Messungen erfolgten durch das Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie Bereich Wasser- und Geotechnologie. Insgesamt umfasste der Beprobungsumfang die Multilevel-

messstellen E1/3, E2/8, E3/15 E4/19 und E5/21, wobei im Rahmen der LIBD-Messungen Grundwasserproben aus allen 5-Tiefenhorizonten untersucht wurden. Die zusätzlichen Untersuchungen der ESEM-Messungen erfolgten für die Messstellen E1/3, E3/15 und E5/21 für die Tiefen von 13-14 m sowie 24-25 m.

6.4.1 LIBD-Messungen

Die LIBD-Messung bietet im Gegensatz zu anderen herkömmlichen Partikelbestimmungsmethoden den Vorteil, dass eine Partikeldetektion bis in den unteren kolloidalen Größenbereich (bis 20 nm) bei sehr geringen Partikelkonzentrationen (ppt-Bereich) möglich ist [Bundschuh et al 2001(a)]. Dadurch konnten am Standort auch Partikel quantifiziert werden, die mit konventionellen Streulichtmethoden, wie PCS (Photonenkorrelations-Spektroskopie) nicht erfasst werden [Wagner 2002].

Das Messprinzip bei der LIBD beruht auf der Erzeugung von Plasmaereignissen (Breakdown-Ereignissen) durch einen gepulsten Laserstrahl, wobei die entstehenden Plasmalichtemissionen detektiert und gezählt werden. Ein so genanntes Breakdown-Ereignis tritt ein, wenn Materie mit Licht einer sehr hohen Intensität (Flächenleistungsdichte bis zu 10^{12} W/cm² [Ruzin 2003]) in Wechselwirkung tritt.

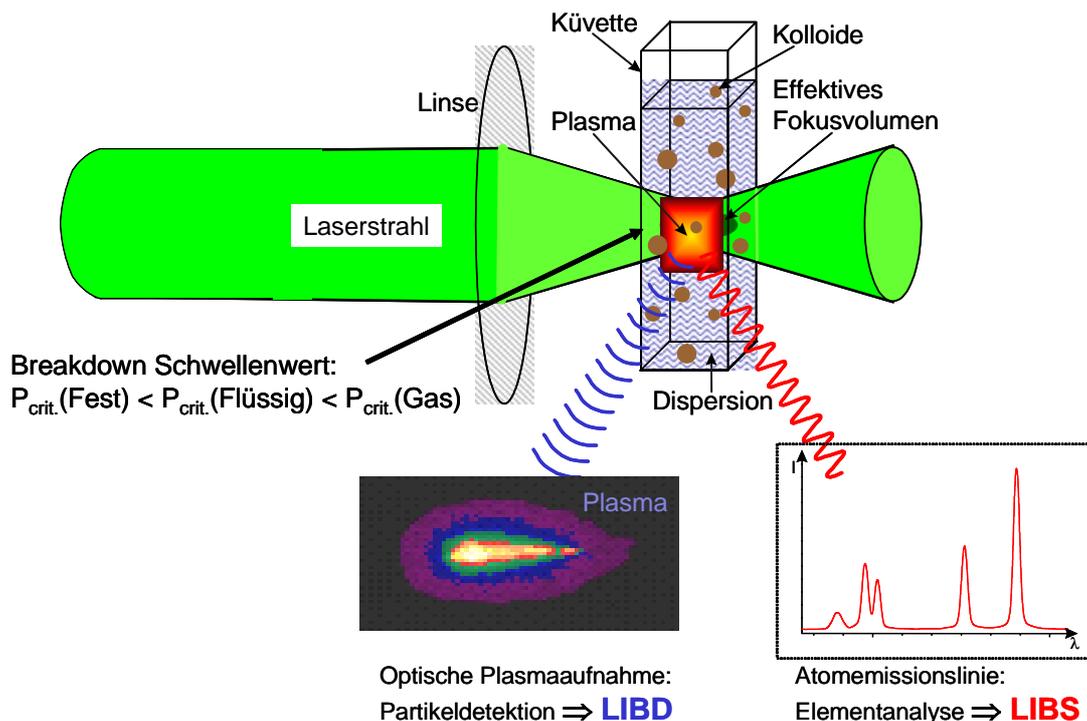


Abbildung 6.15: Prinzip der LIBD/LIBS (Laserinduzierte Breakdown Detektion bzw. Spektroskopie) nach Ngo Manh et al. [2003]

Erreicht wird dies, wie in Abbildung 6.15 dargestellt, durch die Fokussierung eines gepulsten Laserstrahls. Sobald Kolloide in den fokussierten Bereich gelangen, werden diese in den Plasmazustand überführt. Wie hoch die Leistungsdichte des fokussierten Laserstrahls allerdings sein muss, um ein Breakdown-Ereignis auszulösen (Breakdown-Schwelle), hängt von dem chemischen Aggregatzustand der Materie ab. Dieser so genannte Breakdown-Schwellenwert ist in Gasen am höchsten, geringer in Wasser und am kleinsten in Feststoffen [Bettis 1992]. Zur Bestimmung der Kolloide wird dieser Unterschied in den Breakdown-

Schwellenwerten zwischen Wasser und Feststoff (Kolloid) ausgenutzt, indem die Laserpulsenergie so eingestellt wird, dass sie über dem Breakdown-Schwellenwert der Kolloide liegt. Basierend auf der Anzahl und der Verteilung der Breakdown-Ereignisse wird die Partikelkonzentration und Partikelgröße ermittelt.

Die ebenfalls auf dem Prinzip der Plasmaerzeugung aufbauende LIBS (Laser induzierte Breakdown-Spektroskopie) wurde im Rahmen der Kolloiduntersuchungen nicht genutzt. Im Gegensatz zur LIBD werden bei der LIBS die mit dem Abkühlen des Plasmas auftretenden elementspezifischen Atomemissionslinien zur spektroskopischen Analyse genutzt [Bundschuh et al. 2001(b)], wodurch Kolloidhauptkomponenten analysiert werden können.

Mit dem Ziel Alterungsprozesse bei den Grundwasserproben (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Bildung mit evtl. Koagulation) weitgehend zu minimieren, erfolgte für jede untersuchte Multilevelmessstelle (E1/3, E2/8, E3/15, E4/19 und E5/21) eine gesonderte Probenahme. Somit konnte eine zeitnahe Kolloidbestimmung durch das Forschungszentrum Karlsruhe am Tag der Grundwasserentnahme gewährleistet werden.

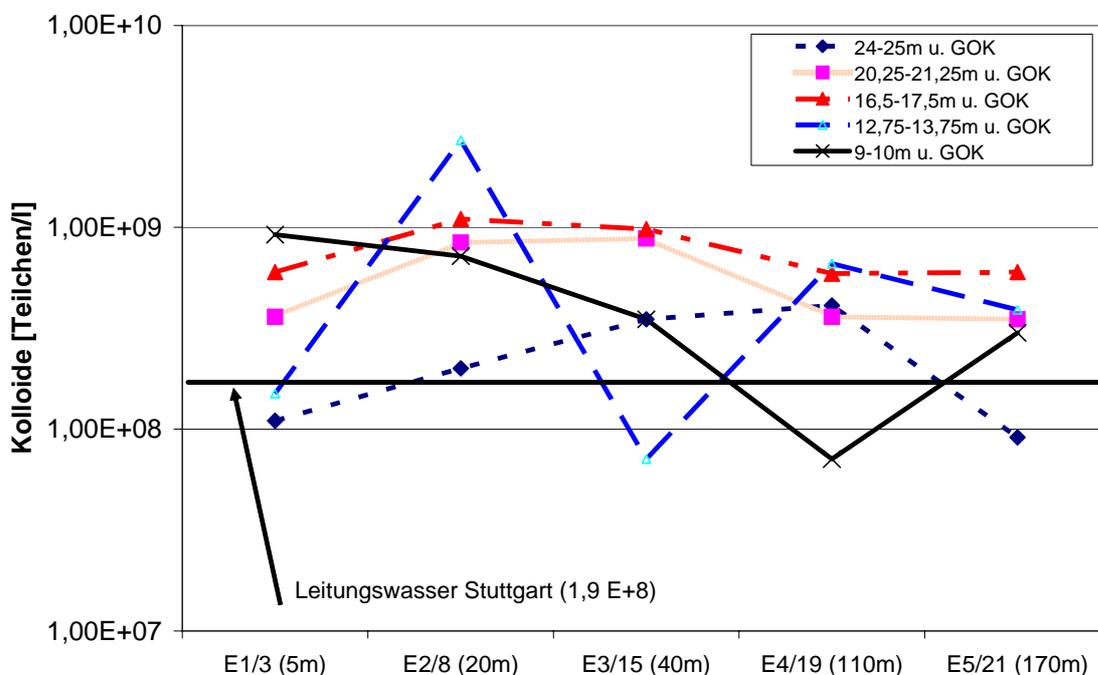


Abbildung 6.16: Teilchenanzahl im Grundwasser entlang Hauptfließrichtung (Messstellen E1/3 - E5/21)

Die Ergebnisse der Kolloiduntersuchung sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Wie sich hierbei zeigt, liegt die Anzahl der im Grundwasser vorhandenen Kolloide mit Ausnahme der Messstelle E2/8 (Tiefe 13-14 m u. GOK) in einer Größenordnung von ca. $5 \cdot 10^8$ Teilchen/Liter. Sie entspricht damit einer Größenordnung, die auch für eine Blindprobe (Leitungswasser Stuttgart) typisch ist. Ein Befund, der sich mit den Vor-Ort Beobachtungen deckt, da sich visuell in keiner Grundwasserprobe ein auffälliger Schwebstoffanteil feststellen ließ. Der deutlich erhöhte Wert der Messstelle E2/8 ist aufgrund der durchgeführten Einzelbestimmungen hingegen schwer interpretierbar. Eventuell könnte die erhöhte Kolloidteilchenanzahl in dieser Probe auf einen nicht erkannten Alterungseffekt der Probe zurückzuführen sein. Eine Mobilisierung im Filterkies verbliebener Feinkornanteile durch die Probenahme kann hingegen aus-

geschlossen werden, da die Messstelle klar gepumpt und bereits mehrmals beprobt worden war.

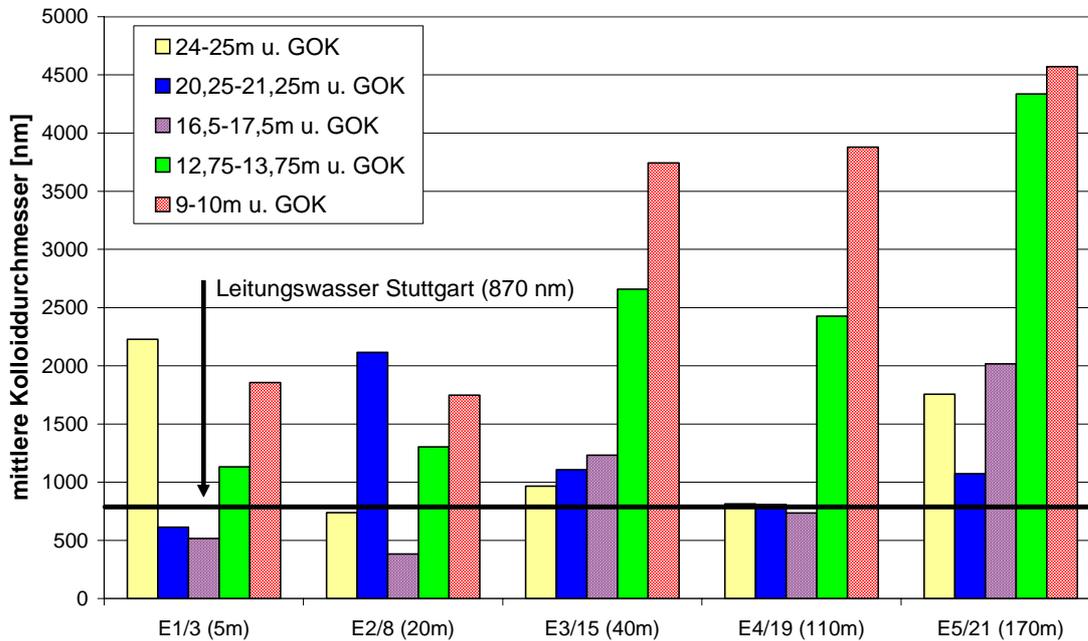
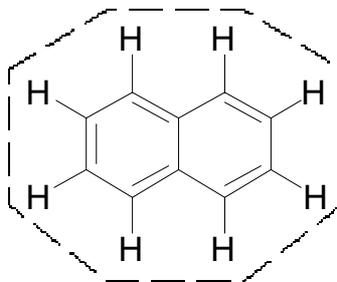


Abbildung 6.17: Mittlerer Kolloiddurchmesser entlang der Hauptfließrichtung (Messstellen E1/3 - E5/21)

Die ebenfalls mit Hilfe der LIBD-Messungen analysierten mittleren Kolloiddurchmesser (siehe Abbildung 6.17) weisen tendenziell größere Durchmesser im oberen Aquiferbereich auf. Speziell an den Messstellen E3/15, E4/19 und E5/21 konnten in den obersten zwei Filterhorizonten Kolloide festgestellt werden, deren Durchmesser über 2.000 nm beträgt. Eine mögliche Erklärung hierfür, könnten mit dem Sickerwasser ausgetragene Kolloide sein, die aus dem ungesättigten Bereich in die oberen Schichten des Grundwasserleiters verfrachtet wurden. So weisen die Grundwasserproben aus tieferen Aquiferbereich nur einen mittleren Kolloiddurchmesser auf, der in etwa dem des Leitungswassers entspricht (~ 1.000 nm).

Insgesamt lassen die Ergebnisse der Kolloiduntersuchungen vermuten, dass mit den verhältnismäßig niedrigen Kolloidgehalten (gleiche Größenordnung wie Leitungswasser) eine nur geringe Verfrachtung der PAK durch mobile Sorbentien am Modellstandort stattfindet.



C-C Bindungslänge = 140 pm [Beyer 1984]

C-H Bindungslänge = 109 pm
[abgeschätzt nach Beyer 1984]

⇒ Naphthalinoberfläche (2-Dimensional): ~ 2,8 E-01 nm²

Abbildung 6.18: Planare Kontaktoberfläche eines Naphthalinmoleküls

Wie groß eine mögliche Verfrachtung bei einer vollständigen Belegung der Kolloide mit z.B. Naphthalin wäre, lässt sich unter Berücksichtigung der Kolloidteilchenanzahl (Mittelwert aller

Einzelmessungen) von $5,7 \cdot 10^8$ Teilchen/Liter, dem Kolloiddurchmesser von 1.800 nm (Mittelwert aller Einzelmessungen) sowie der Kenntnis der Naphthalinoberfläche berechnen. Unter Berücksichtigung der C-C- und C-H-Bindungslängen ergibt sich für ein Naphthalinmolekül die in Abbildung 6.18 berechnete planare Kontaktfläche.

Legt man des Weiteren folgende Annahmen zugrunde

1. Kugelförmige Kolloide
2. Vollständige Belegung der Kolloidoberfläche mit Naphthalin
3. Keine Mehrschichtadsorption
4. Planare Orientierung des Naphthalins an der Kolloidoberfläche

kann gemäß Tabelle 6.6 aus den einzelnen Rechenschritten (1 – 7) in erster Näherung eine Naphthalinkonzentration von $\sim 4,4 \mu\text{g/l}$ für das Grundwasser abgeleitet werden, die durch Kolloide bedingt ist.

Tabelle 6.6: Abschätzung der kolloidbedingten Naphthalinkonzentration

1. mittlere Kolloidkonzentration [Teilchen/Liter]	2. mittlere Kolloiddurchmesser [nm]	3. mittlere Gesamtoberfläche [nm^2/Liter]	4. Moleküloberfläche Naphthalin [nm^2]
5,70 E+08	1,80 E+03	5,80 E+15	2,80 E-01
5. Kolloidsorbiertes Naphthalin [Moleküle/Liter]	6. Kolloidsorbiertes Naphthalin [mol/Liter]	7. Kolloidbedingte Naphthalinkonzentration [$\mu\text{g/l}$]	
2,07 E+16	3,45 E-08	4,41	

Stellt man diesen Befund in Relation zu den tatsächlich am Modellstandort im Grundwasser vorhandenen Naphthalinkonzentrationen, kann der kolloidale Transport nur eine untergeordnete Rolle bei der PAK-Verfrachtung spielen. So liegt z.B. am Modellstandort in 40 m Entfernung vom Schadensherd (Messstelle E3/15) in 13-14 m u. GOK eine Naphthalinkonzentration von $6.000 \mu\text{g/l}$ (siehe Tabelle 6.3) vor.

6.4.2 ESEM-Messungen

Um einen eventuellen Schadstofftransport durch große, diffuse Kolloide (suspendierte Partikel) auszuschließen, wurden zusätzlich Partikelbestimmungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops für ausgewählte Grundwasserproben durchgeführt. Bei der Rasterelektronenmikroskopie handelt es sich um eine Bestimmung von Feststoffoberflächen mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Die Oberflächenbestimmung erfolgt, indem die Probe mit dem Elektronenstrahl entlang eines festgelegten Rasters überstrichen wird, bis die gewünschte Oberfläche vollständig abgetastet ist. Die dabei auftretenden verschiedenen Wechselwirkungen, die bei der Abtastung mit dem energiereichen Elektronenstrahl erzeugt werden (rückgestreute, Sekundär- und Auger-Elektronen, Röntgenfluoreszenz sowie Photonen unterschiedlicher Energien), werden für verschiedene Oberflächenstudien genutzt [Skoog 1996]. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Elektronenmikroskopen bietet die Messung mit dem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) den Vorteil, dass Proben auch unter Wasserdampf-atmosphäre (bis 10 Torr) abgebildet werden können [Bradley 1999]. Zur Abbildung der Oberflächenstruktur werden dabei die aus dem primären Elektronenstrahl entstehenden Sekundärstrahlen genutzt.

Insgesamt wurden im Rahmen der ESEM-Messungen 6 ausgewählte Grundwasserproben vom Standort (E1/3, E3/15, E5/21 aus einer Tiefe von 13-14 m und 24-25 m) sowie eine Blindprobe aus Leitungswasser untersucht. Um Alterungsprozesse zu vermeiden, wurden wie bei den LIBD-Messungen die Probenahme und die analytische Bestimmung an einem Tag durchgeführt. Die Probenvorbereitung und Analyse erfolgten durch das Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie. Jeweils 150 ml Probe wurden über einen 0,2 µm Membranfilter abfiltriert und anschließend bei 0,9 Torr unter dem ESEM untersucht. Die mittels der ESEM-Technik untersuchten Proben zeigten keine kolloidalen Strukturen, die auf eine hohe Oberfläche und somit auf eine hohe Sorptionskapazität für Schadstoffe schließen lassen. So sind in Abbildung 6.19 lediglich die Oberflächenstrukturen der beiden verwendeten Membranfilter für die Grundwasserproben der Messstellen E3/15 und E1/3 zu erkennen.

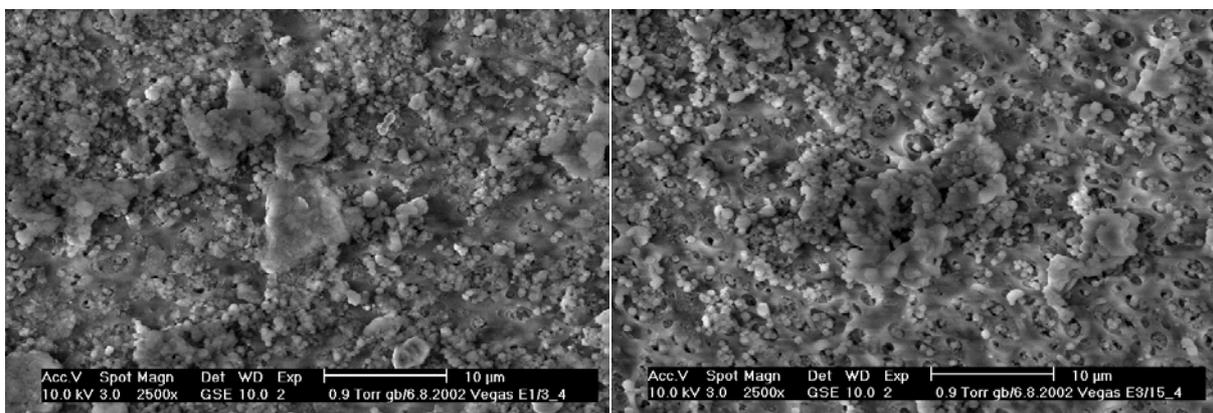


Abbildung 6.19: Aufnahmen der ESEM-Untersuchungen aus der Tiefe von 13-14 m u. GOK: (links: Messstelle E1/3; rechts: Messstelle E3/15)

Vereinzelt konnten, wie in Abbildung 6.20 dargestellt, in einigen Grundwasserproben (E5/21; E3/15) große Sand bzw. Tonkörner nachgewiesen werden, die allerdings aufgrund der geringen Anzahl nicht entscheidend für einen Schadstofftransport im Grundwasser verantwortlich sein können.



Abbildung 6.20: Aufnahmen der ESEM-Untersuchungen der Messstelle E5/21 aus einer Tiefe von 24-25 m u. GOK (links und rechts: SiO₂ Verbindungen)

6.4.3 Schlussfolgerungen aus den Kolloiduntersuchungen

Wie die Kolloiduntersuchungen gezeigt haben, liegen im Grundwasser nur verhältnismäßig wenige Kolloide vor. Mit etwa $5 \cdot 10^8$ Teilchen/Liter entspricht die Kolloidkonzentration in etwa dem eines Leitungswassers. Diese Kolloidkonzentration reicht nicht aus, um die hohen PAK-Konzentrationen im Grundwasser von einigen mg/l zu beschreiben. Einen möglichen Transport der hohen PAK-Frachten durch möglicherweise sehr große, diffuse Kolloide (suspendierte Partikel) konnte durch die ESEM-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Da sowohl die LIBD als auch die ESEM-Messungen auf keine relevante Verfrachtung der Schadstoffe durch Kolloide hinweisen, müssen die im Grundwasser nachgewiesenen PAK in gelöster Form vorliegen. Dies steht im Einklang mit der abgeleiteten guten PAK-Verfügbarkeit und den am Standort beobachteten gering sorbierten PAK-Mengen auf dem Aquifermaterial. Insgesamt stellen die geringen sorbierten PAK-Mengen auf dem Aquifermaterial und der mengenmäßig überwiegend im Wasser gelöste niedermolekulare PAK-Anteil eine sehr gute Randbedingung für mikrobiologische Abbauprozesse dar. Die gelösten Schadstoffkomponenten sind für mikrobiologische Prozesse gut zugänglich und können daher schneller mikrobiologisch umgesetzt werden. Würden hingegen die PAK im Wasser primär auf Kolloiden vorliegen, wäre der mikrobiologische Abbau erschwert.

7 Identifizierung der mikrobiologischen Aktivität am Modellstandort

Die Ergebnisse der Grundwasser- und Sedimentuntersuchungen (siehe Kapitel 6) haben gezeigt, dass die im Wasser entlang des Abstroms beobachtete Konzentrationsabnahme der niedermolekularen PAK nicht primär sorptionsbedingt ist. Der überwiegende PAK-Mengenanteil ist im Wasser gelöst und wird nicht durch Kolloide verfrachtet. Dieser Befund steht ebenfalls im Einklang mit den Ergebnissen der Verfügbarkeitsstudie aus Kapitel 5.9, mit der eine gute Verfügbarkeit der im Wasser gelösten PAK am Standort abgeleitet wurde. Die Konzentrationsabnahme der PAK im Grundwasser, bei gleichzeitig geringer Sorptionstendenz der niedermolekularen PAK, muss somit auf einen mikrobiologischen Abbau zurückgeführt werden. Dass ein mikrobiologischer Abbau am Modellstandort tatsächlich vorliegt, konnte in Batchversuchen experimentell bestätigt werden [Schulze 2003]. Zudem weisen Veränderungen im CKW-Muster entlang des Abstroms (siehe Kapitel 6.2.2) auf eine mikrobiologische Aktivität hin.

Um das Vorliegen einer mikrobiologischen Aktivität am Modellstandort zusätzlich zu untermauern, wurden zwei weitere, voneinander unabhängige Kenngrößen entlang der Hauptschadstoffachse untersucht. Dazu wurde zum einen der im Sediment vorhandene Eisen(II)/(III)-Gehalt und zum anderen die im Aquifer vorherrschende Temperatur bestimmt. Mit Hilfe der spezifischen Eisenbestimmung können (siehe Abschnitt 7.1) Bereiche eingegrenzt werden, in denen eisenreduzierende Prozesse stattfinden. Treten derartige Prozesse im Aquifer auf, ist dies folglich ein zusätzlicher Nachweis für die Existenz mikrobiologischer Abbauprozesse am Modellstandort. Anders als bei den Eisenuntersuchungen sind hingegen die direkt im Aquifer durchgeführten Temperaturmessungen unbeeinflusst von jeglicher Probenahme und von externen Störeinflüssen. Wie im Verlauf der Arbeit aufgezeigt werden soll, können diese ein geeignetes Instrument zur kostengünstigen In-Situ-Langzeitüberwachung von reaktiven mikrobiologischen Prozessen darstellen.

7.1 Bestimmung der Eisen(II)/(III)-Gehalte am Modellstandort

7.1.1 Hintergrund

Die Ermittlung des Eisengehalts im Aquifer wurde für die Identifizierung zur mikrobiologischen Aktivität ausgewählt, da sich in Studien [Lovley 1991, Lovley & Phillips 1987, Lovley & Phillips 1986, Roden & Zachara 1996] gezeigt hat, dass die Eisen(III)-Spezies unter anaeroben Bedingungen neben Nitrat, Mangan(IV), Sulfat und Kohlendioxid einen wichtigen terminalen Elektronenakzeptor beim oxidativen mikrobiologischen Abbau darstellen (siehe Tabelle 2.1). Sind Nitrat und Sauerstoff als Oxidationsmittel innerhalb der Schadstofffahne aufgezehrt, werden Eisen(III)-Verbindungen aus dem Sediment aufgrund der gegenüber von Sulfat und Kohlendioxid günstigeren Energieausbeute durch mikrobiologische Prozesse verstärkt zu Eisen(II) reduziert (Kapitel 2.3.4). Die gebildeten Eisen(II)-Ionen werden ins Grundwasser freigesetzt und können dort wieder Oxidations-, Fällungs- und Adsorptionsprozessen unterliegen. Im abstromigen Verlauf zur Altlast führen derartige Prozesse zu einer Verschiebung im Gehalt und in der Zusammensetzung der Eisenspezies im Aquifermaterial. Es bilden sich Bereiche im Aquifer aus, in denen es zu einer Veränderung der Eisen(II)-zu-Eisen(III) Verhältnisse im Feststoff kommt [Kennedy et al. 1998, Heron & Crouzet 1994 b]. So werden

im Nahbereich zu den Schadensherden vermehrt Eisen(II)-Spezies angetroffen, im Zustrom und im weiteren Abstrom überwiegen hingegen die Eisen(III)-Spezies im Feststoff.

Die eindeutige Identifizierung einer solchen Verschiebung im Eisenmuster ist jedoch nur mit Hilfe von Feststoffanalysen des Aquifermaterials möglich. Auf Grundwasseranalysen kann nicht zurückgegriffen werden, da Eisen(III) im Gegensatz zu Eisen(II) unter den gegebenen Bedingungen (pH ~ 7) im Grundwasser praktisch unlöslich ist und überwiegend als mineralischer Bestandteil im Aquifer vorliegt. Auch im Hinblick auf die Abschätzung des am Standort vorhandenen Eisen(III)-Oxidationspotentials sind Feststoffanalysen unabdingbar. Speziell bei Abbauvorgängen, die auf der Reduktion von Eisen(III) beruhen, ist eine derartige Abschätzung der Oxidationskapazität überaus wichtig. Zumal die Eisen(III)-Verbindungen als Oxidationsmittel nur im begrenzten Umfang im Aquifer vorhanden sind. Zwar stellen Eisen(III)-Verbindungen neben Sulfat, verglichen mit den geringen Mengen an Sauerstoff und Nitrat (typischerweise < 8mg/l O₂ bzw. < 10 mg/l NO₃⁻), einen bedeutsamen Elektronenakzeptoranteil dar [Kennedy et al. 1998], jedoch führen die Reduktionsprozesse zwangsläufig zu einem Verbrauch der im Aquifer vorhandenen Eisen(III)-Mineralien. Bei der Beurteilung des mikrobiellen Abbaus durch Eisen(III)-Reduktion kommt daher zusätzlich zur Identifizierung der Eisen(III)/(II)-Reduktionszone der Ermittlung der im Aquifer vorhandenen Eisen(III)-Gehalte eine besondere Bedeutung zu. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der in einem Aquifer vorliegenden Eisenspezies Gegenstand vieler Publikationen [Heron & Crouzet 1994 a; Heron & Crouzet 1994 b; Haese et al. 1997; Kennedy et al. 1998; Wallmann & Hennies 1993; Kennedy et al. 2001]. Naturgemäß spielen allerdings nur die Eisen(III)-Gehalte eine Rolle, die für mikrobiologische Abbauprozesse verfügbar sind. Der Ausdruck „bioverfügbares Eisen“ ist zwar begriffsmäßig definiert, der tatsächlich bioverfügbare Anteil kann aber naturwissenschaftlich nur schwer quantifiziert werden. Eine Abschätzung des biologisch verfügbaren Eisens erfolgt daher vielfach aus gewonnenen Sedimentproben mit verschiedenen milden nass-chemischen Aufschlussverfahren [Kennedy et al. 1998; Heron & Crouzet 1994 b].

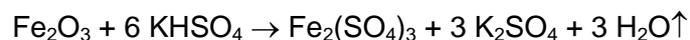
Eisen liegt in Böden und Aquifern aufgrund seiner Elektronenkonfiguration (sechs d-Elektronen in der M- und zwei s-Elektronen in der N-Schale) überwiegend in der zwei- oder dreiwertigen Oxidationsstufe vor. Die dabei häufigsten oxidischen und sulfidischen Eisenmineralien, die nach Heron & Crouzet [1994 b] in aeroben und anaeroben Aquifern angetroffen werden, sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Häufig anzutreffende Eisenspezies in aeroben und anaeroben Aquifern

Eisenminerale	Bezeichnung	Chemische Formel
Fe(III)	Eisen(III)-hydroxid	Fe(OH) ₃
	Goethit	α-FeO(OH)
	Lepidokrokit („Rost“)	γ-FeO(OH)
	Hämatit	α-Fe ₂ O ₃
Fe(II)	Siderit	FeCO ₃
	Magnetkies	FeS
	Pyrit	FeS ₂
Fe(II)/Fe(III)	Magnetit	Fe ₃ O ₄

Das in Form von Eisen(III)-hydroxid (wasserreiches Hydroxid der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) gebundene Eisen tritt insbesondere in Aquiferbereichen auf, wenn z.B. reduziertes Eisen(II)-haltiges Wasser in Kontakt mit sauerstoffhaltigem Grundwasser kommt. Die gelösten Eisen(II)-Ionen werden oxidiert und fallen als Eisen(III)-hydroxide im Wasser aus und führen unter anderem zu den typischen Verockerungserscheinungen in Brunnen. Unterliegt das Eisen(III)-hydroxid einer Dehydrierung, bildet sich Goethit aus, das sich auch in der Natur als „Nadeleisenerz“ (dunkelbraune Nadeln) findet [Holleman 1985]. Eine im Vergleich zum Goethit unbeständigere Modifikation des Metahydrids $\text{FeO}(\text{OH})$ stellt der Lepidokrokit dar, eine Eisen(III)-Verbindung, die auch gemeinhin als „Rost“ bezeichnet wird.

All diesen o.g. Eisen(III)-Verbindungen ist gemeinsam, dass sie durch Zugabe von (verdünnten) Säuren gut und vergleichsweise schnell in Lösung gebracht werden können. Nahezu unlöslich in Säuren ist hingegen Hämatit, der z.B. durch weitere Wasserabspaltung aus Goethit (Temperatur von 220°C) entsteht [Holleman 1985]. Dennoch werden in verschiedenen Publikationen Säureaufschlüsse angewendet, um den als Hämatit vorliegenden Eisen(III)-Anteil in Sedimenten zu ermitteln [Heron & Crouzet 1994 b; Kennedy et al. 1999; Haese et al. 1997]. Teilweise werden hierbei Wiederfindungsraten von deutlich über 70 % erhalten. Dieser Befund einer guten Säurelöslichkeit des Hämatits steht im deutlichen Widerspruch zu gängigen Lehrbüchern in der Chemie [Holleman 1985; Schmidkonz 2002; Jander 1989, Lux & Fichtner 1992]. Zur quantitativen Bestimmung des Eisen(III)-oxids werden in chemischen Lehrbüchern Verfahren angewendet, die z.B. auf einem sauren Schmelzaufschluss mit Kaliumhydrogensulfat basieren. Die Umsetzung entspricht folgender Bruttogleichung:



Sehr wahrscheinlich ist die in den verschiedenen Publikationen festgestellte Säurelöslichkeit von Eisen(III)-oxid auf die Verwendung von künstlich hergestellten Eisen(III)-Verbindungen zurückzuführen, da die Eigenschaften des Eisen(III)-oxids stark von dessen Vorbehandlung abhängen. Zum Beispiel löst sich künstlich hergestelltes, sehr schwach erhitztes Eisen(III)-oxid langsam in Säuren, wogegen geglühtes Eisen(III)-oxid auch in heißen konzentrierten Säuren unlöslich ist [Holleman 1985]. Natürliches Eisen(III)-oxid (Hämatit) unterliegt jedoch über geologische Zeiträume einer Diagenese und ist mit künstlich hergestellten Eisen(III)-oxiden nicht vergleichbar. Insofern sollte zur Bestimmung der Wiederfindungsrate von Eisen(III) aus Hämatit bei nasschemischen Extraktionsverfahren nicht auf industriell hergestellte Eisen(III)-oxide zurückgegriffen werden.

Ebenfalls fast unlöslich in Säuren ist Magnetit (Fe_3O_4), ein sehr stark ferromagnetisches Eisen(II/III)-oxid mit Spinellstruktur. Es stellt die stabilste Oxidform des Eisens dar und wird wegen seiner großen Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und Chlor [Holleman 1985] unter anderem zur Herstellung von Elektroden für die Chloralkali-Elektrolyse verwendet. Die geringe Löslichkeit spiegelt sich auch in den von Kennedy et al. [1998] durchgeführten Versuchen wider. So ließen sich auch nach 48 h unter Anwendung einer heißen 12 n HCL-Lösung nur etwa 1 % an Eisen aus dem Magnetit extrahieren. Die in der Literatur ebenfalls für Magnetit beschriebenen guten Eisen-Extraktionsausbeuten mit Säureaufschlüssen [Heron & Crouzet 1994 b] sind vor diesem Hintergrund allerdings wenig plausibel.

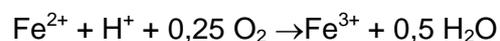
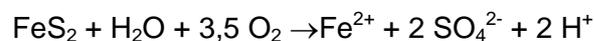
Hinsichtlich der in Tabelle 7.1 aufgelisteten Eisen(III)-Verbindungen sind die Eisen(II)-spezies Siderit und Magnetkies mit Säureaufschlüssen gut zugänglich und können schon mit

verdünnten, schwachen Säuren leicht in Lösung gebracht werden. Zum Beispiel ist Siderit schon in kohlendioxidhaltigem Wasser unter Bildung von Eisen(II)-Hydrogencarbonat löslich:



Neben dem Mineral Magnetkies tritt Eisensulfid sehr häufig aufgrund von Fällungsreaktionen von gelösten Eisen(II)-Ionen mit Sulfid (aus Sulfatreduktion) in anaeroben Aquifern auf. So konnten unter anderem Kennedy et al. [1998; 1999] und Heron & Crouzet [1994 b] in Aquifern mit einem hohen organischen Schadstoffanteil einen erhöhten Eisensulfidanteil nachweisen. Visuell äußert sich dieser erhöhte Eisensulfidanteil in anaeroben Zonen durch die schwarze Verfärbung des Aquifermaterials, wobei das frisch gebildete Eisensulfid im feuchten Zustand an Luft nicht beständig ist und unter Aufhellung der Färbung zu Eisen(III)-Hydroxid und Schwefel oxidiert [Holleman 1984].

Beim Pyrit erfolgt die Mineralbildung magmatisch-hydrothermal, metamorph oder sedimentär. Im anoxischen Milieu entsteht Pyrit unter der Beteiligung von Bakterien, die gelöste Sulfationen zu Sulfid reduzieren. Das Sulfid reagiert wiederum mit Eisen(II) zu metastabilem Eisen-Monosulfid, welches in einem langsamen diagenetischen Prozess zu Pyrit umgeformt wird [Kennedy et al. 1998; Hakanson & Jansson 1993]. Gegenüber den beiden Eisen(II)-Verbindungen Siderit und Magnetkies weist Pyrit eine wesentlich höhere Säurebeständigkeit auf und geht z.B. mit konzentrierter Salzsäure [Rösler 1980; Schröcke & Weiner 1981] nicht in Lösung. Unter oxidativen Randbedingungen ist Pyrit hingegen nicht stabil. Auf diese Weise ist es möglich, mit einer H_2O_2 -Lösung oder mit oxidativ wirksamer Salpetersäure natürlich gebildetes Pyrit aufzuschließen und in Lösung zu bringen. Hierbei wird das im Pyrit enthaltene Sulfid und Eisen(II) entsprechend



zu Sulfat und Eisen(III) aufoxidiert. Bei dieser Reaktion nimmt die Acidität der Lösung insgesamt zu. Der Effekt der pH-Wert Erniedrigung konnte im Rahmen von Vorversuchen ebenfalls festgestellt werden, als Pyrit mit einer pH-neutralen Wasserstoffperoxidlösung versetzt wurde.

7.1.2 Konzeption eines Extraktionsschemas zur Bestimmung der Eisengehalte im Aquifer

Liegen eisenreduzierende Prozesse am Standort vor, müsste sich dies entsprechend Abschnitt 7.1.1 in einer Verschiebung im Gehalt und in der Zusammensetzung der Eisenspezies entlang des Abstroms äußern. In diesem Zusammenhang kommt der Kapazität an Eisen(III) als auch der Eisenverfügbarkeit eine zentrale Rolle zu (siehe Abschnitt 7.1.1). Vor dem Hintergrund, dass speziell bei NA-Fragestellungen für die räumliche Auskartierung eisenreduzierender Bereiche und für die Abschätzung der Eisen(III)-Oxidationskapazität sowie der Eisenverfügbarkeit geeignete Erkundungs- bzw. Beurteilungsmethoden fehlen, wurde ein nasschemisches Extraktionsverfahren entwickelt. Aufbauend auf dem unterschiedlichen Lösungsverhalten der Eisenspezies gegenüber Säuren, waren hierzu verschiedene Säureaufschlüsse geplant, die zu einem Extraktionsschema zusammengestellt und auf ausgewählte Feststoffproben aus der Fahnenachse angewendet werden sollten. Der Aufbau des Extraktionsschemas ist in Abbildung 7.1 dargestellt, wobei für die Konzeption und Ausarbeitung des

Schemas die typischerweise im Aquifer vorhandenen Eisenverbindungen aus Tabelle 7.1 berücksichtigt wurden.

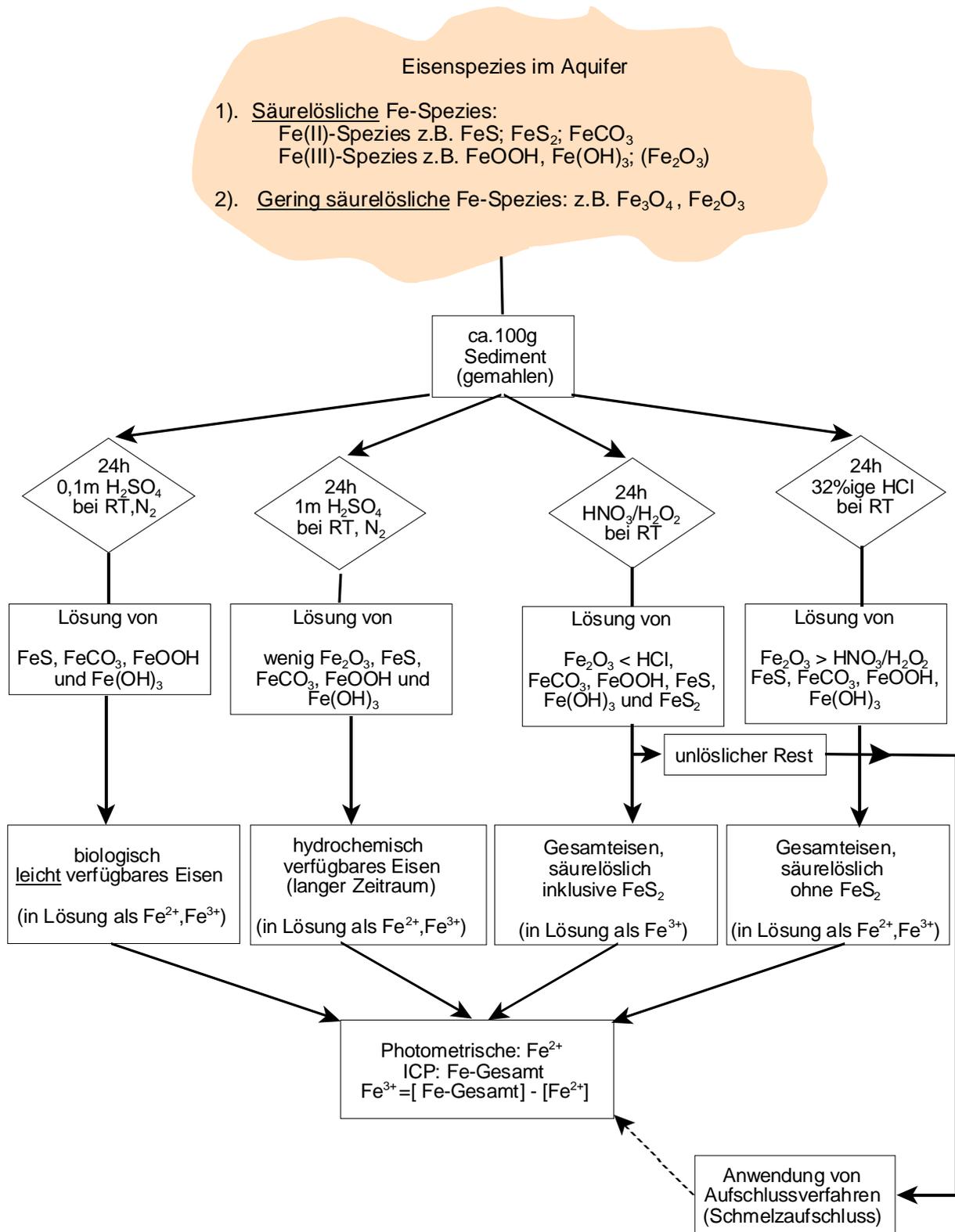


Abbildung 7.1: Extraktionsschema zur Eisenbestimmung

Insgesamt beinhaltet das Extraktionsschema vier verschiedene Säureaufschlüsse, die unabhängig voneinander auf das zu untersuchende Feststoffmaterial vom Modellstandort angewendet wurden. Als schwacher Säureaufschluss wurde eine 0,1 m H₂SO₄ Lösung verwendet, mit dem die leicht löslichen Eisenanteile im Aquifer, wie z.B. frisch gebildetes Eisen(III)-

Hydroxid, Eisensulfid und Eisencarbonat erfasst werden sollten. Dieser Anteil wurde als leicht verfügbares Eisen definiert, der biologisch gut zugänglich ist. Auf die Verwendung einer 0,5 m HCl-Lösung zur Abschätzung des bioverfügbaren Eisens [Kennedy et al. 1998] wurde nicht zurückgegriffen, da diese zu Minderbefunden bei der photometrischen Eisen(II)-Bestimmung nach DIN 38406-E1 führte. Dieser Befund zeigte sich insbesondere bei durchgeführten Vorversuchen mit Sedimentproben vom Standort, da sich trotz Gegenwart von Eisen(II)-Verbindungen und Zugabe von 1,10-Phenanthrolin kein orangeroter Farbkomplex ausbildete.

Der über einen längeren Zeitraum in das Grundwasser freigesetzte Eisenanteil sollte durch den 1 m H₂SO₄-Aufschluss widergespiegelt werden. Er stellt das hydrochemisch verfügbare Eisen dar und ist eine Art „Best Case Scenario“ von potentiell für Mikroorganismen zugänglichem Eisen. Die beiden Aufschlüsse mit 32%iger HCl und HNO₃/H₂O₂ (Volumenverhältnis: 3:1) dienen schließlich dazu, den zusätzlich zu den H₂SO₄-Aufschlüssen, säurelöslichen aber mikrobiologisch unzugänglichen Eisengehalt im Sediment zu bestimmen. Aufgrund der oxidierenden Wirkung der Mischung aus HNO₃/H₂O₂ wird bei diesem Säureaufschluss gegenüber dem HCl-Aufschluss zusätzlich Pyrit miterfasst. Auf die Verwendung mit 32%iger HCl wurde zurückgegriffen, da in der Literatur vielfach konzentrierte Salzsäure zur Erfassung des im Aquifer vorliegenden Eisengehaltes vorgeschlagen wird [Heron & Crouzet 1994 b]. Die Bestimmung der Eisen(II)- und Eisen(III)-Gehalte, wie sie nach den Schwefelsäureaufschlüssen durchgeführt werden kann, ist bei der Anwendung der Aufschlüsse mit 32%iger HCl der HNO₃/H₂O₂ nicht möglich. Zum einen werden bei der Verwendung der HNO₃/H₂O₂ Aufschlüsse alle ursprünglich vorliegenden Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III) aufoxidiert. Zum anderen kommt es bei der 32%igen HCl zu einer Störung bei der photometrischen Eisen(II)-Bestimmung. Eventuell ist diese Störung auf die hohen Chloridkonzentrationen zurückzuführen, die die Ausbildung von Chlorokomplexen mit den gelösten Eisenionen begünstigen.

Auch nach den stärksten Aufschlüssen (32%ige HCl und HNO₃/H₂O₂) verbleibt ein noch un-aufgeschlossener Restanteil an Eisen im Aquifermaterial (z.B. Eisensilicate und Eisenminerale wie z.B. Hämatit). Für die Bestimmung des tatsächlich im Sediment vorliegenden Gesamteisengehaltes müsste daher dieser unlösliche Rest, wie in Abbildung 7.1 dargestellt ist, aufgeschlossen werden. Im Hinblick auf eine Identifizierung mikrobiologischer Prozesse sowie zur Beurteilung des mikrobiologisch zugänglichen Oxidationspotentials an Eisen(III)-Verbindungen am Modellstandort, wurde ein derartiger Verfahrensschritt allerdings nicht durchgeführt, da dieser gebundene Eisenanteil nach derzeitigem Kenntnisstand für mikrobiologische Prozesse unzugänglich sein sollte.

Basierend auf dem schematisch dargestellten Extraktionsansatz (siehe Abbildung 7.1), wurden Vorversuche mit verschiedenen Eisenverbindungen durchgeführt. Hierbei sollten die postulierten Unterschiede in den Extraktionsausbeuten bei den Säureaufschlüssen überprüft und die Wiederfindungsraten ermittelt werden. Eingesetzt wurden leichtlösliche Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen in Form von Eisen(II)-Sulfid und Eisen(III)-Nitrat sowie die natürlichen Eisenminerale Pyrit und Hämatit. Auf die Verwendung von Eisenmineralien wurde zurückgegriffen, da im Rahmen der Überprüfung auch der Einfluss der Diagenese auf das Lösungsverhalten des im Aquifer vorkommenden Hämatits und Pyrits untersucht werden sollte. Die detaillierte Vorgehensweise zur Überprüfung der Säureaufschlüsse ist in Abbildung 7.2 zusammengestellt.

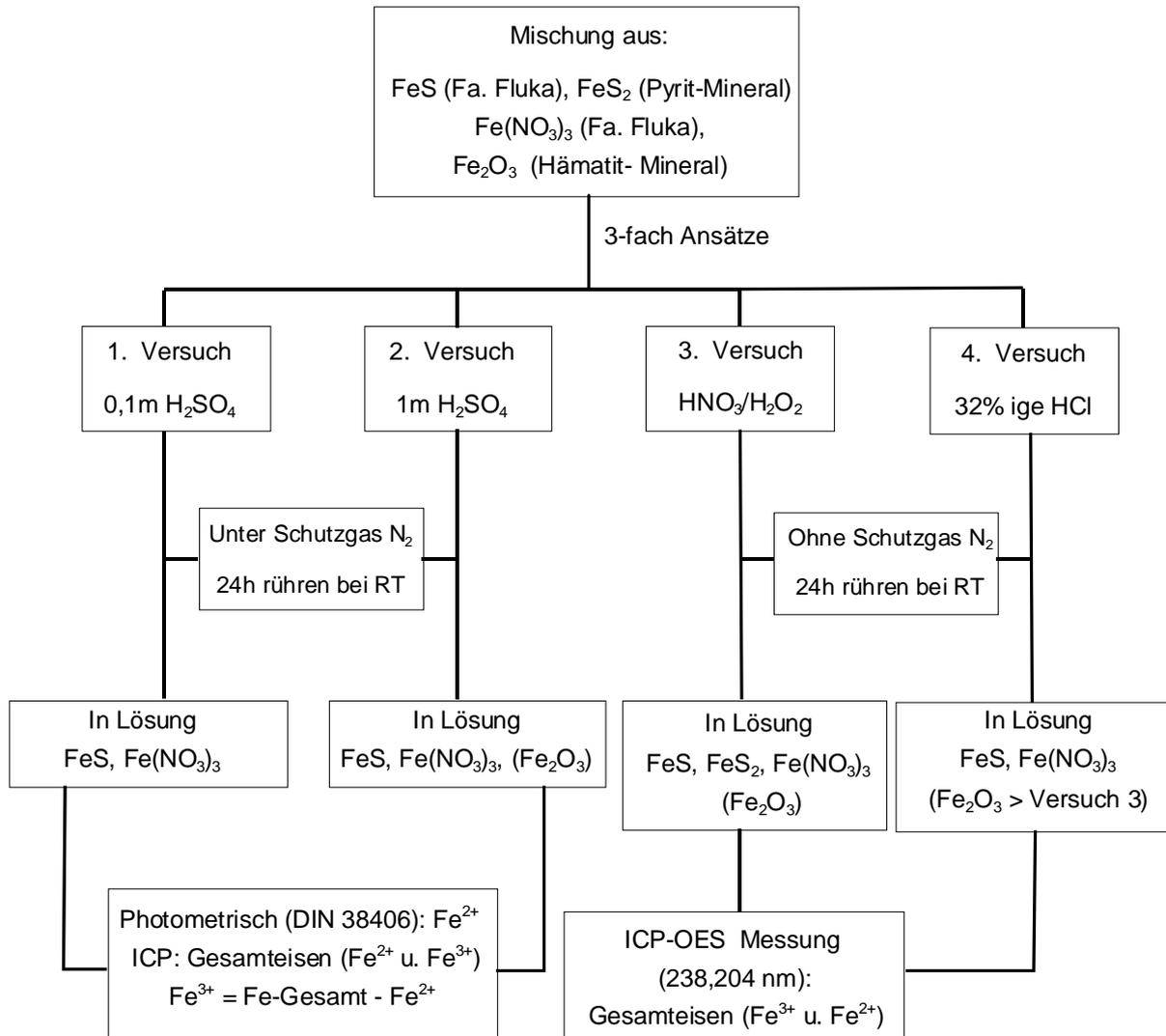


Abbildung 7.2: Vorgehensweise zur Überprüfung der verschiedenen Säureaufschlussverfahren

Insgesamt wurden für jeden Säureaufschluss 3-fach Ansätze hergestellt. Nach Einwaage der Eisenverbindungen und entsprechender Säurezugabe wurde das Gemisch mit einem Magnetrührer 24 h gerührt. Sowohl der 0,1 m H₂SO₄ als auch der 1 m H₂SO₄ Säureaufschluss erfolgte unter Schutzgas (N₂) bei Raumtemperatur. Zwar sind die Eisen(II)-Ionen im sauren Bereich weniger stark reduzierend [Jander & Blasius 1989], jedoch sollten mögliche Oxidationsreaktionen während der Durchführung der Säureaufschlüsse, die zu Minderbefunden an Eisen(II) führen könnten, durch eine Stickstoffatmosphäre ausgeschlossen werden. Für die Säureaufschlüsse mit HNO₃/H₂O₂ und 32%iger HCl wurde hingegen kein Schutzgas verwendet, da in beiden Fällen nur der Gesamteisengehalt mittels ICP-OES (Optima 2000 DV mit AS-90 von Perkin Elmer) unspezifisch bestimmt wurde. Im Gegensatz dazu erfolgte für die beiden H₂SO₄-Aufschlüsse eine Quantifizierung der Eisen(II)- und Eisen(III)-Gehalte. Die Eisen(II)-Gehalte wurden entsprechend DIN 38406-E1 bei 514 nm photometrisch (Lambda 14 Spectrometer von Perkin Elmer) bestimmt, die der Eisen(III)-Gehalte aus Differenzbildung der ICP-OES Messwerte (Summe aus Eisen(II) und Eisen(III)) und der photometrisch ermittelten Eisen(II)-Gehalte.

Wie sich während der Versuchsdurchführung zeigte, konnte Hämatit mit allen Säureaufschlüssen innerhalb von 24 h nicht in Lösung gebracht werden. Pyrit konnte nur oxidativ mit

HNO₃/H₂O₂ gelöst werden und war gegenüber den anderen beiden Säuren (32%ige HCl und H₂SO₄) beständig. Eisen(II)-Sulfid und Eisen(III)-Nitrat lösten sich in allen Säuren rückstandslos auf. Das beobachtete Lösungsverhalten der unterschiedlichen Eisenverbindungen entspricht somit den in Abbildung 7.2 getroffenen Annahmen und wurde durch die Messergebnisse der analytischen Untersuchungen bestätigt. Diese sind zusammen mit den Einwaagen und den für die jeweiligen Säureaufschlüsse als lösbar angenommenen Eisenmengen (= postulierte Eisenmenge) in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Überprüfung der verschiedenen Säureaufschlussverfahren

	Einwaage Fe(II) (Summe) [mg]	Fe(II)-Menge postuliert (gelöst) [mg]	Messergebnis Fe(II) [mg]	Einwaage Fe(III) (Summe) [mg]	Fe(III)-Menge postuliert (gelöst) [mg]	Messergebnis Fe(III) [mg]
0,1 m H ₂ SO ₄	14,8 ± 1,5	7,2 ± 0,6	8,9 ± 0,7	19,4 ± 0,6	2,8 ± 0,1	3,0 ± 1,1 ^{*1)}
1 m H ₂ SO ₄	16,4 ± 2,2	7,0 ± 0,5	7,0 ± 0,8	19,6 ± 1,0	3,0 ± 0,3	4,1 ± 1,2 ^{*1)}
HNO ₃ /H ₂ O ₂	16,0 ± 1,0	-----	-----	21,0 ± 6,2	18,8 ± 1,1 ^{*2)}	16,4 ± 1,7 ^{*2)}
32%ige HCl	16,4 ± 1,5	-----	-----	21,6 ± 2,6	9,3 ± 0,1 ^{*2)}	10,0 ± 0,2 ^{*2)}

^{*1)} nach Fehlerfortpflanzung folgt für $\sigma_{\text{Fe(III)}}^2 = \sigma_{\text{Fe(II+III)}}^2 + \sigma_{\text{Fe(II)}}^2$; ^{*2)} entspricht Fe(II+III)

Für die beiden H₂SO₄-Aufschlüsse stimmen die ermittelten Eisengehalte mit den postulierten Eisengehalten gut überein. Dieser Befund resultiert daraus, dass von den eingesetzten Eisenverbindungen nur Eisen(II)-Sulfid und Eisen(III)-Nitrat gelöst wurden. Eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den vorausgesagten und analytisch ermittelten Eisenmengen gilt auch bei den Aufschlüssen mit HNO₃/H₂O₂ und 32%iger HCl. Der gegenüber dem Aufschluss mit 32%iger HCl höhere Gesamteisengehalt bei HNO₃/H₂O₂ ist hierbei auf den zusätzlich vollständigen Aufschluss des Pyritminerals zurückzuführen.

Zur Ermittlung der einzelnen Wiederfindungsraten dürfen jedoch aufgrund der Selektivität der Säureaufschlüsse nur die Eisenverbindungen berücksichtigt werden, die auch durch die verschiedenen Säureaufschlüsse in Lösung gebracht werden. Als richtiger Wert ist daher nicht die Einwaage, sondern die aus dem unterschiedlichen Lösungsverhalten der Eisenverbindungen hergeleitete postulierte Eisenmenge aus Tabelle 7.2 zugrunde zu legen. Die vor diesem Hintergrund ermittelten Wiederfindungsraten der eingesetzten Eisenverbindungen sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Beim Vergleich der Wiederfindungsraten wird ersichtlich, dass die Wiederfindung mit Ausnahme vom HNO₃/H₂O₂-Aufschluss, zwischen 100 – 140 % liegen. Für die Beurteilung des Extraktionsansatzes (siehe Abbildung 7.2) ist dieser Überbefund angesichts der variierenden Zusammensetzung von natürlichen Mineralien dennoch akzeptabel. Zumal der Überbefund wahrscheinlich eine Folge der eingesetzten Mineralien Pyrit und Hämatit ist. So ist ein Freisetzen von leichtlöslichen, in die Minerale eingebundenen Eisenverbindungen, nicht auszuschließen. Insgesamt entspricht das beobachtete Lösungsverhalten der eingesetzten Eisenverbindungen den ursprünglich getroffenen Annahmen des ausgearbeiteten Extraktionsschemas. Mit Anwendung der verschiedenen Extraktionsverfahren sollten daher Unterschiede in der Eisenverfügbarkeit aufgezeigt werden können und zugleich in erster Näherung Abschätzungen zum Oxidationspotential möglich sein.

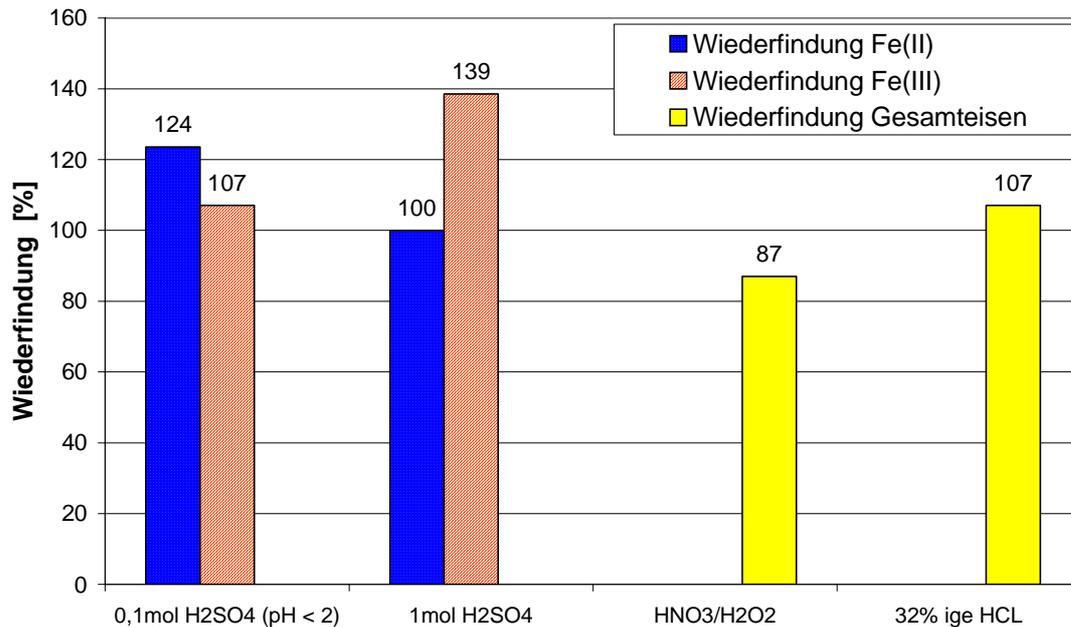


Abbildung 7.3: Wiederfindungsraten für die eingesetzten Eisenverbindungen

7.1.3 Probengewinnung und Probenvorbereitung für die Eisenuntersuchung am Modellstandort

Zur Untersuchung der Eisen(II)/(III)-Gehalte wurden während der Errichtung der Tiefenmessstellen E0/T28 (Oberstrom), T26, E3/T15, E5/T21, E6/T22 und E7/T27 (siehe Lageplan Abbildung 3.1) aus unterschiedlichen Tiefen Sedimentproben aus dem Schuppenmaterial der Bohrungen entnommen. Die während der Bohrung in 1 L Kunststoffflaschen abgefüllten, nassen Sedimentproben wurden schließlich bis zur Analyse bei 8°C in einem Kühlraum gelagert. Im Gegensatz zu den Messstellen E0/T28, E6/T22 und E7/T27 wies das Aquifermaterial der Messstellen T26, E3/T15, und E5/T21 aus dem Tiefenbereich zwischen 13-14 m u. GOK eine Schwarzfärbung mit einem deutlich wahrnehmbaren faulig-schwefligen Geruch auf. Schon allein dieser Befund deutet auf mikrobiologische Prozesse sowie auf sulfidische Verbindungen (Schwarzfärbung durch Eisen bzw. Mangansulfide) hin. Da die Proben aus den anderen Tiefenbereichen keine solchen visuellen Verfärbungen zeigten, erfolgte die detaillierte Bestimmung der Eisenverbindungen im Aquifermaterial nur für den Tiefenbereich zwischen 13-14 m u. GOK.

Für die Analyse einer Sedimentprobe wurde im ersten Aufarbeitungsschritt das in der Kunststoffflasche befindliche Restwasser abdekantiert. Anschließend erfolgte die Entnahme einer Teilprobe (ca. 1000 g) aus dem Zentrum des Kunststoffbehälters. Wie sich im Fall der Sedimentproben von T26, E3/T15, und E5/T21 zeigte, wiesen die Sedimentproben nach der Lagerung noch die gleichen charakteristischen Merkmale einer Schwarzfärbung und eines fauligen Geruchs auf, die auch direkt bei der Probengewinnung festgestellt werden konnten.

Die entnommene Teilprobe wurde gefriergetrocknet und anschließend auf eine Korngröße < 3 mm vorgesiebt. Der dabei angefallene Siebrückstand wurde in einen Aluminiumstandzylinder überführt und mit einem Aluminiumstempel manuell zerkleinert. Das so zerkleinerte Material wurde erneut gesiebt (< 3 mm) und der bereits vorgesiebten Probe zugeführt. Nach

der Homogenisierung beider Probenanteile wurde für die weitere Zerkleinerung das Feststoffmaterial in einer Kugelmühle mit einem Achatbecher und entsprechenden Achatkugeln auf eine Fein-Mittelkornfraktion aufgemahlen. In Abbildung 7.4 sind die unterschiedlichen Probenzerkleinerungsschritte zusammengefasst dargestellt.



Abbildung 7.4: Probenzerkleinerung (von links: Ausgangsmaterial, manuelle Zerkleinerung, Mahlung mit Kugelmühle)

7.1.4 Eisen(II)/(III) Bestimmung

Die aus dem Probenvorbereitungsschritt gewonnen trockenen, homogenisierten Feststoffproben wurden für die unterschiedlichen Extraktionsaufschlüsse in Erlenmeyerkolben eingewogen und mit den entsprechenden Säuren versetzt. Die Durchführung der H_2SO_4 -Aufschlüsse erfolgte hierbei, wie bei den Vorversuchen, unter Luftausschluss. In Tabelle 7.3 sind die eingesetzten Probenmengen sowie die jeweiligen Säurevolumina aufgeführt.

Tabelle 7.3: Säurevolumina und Probenmengen

	0,1 molare H_2SO_4	1 molare H_2SO_4	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1)	32% HCl
Probenmenge	5 g	5 g	5 g	5 g
Säurevolumina	100 ml	50 ml	50 ml	25 ml

Bedingt durch die hohe Pufferkapazität der im Sediment enthaltenen Carbonate (z.B. Calciumcarbonat) mussten die Säurevolumina für jeden Extraktionsversuch individuell gewählt werden. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass während des Aufschlusses immer ein pH-Wert von < 2 in der Lösung vorlag. Auch bei der anschließenden Feststoffabtrennung (ohne Schutzgas) konnten durch den niedrigen pH-Wert daher Fällungsreaktionen durch die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus Eisen(II) weitgehend ausgeschlossen werden.

In der gängigen Literatur zur Eisen(II)/(III)-Bestimmung für Sedimentproben wird der Effekt des H^+ -Ionen-Verbrauchs allerdings nicht berücksichtigt. Im Allgemeinen wird mit festen Säurevolumina gearbeitet und der pH-Wert nach erfolgter Extraktion nicht überprüft [Heron & Crouzet 1994 b; Kennedy et al. 1999; Haese et al. 1997]. Somit können pH-Wert Verschiebungen nicht erkannt und eventuelle Fällungsreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Inso-

fern ist es fraglich, ob die in der Literatur angewendeten Aufschlussmethoden auch bei carbonathaltigen Aquifermaterialien zu reproduzierbaren und aussagekräftigen Ergebnissen führen.

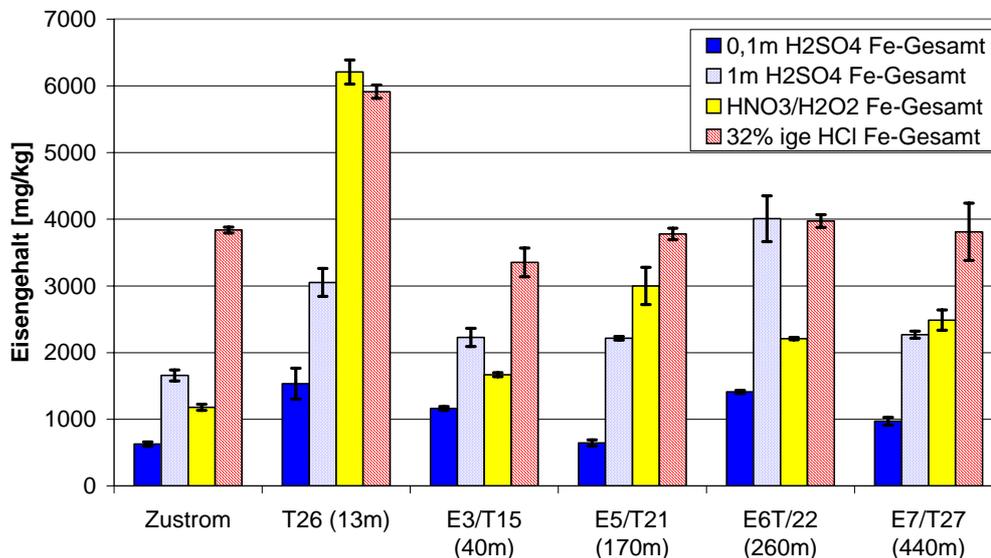


Abbildung 7.5: Eisengehalte des Aquifermaterials (Fe^{2+} und Fe^{3+}) im Zustrom und im Abstrom zur Schadensquelle (Messstellen T26 bis E7/T27)

In Abbildung 7.5 sind die Gesamteisengehalte der analysierten Sedimentproben für die unterschiedlich starken Säureaufschlüsse dargestellt. Mit Ausnahme der Sedimentprobe E6/22 konnten, wie erwartet, die höchsten Extraktionsausbeuten mit dem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ und dem 32%igen HCl Säureaufschluß erzielt werden. Ein gegenüber den anderen Messstellen deutlich erhöhter Gesamteisenanteil (6000 mg/kg) liegt im Sediment der Messstelle T26 vor. Berücksichtigt man die Lage der Messstelle (direkt im Abstrom zur Schadensquelle) sowie die damit verbundenen Randbedingungen (anaerobe Verhältnisse, hohe Sulfid- und Eisen(II)-Konzentrationen im Grundwasser [Schulze 2003]) könnten die erhöhten Eisengehalte, vor dem Hintergrund mikrobiologischer Sulfat- und Eisen(III)-reduzierender Prozesse, Grund einer verstärkten Eisensulfidfällung sein, die gleichzeitig die intensive Schwarzfärbung des Sedimentes erklären könnte. Gestützt wird dies zudem durch den deutlich wahrnehmbaren Geruch an Schwefelwasserstoff, der nach Zugabe der unterschiedlichen Säuren festgestellt werden konnte ($\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$).

Ebenfalls lässt sich aus den erzielten Extraktionsausbeuten der beiden stärksten Säureaufschlüsse ableiten, dass Pyritablagerungen am Modellstandort nur eine unterordnete Rolle spielen. Denn entsprechend Abschnitt 7.1.1 müssten bei Vorliegen nennenswerter Pyritgehalte die Gesamteisengehalte der $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Aufschlüsse höher sein als die der HCl -Aufschlüsse, da Pyrit nur oxidativ in Lösung gebracht werden kann. Diese Voraussetzung trifft allerdings lediglich für die Sedimentprobe von T26 zu.

Auffällig ist der für die Messstelle E6/T22 analysierte hohe Gesamteisengehalt mit dem 1 m H_2SO_4 -Aufschluss. Berücksichtigt man jedoch die Verhältnisse in den Extraktionsausbeuten

z.B. zwischen 0,1 m H₂SO₄ und 32%iger HCl oder zwischen 32%iger HCl und HNO₃/H₂O₂ ist der ermittelte Eisengehalt aus dem 1 m H₂SO₄-Aufschluss nicht plausibel und stellt einen Überbefund an Gesamteisen dar.

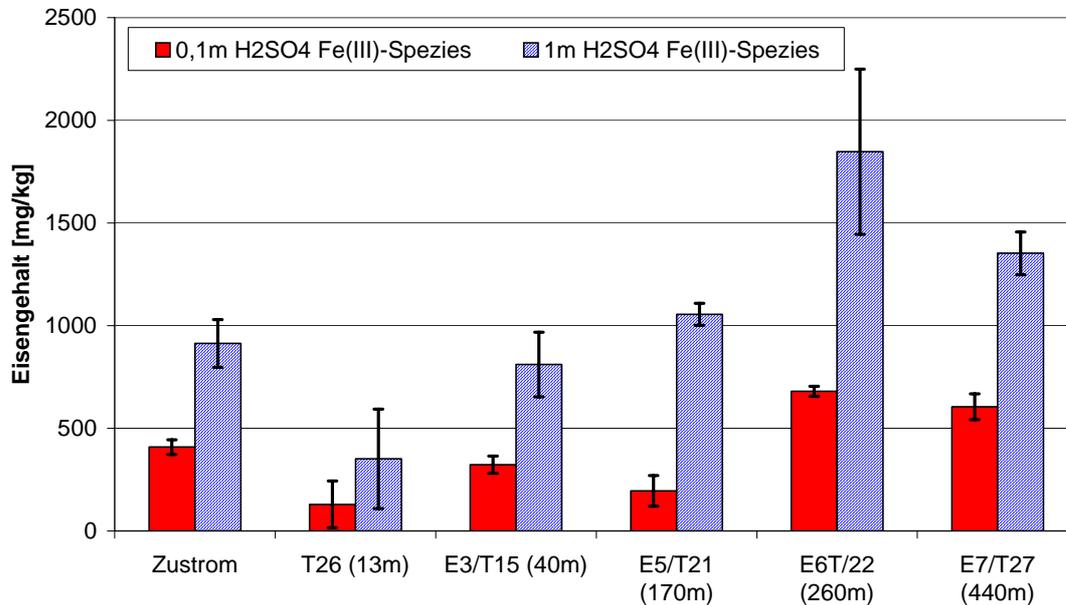


Abbildung 7.6: Eisen(III)-Gehalte aus 0,1 m und 1 m H₂SO₄-Aufschlüssen

Die im Rahmen der Arbeit als biologisch gut (0,1 m H₂SO₄) bzw. potentiell zugänglich (1 m H₂SO₄) für Mikroorganismen definierten Eisen(III)-Gehalte sind in Abbildung 7.6 abgebildet. Im Gegensatz zum Gesamteisen zeigt sich bei beiden Säureaufschlüssen eine deutliche Veränderung der Eisen(III)-Gehalte entlang der Abstromrichtung. Im herdnahen Bereich (T26) liegt deutlich weniger Eisen(III) vor als im Zu- und weiteren Abstrom. So konnten an der Messstelle T26 nur 130 mg/kg leicht extrahierbares Eisen(III) (0,1 m H₂SO₄) ermittelt werden. Da dieser geringe Eisen(III)-Gehalt auch durch den 1 m H₂SO₄-Aufschluss untermauert wird, deuten die geringen Eisen(III)-Gehalte verstärkt auf Eisen(III)-reduzierende Bereiche im Nahbereich der Altablagerung hin. Im weiteren Abstrom steigt die Konzentration an Eisen(III) sowohl beim 0,1 m H₂SO₄- wie auch beim 1 m H₂SO₄-Aufschluss wieder an und erreicht an den Messstellen E6/T22 und E7/T27 Gehalte, die über dem des Zustroms (Hintergrundgehalt) liegen. Dieser Befund der Zunahme an Eisen(III)-Gehalten kann auf eine Reoxidation von gelöstem Eisen(II) zurückgeführt werden. Ursprünglich im Schadensherd oder in der eisenreduzierenden Zone vorliegendes Eisen(III), das durch mikrobiologische Prozesse zu Eisen(II) reduziert wurde, verlagert sich mit dem Grundwasser in den weiter abstromigen Aquiferbereich. In diesem fällt das gelöste Fe(II) aufgrund des dort herrschenden höheren Redoxpotentials (Zutritt von z.B. sauerstoffhaltigem Grundwasser) wieder als Eisen(III) aus. Die frischen Ausfällungen sind Eisen(III)-Verbindungen, die typischerweise als wasserreiches Hydroxid der Formel Fe₂O₃ · x H₂O vorliegen, und somit auch gut mit schwachen Säuren in Lösung gebracht werden können.

Im Ganzen unterscheiden sich die mit den beiden Schwefelsäureaufschlüssen erzielten Extraktionsausbeuten nur um den Faktor 2 – 3 voneinander, wodurch das als biologisch gut

zugänglich definierte Eisen(III) in der gleichen Größenordnung wie das im Rahmen der Arbeit als hydrochemisch verfügbar definierte Eisen(III) am Standort liegt. Dies lässt vermuten, dass die mit Säure aufgeschlossene Eisen(III)-Anteile vorwiegend aus gut säurelöslichen Eisen(III)-Verbindungen, wie z.B. Fe(OOH), bestehen.

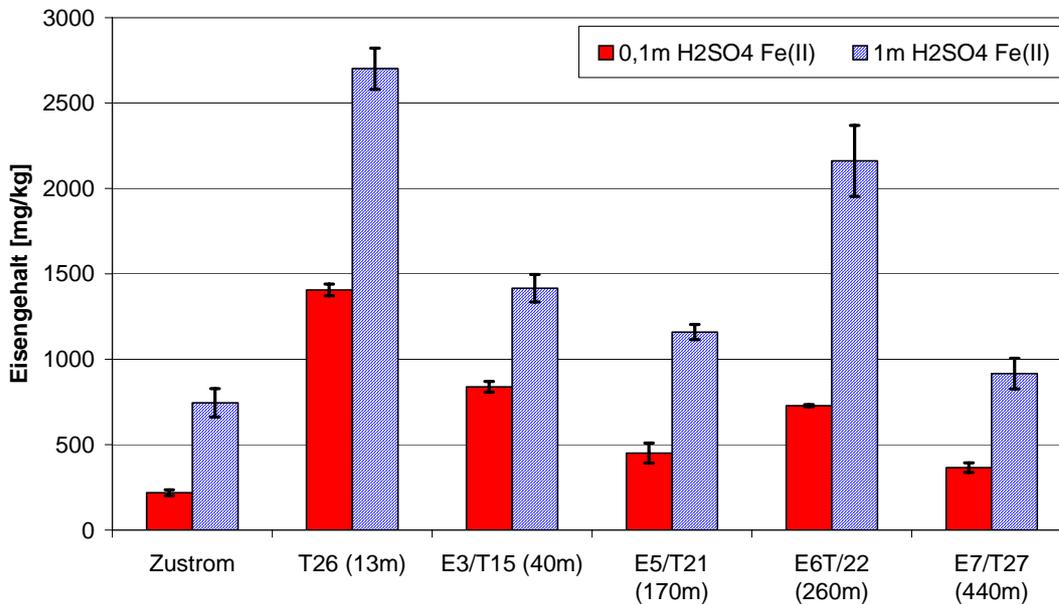


Abbildung 7.7: Eisen(II)-Gehalte aus 0,1 m und 1 m H₂SO₄-Aufschlüssen

Anders als bei den Eisen(III)-Bestimmungen ergeben sich die höchsten Gehalte bei den Eisen(II)-Messungen (siehe Abbildung 7.7) im herdnahen Abstrom. Ein Befund der die bereits postulierte Annahme einer verstärkten Bildung von Eisensulfid im Bereich der Messstelle T26 untermauert. Gleichzeitig ist mit zunehmender Entfernung zum Schadensherd bis zur Messstelle E6/T22 eine Abnahme im Eisen(II) Gehalt sowohl beim 0,1 m wie auch beim 1 m H₂SO₄-Aufschluss festzustellen. Der hohe Gehalt an Eisen(II) in den Sedimentproben der Messstelle E6/T22 kann hingegen nicht auf ein verstärktes Auftreten von Eisen(II)-Sulfid zurückgeführt werden, da

1. in diesem Bereich kein Sulfid mehr im Grundwasser nachweisbar [Schulze 2003] ist.
2. das Sedimentmaterial die nicht für Eisensulfidablagerungen typische grau-schwarze Färbung zeigt.
3. nach Säurezugabe kein Schwefelwasserstoffgeruch festgestellt werden konnte.

Auch vor dem Hintergrund der gemessenen niedrigen Eisen(II)-Gehalte von E7/27 stellen die erhöhten Eisen(II)-Gehalte von E6/T22 untypische Werte für den Abstrom dar. Schließt man jedoch zufällige Messfehler bei der analytischen Bestimmung aufgrund der geringen Standardabweichung aus, könnten die hohen Eisen(II)-Gehalte eventuell durch Eisencarbonat bedingt sein. Wie auch Eisensulfid ist dieses ebenfalls in verdünnten Säuren gut und schnell löslich.

Betrachtet man anstelle der absoluten Eisengehalte die prozentualen Anteile von Eisen(II)/(III) kann der Befund der Eisen(III)-reduzierenden Prozesse deutlicher hervorgehoben werden.

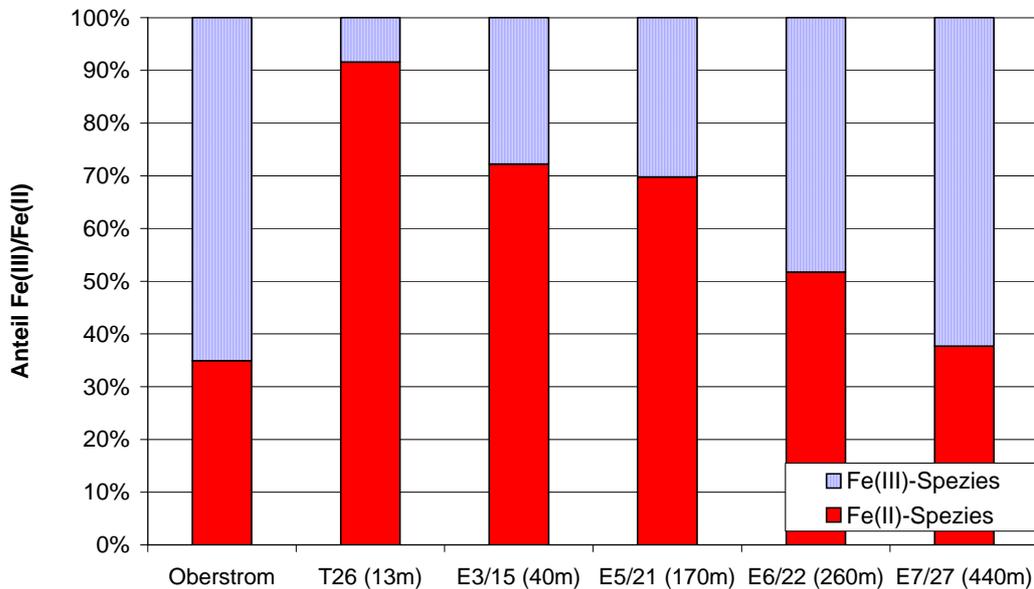


Abbildung 7.8: Prozentualer Anteil von Eisen(II)/(III) aus dem 0,1 m H₂SO₄-Aufschluss

In Abbildung 7.8 sind für alle Messstellen z.B. die für den 0,1 m H₂SO₄-Aufschluss ermittelten Eisen(III)- und Eisen(II)-Anteile wiedergegeben. Gegenüber dem Oberstrom steigt der Anteil des Eisen(II) im Sediment von ursprünglich 35 % auf über 90 % (Messstelle T26) an. In den Sedimentproben der Messstellen E3/T15 und E5/T21 hingegen beträgt der Eisen(II)-Anteil noch etwa 70 %. Mit zunehmender Entfernung sinkt dieser Prozentsatz jedoch allmählich wieder auf den ursprünglichen Wert von ca. 35 % ab. Diese Veränderung der Eisen(II)/(III)-Verhältnisse im Aquifermaterial ist typisch für Eisen(III)-reduzierende Prozesse [Kennedy et al. 1998; Heron & Crouzet 1994 b]. So wird nahe am Schadensherd vermehrt Eisen(II) angetroffen, im Zustrom und im weiteren Abstrom überwiegt hingegen das Eisen(III). Da bei den Messstellen T26, E3/T15 und E5/T21 der Eisen(II)-Anteil eindeutig erhöht ist, ist in diesem Aquiferbereich von einer Eisen(III)-Reduktion am Modellstandort auszugehen. Zur maßgeblichen Schadstoffreduzierung können die Eisen(III)-reduzierenden Prozesse allerdings nicht beitragen. Legt man z.B. eine vollständige Mineralisierung der aus dem Schadensherd in den letzten 50 – 60 Jahren emittierten Naphthalinmenge durch Eisen(III)-reduzierende Prozesse zugrunde, sollte über einen großen Bereich des Aquifers kein leichtzugängliches Eisen(III) mehr nachweisbar sein. In Tabelle 7.4 ist der theoretische Eisen(III)-Verbrauch einmal für eine 60-jährige konstante Naphthalinemission überschlagsmäßig für den Standort berechnet worden.

Tabelle 7.4: Berechnung der theoretisch benötigten Menge an Eisen(III) für eine vollständige Mineralisation von Naphthalin

Naphthalin-Emission [Wege et al. 2003] [g/d]	Naphthalin-Emission für 60 a [kg]	Benötigtes Fe(III) zur Mineralisation von 1 mol Naphthalin [g] * ¹⁾	Benötigtes Fe(III) für 60 a [kg] * ²⁾	Benötigtes Aquifervolumen [m ³] * ³⁾
1.000	21.900	2678	459.900	275.940

*¹⁾ $1/48 \text{ C}_{10}\text{H}_8 + \text{Fe}^{3+} + 20/48 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 10/48 \text{ CO}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$

*²⁾ 21.900kg Naphthalin / 128g/mol (Naphthalin) * 56g/mol (Eisen) * 48

*³⁾ Angenommen: Dichte = 2 kg/l; Porosität = 0,2; Eisen(III)gehalt = 1 g/kg

Unter der Annahme, dass ca. 1000 mg/kg (~ Zustromgehalt) leichtzugängliches Eisen(III) im Aquifer vorhanden ist, ergibt sich ein benötigtes Aquifervolumen von 275.940 m³, um das emittierte Naphthalin nur mit Eisen(III) zu mineralisieren. Dies würde wiederum bei einer 10 m * 50 m großen Abstromfläche zu einer 550 m langen Zone führen, in deren Bereich kein leichtzugängliches Eisen(III) nachweisbar sein dürfte. Da jedoch in den Extraktionsversuchen gezeigt wurde, dass in allen Sedimentproben eindeutig Eisen(III) vorhanden ist, können die Eisen(III)-reduzierenden Prozesse am Standort zum Schadstoffabbau nur untergeordnet bzw. ergänzend beitragen. Eine Limitierung des Schadstoffabbaus durch Zehrung des Eisen(III)-Oxidationspotentials und ein damit verbundenes Wachsen der Fahne kann daher am Standort weitgehend ausgeschlossen werden.

7.2 Bestimmung der Temperatur im Aquifer

7.2.1 Methodischer Ansatz

Um einen zusätzlichen Hinweis für das Vorhandensein mikrobiologischer Prozesse am Modellstandort zu erhalten, wurden Temperaturmessungen im Aquifer durchgeführt. Wie in Kapitel 2.3.4 bereits beschrieben wurde, ist jeder mikrobiologische Abbau organischer Substanz mit einem Energieumsatz verbunden. Legt man eine aerobe Mineralisation der organischen Substanzen zu CO₂ und H₂O zugrunde, entspricht die dabei freigesetzte Reaktionsenthalpie die der Verbrennungsenthalpie der jeweils oxidierten organischen Substanz. Ein geringer Anteil (biologisch ungenutzter Energieanteil) wird direkt als Wärme in die Umgebung abgegeben, wohingegen der überwiegende Anteil in biochemisch verwertbare Energie umgewandelt wird. In den Mikroorganismen liegt der Anteil an biochemisch verwertbarer Energie z.B. in Form von Adenosintriphosphat (ATP) vor und kann für weitere Reaktionen, wie der Neusynthese von Zellbestandteilen, genutzt werden. Da auch bei diesen Reaktionen, wie bei allen chemischen Reaktionen, in denen Bindungen getrennt und neu geknüpft werden, Energie umgesetzt wird, sind diese Prozesse mit einer Freisetzung von Reaktionswärme an die Umgebung verbunden. Ein klassisches Beispiel in der Umwelt, bei dem eine solche Erwärmung durch mikrobiologische Abbauprozesse beobachtet werden kann, ist z.B. die Kompostierung.

Liegt am Modellstandort ein signifikanter mikrobiologischer Abbau vor, sollte auch dieser mit einer Bildung von Reaktionswärme einhergehen. In diesem Fall müsste sich das Tempera-

turprofil im Aquifer z.B. zwischen Zu- und Abstrom unterscheiden. Des Weiteren sollten vertikale Temperaturunterschiede zwischen dem kontaminierten und unkontaminierten Aquiferbereich auftreten. Ob derartige Temperaturunterschiede sich durch Temperaturmessungen überhaupt erfassen lassen, lässt sich auf Grundlage folgender Annahmen näherungsweise abschätzen:

- Der in einem Volumenelement des Grundwasser vorhandene organische Kohlenstoff (TOC) wird durch den biochemischen Umsatz vollständig zu CO₂ und H₂O oxidiert
- Der TOC-Gehalt im betrachteten Volumenelement (z.B. 1l Wasser) liegt als Naphthalin-äquivalent vor
- Die freigesetzte Verbrennungsenthalpie wird aufgrund stationärer mikrobiologischer Verhältnisse (Auf- und Abbau von Zellmasse im Gleichgewicht) vollständig in Wärme überführt
- Die Wärmespeicherung im stationären Zustand erfolgt nur in der flüssigen Phase

Im Ganzen führen die getroffenen Annahmen zu einer Überschätzung der freigesetzten Wärmemengen, da zum einen eine vollständige Umwandlung der chemisch gebundenen Energie (in Form von Naphthalinäquivalenten) zu CO₂ und H₂O vorausgesetzt wird und zum anderen die im Grundwasser vorliegenden Elektronenakzeptoren (z.B. O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻) den limitierenden Faktor darstellen. Ebenfalls wirkt sich einschränkend aus, dass die freigesetzte Energie bei den Oxidationsprozessen in Abhängigkeit der Milieubedingungen variiert. So werden im Gegensatz zu den aeroben Oxidationsvorgängen bei den anaeroben Vorgängen (z.B. Nitrat oder Sulfat als Elektronenakzeptor) geringere Energiemengen freigesetzt.

Tabelle 7.5: Berechnung der Temperaturänderung bei völligem biochemischem Umsatz des TOC

	TOC-Gehalt (Messstelle E1/3: 12,75-13,75 m u. GOK) [mg/l]	TOC als Naphthalin- äquivalente [mol/l]	Verbrennungs- enthalpie Naph- thalin [kJ/mol]	Wärme ΔQ pro 1l Was- ser [kJ]	Temperatur- änderung ΔT pro 1l Wasser [°C]
Aerob	70	0,00054	5160 ^{*1)}	2,82	0,67 ^{*3)}
Nitrat- reduzierend	70	0,00054	4795 ^{*2)}	2,59	0,62 ^{*3)}
Sulfat- reduzierend	70	0,00054	335 ^{*2)}	0,18	0,04 ^{*3)}

^{*1)} [Atkins 1990]; ^{*2)} errechnet aus Tabelle 2.1; ^{*3)} $\Delta T = \Delta Q / (c_p \cdot m)$ ($m = 1$ kg bzw. 1l Wasser; $c_p = 4,18$ kJ/(kg·K))

Wie Tabelle 7.5 zeigt, würde sich unter den getroffenen Annahmen in Abhängigkeit der drei dargestellten Milieubedingungen eine Temperaturerhöhung im betrachteten Volumenelement (1l Wasser) von 0,67°C (aerob), 0,62°C (Nitratreduktion) bzw. 0,04°C (Sulfatreduktion) ergeben.

Diese aus der Plausibilitätsberechnung ermittelten Temperaturerhöhungen stellen Maximalwerte für die jeweils vorliegenden Milieubedingungen dar und sind nicht direkt auf das Feld zu übertragen. Allerdings zeigt sich aus der Art der Berechnung, dass die Größenordnung der Temperaturänderung für eine messtechnische Unterscheidung der Temperaturen von

Zustrom/Abstrom bzw. kontaminierter/unkontaminierter Zone ausreichend sein kann. Sofern nicht ausschließlich Umsetzungen mit geringen Reaktionswärmern (z.B. Sulfatreduktion) im Vordergrund stehen und auch in der Schadensquelle Abbauprozesse stattfinden, sollten sich daher Temperaturunterschiede mit elektrischen Widerstandsthermometern im Aquifer nachweisen lassen.

7.2.2 Durchführung der Temperaturmessungen

Um auf den methodischen Ansatz von Abschnitt 7.2.1 aufbauend die im Aquifer postulierten Temperaturunterschiede messtechnisch zu erfassen, wurden für die Standortuntersuchungen insgesamt 6 Kabelbündel mit jeweils 16 Temperatursensoren (PT 1000) gefertigt.

Die vor dem Einbau notwendige Kalibrierung der Temperatursensoren (zusammen mit den Datenloggern) erfolgte unter Verwendung eines geeichten Thermometers in einem Wasserbad, das schrittweise von 6°C bis auf 18°C erhöht wurde. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden insgesamt für jeden Sensor fünf Kalibrierpunkte gemessen, wobei die Ablesegenauigkeit bei der Temperaturmessung 0,1°C betrug. Insofern ergibt sich trotz Auflösung der Widerstandsthermometer ($\Delta 0,001^\circ\text{C}$) eine relative Systemgenauigkeit (Temperatursensor mit Datenlogger) von maximal $\Delta 0,1^\circ\text{C}$.

Der Einbau der Temperatursensoren erfolgte während der Errichtung der Tiefenmessstellen T26, E3/T15, E5/T21, E6/T22, E7/T27 (im Frühjahr 2003) und E0/T28 (im Juni 2003). Hierzu wurden die vorgefertigten Kabelbündel mit den Temperatursensoren an die Außenwand des 40 m tiefen Brunnenrohres fixiert. In Abbildung 7.9 ist die schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der vertikalen Aquifertemperatur sowie eine Aufnahme eines noch nicht in einer Stahlhülle vergossenen Temperatursensors abgebildet.

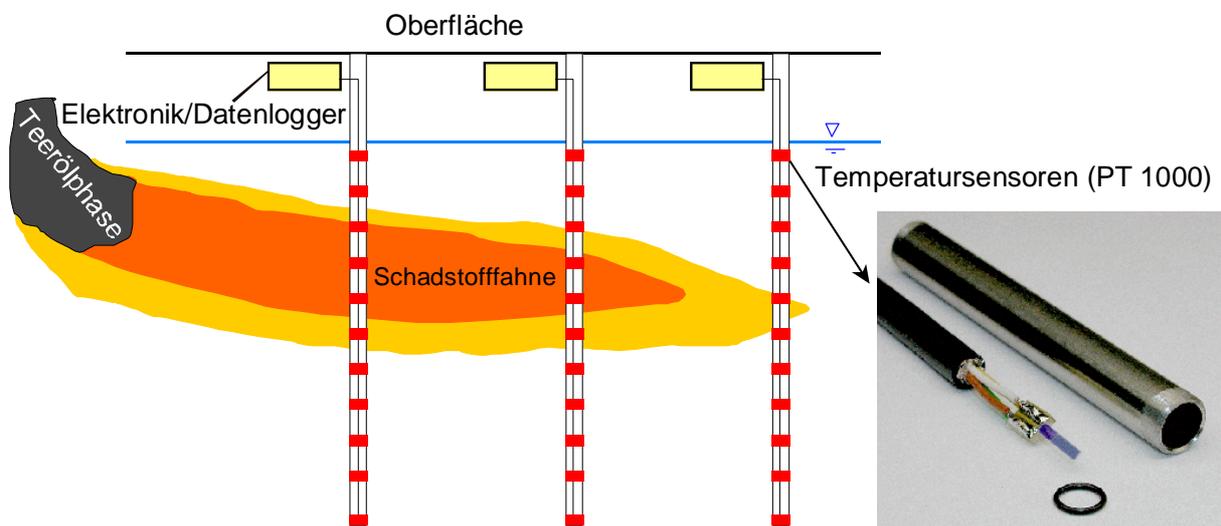


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Messanordnung zur Bestimmung der Aquifertemperatur

Mit Ausnahme der beiden tiefsten Sensoren (36 und 40 m) beträgt der Abstand zwischen den Temperatursensoren 2 m zueinander. Die hohe Anzahl an Temperaturmesspunkten erlaubt somit eine detaillierte vertikale Erfassung des 32 m mächtigen Grundwasserleiters bis in den Kapillarsaum. Da im Fall der Messstellen E5/T21 und E6/T22 der Grundwasserstauer bereits bei 35,50 m bzw. bei 39 m Tiefe angetroffen wurde (siehe Kapitel 3.2), konnten die untersten Sensoren nicht auf eine Tiefe von 40 m u. GOK positioniert werden. Damit

allerdings ein direkt tiefenabhängiger Vergleich der Temperaturen mit denen der anderen Messstellen durchgeführt werden konnte, erfolgte die Fixierung der untersten Temperatursensoren auf 34 m bzw. 38 m. Die obersten Temperatursensoren der Messstellen T5/21 und E6/T22 befinden sich infolgedessen im ungesättigten Bereich (E5/T21: 2 m u. GOK) und im Kapillarsaum (E6/T22: 6 m u. GOK) des Untergrundes.

Nach Abschluss aller Installationsarbeiten wurden im Zeitraum Juni 2003 bis einschließlich Dezember 2003 die im Aquifer vorherrschenden Temperaturen aufgezeichnet. Die Temperatureaufnahme erfolgte automatisch in Abständen von 24 h, wobei die Auslesung der zwischengespeicherten Daten vor Ort monatlich vorgenommen wurde.

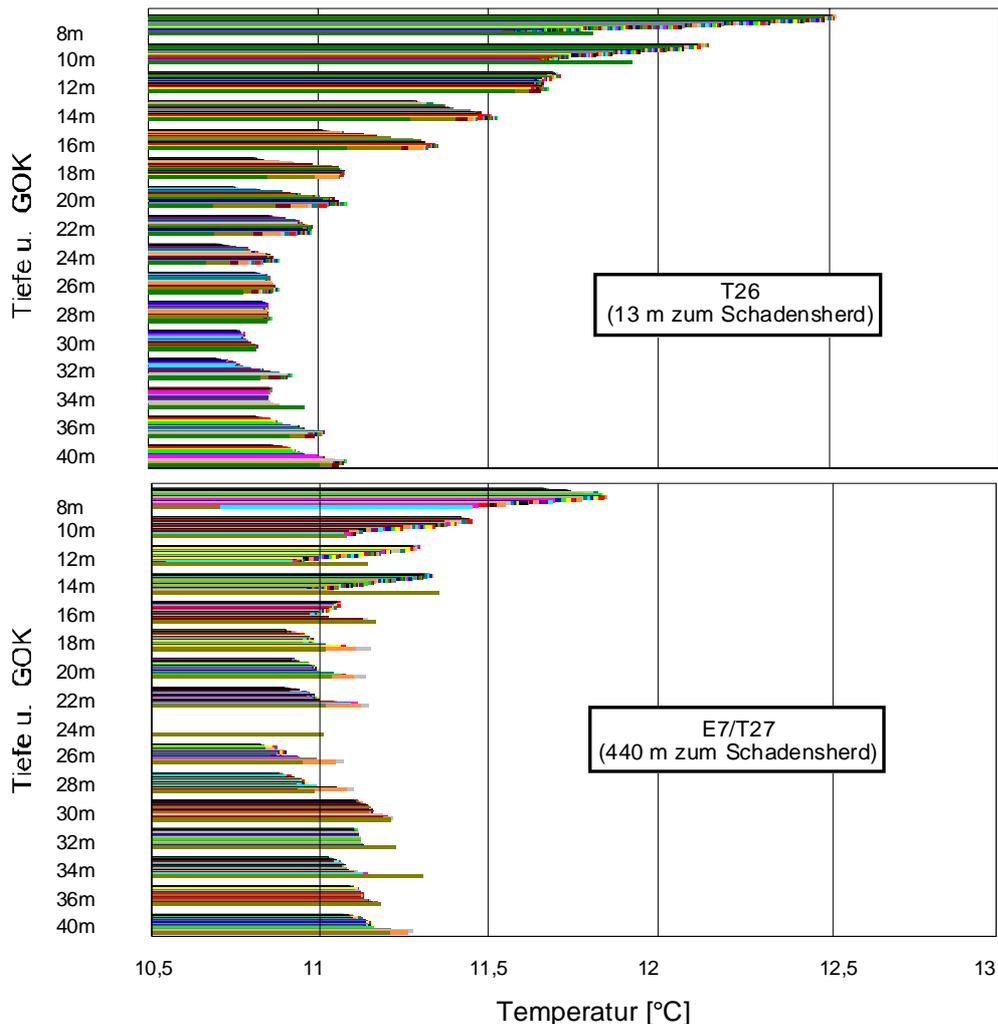


Abbildung 7.10: Vertikales Temperaturprofil der Messstellen T26 (oben) und E7/T27 (unten)

In Abbildung 7.10 sind exemplarisch die aus den Messungen erhaltenen vertikalen Temperaturprofile der Messstellen T26 und E7/T27 wiedergegeben. Jeder Tiefenbereich wird hierbei durch ungefähr 200 Einzelwerte charakterisiert. Gegenüber der 440 m abstromig gelegenen Messstelle E7/T27 weist die im Nahbereich der Altablagerung gelegenen Messstelle T26 signifikant höhere Temperaturen (zwischen 0,5 – 1°C) in den Tiefenbereichen zwischen 8 - 16 m auf. Dieser Tiefenbereich stellt gleichzeitig die Zone mit den höchsten Schadstoffkonzentrationen und TOC-Gehalten im Grundwasser dar. In den Tiefenbereichen mit den niedrigeren bzw. nicht nachweisbaren Schadstoffkonzentrationen (ab 16 m) fallen die Temperaturunterschiede hingegen geringer aus und liegen im Bereich der Messgenauigkeit des Systems.

Weiterhin ist bei den Temperaturprofilen der beiden Messstellen zu beobachten, dass die Temperaturen innerhalb des Messzeitraumes in den Tiefen 8 -10 m kontinuierlich zunehmen. Erklärbar ist dieser Effekt durch die hohen Außentemperaturen im Sommer 2003, die zu einer Erwärmung des Untergrundes führten. In der ungesättigten Zone führt dies zu einer signifikanten Temperaturerhöhung, wie dies am Beispiel eines Temperatursensors, der im Kapillarsaum positioniert ist, deutlich wird (siehe Abbildung 7.11). So steigt in der ungesättigten Zone (Kapillarsaum) an der Messstelle E6/T22 die Temperatur, wie es für den Jahresgang üblich ist, in einer Tiefe von 6 m von anfangs 10,6°C (Juli 2003) innerhalb von 4 Monaten auf 12,8°C an und fällt nach dem Durchlaufen des Temperaturmaximums Anfang November bis zum Januar 2004 wieder auf 11,9°C ab. Ein derartiger Befund lässt sich auch für den oberen Grundwasserhorizont, etwa 2 m unterhalb des Kapillarsaums, in einer Tiefe von 8 m u. GOK feststellen. An der Tiefenmessstelle T26, die im direkten Abstrom zur Altablagerung liegt, erhöht sich die Temperatur von ursprünglich 11,5°C auf 12,5°C. Der Temperaturanstieg erfolgt jedoch verglichen mit dem des Kapillarsaums (Messstelle E6/T22) zeitlich verzögert und flacher. Demgegenüber sind die Temperaturen im Tiefenbereich von 14 m u. GOK unbeeinflusst von der Außentemperatur. Wie im Fall der gemessenen Temperatur in 40 m Tiefe zeigt sich auch in diesem Tiefenbereich kein jahreszeitlicher Anstieg in der gemessenen Temperatur.

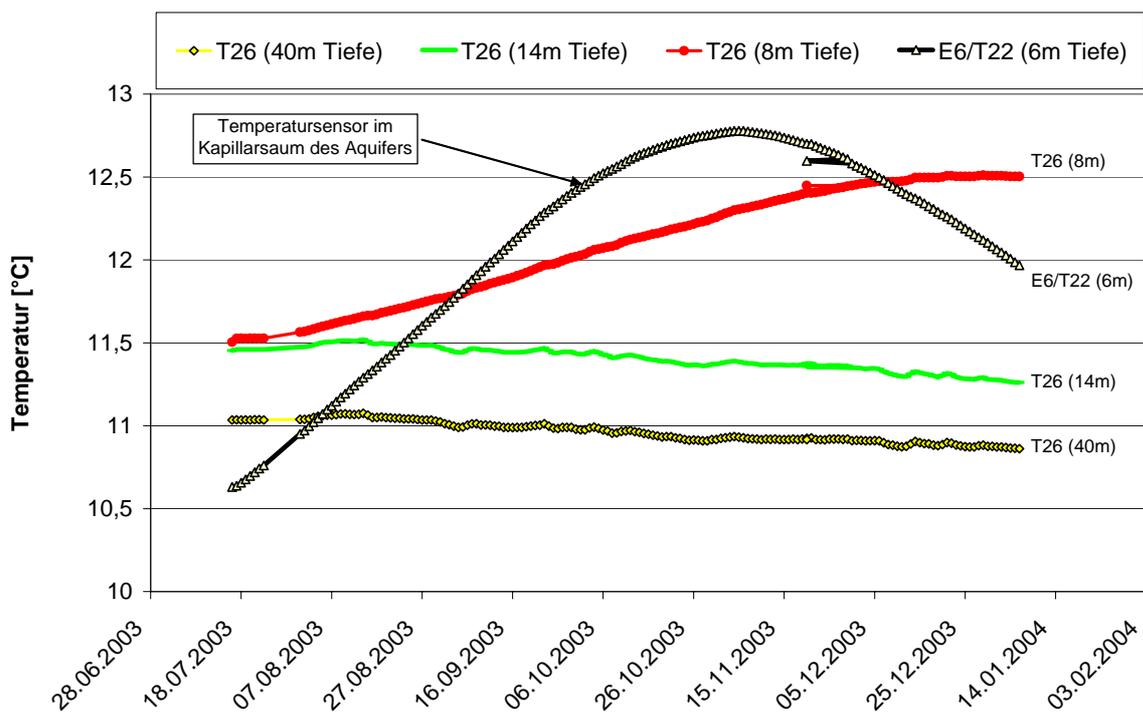


Abbildung 7.11: Einfluss der Sommertemperatur auf den Temperaturverlauf im Aquifer

Um die Temperaturänderungen für die verschiedenen Tiefen unabhängig von externen Temperatureinflüssen entlang der Abstromrichtung darzustellen, wurden Temperaturmittelwerte über den gesamten Beobachtungszeitraum gebildet. In Abbildung 7.12 sind die mittleren Temperaturen für die drei sehr stark kontaminierten Tiefenbereiche 8 m, 10 m und 14 m sowie für einen als Hintergrund dienenden Tiefenbereich (18 m; sehr geringe Schadstoffbelastung) dargestellt.

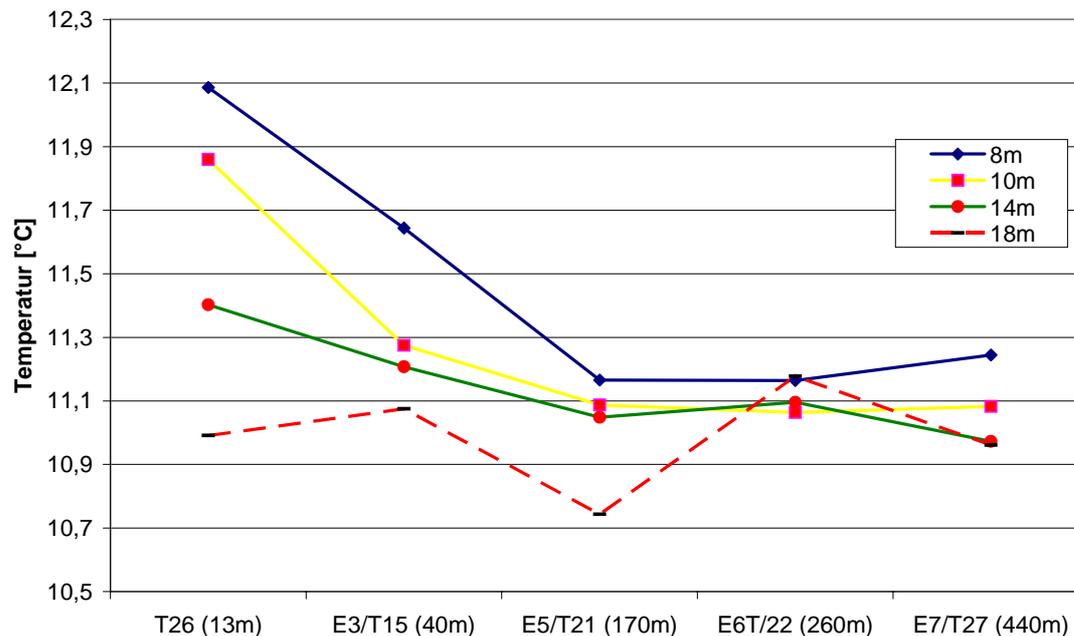


Abbildung 7.12: Temperaturverlauf im Aquifer entlang des Abstroms

Deutlich zu erkennen sind die in den oberen Tiefenbereichen (8 -14 m u. GOK) signifikanten Temperaturveränderungen. In einer Tiefe von 8 m nimmt die Temperatur zunächst von 12,1°C (T26) auf 11,2°C (E5/T21) ab und verbleibt anschließend bei den Messstellen E6/T22 und E7/T27 auf diesem Temperaturniveau. Die Temperaturabnahme tritt in einem Abstrombereich auf, der zugleich durch eine starke Schadstoffabnahme im Grundwasser charakterisiert ist (siehe Kapitel 6.2). Im Gegensatz zu den kontaminierten Tiefen zwischen 8 -14 m u. GOK wird der gering kontaminierte Tiefenbereich von 18 m durch keine tendenzielle Temperaturveränderung in Abstromrichtung gekennzeichnet. Die gemessenen Temperaturen schwanken in dieser Tiefe zwischen 11,2°C und 11°C.

Sowohl die vertikalen Temperaturprofile als auch die Darstellung der Temperaturverläufe entlang des Abstroms stehen im Einklang mit der in Abschnitt 7.2.1 postulierten Temperaturveränderung. So werden erhöhte Temperaturen speziell in den Aquiferbereichen angetroffen, in denen auch hohe Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser vorliegen. Gleichzeitig kann ein Abfallen in der Aquifertemperatur mit zunehmender Entfernung zur Altdeponie festgestellt werden. Beide Befunde untermauern insofern das Vorliegen einer erhöhten mikrobiologischen Aktivität im Grundwasserleiter. Diese führt in den kontaminierten, kohlenstoffreichen Zonen bzw. in der Schadensquelle zu einer verstärkten Freisetzung von Reaktionswärme, die an den Aquifer abgegeben wird. In Bereichen mit geringeren organischen Kohlenstoffgehalten fallen die Temperaturen aufgrund verringerter mikrobiologischer Aktivität hingegen niedriger aus.

8 Bedeutung der erarbeiteten Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für MNA

Im Rahmen der Arbeit wurden entsprechend der definierten Zielsetzung unterschiedliche Untersuchungs- und Überwachungsmethoden ausgearbeitet, mit denen standorttypische Parameter für eine fundierte Beurteilung der NA-Prozesse bestimmt werden können. Eine Übersicht zu den Methoden, zu den bestimmten Parametern und deren möglichen Einsatzbereichen ist in Tabelle 8.1 dargestellt.

Tabelle 8.1: Neu entwickelte und angewendete Untersuchungs- und Überwachungsmethoden

Ursprüngliche Zielsetzung	entwickelte bzw. angewendete Methoden	untersuchte Parameter und Kenngrößen	Anwendungsbereiche (MNA)
Durchführung eines Multilevelmultitracer-versuches	Automatisierte on-site Fluoreszenzmessung	Abstandsgeschwindigkeit Dispersion / Dispersivität	Automatisierte on-site Aufnahme von hochaufgelösten Tracerdurchbruchkurven
Differenzierung der unterschiedlich stark gebundenen PAK-Anteile	Sequentielle PAK-Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln	PAK-Verfügbarkeit PAK-Freisetzung	Charakterisierung der sorbierten PAK-Massenanteile im Aquifer Abschätzung des Mobilisierungspotentials
Bestimmung des wasser verfügbaren PAK-Anteils	Extraktion auf Grundlage des Infinite-Sink-Prinzips in Verbindung mit einer neuen Extraktionsvorrichtung (Patentanmeldung: DE 103 34 928.6 A1)	wasserlöslicher PAK-Massenanteil Freisetzungverhalten	Bestimmung des potentiell mit Wasser solubilisierbaren Schadstoffanteils Aufnahme von Desorptionskinetiken und –parametern unter idealisierten Bedingungen Charakterisierung des PAK-Freisetzungsverhaltens
Eingrenzung eisenreduzierender Prozesse	Eisenspeziesbestimmung mit Säureaufschluss	Eisen(II)/(III)-Gehalt	Auskartierung eisenreduzierender Bereiche Bestimmung des Eisen(III)oxidationspotentials Bestimmung der Eisenverfügbarkeit
Eingrenzung mikrobiologisch aktiver Bereiche	In-Situ-Temperaturmessung im Aquifer	Temperaturverteilung im Aquifer	Eingrenzung von Zonen erhöhter mikrobiologischer Aktivität Langzeitüberwachung der mikrobiologischen Aktivität
Untersuchung des PAK-Transportes durch Kolloide	Kolloidbestimmung über LIBD und ESEM-Verfahren	Kolloidanzahl Kolloidgröße	Charakterisierung des kolloidalen Schadstofftransportes

Mit Ausnahme der automatischen Fluoreszenzmessung (Aufnahme von Tracerdurchbruchkurven) handelt es sich bei den anderen in der Tabelle 8.1 aufgeführten Metho-

den um Untersuchungs- und Überwachungsmethoden, die bisher in ihrer Art noch nicht (In-Situ-Temperaturmessung, Eisenspeziesbestimmung mit Säureaufschlüssen, Bestimmung der PAK-Verfügbarkeit mittels einer sequentiellen PAK-Extraktion) bzw. nur sehr selten (Charakterisierung des kolloidalen Schadstofftransportes) zur Beschreibung von Milieubedingungen genutzt wurden.

Eine Grundvoraussetzung für die Basiskalibrierung eines im Fall von NA zu entwickelten Prognosemodells stellt die Kenntnis der hydrogeologischen Parameter (Abstandsgeschwindigkeit; Dispersion; Dispersivität) dar. Im Allgemeinen erfolgt die Erfassung der Abstandsgeschwindigkeit konventionell mit einem Markierungsversuch, bei dem zur Aufnahme der Tracerdurchbruchskurve in mehreren Abständen Grundwasserproben am Feldstandort genommen und anschließend im Labor analysiert werden. Verbunden ist dieses Vorgehen nicht selten mit einem hohen personellen, zeitlichen und finanziellen Aufwand.

Eine vergleichsweise kostengünstige Variante bildet bei solchen Aufgabenstellungen die konzipierte on-site Fluoreszenzmessung mit automatischer Förderung von Grundwasserproben und einer automatischen Datenerfassung. Sofern keine erhöhten Hintergrundfluoreszenzen im Wasser vorliegen, lassen sich messtechnisch mit diesem Verfahren Tracerdurchbruchskurven für Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat selektiv und simultan aufnehmen.

Zwar stellen online-Messungen mit optischen Lichtleiterfluorometern [Schmid 1996] eine ebenfalls kostengünstige Alternative dar, gegenüber diesen weist jedoch das Feldfluorometer – insbesondere bei größeren Flurabständen – eine höhere Nachweisempfindlichkeit auf, da es zu keiner Dämpfung der Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung in der Faser kommt. Zudem besteht bei optischen Lichtleiterfluorometern die Gefahr, dass Ablagerungen aus dem Grundwasser, z.B. durch frisch gebildete Eisensulfide, zu Verschmutzungen und somit zu Empfindlichkeitsverlusten führen. Reproduzierbare Messungen sind in diesem Fall nicht mehr möglich. Sollen zur hydrogeologischen Charakterisierung eines Feldstandortes zusätzlich vertikale Durchmischungseffekte mit einem Multitracerversuch ermittelt werden, ist dies bei der Lichtleitertechnik mit zusätzlichen Hardwarekosten verbunden. So ist zur Analyse aller eingesetzten Tracerfarbstoffe auf den zu untersuchenden Tiefenhorizonten im Regelfall je ein Lichtleiterfluorometer pro Tracerfarbstoff nötig.

Anders als bei den Lichtleiterfluorometern treten durch die kurze Kontaktzeit der Messzelle mit dem Grundwasser Ablagerungseffekte bei der Feldfluorometermesszelle nicht oder nur in geringem Maße auf. Diese lassen sich durch die Position der Messzelle (Geländeoberkante) relativ schnell feststellen und entfernen. Sollen jedoch Tracerversuche im Winter bei niedrigen Außentemperaturen durchgeführt werden, wirkt sich die Positionierung der Messzelle nachteilig aus. In diesem Fall müssen Vorkehrungen gegen ein Einfrieren der Zu- und Ablaufschläuche getroffen werden.

Im Gegensatz zu den hydrogeologischen Parametern wird die unterschiedliche Verfügbarkeit der Schadstoffe bei MNA-Anwendungen bisher nicht untersucht. Ursache hierfür ist, dass bei der Modellierung der Schadstofffahne derzeit nur die nach dem Stand der Technik extrahierbaren Schadstoffmassen berücksichtigt werden. Für die Beurteilung des Mobilisierungs- und Ausbreitungspotentials kann eine detaillierte Bestimmung der unterschiedlich gut verfügbaren Schadstoffmassen jedoch durchaus relevant sein kann, wie dies speziell bei gaswerkstypischen Schadensfällen deutlich wird. Bei Vorliegen eines gealterten Gaswerkschadensfalles ist es z.B. nicht zwangsläufig erforderlich, den nahe am Quellbereich verbliebenen refraktä-

ren schwer verfügbaren PAK-Anteil bei einer Simulation der Schadstofffahne miteinzubeziehen. Dieser Anteil führt in der Regel nur zu geringen, nicht sanierungswürdigen Grundwasserbelastungen. Jüngere PAK-Schadensfälle weisen indes aufgrund des prozentual höheren Anteils an niedrig anellierten PAK ein deutlich höheres Gefährdungspotential auf und kontaminieren verstärkt den Aquiferbereich im Abstrom zum Schadensherd, wobei sich auch hier je nach den standorttypischen Randbedingungen Unterschiede in der Verfügbarkeit zeigen. Ein Hilfsmittel, mit dem der unterschiedlich verfügbare PAK-Anteil quantifiziert werden kann, stellt die im Themenbereich II (Kapitel 5) konzipierte Extraktionssequenz dar. In Verbindung mit den definierten Verfügbarkeitsklassen können mit dieser Methode übertragbare und vergleichbare Aussagen getroffen werden, welche PAK-Anteile zu berücksichtigen sind, wenn es um Fragestellungen, z.B. zum kurzfristigen Mobilisierungspotential, geht. Bisher können derartige Aussagen nur indirekt über Modelle abgeleitet werden, bei denen eine Beziehung zwischen PAK-Konzentrationen, dem organischen Kohlenstoffgehalt und den verschiedenen PAK-Verteilungskoeffizienten zugrunde gelegt wird. Inwiefern aber mit solchen empirischen Zusammenhängen die am Standort tatsächlich vorhandenen Gegebenheiten widergespiegelt werden können, ist fraglich und sollte prinzipiell durch analytische Untersuchungen bestätigt werden. So hat sich z.B. für das vorliegende kiesig-sandige Material vom Feldstandort gezeigt, dass die Abschätzung der auf dem Sediment sorbierten PAK-Mengen über das K_{OC} -Konzept (Kapitel 6) nicht geeignet ist. Ein solches Vorgehen würde am untersuchten Modellstandort zu einer Überschätzung der sedimentgebundenen PAK und damit zwangsläufig zu einer Fehlinterpretation hinsichtlich des PAK-Rückhaltevermögens führen.

Ein ebenfalls für MNA-Anwendungen nützliche Methode bildet die ursprünglich nur für die Verfügbarkeitsuntersuchung entwickelte Infinite-Sink-Extraktion. Im Gegensatz zu anderen derzeitigen Extraktionsverfahren tritt bei diesem zum Patent angemeldeten Verfahren keine Löslichkeitslimitierende Sättigung der Schadstoffe im Wasser auf. Dies erlaubt die Durchführung von Langzeitdesorptionsversuchen, bei denen - ohne zusätzlich benötigte Verfahrensschritte - der gesamte mit Wasser eluierbare Schadstoffanteil bestimmt werden kann. Vor allem bei mikrobiologischen Untersuchungen ist dieser Schadstoffanteil von Interesse, da er den kurzfristig und biologisch gut zugänglichen Anteil darstellt und der Auswaschung in der Natur am nächsten kommt. Weiterhin ermöglicht die Technik die Aufnahme von Desorptionskinetiken unter idealisierten Bedingungen. Darauf aufbauend können wiederum Rückschlüsse auf das Freisetzungsverhalten (z.B. Vorliegen einer diffusionslimitierenden Desorption) der sorbierten Schadstoffe gezogen werden, oder aber es lassen sich idealisierte Freisetzungsparmeter bestimmen, die für die Modellbildung genutzt werden können.

Für eine ganzheitliche Bewertung der transportrelevanten Prozesse stellen die Kolloiduntersuchungen eine sinnvolle Ergänzung dar. Nur auf Basis solcher Untersuchungen kann letztendlich eine Aussage darüber getroffen werden, ob die im Wasser analysierten Schadstoffe tatsächlich gelöst vorliegen oder ein Resultat eines partikelgetragenen Transportes sind. Wie in Kapitel 6 durch die Grundwasseruntersuchung belegt werden konnte, erfolgt der PAK-Transport gelöst und ist entsprechend den LIBD und ESEM Messungen nicht auf Kolloide zurückzuführen. Besonders bei der Modellierung der Schadstofffahne ist dieser Sachverhalt wichtig, da hierbei von gelösten Schadstoffen ausgegangen wird. Liegt hingegen der überwiegende Schadstoffanteil kolloidal gebunden vor, treffen die in den Modellen zugrunde gelegten Annahmen und Berechnungen zur Simulierung der Schadstofffahne nicht mehr zu. Für die Erhöhung der Prognosesicherheit müssten in diesen Fällen die Modelle entsprechend angepasst werden.

Das Vorhandensein mikrobiologisch aktiver Zonen am Modellstandort konnte sowohl durch die Temperaturmessung als auch durch die Ergebnisse der Eisen(II)/(III)-Bestimmung eindeutig belegt werden. Sie untermauern somit zum einen den aus den Batchversuchen (siehe Schulze 2003) abgeleiteten PAK und BTXE-Abbau durch standorteigene Mikroorganismen und zum anderen die im Rahmen der Grundwasseruntersuchungen festgestellte reduktive Dechlorierung der CKW.

Vor dem Hintergrund der erfolgreichen Identifizierung und Eingrenzung mikrobiologisch aktiver Bereiche am Modellstandort durch die kontinuierlichen Temperaturmessungen, können diese auch an anderen Standorten zur Langzeitüberwachung mikrobiologischer Prozesse im Aquifer oder im Schadensherd genutzt werden, sofern folgende Voraussetzung gelten:

1. Temperaturunterschied zwischen Zustrom und Abstrom ($T_{\text{Zustrom}} < T_{\text{Abstrom/Schadensquelle}}$)
2. Unterschied im Temperaturprofil über die Aquifertiefe ($T_{\text{kont. Bereich}} > T_{\text{unkont. Bereich}}$)
3. Abnahme der Temperatur entlang der Schadstoffachse ($T_{\text{Herdnah/Tiefe } x} > T_{\text{Herdfern/Tiefe } x}$)

Liegen derartige Randbedingungen an einem Standort vor und können diese über einen längeren Zeitraum als konstant angesehen werden, ist davon auszugehen, dass mikrobiologische Abbauprozesse in einem ausgewiesenen Reaktionsraum ablaufen und zu einer Massenreduzierung der Schadstoffe beitragen. Sind hingegen erhebliche zeitliche Temperaturänderungen z.B. im Profil zu beobachten, deuten diese auf veränderte Randbedingungen hin, die einen unmittelbaren Einfluss auf die mikrobiologischen Prozesse darstellen. In diesem Fall müssten sich Untersuchungen anschließen, mit denen geprüft wird, ob die Nachhaltigkeit der Abbauprozesse auch weiterhin gegeben ist. Im Vergleich zu anderen Langzeitüberwachungen bilden die Temperaturmessungen zudem eine sehr kostengünstige Alternative. Zum einen sind die Temperaturmessungen aufgrund der vor Ort installierten Temperatursensoren und der automatischen Messwerterfassung nur mit einem geringen personellen Aufwand verbunden, der sich auf das Auslesen der Daten und ggf. den Austausch der Stromversorgung beschränkt. Zum anderen könnten die sonst zur Überprüfung der Abbauprozesse üblichen Analysen (Nachweis von Abbauprodukten, Überprüfung des Vorhandenseins der Redoxzonen etc.) durch diese Überwachungsmethode stark eingeschränkt werden.

Unabhängig von den Temperaturmessungen konnte anhand des Eisen(II)/(III)-Verhältnisses der Bereich im Aquifer abgegrenzt werden, in dem Eisen(III) beim mikrobiologischen Schadstoffabbau als terminaler Elektronenakzeptor dient. Zusätzlich erfolgte durch die Eisenuntersuchungen eine Abschätzung der im Aquifer vorliegenden Eisen(III)-Oxidationskapazität. Speziell bei der Bewertung des mikrobiellen Abbaus von Schadstoffen unter anaeroben Bedingungen, bei dem die Eisen(III)-Reduktion von Relevanz ist, ist diese Kenntnis von besonderer Bedeutung. Denn nur mit Kenntnis des Eisen(III)-Oxidationspotentials und der Eisen(III)-verfügbarkeit kann letztendlich beurteilt werden, ob sich der Verbrauch, der in begrenzten Mengen im Aquifer vorhanden Eisen(III)-Verbindungen, auf den Schadstoffabbau limitierend auswirkt und damit zu einer Ausdehnung der Fahne führt. Da solche Aussagen nicht aus Grundwasseranalysen abgeleitet werden können, sollten für eine qualifizierte Bewertung eisenreduzierender Prozesse derartige Untersuchungen bei MNA-Anwendungen generell durchgeführt werden.

Unter dem Gesichtspunkt, dass in Verbindung mit den neuen Methoden in sich konsistente Aussagen zum Schadstoffverhalten am Modellstandort getroffen werden konnten, stellen die

im Rahmen der Arbeit ausgearbeiteten methodischen Ansätze eine sinnvolle Ergänzung zu den konventionellen Untersuchungsmethoden dar, die derzeit bei MNA-Anwendungen berücksichtigt werden (siehe Tabelle 8.2).

Tabelle 8.2: Übersicht einer Auswahl konventioneller Methoden/Parameter im Hinblick auf Natural Attenuation

Hydrogeologie	Mikrobiologie	Hydrogeochemie	Sonstige Analytik
Tiefenhorizontierte Probenahme	Abbautests (Batchversuche, Bodensäulenversuche)	Bodenluftuntersuchungen (Charakterisierung der ungesättigten Zone)	Isotopenfraktionierung $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{35}\text{S}/^{34}\text{S}$
Multilevelmessstellen	Metabolitenbestimmung	Vor-Ort-Messungen (z.B.: pH, T, Leitfähigkeit, Redoxpotential)	Elutionsversuche zum Sorptionsverhalten von Schadstoffen
Tracerversuche	Keimzahlbestimmung	Laboranalytik Anorganika in Grundwasser	
Directpush-Sondierungen	Toxikologietests	Laboranalytik Organika in Grundwasser	
Immisionspumpversuche		Feststoffanalytik, Aquifermaterial	

Mit der Bereitstellung zusätzlicher feldtauglicher Methoden lassen sich die Milieubedingungen am Standort präziser abbilden und daraus resultierend die Abbau- und Rückhalteprozesse besser beurteilen. Die anschließende Einbindung der detaillierten Erkenntnisse hinsichtlich der relevanten Abbau- und Rückhaltevorgängen trägt schließlich zu genaueren Prognosemodellen und damit einhergehend zu realitätsnahen Szenarien der Schadstofffahnen bei. Vor diesem Hintergrund führen die neu entwickelten Untersuchungs- und Überwachungsmethoden folglich zu einer neuen Qualität bei der standortspezifischen Beurteilung der Randbedingungen und Abbauleistungen für die Handlungsoption „Natural Attenuation“ bei PAK-Schadensfällen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Altlastenbearbeitung steht MNA zunehmend im Blickpunkt, eine zu den traditionellen Maßnahmen kostengünstige Alternative zu sein, sofern der naturwissenschaftliche Nachweis einer Massenreduzierung durch Selbstreinigungsprozesse erbracht werden kann. In der Regel setzt dies die Kenntnis der hydrogeologischen Situation, der Schadstoffverteilung, des Schadstoffinventars und der relevanten Abbau- und Rückhalteprozesse voraus. Denn erst ein fundiertes Prozessverständnis ermöglicht eine modellgestützte Prognose der Entwicklung der Schadstofffahne, die aussagekräftig genug ist, die Nachhaltigkeit der Schadstoffmassenreduzierung und damit das Selbstreinigungspotential abzuschätzen.

Um eine derartige Abschätzung bei gaswerkstypischen Schadensfällen durchführen zu können, wurden in der in der vorliegenden Arbeit zu vier NA-relevanten Themenbereichen verschiedene methodische Instrumente entwickelt.

Zur Ermittlung der hydrogeologischen Situation wurde im ersten Themenkomplex (Kapitel 4) ein Tracerversuch zur Bestimmung der am Modellstandort vorliegenden Abstandsgeschwindigkeit und longitudinalen Dispersion durchgeführt. Um hierbei zusätzliche Informationen über eventuell im Aquifer vorhandene vertikale Durchmischungsvorgänge zu erhalten, erfolgte eine zeitgleiche Zugabe dreier Tracerfarbstoffe (Uranin, Sulforhodamin B und Natriumnaphthionat) in drei unterschiedliche Tiefenhorizonte. Mit dem Ziel, den zur Erstellung der Durchbruchkurven erforderlichen zeitlichen, personellen und finanziellen Aufwand zu minimieren, wurde zur messtechnischen Erfassung der Tracerkonzentrationen ein Feldfluorometer für eine gleichzeitige, kontinuierliche und selektive Bestimmung aller drei eingesetzten Tracerfarbstoffe konzipiert. Zur Absicherung und zur Validierung der Vor-Ort-Messungen erfolgte zusätzlich eine konventionelle Aufzeichnung der Tracerdurchbruchkurven mit analytischer Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten im Labor.

Im Vergleich zu den personalaufwendigen Labormessungen konnte mit dem Feldfluorometer eine zeitlich hochaufgelöste Durchbruchkurve für Uranin erhalten werden. Ebenfalls geeignet war die online Messung zur Bestimmung des Tracerfarbstoffs Sulforhodamin B. Das Peakmaximum konnte zwar aufgrund technischer Probleme nicht erfasst werden, allerdings konnte nach erfolgter Reparatur das langsame Abfallen der Sulforhodaminkonzentration in der gleichen Auflösung wie für Uranin aufgezeichnet werden. Die Ermittlung einer Durchbruchkurve für die fluoreszenzaktive Verbindung Natriumnaphthionat war hingegen durch die am Feldstandort vorliegende hohe Hintergrundfluoreszenz im entsprechenden Wellenlängenbereich gestört.

Die besonders bei der Fahnenentwicklung und den mikrobiologischen Prozessen relevante Thematik der Abschätzung der aus einem Feststoffmaterial unterschiedlich gut freisetzbaren und mobilen PAK-Massenanteile wurde im Themenkomplex II (Kapitel 5) behandelt. Hierzu wurde eine Extraktionssequenz mit definierten Verfügbarkeitsklassen ausgearbeitet, bei der durch eine schrittweise Erhöhung der Extraktionsstärke die zunehmend schwerer verfügbaren PAK von dem Feststoff eluiert und von den leichter verfügbaren PAK getrennt werden konnten. Die Untersuchungen wurden mit real kontaminiertem, sandigem Aquifermaterial aus dem Randbereich des Teerölphasenkörpers durchgeführt. Innerhalb der ersten beiden Extraktionsschritte konnten von dem sandigen Versuchsmaterial bereits über 90 % der PAK-Gesamtmasse freigesetzt werden. Eine deutliche Senke durch sehr stark oder in Poren sorbierte PAK konnte nicht nachgewiesen werden. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde

deshalb für den Standort abgeleitet, dass der überwiegende PAK-Massenanteil im Abstrom zur Schadensquelle nur gering mit dem Sediment in Wechselwirkung steht und gut für mikrobiologische Prozesse zugänglich ist.

Untermauert werden konnte dieser Befund durch einen zusätzlichen Langzeitdesorptionsversuch. Hierbei wurde unter Anwendung eines neu konzipierten Extraktionsverfahrens, auf Basis des Infinite-Sink-Prinzips, innerhalb von 50 Tagen fast 2/3 der PAK-Gesamtmasse von dem kontaminierten Aquifermaterial allein mit Wasser extrahiert. Die mit diesem Verfahren ebenfalls aufgenommene Desorptionskurve erlaubte weiterhin eine Aussage zum PAK-Freisetzungsverhalten. So konnte für das vorliegende Sediment eine diffusionslimitierte Desorption weitgehend ausgeschlossen werden.

Dass die Eignung der Extraktionssequenz sowie die der Infinite-Sink-Extraktion auch für andere Feststoffe übertragbar war, konnte durch die Anwendung beider Verfahren auf einen C_{org} -reichen Boden aufgezeigt werden. Im Gegensatz zum sandigen, C_{org} -armen Versuchsmaterial vom Modellstandort wurde, wie erwartet, eine deutlich schlechtere PAK-Verfügbarkeit ermittelt, die sich unter anderem in dem sehr gering, mit Wasser freisetzbaren PAK-Anteil widerspiegelte. Zurückgeführt werden konnte dieser Befund auf eine stärkere Wechselwirkung der PAK mit der Feststoffmatrix und einer damit verringerten PAK-Freisetzungsrage.

Mit dem Ziel die Gültigkeit die aus der sequentiellen Extraktion abgeleiteten PAK-Verfügbarkeit zu überprüfen, wurden im dritten Themenkomplex (Kapitel 6) Boden- und Grundwasseruntersuchungen am Modellstandort durchgeführt.

Der Parameterumfang für die Grundwasseruntersuchungen umfasste dabei neben den 16 EPA-PAK zusätzlich die Parameter CKW, BTXE und TOC, wobei die in der Fahnenachse gelegenen Multilevelmessstellen E1/3, E2/8, E3/15 E4/19 und E5/21 über einen Beprobungszeitraum von 24 Monaten auf allen fünf Filterhorizonten 19 mal beprobt wurden.

Die höchsten Schadstoffbelastungen im Grundwasser wurden unterhalb der Unterkante der Auffüllung in einer Tiefe von 13-14 m u. GOK angetroffen und betragen im direkten Abstrom zur Altlast 13 mg/l für die Summe der 16 EPA-PAK und 19 mg/l für BTXE. Geprägt war die PAK-Belastung des Grundwassers erwartungsgemäß von den niedrig anellierten, besser wasserlöslichen 2-3 Ring PAK, wohingegen die höherkernigen PAK nur im direkten Abstrombereich zur Schadensquelle nachgewiesen werden konnten. Die dominierende Komponente im Grundwasser war bei den 16 EPA-PAK erwartungsgemäß das Naphthalin und bei den BTXE das Benzol. Trotz der hohen Ausgangskonzentration der Summe der 16 EPA-PAK konnte eine 99%ige und für die BTXE eine 98%ige Konzentrationsabnahme innerhalb von 170 m beobachtet werden.

Auf das Vorhandensein mikrobiologischer Abbauprozesse am Modellstandort wiesen die im Grundwasser festgestellten Konzentrationsänderungen der untersuchten CKW-Komponenten hin, da entsprechend der Abbaufolge $PCE \rightarrow TRI \rightarrow DCE \rightarrow VC$ ein für reduktive Dechlorierungsprozesse typisches Konzentrationsmuster entlang des Abstroms festgestellt werden konnte.

Welche Auswirkungen natürliche Vertikalströmungen auf die Grundwasserbeschaffenheit haben und welche Fehlinterpretationen sich daraus bei der Beurteilung von NA-Prozessen ergeben können, konnte anhand der Vielzahl von Grundwasseruntersuchungen erstmalig im Feld aufgezeigt werden. So wurde in Abstromrichtung zu einer neu errichteten Tiefenmess-

stelle an mehreren Messstellen eine signifikante Abnahme der zuvor sehr hohen Schadstoffkonzentrationen beobachtet. Erklärt werden konnte dieser Effekt, wie durchgeführte Thermoflowmessungen bewiesen, auf eine von unten nach oben gerichtete Grundwasserströmung innerhalb der Tiefenmessstelle. Die Zuströmung von unkontaminiertem Grundwasser aus den tieferen Aquiferbereichen in Verbindung mit der Exfiltration im kontaminierten Bereich bewirkte eine Verdünnungsfahne im Abstrom zur Tiefenmessstelle, die sich in der aufgenommenen Zeitreihe eindeutig abzeichnete.

Obwohl im Grundwasser deutliche PAK-Belastungen vorlagen, konnten bei den Sedimentuntersuchungen nur geringe PAK-Gehalte nachgewiesen werden. Dieser Befund stand in einem deutlichen Widerspruch zu einem gängigen theoretischen Ansatz, bei dem auf Basis einer empirischen Korrelation zwischen K_{ow} und K_{oc} der auf dem Sediment sorbierte PAK-Anteil berechnet werden kann. Danach hätten im Sediment PAK-Gehalte ermittelt werden müssen, die deutlich über denen liegen müssten, die tatsächlich bestimmt wurden.

Um den Einfluss und den Beitrag mobiler Sorbentien hinsichtlich des Schadstofftransportes zu ermitteln wurde des Weiteren das Grundwasser entlang der Hauptschadstoffachse auf Kolloide untersucht. Durch die ermittelte geringe Kolloidteilchenanzahl konnte allerdings ein relevanter Beitrag zur Verfrachtung der PAK über Kolloide ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung der unterschiedlich gut verfügbaren Eisen(II)/(III)-Spezies wurden im Themenbereich IV (Kapitel 7) verschiedene nasschemische Aufschlussverfahren entwickelt und auf Sedimentproben vom Modellstandort angewendet. Aus den erzielten Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass aufgrund der im Aquifer vorliegenden Eisen(II)/(III)-Verteilung am Standort eisenreduzierende Prozesse stattfinden müssen. Sedimentproben nahe zur Schadensquelle wiesen hohe Eisen(II)-Gehalte auf, wohingegen im Zustrom und im weiteren Abstrom, in denen keine nennenswerten PAK und BTXE-Gehalte im Grundwasser nachgewiesen werden konnten, die Eisen(III)-Spezies überwogen. Weiterhin konnte auf Basis der nasschemischen Extraktionen aufgezeigt werden, dass die mit Säure aufgeschlossene Eisen(III)-Anteile überwiegend aus gut säurelöslichen Eisen(III)-Verbindungen, wie z.B. Fe(OOH), resultieren. Eine Limitierung des Schadstoffabbaus durch Zehrung des Eisen(III)-Oxidationspotentials konnte am Standort ausgeschlossen werden.

Ein zusätzlicher Nachweis mikrobiologischer Aktivitäten (exotherme Abbauprozesse) wurde entlang der Hauptschadstoffachse erstmalig durch stationär eingebaute Temperaturmessfühler erbracht, mit denen vertikale Temperaturprofile (bis auf 40m) des Aquifers aufgenommen wurden. So konnte direkt im Abstrombereich zur Altablagerung für den Tiefenbereich zwischen 8 bis 14 m u. GOK, in dem auch die höchste Schadstoffkonzentration vorlag, eine ausgeprägte Temperaturerhöhung des Aquifers beobachtet werden, die mit zunehmender Entfernung zur Altablagerung wieder abnahm ($\Delta T_{\text{Herdnah/Herdfern}} \sim 0,6^\circ\text{C}$). In den gering kontaminierten Tiefenbereichen konnte keine tendenzielle Temperaturänderung in Abstromrichtung festgestellt werden.

Die Bedeutung der erarbeiteten Untersuchungs- und Überwachungsmethoden für MNA-Anwendungen wurde in Kapitel 8 diskutiert. Hierbei konnte dargelegt werden, dass die vorgeschlagenen Methoden zur Erfassung NA-relevanter Parameter geeignet sind. Sie stellen besonders im Hinblick einer ganzheitlichen Bewertung der Abbau- und Rückhalteprozesse eine Ergänzung zu den derzeit angewendeten Methoden/Parametern dar und können als Beurteilungskriterien zur Abschätzung des Selbstreinigungspotentials verwendet werden.

Führt man die aus den Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse zusammen, kann für den konkreten Standort „Stürmlinger Sandgrube“ - in Übereinstimmung mit den mikrobiologischen Untersuchungen (siehe Schulze 2003) - abgeleitet werden, dass im Aquifer wirkungsvolle Selbstreinigungsvorgänge vorliegen müssen, die eine Begrenzung der PAK-Schadstofffahne bedingen. Wenn aus behördlicher Sicht eine noch über einen längeren Zeitraum bestehende erhebliche Grundwasserkontamination über mehrere Hundert Meter im Abstrom des Schadensherd akzeptiert werden kann, kann die kontrollierte Nutzung der natürlichen Selbstreinigungsvorgänge eine Alternative zu technischen Sanierungsmaßnahmen darstellen. Eine signifikant zunehmende Beeinträchtigung des Schutzgutes Grundwasser ist bei gleich bleibenden Randbedingungen auf Grund der hier gewonnenen Ergebnissen nicht zu erwarten.

Im Hinblick auf die Untersuchungs- und Überwachungsmethoden ergeben sich dennoch einige Aspekte, die in der vorliegenden Arbeit nicht abgehandelt werden konnten und deshalb Gegenstand weiterführender Untersuchungen darstellen sollten.

Im Fall der PAK-Verfügbarkeitsuntersuchung könnte insbesondere die Einbindung eines Methanol-Wasser-Extraktionsschrittes in die Extraktionssequenz von Interesse sein. Da bereits mit Methanol ein erheblicher PAK-Anteil eluiert werden kann, könnte mit diesem zusätzlichen Extraktionsschritt eine differenziertere Aussage über die leicht verfügbaren PAK getroffen werden. Weiterhin wäre es wünschenswert, die mit der Extraktionssequenz erhaltenen Aussagen zum PAK-Mobilisierungspotential bei C_{org} -reichen Aquifermaterialien im Zusammenhang mit einem Feldstandort zu betrachten. Hierbei sollte geprüft werden, ob die laboranalytischen Aussagen zur Mobilität und Verfügbarkeit auch tatsächlich im Einklang mit den Feldbeobachtungen stehen.

Weitere Forschungsarbeiten wären auch im Hinblick auf das entwickelte Infinite-Sink-Extraktionsverfahren erstrebenswert. So könnte das Verfahren auch auf anorganische Schadstoffe ausgeweitet werden, indem z.B. zur Bestimmung von Schwermetallen als Adsorbiermaterial ein Ionenaustauscher verwendet wird. Ebenfalls bietet es sich an, dass Verfahren im Rahmen der Sickerwasserprognose einzusetzen, um die potentiell eluierbaren Schadstoffmassen zu ermitteln, die mit dem Regenwasser ausgetragen werden können. Zur Bestimmung werden derzeit hierzu Säulen- und Batchversuche, mit dem in Kapitel 5 beschriebenen Nachteil der Schadstoffaufsättigung des Wassers, angewendet.

Ob ein hoher Kohlenstoffanteil, z.B. bei humusreichen Feststoffmaterialien, die Aussagekraft der nasschemischen Säureaufschlüsse bei den Eisenuntersuchungen negativ beeinflussen kann, sollte insbesondere bei Feldstandorten, an denen ein hoher C_{org} -Anteil im Untergrund vorliegt, geprüft werden.

Bezogen auf die Temperaturmessungen stehen noch Prüfungen zur Langzeitstabilität der Temperatursensoren aus. Zudem sollten die Temperaturmessungen zur Überprüfung ihrer Praxistauglichkeit auch auf andere Standorte übertragen werden. Inwiefern bebaute Flächen einen Einfluss auf die Temperaturmessungen hätten, wäre insbesondere dann von Relevanz, wenn die Messungen in einem Stadtgebiet durchgeführt werden sollten und der Flurabstand gering ist.

10 Literaturverzeichnis

- Abdul, A.S., Gibson, T.L., Rai, D.N. (1987): Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Haz. Waste* 4: 211-222
- Al-Bashir, B., Cseh T., Leduc, R., Samson, R. (1990): Effect of soil/contaminant interactions on the biodegradation of naphthalene in flooded soil under denitrifying conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34: 414-419
- Atkins, P. W. (1990): *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag Weinheim
- Barcelona, M., J.; Gibb, J.P.; Helfrich, J.A. (1985): Practical guide for ground-water sampling. Illinois State Water Survey Contract Report 374, 94 S.
- Barczewski, B., Grimm-Strele, J., Bisch, G. (1993): Überprüfung der Eignung von Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen. *Wasserwirtschaft* 83: 72-78
- Barczewski, B., Marschall, P. (1987): Neue Messmethoden zur Bestimmung kleinster Strömungsgeschwindigkeiten und zur Messung von Markierungsstoffen in Grundwasser messstellen. Wissenschaftlicher Bericht, HWV 86, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart
- Barczewski, B., Marschall, P. (1990): Entwicklung und Einsatz eines Lichtleiterfluorometers zur kontinuierlichen in-situ Messung von Fluoreszenztracern, *Geotechnik, Sonderheft zum 9. nat. Felsmechanik Kolloquium*, Aachen: 148-153
- Barth, G. (2003): Molekulare Mechanismen der Stressantwort in Hefezellen. www.biologie.tu-dresden.de/mibi/all_mibi/all_mibi_projekte.html (Stand: 28.10.2003)
- Bartz, J. (1982): Quartär und Jungtertiär II im Oberrheingraben im Großraum Karlsruhe. *Geologisches Jahrbuch*, 63 – Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
- Beilsteins Handbuch (1922): Cyclische Kohlenwasserstoffe, System Nr. 480. Springer Verlag, 4. Auflage Band V, 625
- Bethmann, D., Stieber, M., Blankenhorn, I., (1996): Untersuchung zur Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV-S4 zur Elution von PAK aus kontaminierten Böden. GDCH-Umwelttagung „Umwelt und Chemie“ 7-10.10.1996
- Bettis, J.R. (1992): Correlation among the Laser-Induced Breakdown Threshold in Solids, Liquids and Gases. *Appl. Opt.* 46: 1382
- Beyer, H., Walter, W. (1984): *Lehrbuch der organischen Chemie*. Hirzel Verlag Stuttgart
- Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, JP. (1995): Substrate availability in phenanthrene biodegradation: transfer mechanism and influence on metabolism. *Appl. Environ. Microbiol.* 43: 952-960
- Bradley, L.T., Athene, M.D. (1999): The study of water in heterogenous media using Environmental Scanning Electron Microscopy. *J. Mol. Liq.* 80: 207-230
- Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *Environ. Sci. Technol.* 17 (4): 227-231
- Brunn, W., Kestler, T., Leisegang, R. (1996): Bestimmung von 19 PAK in Böden durch Kapillar-GC. *GIT-Fachz. Lab.* 1/96: 28-32

- Bundschuh, T., Kim, J. I., Yun, J.-I., Neck, V. (2001b): Selective Determination of Europium(III) Oxide and Hydroxide Colloids in Aqueous Solution by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Appl. Spec.* 55 (3): 273-278
- Bundschuh, T., Knopp, R., Winzerbacher, R., Kim, J. I., Köster, R. (2001a): Quantification of Aquatic Nano Particles after Different Steps of Bodensee Water Purification with Laser-induced Breakdown Detection (LIBD). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 29: 7-15
- Carter, D.L., Heilman, M.D., Gonzales, C.L., (1965): Etylene Glycol Monoethyl Ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100 (5): 356-360
- Cerniglia, C.E. (1984): Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv. Appl. Microbiol.* 30: 31-71
- Cerniglia, C.E. (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3: 351-368
- Cirpka, O.A. (2002): Ausbreitung- und Transportvorgänge in Strömungen II, Stoff- und Wärmetransport in natürlichen Hydrosystemen. Vorlesungsskript des Instituts für Wasserbau, Universität Stuttgart
- Coates, J.D., Woodward, J., Allen, J., Philip, P., Lovley, D.R. (1997): Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbour sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(9): 3589-3593
- Czurda, K., Roehe, K. E., Wagner, J-F. (1997): Diagnostische Methoden zur Abschätzung des Gefährdungspotentials schwermetallbelasteter Böden - Charakterisierung der Bindungsstärke und Bindungsform. - Forschungsbericht an das BMBF, Projektträger BEO, Förderkennzeichen 0339510A, 71 S.; Karlsruhe
- Dannemann, H. et al. (2001): Gefahrenbeurteilung, Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte - Zusammenfassung des Wissenstandes und der praktischen Erfahrungen. In: Wiesner, J. (2001): Resümee und Beiträge zur DECHEMA Fachtagung: Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte: 15-27
- Dehnert, J., Kuhn, K., Nestler, W., Grischek, T., Lankau, R. (2001): Eine Untersuchung zum Einfluss voll verfilterter Messstellen auf die Grundwasserbeschaffenheit. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 4: 174-182
- DIN 38414-S4 (1984): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)
- DIN 38414-S23 (2002): Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Fluoreszenzdetektion
- DIN 38406-E1 (1983): Bestimmung von Eisen
- DIN 4022 Teil 1 (1987): Benennung und Beschreiben von Boden und Fels
- DIN V 19736: DIN-Vornorm zur Bodenbeschaffenheit – Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser
- Doll, A., Püttmann, W. (1999): Natural Attenuation: Sanierung von Mineralölkontaminationen in Boden und Grundwasser durch natürliche Rückhalte- und Abbauprozesse in den USA. *Altlasten Spektrum* 6/99: 331-339

- Dries, J., Smets, B.F. (2002): Transformation and mineralization of benzo[a]pyrene by microbial cultures enriched on mixtures of three- and four-ring polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Ind. Microbiol. & Biotechnol.* 28: 70-73
- Edwards, E.A., Wills, L.E., Reinhard, M., Gribic'-Galic', D. (1992): Anaerobic degradation of toluene and xylene by aquifer microorganisms under sulfat-reduction conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (3): 794-800
- Ellwanger, D., Bibus, E., Bludau, W., Kösel, M. & Merkt, J. (1995): Baden-Württemberg. In: Benda, L.: *Das Quartär Deutschlands*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart: 255-298
- Eschenbach, A., Wienberg, R., Mahro, B., (1997): Bildung und Langzeitstabilität von nicht extrahierbaren PAK Rückständen im Boden. *Altlastenspektrum* 6: 292-297
- Eschenbach, A., Wienberg, R., Mahro, B., (1998): Fate and stability of nonextractable residues of [¹⁴C] PAH in contaminated soils under environmental stress conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2585-2590
- FH-DGG (2002): *Das Hydrogeologische Modell als Basis für die Bewertung von Monitored Natural Attenuation bei der Altlastenbearbeitung – Ein Leitfaden für Auftraggeber, Ingenieurbüros und Fachbehörden*. Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft Heft 23, Hannover 2002
- Fick, A. (1855): On liquid diffusion. *Phil. Mag.*, 294 (X): 30-39
- Förstner, U., Calmano, W. (1982): Bindungsformen von Schwermetallen in Bagger Schlamm, *Vom Wasser* 59: 83-92
- Freundlich, H. (1906): Über die Adsorption in Lösungen. *Z. phys. Chem.* 57: 385-470
- Fritsche, W., (1999): Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. In: *Innovative Techniken der Bodensanierung - ein Beitrag zur Nachhaltigkeit*. 1999 Spektrum, Akad. Verl.: 22-40
- Fu, G., Kan, A.T., Tomson, M. (1994): Adsorption and desorption hysteresis of PAHs in surface sediment. *Environ. Toxicol. Chem.* 13: 1559-1567
- Gauthier, T.D., Seitz, R.W., Grant, C.L. (1987): Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on Pyrene K_{oc} values. *Environ. Sci. Technol.* 21 (3): 243-248
- Ghoshal, S., Ramaswami, A., Luthy, R. G., (1996): Biodegradation of naphthalene from coal tar and heptamethylnonane in mixed batch systems. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1282-1291
- GLA (1994): Grundwassermarkierungsversuche. Geologisches Landesamt Baden-Württemberg. *Informationen* 6/94: 37-45
- G.M.F. (1997): Nähere Erkundung (E2-3) der Altablagerung „Stürmlinger Sandgrube“ (Obj. Nr. 00013/3038). Unveröffentlichtes Gutachten der Gesellschaft für Mess- und Filtertechnik (G.M.F), Karlsruhe
- G.M.F. (2002): Untersuchung und Bewertung der Sorptions- und Abbauvorgänge an Hand der Schadstoffverteilung im Untergrund. Unveröffentlichter Jahresbericht 2002 zum BMBF-Verbundprojekt (Förderkennzeichen: 02WT0008/8): Entwicklung einer Methode zum Nachweis der Stationarität von PAK-Ausbreitungsfahnen im Grundwasser

- Gosh, U., Talley, J.W., (2001): Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment. *Environ. Sci. Technol.* 35: 3468-3475
- Grathwohl, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons. Implications on K_{oc} -correlations. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1687-1693
- Haese, R.R., Wallmann K., Dahmke, A. (1997): Iron species determination to investigate early diagenetic reactivity in marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 60(1): 63-72
- Hakanson, L., Jansson, M. (1993): *Principles of lake sedimentology*, Springer Verlag
- Harms, H., Zehnder, A.J.B. (1995): Bioavailability of sorbed 3-chlorodibenzofuran. *Appl. Environ. Microbiol.* 61: 27-33
- Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1995): Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29: 537-545
- Heitkamp, M.A., Freeman, J.P., Miller, D.W., Cerniglia, C.E. (1988): Pyrene degradation by a *Mycobacterium* sp.: identification of ring oxidation and ring fission products. *Appl. Microbiol.* 54: 2556-2565
- Henry, D.C. (1922): A kinetic theory of adsorption. *Phil. Mag.* 44 (6): 689-705
- Herbert, M. (1992): Sorption polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Filtration von Wasserproben. *Wasser und Boden* 8: 504-506
- Herfort, M., Ptak, T. (2002): Multitracer-Versuch im kontaminierten Grundwasser des Testfeldes Süd. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 1/2002: 31-40
- Heron G., Crouzet C., (1994 a): Oxidation Capacity of Aquifer Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28 No. 1: 153-158
- Heron G., Crouzet C., (1994 b): Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environ. Sci. Technol.* 28 (9): 1698-1705
- Hodson, J., Williams, N.A. (1988): The estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soils by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 17: 67-77
- Holleman, A. F. (1985): *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter-Verlag Berlin, 91-100 Auflage
- Hutchins, S.R., Sewell, G.W., Kovacs, D.A., Smith, G.A. (1991): Biodegradation of aromatic hydrocarbons by aquifer microorganisms under denitrifying conditions. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1): 68-76
- Isaac, S., Jennings, D. (1996): *Kultur von Mikroorganismen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford
- ITVA (2003): Entwurf zur Arbeitshilfe H1-12 Monitored Natural Attenuation des ITVA-Fachausschuss „Technologien und Verfahren“
- Jander, G, Blasius, E., (1989): *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 13 Auflage

- Jason, W. K., Kottler, B.D., Alexander, M., (1997): Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31: 214-217
- Käcker, T. (2000): Bildung und Verbleib von PAK-Abbauprodukten in einfach- und mischkontaminierten Bodenmaterialien. Dissertation des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg
- Kaltschmidt, T., (2002): Bewertung des Sorptions- und Verlagerungspotentials ausgewählter Böden in Sachsen für Schwermetalle. - Abschlussbericht Nr. 1 des Sächsischen Landesamt für Umwelt und Geologie 10/2000 - 12/2002
- Kanaly, R.A., Harayama, S. (2000): Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria. *J. Bacteriol.* 182: 2059-2067
- Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10 (8): 833-846
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13 (3): 241-248
- Käss, W. (1992): Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 9, Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart
- Kästner, M. (2001): Sorption und Festlegung von PAK. In: Wiesner, J. (2001): Resümee und Beiträge zur DECHEMA Fachtagung: Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte: 45-69
- Kästner, M., Streibich, S., Beyrer, M., Richniow, H.H., Fritsche, W., (1999): Formation of bound residues during microbial degradation of [14C]-anthracene in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 1834-1842
- Keeley, D.F., Hoffpauir, M.A., Meriwether, J.R. (1988): Solubility of aromatic hydrocarbons in water and sodium chloride solutions of different ionic strengths: Benzene and Toluene. *J. Chem. Eng. Data* 33: 87-89
- Kennedy, L.G., Everett, J.W. (2001): Microbial degradation of simulated landfill leachate: solid iron/sulphur interactions. *Adv. Environ. Research* 5: 103-116
- Kennedy, L.G., Everett, J.W., Dewers, T., Pickins, W., Edwards, D. (1999): Application of mineral iron and sulfide analysis to evaluate natural attenuation at fuel contaminated site. *J. Environ. Eng.* 125(1): 47-56
- Kennedy, L.G., Everett, J.W., K.J., Ware, Parsons, R., Green, V. (1998): Iron and sulphur mineral analysis methods for natural attenuation assessments. *Bioremed. J.* 2 (3&4): 259-276
- Korte, F. (1992): Lehrbuch der ökologischen Chemie. Thieme Verlag Stuttgart – New York
- Langenhoff, A.A.M., Zehnder A.J.B., Schraag, G. (1997): Behaviour of toluene, benzene and naphthalene under anaerobic conditions in sediment columns. *Biodeg.* 7: 267-274
- Langmuir, I. (1918): The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40: 1361-1403
- LfU (1994): Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten, Band 15: 46-47

- LfU (1997): Stoffbericht Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 34/97: 37-75
- LfU (2002): Grundwasserüberwachungsprogramm: Ergebnisse der Beprobung 2001. Band 21
- LfU-LfW-Merkblatt Nr. 3.8/5 (2002): Untersuchung von Bodenproben und Eluaten bei Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Gewässer, Hrsg.: Bayrisches Landesamt für Umweltschutz und Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft
- Lovley, D.R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction, *Microbiol. Rev.* 55: 259-287
- Lovley, D.R., Chapelle, F.H., Woodward, J.C. (1994): Use of dissolved H₂ concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 28 (7): 1205-1210
- Lovley, D.R., Phillips E.P. (1987): Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53 (7):1536-1540
- Lovley, D.R., Phillips, E. P. (1986): Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 51 (4): 683-689
- Lovley, D.R., Woodward, J.C., Chapelle, F.H. (1996): Rapid anaerobic Benzene Oxidation with a variety of chelated Fe(III) forms. *Appl. Environ. Microbiol.* 62 (1): 228-291
- Lovley, D.R., Woodward, J.C., Coates, J.D., Phillips, E.P. (1995): Benzene Oxidation coupled to sulphate reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (3): 953-958
- LUA-NRW-Merkblatt Nr. 1: Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Bodenproben. Hrsg.: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen 1994
- Lux, H., Fichtner, W., (1992): Quantitative Anorganische Analyse – Leitfaden zum Praktikum, Springer Verlag, 9. Auflage
- Lyngkilde, J., Christensen, T.H. (1992): Fate of organic contaminants in the redox zone of a landfill leachate pollution plume. *J. Contam. Hydrol.* 10: 291-307
- Mackay, D., Shiu, W.J. (1977): Aqueous solubility of polynuclear hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 22 (4): 399-402
- Mahro, B., Kästner, M. (1993a): PAK-Altlasten: Bewertung der mikrobiellen Sanierung. *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 10: 97-100
- Mahro, B., Kästner, M. (1993b): Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände. *Bioengineering* 9: 50-58
- Martus, P., Püttmann, W. (2000): Anforderungen bei der Anwendung von Natural Attenuation zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen: Sonderdruck Altlasten Spektrum 2/2000: 87-105
- Mattheß, G. (1992): Lehrbuch der Hydrogeologie Band 1. Allgemeine Hydrogeologie Grundwasserhaushalt. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart
- Mattheß, G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2. Die Beschaffenheit des Grundwassers. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart

- McFarland, M.J., Sims, R.C. (1991): Thermodynamic Framework for Evaluating PAH Degradation in the Subsurface. *J. Groundw.* 29 (6): 885-895
- Michels, J., Wachinger, G. (2003): BMBF-Förderschwerpunkt KORA (Kontrollierter Natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Eine Zusammenstellung der laufenden Projekte. KORA-Broschüre Stand Juni 2003
- Mihelcic, J.R., Luthey, R.G. (1988): Sorption and microbial degradation of naphthalene in soil-water suspensions under denitrification conditions. *Environ. Sci. Technol.* 25: 169-177
- Miller, M.M., Wasik, S., Huang, G-I., Shiu, W-Y., Mackay, D.M (1985): Relationship between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.* 19 (6): 522-529
- Näser, K.-H (1990): *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- Ngo Manh, T., Knopp, R., Geckeis, H., Kim, J.I., Beck, H.P. (2000): Detection of Nanocolloids with Flow Field Flow Fractionation and Laser Induced Breakdown Detection. *Anal. Chem.* 72 (1): 1-5
- Northcott, G.L., Jones, K.C., (2001): Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil: 1 Compound differences in aging and sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1103-1110
- Northcott, G.L., Jones, K.C., (2001): Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil: 2 Effects on Compound Dissolution Behaviour. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1111-1117
- Owens, J.W., Wasik, S.P., Devoe, H. (1986): Aqueous solubilities and enthalpies of solution of n-Alkylbenzenes. *J. Chem. Eng. Data* 31: 47-51
- Parthen, J. (1993): Schadstoffabbau in Feststoffreaktoren. In: Alef, K., Fiedler, H., Hutzinger (Hrsg.): ECOINFORMA '92. 2. Internationale Tagung und Ausstellung über Umweltinformation und Umweltkommunikation. ECOINFORMA, Vol. 2. Econinforma Press: 183-198
- Pinther, W. (2002): Anforderungen an Monitoring und Analysetechnik aus Sicht des Landes Bayern. In: BMBF-Förderschwerpunkt KORA „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Beiträge aus dem ersten Fachgespräch „Monitoring und Analysetechnik“. Berlin/Dresden 2002
- Ptak, T., Schmid, G. (1996): Dual-tracer transport experiments in a physically and chemically heterogeneous porous aquifer: effective transport parameter and spatial variability. *J. Hydrol.* 183: 117-138
- Püttmann, W., Stupp, H.D., (2001): Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern - Hinweise für die Anwendung von MNA bei sanierungsbedürftigen Grundwasserverunreinigungen durch PAK. *Altlastenspektrum* 10: 128-136
- Reid, B.J., Stokes, J.D., (2000): Nonexhaustive Cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3174-3179

- Richnow, H.H., Kästner, M., (2000): Die Bildung von Bound Residues aus heutiger Sicht. Tagungsband der Abschlussveranstaltung SFB 188: Reinigung kontaminierter Böden, Hamburg-Harburg 29.03 - 31.03.2000
- Richnow, H.H., Seifert, R., Eschenbach, A., Mahro, B., Michaelis, W., Wehrung, P., Albrecht, P. (1998): The use of ¹³C-labelled polycyclic aromatic hydrocarbons for the analysis of their transformation in soil. *Chemosphere* 36: 2211-2224
- Richnow, H.H., Seifert, R., Hefter, J., Kästner, M., Mahro, B., Michaelis, W., (1994): Metabolites of xenobiotica and mineral of constituents linked to macromolecular organic matter in polluted environments. *Org. Geochem.* 22: 671-681
- Roden, E.E., Zachara, J.M., (1996): Microbial Reduction of Crystalline Iron (III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. *Environ. Sci. Technol.* 30(5): 1618-1628
- Rösler, H.J. (1980): Lehrbuch der Mineralogie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Rügner, H., Teutsch, G., Gratwohl, P., Kohler, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser – Stand der Technik, Methoden zur Implementierung. Schriftenreihe altlastenforum Baden-Württemberg e.V. Heft 5, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart
- Rutherford, D.W., Chiou, C.T., Kile, D.E. (1992): Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 26(2): 336-340
- Ruzin, E. (2003): Reduktion organischer Schadstoffe in Grundwässern mit aquatischen Fe(0)-Kolloiden. Diplomarbeit der Naturwissenschaftlichen Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg
- Schlegel, H.G. (1985): Allgemeine Mikrobiologie. Thieme Verlag Stuttgart
- Schmid, G., Ptak, T., (1996): Dual-tracer transport experiments in a physically and chemically heterogeneous porous aquifer: effective transport parameters and spatial variability. *J. Hydrol.* 183: 117-138
- Schmidkonz, B. (2002): Praktikum anorganische Analyse - Qualitativer und Quantitativer Ansatz, Harri Deutsch Verlag
- Schröcke, H., Weiner, K.L., (1981): Mineralogie ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage, Walter de Gruyter-Verlag Berlin
- Schulze, S., Thiem, A. (2003): Redoxzonierung und mikrobieller Schadstoffabbau am Standort „Stürmlinger Sandgrube“. In: Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium 2003, Mitteilungen Institut für Wasserbau Universität Stuttgart: Heft 124
- Sims, R.C., Overcash, M.R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNA) in soil-plant systems. *Residue Reviews*, Vol. 88, Springer Verlag N.Y. Inc.: 1-68
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1996): Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte
- Slg LfW (2002): Hinweis für die Durchführung und die Begutachtung von Markierungsversuchen in Gewässern. Sammlung von Schriftstücken des Bayerischen Landesamts für Wasserwirtschaft. Merkblatt Nr. 3.1/1 2002

- Snyder, L.R., (1974): Classification of solvent properties of common liquid. *J. Chromatogr.* 92: 223-230
- Sondermann, W.-D. (2002): Rechtliche Aspekte des kontrollierten natürlichen Rückhaltes und Abbaus von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer. In: BMBF-Förderschwerpunkt KORA „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Beiträge aus dem ersten Fachgespräch „Monitoring und Analysentechnik“. Berlin/Dresden 2002
- Steiner, N., Struck, R. (2003): Bodenschutz- und wasserrechtliche Rahmenbedingungen für die Nutzung von NA-Prozessen. *Altlastenspektrum* 5/2003: 229-236
- Stieber, M., Werner, P., Frimmel, F.H. (1993): Untersuchungen zur Bilanzierung des mikrobiellen Abbaus von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bodensäulen. *Vom Wasser* 80: 165-175
- Stupp, H.D., Paus, L. (1999): Migrationsverhalten organischer Grundwasserinhaltsstoffe und Ansätze zur Beurteilung von MNA. *Terra Tech* 5/99: 32-37
- Teutsch, G., Grathwohl, P., Schiedeck, C. (1997). Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- Thomas, J.M., Yordy, J.R., Amador, J.A., Alexander, M. (1986): Rates of dissolution and biodegradation of water-insoluble organic compounds. *Appl. Environ. Microbiol.* 52: 290-296
- Topel, J.P., Fritzpatrick, A.G. (2002): Summary of Data Gaps Report St. Maries Creosote Site Remedial Investigation/Feasibility Study St. Maries, Idaho; RETEC Project Number: MARB1-15656-210; The RETEC Group, Inc. 1011 S.W. Klickitat Way, Suite #207 Seattle, Washington 98134
- Trunkó, L. (1984): Karlsruhe und Umgebung. Nördlicher Schwarzwald, südlicher Kraichgau, Rheinebene, Ostrand des Pfälzer Waldes und der Nordvogesen. Sammlung Geologischer Führer, Band 78, Gebrüder Borntraeger, Berlin - Stuttgart
- UBA (2004): UBA-Portal Umweltdaten DeutschlandOnline des Umweltbundesamtes für Mensch und Umwelt, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/index.htm> (Stand 01.03.2004)
- US-EPA OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. Directive 9200.4-17P
- Verschueren, K. (1997): Handbook of environmental data on organic chemicals. 3. Ed., Van Nostrand Reinold New York, S. 1310
- Vogel, T.M., Carthy, P.L (1985): Biotransformation of Tetrachloroethylene to Trichloroethylene. Vinyl Chloride and Carbon Dioxide under methanogenic conditions. *Appl. Environ. Microbiol.* 5: 1080-1083
- Vogel, T.M., Gribic'-Galic', D. (1987): Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 254-260
- Wagner, T., Bundschuh, T., Köster, R. (2002): Untersuchung zur Quantifizierung kolloidaler Inhaltsstoffe bei der Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung von Trinkwasser. In:

- Kurzreferate zur Jahrestagung 2002 der Wasserchemischen Gesellschaft- Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Eichstätt 6.-8. Mai 2002: 83-87
- Wallmann, K., Hennies, K. (1993): New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments, *Limnol. Oceanogr.* 38(8): 1803-1812
- Walters, R.W., Luthy, R.G. (1984): Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto hydrophobic pollutants in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 17 (9): 513 – 518
- Weber, K. (2002): Bilanzierung und Modellierung des BTEX-Austrags aus dem Grundwasser eines Gaswerksgeländes. Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe Band 67
- Wege, R., Klaas, N., Birkle, M., Tiehm, A. (2003): Nachweis der Stationarität von PAK-Fahnen am Feldstandort „Stürmlinger Sandgrube“. In: Symposium Ressource Fläche und VEGAS-Statuskolloquium 2003, Mitteilungen Institut für Wasserbau Universität Stuttgart: Heft 124
- Werner, P. (2001): Abbauverhalten mobiler Schadstoffe an teerkontaminierten Standorten. In: Wiesner, J. (2001): Resümee und Beiträge zur DECHEMA Fachtagung: Sanierung und Entwicklung teerkontaminierter Standorte: 36-44
- Weissenfels, W.D., Beyer, M., Klein, J. (1991): Microbial metabolism of fluoranthene: isolation and identification of ring fission products. *Appl. Microbiol. & Biotechnol.* 32: 479-484
- White, J.C., Alexander, M., (1996): Reduced biodegradation of desorption - resistant fractions of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and aquifer solid. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 1973-1978
- Wilson, B.H., Smith, G.B., Rees, J.F. (1986): Biotransformation of selected alkylbenzenes and halogenated aliphatic hydrocarbons in methanogenic aquifer material. A microcosm study. *Environ. Sci. Technol.* 20: 997-1002
- Yalkowsky, S.H., Valvani, S.C. (1979): Solubilities and partitioning – 2. relationships between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* 24 (2): 127-129
- Zhang, X., Young, L. (1997): Carboxylation as an initial reaction in the anaerobic metabolism of naphthalene and phenanthrene by sulfidogenic consortia. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(12): 4759-4764