# Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen im Grundwasser – Ableitungen für Risikobewertung und Altlastenmanagement

J. Schmidt, K. Roselt, E. Hildmann

### Zusammenfassung:

Die Erfahrungen bei Altlastensanierungen an karbochemischen Standorten Mitteldeutschlands zwingen zum Umdenken bezüglich der Tolerierung von Grundwasserschäden. Aufgrund limitierter Schadstofffreisetzungen sind einer verhältnismäßigen Sanierung von Grundwasserschäden oftmals Grenzen gesetzt. Ein neuer Ansatz wird in der ganzheitlichen Betrachtung des Reaktiven Geogenen Komplexes gesehen, dessen Wirksamkeit bezüglich des Schadstoffabbaus und der rückhaltung halbquantitativ über parameterspezifische Konzentrationsgradienten charakterisiert werden kann. Es werden wesentliche Ergebnisse der Untersuchung von drei karbochemischen Standorten bezüglich des Abbauverhaltens braunkohlenbürtiger Schadstoffe dargestellt.

In Ableitung der Untersuchungsergebnisse werden Randbedingungen für einen Verzicht auf aktive Grundwassersanierungsmaßnahmen unter Ausnutzung natürlicher Schadstoffabbau- und -rückhalteprozesse aufgezeigt.

Als Überwachungs- und Sicherungselement für die behördliche Kontrolle wird ein Algorithmus zur Beurteilung von Grundwasserschadensfällen mit der standortbezogenen Ableitung zonierter Kontroll- bzw. Sanierungszielwerte vorgestellt. Grundgedanke ist die Differenzierung der bei einer Grundwassersanierung angestrebten Sanierungszielwerte bzw. der bei Verzicht einer aktiven Grundwassersanierung festzulegenden Kontrollwerte in Abhängigkeit von der Entfernung zum Emissionszentrum.

### 1. Ausgangslage und Problemstellung

Die Betriebsflächen der ehemaligen karbochemischen Standorte in den Braunkohlerevieren Mitteldeutschlands und der Lausitz nehmen in der Regel eine Größe von mehreren Hektar ein. Auf den Flächen existiert eine Vielzahl mehr oder wenig gut lokalisierbarer, sich zum Teil überlagernder Emissionsquellen unterschiedlicher Zusammensetzung und Größe. Die Schadstoffe (BETX, PAK, Phenole, MKW) sind im Boden bis in eine Tiefe von über 10 m sowohl in der ungesättigten Bodenzone als auch im grundwassergesättigten Bereich nachweisbar.

Eine vollständige Entfernung aller Emissionsquellen einschließlich der kontaminierten Bereiche der betroffenen Grundwasserleiter würde zumeist einen flächenhaften Bodenaustausch bis in eine Tiefe von 10 oder 20 Metern erfordern, was zumeist unverhältnismäßig bzw. technisch kaum realisierbar ist. In der Regel beschränkt sich die Bodensanierung auf die Entnahme bzw. Sicherung der "hot spots".

Matrix- bzw. schadstoffspezifische Eigenschaften limitieren die Schadstofffreisetzung im Bereich der Emissionsquellen derart, dass (bei Verzicht auf vollständigen Bodenaustausch) unabhängig von der gewählten Sicherungs- bzw. Grundwassersanierungsvariante (pump and treat, reaktive Wand, Stimulierung des mikrobiologischen Abbaus ...) über einen begrenzten Zeitraum von zumeist mehreren Jahrzehnten im Untergrund der karbochemischen Standorte einschließlich des unmittelbaren Abstromes erhöhte Schadstoffkonzentrationen toleriert werden müssen. Sanierungszielwerte in Höhe der Schwellenwerte nach LAWA [7, 8] sind für das Grundwasser im Bereich der Emissionsquellen der karbochemischen Standorte kurzfristig nicht realisierbar.

Selbst wenn die Grundwasserkontamination auf direkten Schadstoffeintrag über Infiltrationsbrunnen (z. B. "Schwelwasserentsorgung") zurückzuführen ist und damit durch den fehlenden Schadstoffnachschub aus der Aerationszone optimale Randbedingungen für eine nachhaltige Grundwassersanierung vermeintlich vorliegen, können derartige Sanierungszielwerte im Bereich der Emissionsquelle aufgrund der Wechselwirkungsprozessse zwischen Grundwasser und Grundwasserleitermatrix in überschaubaren Zeiträumen nicht erreicht werden.

So konnte beispielsweise an einem Schwelereistandort durch konventionelle quellorientierte Sanierung eines lokalen, auf Infiltration phenolhaltiger Wässer zurückzuführenden Grundwasserschadens die Phe-

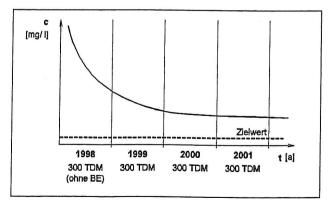


Abbildung 1 Vereinfachtes Praxisbeispiel einer Grundwassersanierung. Nach einer Sanierungsdauer von ca. 2 Jahren tritt trotz des Einsatzes gleich hoher finanzieller Mittel kein spürbarer Sanierungseffekt mehr ein.

nolkonzentration innerhalb von 2 Jahren nachhaltig (durch Abschaltversuche nachgewiesen) um 99 % reduziert werden. Die verbliebene Restkontamination liegt mit 10 mg/l jedoch immer noch um ein Vielfaches über dem Maßnahmeschwellenwert. Der asymptotische Verlauf der Konzentrationsentwicklung steht nahezu gleichbleibenden Sanierungskosten gegenüber.

Die laterale Schadstoffverteilung in den für die Schadstoffmigration maßgeblichen Grundwasserleitern ist an den karbochemischen Standorten besonders dadurch gekennzeichnet, dass sich hohe Gehalte organischer Wasserschadstoffe auf ein enges Areal um die Emissionsquellen konzentrieren. Außerhalb der Schadstoffeintragsbereiche fällt die Schadstoffkonzentration aufgrund der Wirkung des Reaktiven Geogenen Komplexes [1] dagegen auf kurze Strecken sehr schnell ab.

Unter stationären Strömungsverhältnissen hat sich im Abstrom von Emissionsquellen an vielen karbochemischen Standorte für die meisten organischen Schadstoffe bereits ein Gleichgewicht zwischen Schadstofffreisetzung und natürlichem Schadstoffabbau eingestellt. Die Ursachen dafür sind auch in der Einstellung emissionsintensiver Produktionsabläufe zu Beginn der 90er Jahre zu sehen. Hinsichtlich der Tendenz der Schadstoffausbreitung sind in den meisten Fällen die entsprechenden Schadstofffahnen von der progressiven in die stagnative Phase übergetreten. Ausgehend von der Absolutkonzentration der Schadstoffe am rechtlichen Ort der Beurteilung (BBodSchG) wäre für fast alle karbochemischen Standorte ohne Berücksichtigung des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes ein Handlungsbedarf abzuleiten.

Der Erfordernis eines Bodenaustausches in Form von "Kleintagebauen" steht der begrenzte Rahmen der für die Altlastenbeseitigung zur Verfügung stehenden öffentlichen Mittel entgegen.

Nach Auffassung der Autoren müssen bei der Bewertung von Grundwasserschadensfällen und der Ableitung von Sanierungsmaßnahmen einschließlich der Festlegung von Sanierungszielwerten in stärkerem Maße die innerhalb des Grundwasserleiters ablaufenden Schadstoffrückhalte- und Abbauprozesse und das sich daraus ergebende Kriterium der Engständigkeit der Schadstofffahnen berücksichtigt werden. Hierzu fehlen jedoch bisher handhabbare Instrumentarien.

### 2. Begriffsdefinitionen

Zur Charakterisierung des für die Prozesse des Schadstoffrückhaltes und Schadstoffabbaus maßgeblichen Reaktionsraumes wurde von den Autoren der Begriff Reaktiver Geogener Komplex eingeführt, der wie folgt definiert wird:

Der Reaktive Geogene Komplex (RGK) ist der sicker- und/ oder grundwasserdurchströmte (Locker-)Gesteinskörper einschließlich anthropogener Auffüllungen, in dem physikalische, geochemische und mikrobielle Prozesse in komplexer Wechselbeziehung ein standortspezifisches Rückhalten bzw. einen Abbau von Schadstoffen im Grundwasser bewirken. Diese Prozesse sind durch die fazielle Ausbildung des RGK dominiert.

Für die Prognose der Schadstoffkonzentrationsentwicklung in den Grundwasserleitern stehen heute verschiedene Schadstofftransportmodelle zur Verfügung, die auch physikochemische Wechselwirkungen zwischen der Matrix des Porenraumes und dem im Wasser gelösten Schadstoff sowie Abbau- und Zerfallsprozesse berücksichtigen. In der praktischen Anwendung der Modelle wird jedoch häufig in Ermangelung standortspezifischer repräsentativer Migrationsparameter auf Literaturwerte zurückgegriffen oder die Modellierung wird auf eine worst - case -Betrachtung reduziert, indem die nachweislich ablaufenden Schadstoffabbauprozesse unzureichend berücksichtigt werden. Im Ergebnis derartiger Berechnungen wird die maximale räumliche Ausdehnung der Schadstofffahne häufig deutlich überschätzt und somit oft ein übersteigertes Gefahrenszenario abgeleitet.

Die Autoren halten es insbesondere als Grundlage für Betrachtungen der von einem Altlastenstandort ausgehenden Gefährdungssituation in einer ersten Stufe als hinreichend, solche Parameter zu ermitteln, die sowohl innerhalb eines Standortes als auch standortübergreifend unabhängig vom Konzentrationsniveau eine vergleichende Betrachtung der Wirksamkeit des Reaktiven Geogenen Komplexes erlauben.

Eine Lösung für eine solche, zunächst objektspezifisch ausgerichtete Beschreibung wird in der Ermittlung von parameterspezifischen Konzentrationsgradienten gesehen.

Der parameterspezifische Konzentrationsgradient i<sub>c</sub> beschreibt die Konzentrationsänderung anthropogen bedingter Wasserinhaltsstoffe oder anderer geeigneter standortspezifisch ausgewählter chemisch – physikalischer Messgrößen (zumeist angewendet für grundwassergängigste Schadstoffe als Leitparameter) im Abstrom von Altlastverdachtsflächen in Abhängigkeit von der Entfernung zur Emissionsquelle. Er drückt somit halbquantitativ die Wirkung des Reaktiven Geogenen Komplexes aus.

In Auswertung zahlreicher Grundwasseranalysen karbochemischer Standorte zeigte sich, dass die räumliche Entwicklung der Konzentration bestimmter Wasserinhaltsstoffe in Grundwasserfließrichtung durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Folgende Formel wurde für die Bestimmung des parameterspezifischen Konzentrationsgradienten  $i_{\rm C}$  abgeleitet:

$$i_c = \frac{In\left(\frac{c_1}{c_2}\right)}{s}$$

mit

- $i_c$  parameterspezifischer Konzentrationsgradient
- c<sub>1</sub> Konzentration in der Grundwassermessstelle M<sub>1</sub>
- c<sub>2</sub> Konzentration in der Grundwassermessstelle M<sub>2</sub>
- s Entfernung zwischen den Messstellen 1 und 2

Sind die Konzentrationen eines bestimmten Parameters in mindestens zwei im Abstrom einer Emissionsquelle in Grundwasserfließrichtung gelegenen Messstellen ( $M_1$  und  $M_2$ ) bekannt, kann mit dieser Beziehung der parameterspezifische Konzentrationsgradient ic ermittelt werden. Er charakterisiert die Engständigkeit [2] der Schadstofffahne und damit die Wirksamkeit des RGK.

Randbedingungen für die Ermittlung von i<sub>c</sub> :

- Die Grundwassermessstellen M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> befinden sich in einer Stromlinie im Abstrom der Emissionsquelle und sind im gleichen Niveau des Grundwasserleiters ausgebaut.
- Die hydrodynamischen Verhältnisse zeichnen sich durch generell gleichbleibende Grundwasserfließrichtung aus.
- Die Schadstoffkonzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  liegen signifikant über der allgemeinen Hintergrundbelastung des betrachteten Parameters.
- Die Schadstoffkonzentrationen c<sub>1</sub> und c<sub>2</sub> wurden aus repräsentativen Grundwasserproben einer Stichtagsbeprobung auf der Grundlage genormter Analysenverfahren ermittelt.
- Der Abstand (s) liegt zwischen 10 m und 500 m.

Aus dem parameterspezifischen Konzentrationsgradienten kann als abgeleiteter Parameter die sogenannte "Halbwertsstrecke" L<sub>50</sub> bestimmt werden:

$$L_{50} = \frac{In(2)}{i_c}$$

Die "Halbwertsstrecke" L<sub>50</sub> gibt diejenige Strecke in Grundwasserfließrichtung an, innerhalb derer sich im Abstrom einer Emissionsquelle unter stationären Verhältnissen die jeweilige Schadstoffkonzentration halbiert. Die Halbwertsstrecke dient als handhabbarer Wert zur Verdeutlichung der Engständigkeit der Schadstofffahne sowohl dem standortinternen als auch dem standortübergreifenden Vergleich.

### 3. Untersuchungen und wesentliche Ergebnisse

Die mit der Altlastensanierung beauftragte Lausitzer und Mitteldeutsche Bergbau – Verwaltungsgesellschaft mbH (LMBV) verfolgt strikt das Ziel der Optimierung des Einsatzes öffentlicher Mittel bei gleichzeitiger Effektivierung der Maßnahmen zum Schutze der Umwelt. Die Erfahrungen der Verfasser fußen zunächst auf den Beobachtungen von ca. 100 Schadstofffahnen seit Beginn der 90er Jahre. Es zeigte sich bei den weitaus meisten von den Autoren untersuchten Standorten, dass die räumliche Ausbildung von Schadstofffahnen im Umfeld von Emissionsquellen / Standorten der karbochemischen Industrie und von Deponien deutlich engständiger ist und die Ausbreitungsgeschwindigkeit wesentlich langsamer verläuft, als bislang zumeist angenommen oder auch berechnet wurde.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in einer Studie [3] niedergelegt. Der darin enthaltene Algorithmus fand in einer Patentschrift [4] seinen Niederschlag. Die Ergebnisse veranlassten die LMBV zur Einrichtung eines zentralen Projektes, in dem die Methoden anhand von 3 Modellstandorten erprobt werden sollten [5]. Diese Standorte sind durchweg bedeutende Altstandorte mit dem für die Braunkohleveredelung typischen Schadstoffinventar Phenole, BETX, PAK, MKW ... Nachfolgend werden die wesentlichen Ergebnisse des Projektes zusammengestellt.

### 3.1 Rückgang der Schadstoffkonzentration

Mit der statistischen Auswertung von Grundwasseranalysen karbochemischer Standorte konnte in zahlreichen Messreihen ein Konzentrationsrückgang verschiedener organischer Parameter belegt werden.

Für den statistisch gesicherten Nachweis einer regressiven Tendenz der Konzentrationsentwicklung erwiesen sich bei entsprechender Messdichte (halbjährliche Probennahme) und konstanten hydrodynamischen Randbedingungen in der Regel Zeitreihen von 5 Jahren als hinreichend.

Unter Berücksichtigung der mit dem Konzentrationsrückgang verbundenen Änderung des Verhältnisses der Einzelparameter wurde abgeleitet, dass der festgestellte Konzentrationsrückgang organischer Parameter überwiegend auf Prozesse des natürlichen Schadstoffabbaus zurückzuführen ist.

Starke Konzentrationsrückgänge mit Halbwertszeiten unter 3 Jahren konnten insbesondere für verschiedene polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Alkylphenole nachgewiesen werden.

Die in den Abbildungen anhand von drei für den karbochemischen Standort C repräsentativen Messstellen dargestellte Entwicklung der PAK-Konzentration zeigt, dass der Konzentrationsrückgang relativ unabhängig vom jeweiligen Konzentrationsniveau erfolgt. Selbst bei den Messstellen im Konzentrationsbereich unter 1 µg/l ist unter konstanten hydrodynamischen Verhältnissen eine abnehmende Schadstoffkonzentration nachweisbar (siehe Abbildung 4). Änderungen der Randbedingungen können hier jedoch schnell zu einem plötzlichen Konzentrationsanstieg führen.

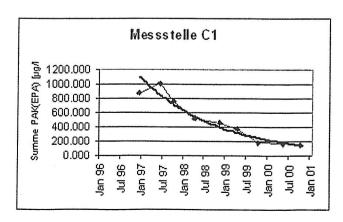


Abbildung 2 Standort C; Messstelle C1 – Konzentrationsentwicklung PAK

Tabelle 1 Standort C: Konzentrationsgradienten der BETX-Aromaten

Parameter	s Entfernung	c <sub>1</sub> Konzentration	c <sub>2</sub> Konzentration	i <sub>c</sub> Parameterspezifischer	L <sub>50</sub> Halbwertsstrecke	
	M1-M2 [m]	M1 [μg/l]	M2 [µg/l]	Konzentrationsgradient	[m]	
Benzen	146	3695	267	0,0180	38,5	
Ethylbenzen ·	146	3948	< 4	< 0,0472	< 14,7	
Toluen	146	561	4,27	0,0334	20,7	
mp-Xylen	146	8165	9,04	0,0466	14,9	
o-Xylen	146	899	5,45	0,0350	19,8	

### 3.2 Engständigkeit der Schadstofffahnen

Die Konzentrationsverteilung im Abstrom des Schadensherdes wird durch die innerhalb des Reaktiven Geogenen Komplexes ablaufenden Prozesse kontrolliert. Sie ist weitestgehend unabhängig von der Absolutkonzentration bzw. kurzfristigen Konzentrationsschwankungen im Emissionszentrum.

Die Engständigkeit der Schadstofffahnen wurde an ausgewählten gerichteten Messstellenprofilen der Standorte durch die Berechnung parameterspezifischer Konzentrationsgradienten charakterisiert.

Der parameterspezifische Konzentrationsgradient wurde auch für den direkten Vergleich der Wirksamkeit des *RGK* bezüglich verschiedener Einzelparameter genutzt. So ist in Tabelle 1 die Bedeutung des Benzens (kleinster Konzentrationsgradient) als Leitparameter zu erkennen.

Der standortübergreifende Vergleich ergab trotz unterschiedlicher Absolutkonzentrationen in den Schadensherden gute Übereinstimmungen hinsichtlich der für den Leitparameter Benzen ermittelten Konzentrationsgradienten.

Tabelle 2 Konzentrationsgradienten und Halbwertsstrecken für den Leitparameter Benzen

Standort	Α	В	С
i <sub>c</sub>	0.014 - 0.021	0.021	0.011 - 0.021
L <sub>50</sub> [m]	30 - 50	30	30 - 65

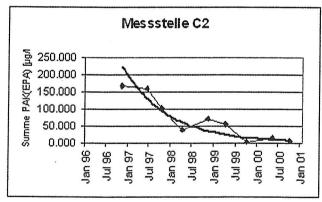


Abbildung 3 Standort C; Messstelle C2 – Konzentrationsentwicklung PAK

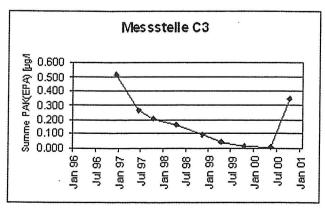


Abbildung 4 Standort C; Messstelle C3 – Konzentrationsentwicklung PAK

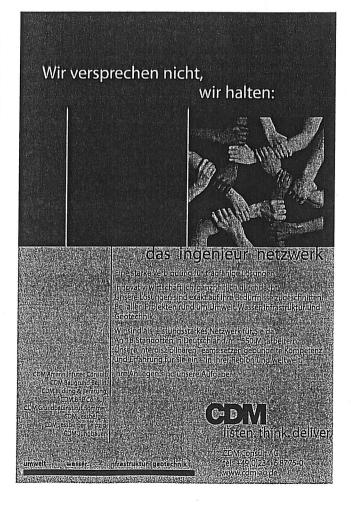


Tabelle 3
PAK-Verteilungsmuster in Abhängigkeit von der PAK- Gesamtkonzentration

			Konzentratio		me EPA-PAK [µg/	1]	
Parameter		< 0.01 ) (15) *	0.01 - 0.1 (120)	0.1 - 1 (267)	1 - 10 (43)	10 - 100 (23)	100 - 1.000 (20)
a Acenaphthen	%]	0.00	1.63	2.89	5.83	14.46	14.54
b Acenaphthylen		0.00	0.00	0.00	2.22	9.16	21.57
c Anthracen	M	4.90	3.26	1.67	0.73	0.39	0.04
d Benzo(a)anthracen	P A	0.12	3.16	2.18	0.81	0.23	0.00
e Benzo(a)pyren	_	0.24	1.92	0.96	0.51	0.27	0.00
f Benzo(b)fluoranthen	E	0.12	2.72	1.30	0.71	0.24	0.00
g Benzo(k)fluoranthen		0.24	2.22	1.07	1.19	0.10	0.00
h Benzo(ghi)perylen	п	0.24	1.82	0.95	0.74	0.29	0.00
i Chrysen	S	0.36	3.01	1.71	1.33	0.32	0.01
j Dibenzo(ah)anthracen		0.12	0.27	0.52	1.53	0.08	0.00
k Fluoranthen	а	26.98	10.88	5.56	2.32	1.24	0.05
l Fluoren	_	0.29	12.37	6.23	4.01	3.52	3.33
m Indeno(1,2,3cd)pyren	•	0.24	0.46	0.73	0.72	0.16	0.00
n Naphthalen	o.	9.84	20.21	55.97	69.98	66.62	59.78
o Phenanthren	п	41.23	27.72	14.30	5.62	1.74	0.59
p Pyren	A I	15.07	8.33	3.98	1.75	1.19	0.09
a+b+n [%]		9.84	21.84	58.87	78.04	90.23	95.89
c+k+l+o+p [%]		88.47	62.56	31.73	14.43	8.08	4.09

a, b, n leicht abbaubare PAK

### 3.3 Differenzierung von Einzelparametern am Beispiel der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe

In den für den Schadstofftransfer relevanten Grundwasserleitern konnte im Abstrom der karbochemischen Standorte eine signifikante Differenzierung des Verhältnisses der einzelnen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der PAK-Gesamtkonzentration (Summe der 16 EPA-PAK) festgestellt werden.

In Grundwasserproben aus den Bereichen der Emissionsquellen, deren PAK-Gesamtkonzentrationen über  $100~\mu/l$  beträgt, entfallen in der Regel über 90 % der Gesamtkonzentration auf die drei Einzelparameter Naphthalen, Acenaphthen und Acenaphthylen.

Mit zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle kommt es infolge von Schadstoffrückhalteund Abbauprozessen zu einer signifikanten Veränderung des Anteiles der Einzelparameter an der PAK-

Tabelle 4 Verbrauch von Sulfat als Elektronenakzeptor

Standort	A	В	С
Sulfatkonzentration im Anstrom [mg/l] Sulfatkonzentration	900	1000 - 5000	500
im Abstrom [mg/l]	400	700 - 2500	200

Gesamtkonzentration. Der Anteil der drei genannten, relativ gut abbaubaren PAK geht mit abnehmender Gesamtkonzentrationen kontinuierlich zurück. Im Gegenzug steigt der Anteil schwerer abbaubarer PAK wie Fluoranthen und Phenanthren entsprechend an. In Tabelle 3 ist der Sachverhalt auf der Grundlage einer Auswertung von 488 Grundwasseranalysen eines typischen karbochemischen Standortes dargestellt

Die Verschiebung des Verhältnisses der Einzelparameter ist ein deutliches Indiz dafür, dass der mit zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle zu verzeichnende Rückgang der PAK-Konzentration nicht auf Verdünnungsprozesse, sondern auf natürliche Abbauvorgänge bzw. den Schadstoffrückhalt zurückzuführen ist.

Ähnliche Beobachtungen lassen sich bei der Gruppe der BETX feststellen.

### 3.4 Verbrauch von Elektronenakzeptoren

An den Standorten ist ein auf mikrobiologische Aktivität zurückzuführender Verbrauch von Elektronenakzeptoren in den für den Schadstofftransfer relevanten Grundwasserleitern nachweisbar. Als Beispiel sei hier der Verbrauch von Sulfat genannt.

Auf dem Weg vom unmittelbaren Anstrom durch die Emissionsquelle bis hin zu den im weiteren Abstrom angeordneten Messstellen ist eine signifikante Abnah-

c, k, l, o, p schwerer abbaubare PAK

<sup>\*)</sup> Die für den Konzentrationsbereich <0.01 μg/l angegebenen Mittelwerte sind nicht für alle Parameter repräsentativ, da die Konzentrationen zum Teil unter der Nachweisgrenze liegen.</p>

me der Sulfatkonzentration zu verzeichnen, die nicht allein durch Verdünnungsprozesse erklärt werden kann (Tabelle 4).

Der Konzentrationsrückgang ist auf die dissimilatorische Sulfatreduktion zurückzuführen, bei der Sulfat als Elektronenakzeptor für die "anaerobe Veratmung" von organischen Substraten fungiert. Durch diese mikrobiologischen Abbauprozesse kommt es zur  $\rm H_2S$ -Bildung und zur Eisensulfid-Ausfällung, welche die in Bohrungen nachweisbare Schwarzfärbung der Sedimente im Bereich des Grundwasserleiters bewirkt.

Lokal wurde im unmittelbaren Abstrom der Emissionsquellen in Bereichen geringer Fließgeschwindigkeit (niedrige Sulfatfracht) und extrem hoher Konzentration organischer Schadstoffe eine Abnahme der Sulfatkonzentration bis unter 50 mg/l ermittelt. Auch für andere Elektronenakzeptoren ist eine auf mikrobiologische Abbauprozesse zurückzuführende Konzentrationsabnahme im Abstrom der Schadstoffherde nachweisbar. So wird z.B. das im Anstrom enthaltene Nitrat in den mikrobiologisch aktiven Bereichen vollständig durch nitratreduzierende Organismen aufgebraucht (Konzentration < 1 mg/l) und steht damit im Abstrom der Emissionsquellen als Elektronenakzeptor nicht zur Verfügung.

An den drei untersuchten Standorten ist auch hinsichtlich des im Grundwasser gelösten Sauerstoffs eine deutliche Differenzierung zwischen dem mit Konzentrationen von 2 bis 8 mg/l relativ sauerstoffreichen Grundwasser im Anstrom und sauerstoffarmen (< 1 mg/l) bis sauerstofffreien Grundwasser im unmittelbaren Abstrom der Emissionsquellen zu verzeichnen. Die Sauerstoffzehrung ist jedoch nicht allein auf die mikrobiologische Lebenstätigkeit, sondern auch auf abiotische Oxidationsprozesse zurückzuführen.

Aerobe Abbauprozesse sind durch die niedrige Sauerstoffkonzentration des Grundwassers generell stark limitiert und beschränken sich in der Regel jeweils auf den nur teilgefüllten oberen Grundwasserleiter. Im unmittelbaren Abstrom der Hauptemissionsquellen existieren auch im oberen Grundwasserleiter an den untersuchten Standorten nahezu sauerstofffreie Grundwasserbereiche, in denen anaerobe Abbauprozesse überwiegen.

### 3.5 Weitere Untersuchungsergebnisse

Es ist an dieser Stelle unmöglich, detailliert auf alle Untersuchungsergebnisse einzugehen. Einige sollen daher nachfolgend nur grob umrissen werden.

Zunächst sind einige Indizien für den Schadstoffabbau bereits im Feld erlebbar. Die in Bohrkernen angetroffenen "schwarzen Kiese" (Eisensulfid-Ausfällung) wurden bereits in Abschnitt 3.4 erwähnt. Bei Pumpversuchen in mikrobiologisch aktiven Bereichen kommt es bisweilen zur Verminderung der Pumpleistung aufgrund von Bakterienschleim. Langfristig führt die Ablagerung von Biomasse und Reaktionsprodukten der im RGK ablaufenden mikrobiologischen und

chemischen Prozesse zu signifikanten Änderungen des Durchlässigkeitsbeiwertes.

An einigen Grundwassermessstellen konnte eine deutliche Gasentwicklung mit starkem  $H_2$ S-Geruch festgestellt werden, der auf die im Grundwasserleiter ablaufenden desulforierenden Prozesse hinweist.

Einen weiteren indirekten Beleg für den natürlichen Schadstoffabbau liefern Temperaturanomalien im Grundwasser. Insbesondere an Standorten, die durch eine geringe Grundwasserfließgeschwindigkeit und hohen Grundwasserflurabstand charakterisiert sind, kann die Grundwassertemperatur in Ergänzung mikrobiologischer Untersuchungen zur Kartierung von Bereichen erhöhter mikrobiologischer und biochemischer Aktivitäten genutzt werden.

Die genannten Beispiele unterstreichen die Dringlichkeit exakter Beobachtung und Primärdokumentation bereits während der Feldarbeiten.

Neben den indirekten Belegen des natürlichen Schadstoffabbaus konnte mit den an den Modellstandorten durchgeführten *mikrobiologischen Untersuchungen* auch der direkte Nachweis der mikrobiologischen Aktivität erbracht werden. Standortübergreifend wurden aus den Untersuchungen folgende Ergebnisse abgeleitet:

- An allen Standorten existiert eine natürliche, vermehrungsfähige Bakterienflora.
- Die für den Schadstofftransfer relevanten GWL weisen eine hohe Besiedlung mit Mikroorganismen auf.
- Die höchste mikrobielle Aktivität erfolgt 10 m bis 100 m abstromig der Emissionsquellen. Im Zentrum der Emissionsquellen ist die Aktivität eingeschränkt.
- Die Mikroorganismenpopulation weist ein hohes Abbaupotenzial gegenüber den für karbochemische Standorte typischen Schadstoffen auf.
- Die Aktivität wird durch standortspezifische Faktoren limitiert.

In Schadstoffmengenbilanzen wurden für die Modellstandorte der Istzustand im Boden und Grundwasser vor Beginn der Sanierung den durch Boden,- Bodenluft- und Grundwassersanierung entfernten Schadstoffmengen gegenübergestellt.

Vergleicht man die an karbochemischen Standorten durchgeführten konventionellen Sanierungsverfahren Bodensanierung (hier Bodenaustausch), Bodenluftsanierung und Grundwassersanierung hinsichtlich der aus dem Gesamtsystem entfernten Schadstoffmenge, erweist sich der Bodenaustausch generell als die wirkungsvollste Methode. Die Effizienz der Bodenluftsanierung ist in starkem Maße von den hydrogeologischen Verhältnissen abhängig. Insbesondere an Standorten mit teilerfüllten bzw. temporär trockenen Grundwasserleitern (häufig anzutreffen im Einflussbereich montaner Wasserhaltung) lassen sich jedoch über die Bodenluft wesentlich mehr leichtflüchtige Schadstoffe je Zeiteinheit entfernen als über eine Grundwassersanierung.

Der Anteil der im Grundwasser gelösten Schadstoffe an der Gesamtschadstoffmenge des Standortes beträgt in der Regel weniger als 1%. Eine Ausnahme bilden die auf direkte Infiltration zurückzuführenden Kontaminationen. Wie bereits beschrieben, lässt sich in diesem Fall die Gesamtschadstoffmenge effektiv mittels quellorientierten Grundwassersanierung entfernen. Der nachhaltige Sanierungserfolg einer solchen Maßnahme konnte am Standort A mit zwei Abschaltversuchen (Einstellung der Grundwasserentnahme für einen Zeitraum von 1 Woche bzw. 5 Wochen) nachgewiesen werden.

### 4. Ableitungen und Lösungsvorschläge

Unter der Voraussetzung, dass erhöhte Schadstoffkonzentrationen in räumlich begrenzten Reaktionsräumen über eine begrenzte Zeitspanne (die über 100
Jahre betragen kann) unter Berücksichtigung der
Schutzgutsituation, geplanten Nachnutzungen sowie
sonstigen rechtlichen Verpflichtungen toleriert werden können, ist die Möglichkeit zu prüfen, an solchen
Standorten die natürlichen Rückhalte und -abbauprozesse als Ergänzung bzw. als Alternative zu geplanten
bzw. bereits in der Durchführung befindlichen Sanierungsmaßnahmen zu nutzen.

### 4.1 Allgemeine Ableitungen

Aus Sicht der Autoren kann unter bestimmten Randbedingungen auch bei Emissionsquellen mit extrem hohen Schadstoffkonzentrationen auf aktive Maßnahmen zur Grundwassersanierung verzichtet werden. Grundvoraussetzungen dafür sind:

- zweifelsfreie Klärung der generellen geologischen und hydrogeologischen Standortverhältnisse inklusive gesicherter Prognosen sich verändernder hydrodynamischer Bedingungen (z. B. Grundwasserwiederanstieg nach Einstellung montaner Wasserhaltung)
- ausreichende Kenntnisse der Konzentrationsverteilung standortrelevanter Schadstoffe (einschließlich Metaboliten) und Leitparameter im Boden und Grundwasser
- statistisch gesicherter Nachweis stagnativer oder regressiver Tendenzen der Schadstoffausbreitung, damit Nachweis der Wirksamkeit des Reaktiven Geogenen Komplexes
- Nachweis des natürlichen Schadstoffabbaus und Charakterisierung der den natürlichen Schadstoffabbau beeinflussenden Faktoren (Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren, Konzentrationsverteilung biotoxischer Schadstoffe, zeitliche und räumliche Entwicklung von Milieubedingungen)
- Existenz eines behördlich akzeptablen Reaktionsraumes (Bereich des tolerablen Grundwasserschadens)
- Ausschluss der Gefährdung abstromig gelegener Schutzgüter (Oberflächengewässer, Grundwasserfassungen ...)
- auf der Grundlage von Konzentrationsgradienten unter Berücksichtigung der Schutzgutsituation

- abgeleitetes Zonierungsmodell mit behördlich abgestimmten zonierten Kontrollwerten
- Ausreichend dimensioniertes Grundwassergütemessnetz/Monitoringkonzeption
- Vorlage alternativer Sicherungs- bzw. Sanierungsvarianten für den Versagensfall der NA-Prozesse

### 4.2 Lösungsvorschlag: Das Konzept der Zonierung des Grundwasserschadens

Die praktischen Erfahrung der letzten Jahre haben gezeigt, dass quellorientierte Sanierungsmaßnahen an vielen Altstandorten zwar zu einer erheblichen Reduzierung des Schadstoffpotenzials geführt haben, maßnahmeschwellenorientierte Sanierungsziele für das Grundwasser im Bereich der Emissionsquellen jedoch auch bei mehrjähriger Sanierungsdauer in der Regel nicht realisiert werden konnten. Gleichzeitig bestätigten die Ergebnisse des Grundwassermonitorings sowohl für Standorte mit laufender Grundwassersanierung als auch für die lediglich beobachteten Schadensfälle trotz fortdauernder Schadstoffemission eine generelle Engständigkeit der Schadstofffahnen mit überwiegend stagnativer, zum Teil auch bereits regressiver Tendenz der Schadstoffausbreitung.

Die Tolerierung eines lokal begrenzten Grundwasserschadens (bzw. einer nach der Sanierung verbleibenden Restkontamination) setzt aus Sicht der Autoren die verbindliche Festlegung von Ziel- bzw. Kontrollwerten voraus.

Als Überwachungs- und Sicherungselement für die behördliche Kontrolle wurde deshalb der von den Autoren entwickelte Algorithmus zur Beurteilung von Grundwasserschadensfällen aus [3] mit der standortbezogenen Ableitung zonierter Kontroll- bzw. Sanierungszielwerte praktisch umgesetzt. Grundgedanke ist die Differenzierung der bei einer Grundwassersanierung angestrebten Sanierungszielwerte bzw. der bei Verzicht einer aktiven Grundwassersanierung festzulegenden Kontrollwerte in Abhängigkeit von der Entfernung zum Emissionszentrum.

### 4.2.1 Charakterisierung der Zonen

Auf der Grundlage der ermittelten parameterspezifischen Konzentrationsgradienten kann unter Berücksichtigung standortspezifischer Randbedingungen der für den Schadstofftransfer relevante Grundwasserleiter wie folgt zoniert werden:

Zone 1: Hauptemissionsquelle im Bereich nachgewiesener Restkontaminationen im Boden

Zone 2: Abstrombereich hoher biologischer Aktivität Zone 3: fernerer Abstrom, beispielsweise auch außerhalb des Standortes

Die Zone 1 umfasst den Grundwasserkörper im unmittelbaren Einflussbereich der Emissionsquellen, der durch sehr hohe, zum Teil biotoxische Schadstoffkonzentrationen gekennzeichnet ist. Die Schadstoffe können im Grundwasserleiter sowohl in gelöster bzw. kolloidaler Form, an Teilchen gebunden oder als Phase vorliegen. Der Gehalt an gering wasserlöslichen Schadstoffen wird durch die Sättigungskonzentration bestimmt. Die mikrobiologische Aktivität ist aufgrund ungünstiger Milieubedingungen stark eingeschränkt. In der Zone 1 können durch quellorientierte Sanierungsmaßnahmen eine deutliche Reduzierung des Emissionspotenzials erreicht und damit die Lebensdauer der Schadstofffahne entsprechend verkürzt werden. Die Auswirkung von quellorientierten Sanierungen auf die Schadstoffkonzentration im weiteren Abstrom wird gegenwärtig in der Fachliteratur noch kontrovers diskutiert.

Die Zone 2 stellt den Bereich im Abstrom der Emissionsquellen dar, in dem die Hauptaktivität der Mikroorganismen erfolgt. Es handelt sich hier um einen Reaktionsraum, in dem die Schadstoffkonzentrationen zum Teil noch deutlich über dem Maßnahmeschwellenwert liegen, jedoch kaum noch einen limitierenden Einfluss auf die Mikroorganismen besitzen. Der natürliche Schadstoffabbau in den Zonen 1 und 2 kann durch Optimierung der Milieubedingungen (Zufuhr von Nährstoffen, Sauerstoff oder andere Elektronenakzeptoren) unterstützt werden.

Die Zone 3 stellt eine Pufferzone zwischen dem mikrobiologischen aktiven Bereich der Zone 2 und dem von der Emissionsquelle weitestgehend unbeeinflussten Grundwasser im weiteren Abstrom dar.

### 4.2.2 Bemessung der Zonen

Für die Zone 1 kann im allgemeinen in Ableitung aus den vorliegenden Analysendaten nur ein wahrscheinlicher Konzentrationsbereich ohne definierte obere Grenze angegeben werden, da das lokale Auftreten von Konzentrationsspitzen (z. B. in Neuaufschlüssen) nicht generell ausgeschlossen werden kann. Die Abgrenzung der Zone 1 entspricht im wesentlichen der in Auswertung historische Unterlagen bzw. auf der Grundlage von Boden-, Bodenluft- und Grundwasseranalysen festgestellten Grenzen der Hauptemissionsquellen. Soweit sinnvoll, kann eine Unterteilung in die Zonen 1 a (Hauptemissionsquelle im Bereich nachgewiesener Restkontaminationen im Boden) und 1 b (unmittelbarer Abstrom der Hauptemissionsquelle) erfolgen.

Die Bemessung der Zonen 2 und 3 erfolgt auf der Grundlage der für die Leitparameter ermittelten Konzentrationsgradienten, wobei in Abhängigkeit von der Varianz der Grundwasseranalysen, der Tendenz der Schadstoffausbreitung und der statistischen Sicherheit der vorliegenden Analysendaten ein Sicherheitsfaktor zu berücksichtigen ist. Für die Zonen werden verbindliche Kontrollwerte (bzw. Sanierungszielwerte) vorgeschlagen. Die Werte für die Zone 3 sollten unter besonderer Berücksichtigung der Schutzgutsituation erfolgen. Existieren keine Trinkwasserfassungen im näheren Umfeld, bietet sich als Kontrollwert für die Zone 3 die Verwendung der Maßnahmeschwellenwerte nach LAWA an.

Erste Erfahrungen mit den zuständigen Gefahrenabwehrbehörden haben gezeigt, dass die vorgestellte Lösung akzeptiert wird, wenn nachgewiesen werden kann, dass keine weiteren, dem Verhältnismäßigkeitsgrundsatz entsprechenden alternativen Sanierungstechnologien existieren. So konnte die laufende Grundwassersanierung am Standort A trotz noch bestehender sehr hoher Phenolkontaminationen eingestellt werden.

Bedingung seitens der Behörde war die Vorlage alternativer Sicherungs- bzw. Sanierungsvarianten für den Versagensfall der NA-Prozesse (,Havarieplanung'). Am Standort A wurden für die genahnten Zonen der

Am Standort A wurden für die genannten Zonen der Phenolschadstofffahne folgende abgeleitete Empfehlungen hinsichtlich festzulegender Kontrollwerte gegeben:

#### Tabelle 5

Festlegung der zonierten Kontrollwerte für die Phenol – Schadstofffahne am Standort A

- Zone 1 keine Festlegung von Kontrollwerten Konzentrationsbereich: 5–30 mg/l
- Zone 2 0,5 mg/l
- Zone 3 0,05 mg/l (entspricht standortbezogenem Einleitgrenzwert für Infiltration)

NEUERSCHEINUNG

## Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel in der Umwelt

Emissionen, Immissionen und ihre human- und ökotoxikologische Bewertung

Von ZERRIN AKKAN, HOLGER FLAIG und KARLHEINZ BALLSCHMITER
2002, 315 Seiten, 15,8 x 23,5 cm, kart., € (D) 56,-/sfr. 90,-. ISBN 3 503 07027 3
Schriftenreihe Schadstoffe und Umwelt, Band 15

■ Die Akademie für Technikfolgenabschätzung hat sich mit diesem Buch das Ziel gesetzt, exemplarisch für eine Region – das Bundesland Baden-Württemberg – einen umfassenden Überblick über die regionale Belastung der Umwelt und der Nahrungsmittel durch die Anwendung von PBSM in der Land- und Forstwirtschaft zu geben. Ausgehend von der erhaltenen Datenbasis wird der Versuch unternommen, die Belastungen im Hinblick auf ihre umweltchemische und ökotoxikologische Relevanz zu bewerten.



ostf. 30 42:40:1-10724 Bernin ERUCH 'S CHMLDT VER ax 030/25:00 85 19 www.erich-schmidt-verlag

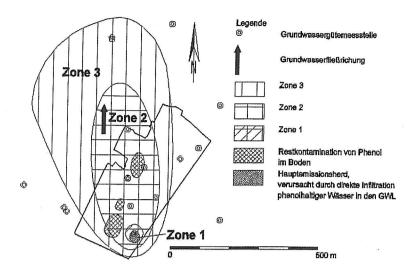


Abbildung 5 Beispiel für die Zonierung eines Phenol-Grundwasserschadens (Standort A) Zugehörige Kontrollwerte siehe Tabelle 5

Die berechneten zonierten Kontrollwerte liefern ein standortbezogenes Instrumentarium zur Überwachung der noch im Grundwasser verbliebenen Restkontamination.

#### 4.2.3 Überwachung

Mit dem Grundwassermonitoring wird die erwartete Entwicklung einer sich letztendlich regressiv verhaltenden Schadstofffahne nachvollziehbar kontrolliert und dokumentiert. Damit ist im Zusammenhang mit den zonierten Ziel- und Kontrollwerten eine genügende Sicherheit für das angrenzende, durch den Standort nicht kontaminierte Schutzgutpotenzial gegeben. Somit wird dem § 4 Abs. 3 des Bundesbodenschutzgesetzes entsprochen.

Liegen demnach künftig die im Monitoring erlangten Messwerte innerhalb der für die Kontrollzonen abgeleiteten Konzentrationsbereiche, ist vom regressivem (zumindest aber stagnativem) Verhalten der Schadstofffahne auszugehen und somit aufgrund der nachgewiesenen Wirkung des RGK auf eine weitere Reduzierung des Schadstoffpotenzials zu schließen. Steigen die Messergebnisse wider Erwarten an, stellen die ermittelten Primärdaten eine fundierte Grundlage für gegebenenfalls einzuleitende Maßnahmen dar.

Zielstellung des Monitoring ist neben der Erfassung von Schadstoffkonzentrationen die Erhebung von Primärdaten für die Beurteilung der mikrobiellen Aktivität, der Milieubedingungen und der den natürlichen Schadstoffabbau limitierenden Faktoren.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass nach Vorliegen repräsentativer Zeitreihen unter Zuhilfenahme geostatistischer Methoden der Monitoringaufwand deutlich minimiert werden kann.

### Ausblick

Im Zusammenhang mit dem Nachweis der Unverhältnismäßigkeit von Maßnahmen zur Altlastensanierung und des mittels des parameterspezifischen Konzentrationsgradienten erfolgten Beleges der Wirksamkeit von NA-Prozessen konnte ein Instrumentari-

um der Zonierung stagnativer Grundwasserschäden entwickelt werden, das in der Altlastenpraxis zunehmend behördliche Akzeptanz finden konnte.

Die Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf die braunkohlebürtigen Schadstoffe an karbochemischen Standorten mit Lockergesteinsgrundwasserleitern. Erste Erkenntnisse zu einer Übertragbarkeit auf andere Standorte liegen vor.

### Danksagung

Die Autoren danken Herrn Professor A. Golwer, Wiesbaden, Herrn Dr. F. Weihrauch, Jena, Herrn H. Reußner, Berlin, Herr E. Seiffe, Chemnitz, Frau Dr. A. Thomas, Bitterfeld und Frau Dr. S. Hahlbeck, Hannover, für die anregenden Fachdiskussionen.

### Literatur (Auswahl)

- [1] Begriffserläuterungen siehe Abschnitt 2
- Der geologische Terminus "Engständigkeit" steht hier für die eng
- begrenzte laterale Ausdehnung der Schadstofffahne
  [3] Roselt, K.; Schmidt, J.; Hähnel ,R.; Weihrauch, F.; Schaubs, A.: Studie: Analyse / Bewertung limitierender und fördernder Faktoren zum Abbauverhalten braunkohlenbürtiger Schadstoffe. – unveröff., JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH, im März 1999
- [4] Bundesrepublik Deutschland: Urkunde über die Erteilung eines Patents Nr. 199 42 436. IPC G01N 33/18. Bezeichnung: Verfahren zur Abschätzung der Ausbreitung von Schadstoffen für den Grundwasserschutz. Patentinhaber: JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH, 07743 Jena, München, 12.07.2001
- [5] Roselt, K.; Schmidt, J.: Projekt 167 , Natürliche Schadstoffabbauprozesse, standortübergreifender Abschlussbericht (Entwurf). unveröff., JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH, Jena, 14.12.2001
- 6] Rügner, Teutsch, Grathwohl, Kohler: Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser. – Schriftenreihe altlastenforum Baden Württemberg e.V., Heft 5, 2001 [7] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Empfehlungen für
- die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden. - Stuttgart, 1994
- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Geringfügigkeitsschwellen (Prüfwerte) zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründung. – 21.12.1998

### Anschriften der Autoren

Dipl.-Geol. K. Roselt, Dipl.-Geol. J. Schmidt, Dr. E. Hildmann JENA-GEOS-Ingenieurbüro GmbH Saalbahnhofstraße 25c, 07743 Jena Tel.: 03641/45 35-0, Fax: 03641/44 28 06 E-Mail: info@jena-geos.de Internet: www.JENA-GEOS.de