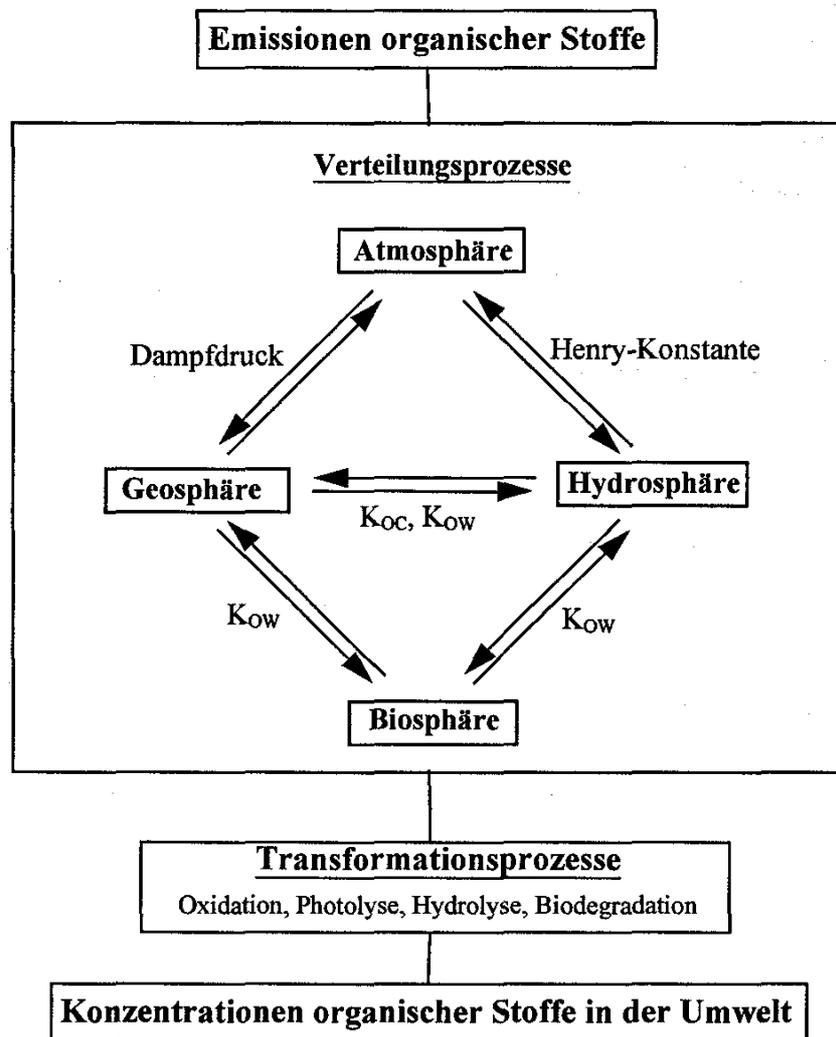


## 2.3 Chemisch-physikalische und toxikologische Eigenschaften der Stoffgruppen und Einzelstoffe

### 2.3.1 Verteilung und Transformation von organischen Substanzen in der Umwelt

Organische Verbindungen in der Umwelt können sich durch Luft- und Wasserströmungen durch die Schwerkraft, durch Diffusion oder mit Hilfe von Lebewesen innerhalb eines Umweltmediums ausbreiten und zudem die Grenzen zwischen den Umweltmedien passieren.

Die Verteilungsprozesse innerhalb eines Umweltmediums, zwischen den Medien sowie die Verteilung auf die Phasen innerhalb eines Mediums werden stark von den stoffspezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften gesteuert (Abb. 2.3-1). Insbesondere Dampfdruck und Wasserlöslichkeit sowie die Phasen-Verteilungskoeffizienten sind zur Beschreibung und Vorhersage des Umweltverhaltens, der Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe von Relevanz.



**Abb. 2.3-1: Schematische Darstellung der Verteilung und Transformation organischer Stoffe in der Umwelt (Ballschmiter & Bacher, 1996; Raffius, 1999 verändert),  $K_{oc}$  =  $C_{org}$ /Wasser-Verteilungs-koeffizient,  $K_{ow}$  = Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient**

Daraus leiten sich Aussagen zur Stoffmobilität in Hydro-, Pedo- und Atmosphäre sowie zur Verteilungstendenz ab. Weitere wichtige Kennwerte zum Verhalten im ungesättigten und gesättigten Bereich sind die Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Fließgeschwindigkeit und der Stockpunkt. Nachfolgend werden die genannten Kennwerte im Einzelnen kurz beschrieben.

## Dampfdruck

Der Dampfdruck ( $p_0$ ) eines Stoffes ist ein Maß für seine Flüchtigkeit und somit ein Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, von der flüssigen oder festen Phase in die Gasphase überzugehen. Er reguliert die Verteilung eines Stoffes zwischen den Medien Boden und Luft bzw. zwischen Wasser und Luft. Der Dampfdruck einer Substanz ist stark temperaturabhängig, so dass bei einer Steigerung der Temperatur um 10 °C mit einem Anstieg des Dampfdrucks um den Faktor 3 – 4 zu rechnen ist (Ballschmiter & Bacher, 1986).

Der Dampfdruck steht im engen Zusammenhang zur Molekülstruktur. Unpolare, kleine und leichte Moleküle haben einen höheren Dampfdruck und sind somit flüchtiger als polare, große und schwere Moleküle.

Die Einheit des Dampfdrucks ist Pascal (Pa oder hPa). Die Zahlenwerte für den Dampfdruck werden mit der entsprechenden Temperatur (z.B. bei 20 °C) angegeben. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffgemische z.B. Ottokraftstoffe, Flugkraftstoffe und Spezialbenzine haben einen hohen *Dampfdruck*. Beim Eindringen in den Untergrund bildet sich um den Impregnationskörper aus flüssigem Öl eine Gaszone. Da die Dämpfe schwerer als Luft sind, sinken sie zum Kapillarsaum ab und können sich dort teilweise wieder lösen und ins Grundwasser gelangen.

**Tab. 2.3-1: Dampfdruck von Mineralölprodukten (verschiedene Literaturquellen)**

Dampfdruck von Mineralölprodukten	in mbar bei 15 °C	in mbar bei 20 °C
Ottokraftstoff	ca. 200 - 400	
Flugkraftstoff (AVGAS)	180 - 230	
Petroleum	7	
Flugturbinenkraftstoffe (JET A1)	< 10	
Dieselmotorkraftstoff/leichtes Heizöl	ca. 0,5	< 1
Schweres Heizöl		< 0,1
Rohöle	ca. 1	
<i>im Vergleich dazu:</i>		
Benzol		99
Toluol		ca. 40
Xylol		ca. 15

## Wasserlöslichkeit

Die Wasserlöslichkeit einer Verbindung ist definiert als die maximale Menge eines reinen Stoffes, die sich in einem definierten Volumen reinen Wassers, bei einer bestimmten Temperatur, bei Vorhandensein eines Bodenkörpers löst. Die Wasserlöslichkeit ist somit die wesentliche Größe, die die Verteilung einer Substanz in der Hydrosphäre beeinflusst. Weiterhin steuert die Wasserlöslichkeit innerhalb eines Umweltmediums die Affinität eines Stoffes zur wässrigen Phase, z.B. im Untergrund den Sickerwassertransport in das Grundwasser.

Die Wasserlöslichkeit ist stark temperaturabhängig und nimmt mit fallender Temperatur ab. Die Einheit für die Wasserlöslichkeit ist Masse pro Volumen (z.B. mg/l oder µg/l) oder Mol pro Volumen (z.B. mol/m<sup>3</sup>). Die eigentliche Grundwasserkontamination hängt von der Wasserlöslichkeit des Öls ab.

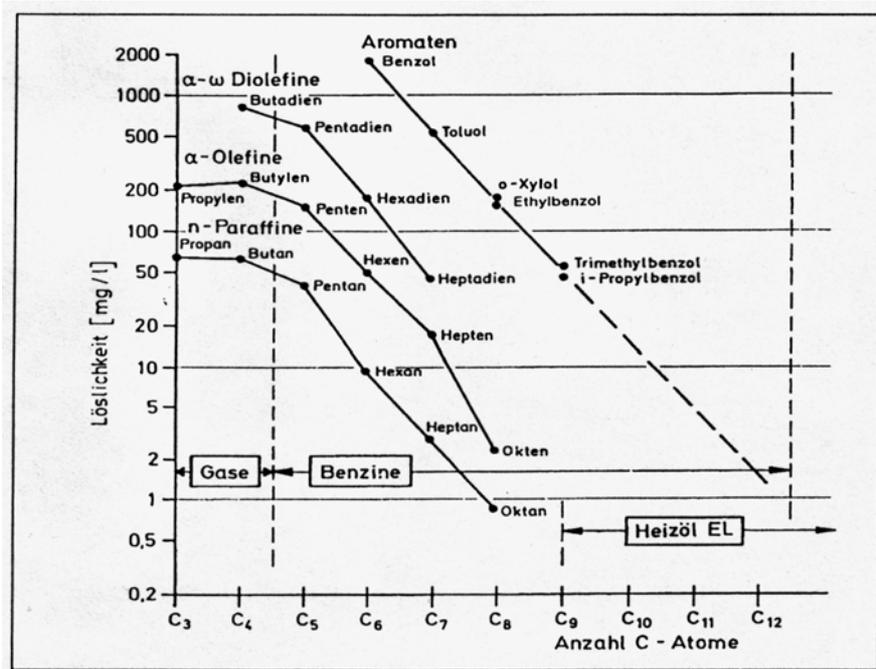


Abb. 2.3-2: Abhängigkeit der Löslichkeit von reinen Kohlenwasserstoffen in Wasser von der Kohlenstoffzahl und der Konfiguration (Hellmann, 1996)

**Zusammenfassend** sind aus den bisherigen Untersuchungen folgende Erkenntnisse über die Wasserlöslichkeit/Grundwassergängigkeit der einzelnen Mineralölkohlenwasserstoffe ableitbar:

- Abnahme der Wasserlöslichkeit einer Verbindung mit wachsender Kettenlänge, Anzahl der Ringe und Anzahl der Alkylsubstituenten,
- Abnahme der Wasserlöslichkeit von Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffanzahl in der Reihenfolge monocyclische Aromaten (besonders Benzol), Alkene (besonders niedermolekulare Verbindungen), Alkane (besonders niedermolekulare Verbindungen).
- Zwischen kettenförmig gebauten Alkanen [etwa 40 mg/l] und ringförmig gebauten Aromaten [etwa 1.000 mg/l] bestehen große Unterschiede im Lösungsverhalten.
- Abnahme der Wasserlöslichkeit der Alkane in der Reihenfolge Cycloalkane, iso-Alkane, n-Alkane,
- Zunahme der Wasserlöslichkeit der Kohlenwasserstoffe mit steigender Wassertemperatur.
- Leichte Kohlenwasserstoffe mit geringem Molgewicht sind grundsätzlich besser wasserlöslich als schwere.
- Zunahme der Löslichkeit mit Zunahme der polaren Anteile der Verbindungen und der Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.
- Für Stoffgemische lassen sich allgemein keine Löslichkeiten angeben. Eine Abschätzung kann aber mit den Löslichkeiten der Einzelverbindungen getroffen werden. Die Wasserlöslichkeit einzelner Substanzen wird normalerweise im Mineralölgemisch stark reduziert.
- Die Anwesenheit von polaren, organischen Stoffen (sog. Lösungsvermittler: z.B. Alkohole oder Sulfonsäuren) kann zu erheblich höheren Gleichgewichtskonzentrationen von MKW im Boden und Grundwasser führen, als sich aus der Sättigungskonzentration der Einzelstoffe ergibt. Das chemische Potenzial der unpolaren Kohlenwasserstoffe in der wässrigen Phase nimmt durch die Interaktion mit den polaren Stoffen ab, so dass die Aktivitätskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe geringer bzw. die Sättigungskonzentrationen höher werden.
- Unter dem Einfluss von Lösungsvermittlern kann es zu nur schwer trennbaren Emulsionen kommen.
- Längerkettige Kohlenwasserstoffe können sich im Wasser durch die Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe zu größeren Molekülverbänden, den Micellen (Molekülplustern in Kolloidgröße < 0,5 µm), zusammenschließen und dadurch in der gesättigten Zone auftreten.
- Reine Normalparaffine (geradkettige Verbindungen) treten in der Regel nicht allein auf, sondern als Stoffgemisch mit ringförmig gebauten Aromaten mit erhöhter Wasserlöslichkeit.
- Die in zahlreichen Mineralölprodukten enthaltenen Zusätze steigern die Löslichkeit von MKW.

**Tab. 2.3-2: Löslichkeit und Geruchsschwelle von Mineralölprodukten in Wasser (Zeschmann et al., 1993)**

	<b>Löslichkeit</b>	<b>Geruchsschwelle</b>
	<b>Konzentration im Grundwasser in mg/l (bei 20 °C)</b>	
Benzol	ca. 1.800	0,001 – 0,1
Toluol	ca. 500	
Xylole	ca. 200	0,016 – 0,14
PCAs (= PAKW)	i.a. < 100	
Butan	ca. 61	
Propan	ca. 43	
Rohöle	< 10 – 40 (60)	
Flugbenzin (AVGAS)	100 – 160	
Naphtha/Rohbenzin	ca. 150	
Ottokraftstoffe	100 – 150	0,001 – 0,01
Testbenzine	20 – 50	
Flugturbinenkraftstoff B (JP4)	10 – 40	
Flugturbinenkraftstoff (Jet A1)	5 – 15	
Petroleum (Kerosins)	5 – 10	0,01 – 0,1
Dieselmkraftstoff	5 – 20	0,001 – 0,01
Heizöl leicht (HEL)	5 – 20	0,001 – 0,01
Marine Gasöl	ca. 5	
Weißöle	ca. 1	
Paraffine	ca. 1	
Heizöl schwer (HS)	< 1	
Chlorierte KW	ca. 160 – 17.000	5 – 400
Methanol (Alkohole)	theoret. Unendlich	
Kategorien:		
Schwer löslich	< 1 mg/l	(z.B. Bitumen)
Wenig löslich	2 – 20	(z.B. DK, HEL)
Löslich	20 – 200	(z.B. Ottokraftstoff)
stark löslich	> 200	(z.B. Aromaten)

### Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Phasen

#### Henry-Konstante bzw. Henry-Koeffizient

Die Henry-Konstante (H) beschreibt die Verteilung eines Stoffes zwischen den Phasen Luft und Wasser. Für verdünnte Lösungen ist sie das Verhältnis aus dem Partialdruck einer gelösten Substanz und ihrer Volumenkonzentration in reinem Wasser bei einer bestimmten Temperatur. Für schwer wasserlösliche Substanzen kann die Henry-Konstante durch das Verhältnis aus Dampfdruck (in Pa) und Wasserlöslichkeit (in mol·m<sup>3</sup>) beschrieben werden; ihre Einheit ist somit Pa·mol·m<sup>3</sup> (Klöpper, 1996).

Aus der Henry-Konstanten lässt sich unter Einbeziehung der allgemeinen Gasgleichung ( $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ) der dimensionslose Verteilungskoeffizient zwischen den Phasen Luft und Wasser ( $K_{GW}$ ) berechnen, der auch als Henry-Koeffizient bezeichnet wird.

Für Stoffe mit einem Henry-Koeffizienten von  $H > 10^3$  ist im Allgemeinen eine hohe Flüchtigkeit, verbunden mit einer geringen Aufenthaltszeit im Oberflächengewässern bzw. einer hohen Mobilität und Dispersionstendenz in der Atmosphäre zu erwarten.

Der Henry-Koeffizient steht in Beziehung zur molaren Masse (MW), der Wasserlöslichkeit (S), dem Dampfdruck (p) und der Temperatur des Systems (T in Kelvin) und kann damit annähernd mittels Gleichung errechnet werden (Koch, 1990).

$$H = \frac{16,04 \cdot 10^3 \cdot MW \cdot p}{S \cdot T} \left( Pa \cdot l \cdot mol^{-1} K^{-1} \right)$$

#### n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

Der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{OW}$ ) ist definiert als das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentrationen einer Substanz in der Octanol-Phase zu der in der wässrigen Phase in dem Zweiphasensystem aus n-Octanol und Wasser. Octanol kommt zwar natürlicherweise in der Umwelt nicht vor, es dient jedoch als Modell-Lösungsmittel für den Lipid-Anteil tierischer Gewebe (Klöpffer, 1996). Der dimensionslose n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ist damit ein Maß für die Lipophilie von Stoffen, d.h. für die Anreicherung in tierischen Fetten, pflanzlichen Wachsen, aber auch in Huminstoffen. Er dient zur Beurteilung der Bio- und Geoakkumulierbarkeit von Stoffen. Erfahrungsgemäß sind hohe n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten mit einer relativ hohen Bio- und Geoakkumulations-tendenz von Stoffen verbunden.

Der n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient korreliert negativ mit der Wasserlöslichkeit. Wegen des großen, über viele Zehnerpotenzen reichenden Wertebereichs wird in der Regel der dekadische Logarithmus des n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{OW}$ ) angegeben.

#### **Sorptionskoeffizienten**

Sorption ist der übergeordnete Begriff für die Anlagerung (Adsorption) und die Aufnahme oder Einlagerung (Absorption) von gelöst oder gasförmig vorliegenden Substanzen sowie von kolloider Materie durch die Festphase. Auch an der Grenzfläche zwischen Wasser- und Gasphase kann Adsorption stattfinden. Die sorbierte Festphase bzw. Grenzfläche wird als Sorbent oder Sorbens bezeichnet, der an- oder eingelagerte Stoff als Sorbat. Unter Sorptiv versteht man die Substanzen, die sich in Lösung oder in der Gasphase befinden und sorbiert werden können (Voigt, 1990).

Die Ursachen für Sorption sind unterschiedlichste chemische, physikalische oder elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Sorbent und Sorbat bzw. Sorptiv. Sorption ist ein überwiegend reversibler Gleichgewichtsprozess, der durch Konzentrationsänderungen oder Verdrängungsreaktionen beeinflusst und verschoben werden kann.

Die Sorptionaffinität organischer Stoffe kann auch vereinfacht mittels eines dimensionslosen und konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden, dem  $C_{org}/$ Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_{OC}$ . Hierbei wird nur der wichtigste Sorbent im Boden und in Sedimenten betrachtet, das ist das natürlich organische Material. Die Messgröße dafür ist der Gehalt an organischen Kohlenstoff ( $C_{org}$ ). Das Verhältnis zwischen der an organischen Material sorbierten Stoffmenge (bezogen auf  $C_{org}$ ) zur gelösten Stoffmenge ist der stoffspezifische Verteilungskoeffizient  $K_{OC}$ . Er kann als grobes Maß für die Fähigkeit organischer Substanzen dienen, sich an Boden-, Staub- oder Sedimentpartikel anzulagern. Er korreliert empirisch gut mit dem n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$ . Beide Koeffizienten können deshalb mittels einfacher linearer Gleichungen aus dem jeweils anderen grob abgeschätzt werden (Mattheß et al, 1985; Schiedek, 1996).

Wegen des großen, über viele Zehnerpotenzen reichenden Wertebereichs wird i.d.R. der dekadische Logarithmus des  $C_{org}/$ Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{OC}$ ) angegeben.

#### **Dichte**

Mineralölprodukte haben i.d.R. bei 15 °C eine Dichte < 1 g/ml. Langkettige Rückstandskomponenten (aus Destillation) und daraus gewonnene Produkte können in seltenen Fällen Dichten > 1 g/ml haben. Sie sind dann bei Normaltemperaturen nicht fließfähig und außerdem durch ihre geringe Wasserlöslichkeit kaum grundwassergefährdend.

Die Dichte des Stoffgemisches Mineralöl steigt mit dem Molekulargewicht seiner Einzelverbindungen. Bei gleichem Molekulargewicht nimmt die Dichte von den geradkettigen Normalparaffinen über verzweigte Moleküle zu den ringförmigen Aromaten zu. Anhaltswerte für Dichten bieten die folgenden Tabellen 2.3-3 und 2.3-4.

Ist Öl bis zum Grundwasser vorgedrungen, schwimmt es auf diesem auf, da seine *Dichte* geringer ist als die des Wassers.

**Tab. 2.3-3: Anhaltswerte für die Dichten und reale Löslichkeitsbereiche von Destillatfraktionen unter Berücksichtigung von Micellenbildung bei 15 °C, Angaben für Stockpunkte (Kohnke, 1996)**

Fraktion	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wasserlöslichkeit [mg/l]	Stockpunkt [°C] *)
Leichtbenzin	0,7		
Vergaserkraftstoffe	0,72...0,78	100...250	< -40
Petroleum	0,75...0,85		
Dieselmotorkraftstoff	0,82...0,86	80...200	< -10 (Sommerware), < -20 (Winterware)
leichtes Heizöl	0,86	5...20	0 ... +20
schweres Heizöl	1	< 10	+10 ... +40

\*) Der Stockpunkt ist die Temperatur, bei der das Produkt unter den gegebenen Bedingungen (Druck usw.) nicht mehr fließt.

### Viskosität (Zähigkeit)

Die Viskosität beschreibt die Fließfähigkeit eines Stoffes. Sie wird üblicherweise in cSt (centi Stokes) = kinematische Viskosität oder cP (centi Poise) = dynamische Viskosität angegeben.

Die kinematische Viskosität bestimmt die Versickerungsgeschwindigkeit (Fritsch, 1988).

Die Viskosität ist temperaturabhängig. Zu jeder Viskositätsangabe gehört daher auch die Temperatur, bei der die Viskosität gemessen wurde.

Reines Wasser z.B. ist sehr dünnflüssig und dementsprechend leicht beweglich: Es hat eine niedrige Viskosität. Schweres Heizöl ist bei gleicher Temperatur sehr zähflüssig: Es hat eine hohe Viskosität.

Die dynamische Zähigkeit von Flüssigkeiten nimmt mit zunehmender Temperatur ab und steigt bei zunehmenden Druck schwach an. Weiterhin nimmt die Viskosität von Mineralölprodukten mit ihrer Dichte zu. Dünnflüssige Mineralölprodukte wie Ottokraftstoffe versickern deshalb bedeutend rascher als beispielsweise zähe schwere Heizöle. Gase und Gasgemische verhalten sich dagegen anders. Die Viskosität von Gasgemischen wird von der Viskosität der Einzelkomponenten bestimmt. Bei steigender Temperatur vergrößert sich die Zähigkeit der Gase (Gruhne, 1999).

**Tab. 2.3-4: Dichte und Viskosität ausgewählter Mineralölkompnenten (Zeschmann et al., 1993)**

	Dichte kg/l bei 15 °C	kinematische Viskosität mm <sup>2</sup> /s (= cSt) bei 20 °C
Flüssiggas	ca. 0,50 – 0,59	
Spezialbenzine	ca. 0,63 – 0,74	0,4 – 0,8
Flugbenzin (AVGAS)	0,71 – 0,72	0,4 – 0,6
Naphtha/Rohbenzin	ca. 0,70 – 0,76	0,6 – 1,2
Ottokraftstoffe	0,720 – 0,785	0,5 – 0,6
Testbenzine	ca. 0,75 – 0,79	1,2 – 1,7
Flugturbinenkraftstoff B (JP4)	ca. 0,755 – 0,760	0,5 – 1,9
Flugturbinenkraftstoff A1:	ca. 0,785 – 0,830	1,5 – 2,5
Petroleum (Kerosins)	ca. 0,80/max. 0,83	1,8 – 4,2
Dieselmotorkraftstoff	0,820 – 0,860	2,5 – 7,5
Heizöl leicht (HEL)	0,825/max. 0,86	3 – max.6
Marine Gasöl	0,850 – 0,885	3,5 – 6
Marine Fuel Oil (Bunker C)	max. 0,99	
Rohöle	ca. 0,7 – 1,0	< 3 – 60 (bis 10.000)
Paraffine	ca. 0,89 – 0,92	25 – 100
Weißöle	ca. 0,83 – 0,89	ca.180
Motoröle	ca. 0,88 – 0,90	110 – 510
Heizöl mittel (Österr.)	0,89 – 0,92	65 – 160
Schweres Heizöl (HS)	ca. 0,90 – 1,005	ca. 4.500
Bitumen	ca. 1,03	3 – 5·10 <sup>8</sup>

Als obere Grenze für eine ausgeprägte Versickerungsneigung kann eine kinematische Viskosität von ca.  $30 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  angesehen werden. Das heißt, MKW mit kurzkettigen, wenig verzweigten Alkanen und einfachen Aromaten haben eine geringe Viskosität und besitzen eine größere Mobilität. Sie können so als Phase anfangs schneller und weiter in den Untergrund eindringen, bevor durch Abreicherung von leichtflüchtigen und /oder wasserlöslichen Komponenten eine Erhöhung der Viskosität erfolgt.

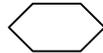
### Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung hat ihre Ursache in den Kohäsionskräften, mit denen sich Flüssigkeitsmoleküle gegenseitig anziehen. Sie bestimmt die Fähigkeit, Tropfen zusammenzuhalten. Ist sie gering, kann die Flüssigkeit auch in enge Poren eindringen. Generell ist die Oberflächenspannung von Kohlenwasserstoffen mit  $1 - 25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  geringer als die von Wasser ( $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die Oberflächenspannung ist stark temperaturabhängig und verringert sich mit steigender Temperatur. Sie verschwindet mit dem Erreichen der Siedetemperatur der Flüssigkeit (Gruhne, 1999).

## 2.3.2 Stoffeigenschaften aliphatischer (kettiger) Mineralölkohlenwasserstoffe

Bei den aliphatischen MKW handelt es sich um eine Vielzahl von organischen Einzelverbindungen aus den Stoffgruppen Alkane und Alkene. Alkane (Paraffine) sind gesättigte geradkettige (n-Alkane) oder verzweigt-kettige (iso-Alkane) Kohlenwasserstoffe, Alkene (Olefine) gerad- oder verzweigt-kettige ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Aliphaten werden im Allgemeinen folgendermaßen eingeteilt:

n-Alkane	Unverzweigte, gesättigte KW	$\text{— C — C — C —}$
n-Alkene	Unverzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte KW	$\text{— C — C = C —}$
Isoalkane	Verzweigte KW mit $\geq 4$ C-Atomen	$\begin{array}{c} \text{— C — C — C —} \\   \\ \text{C} \end{array}$
Cycloalkane	Ringverbindungen, die ab 5 C-Atomen stabil sind	 Cyclohexan

**Tab. 2.3-5: Zusammenstellung der hier vorwiegend behandelten aliphatischen Mineralölkohlenwasserstoffe (inkl. MTBE), ihrer Abkürzungen und CAS-Nummern sowie Kennzeichnung der Substanzen, die in der „hazardous air pollutants list“ der US-EPA aufgenommen wurden (Schewe et al., 1996: Anhang, US-EPA, 1996, BUA, 1997)**

Substanz	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nr.	US-EPAListe
<b>Alkane</b>				
n-Butan		$\text{C}_4\text{H}_{10}$	106-97-8	
n-Pentan		$\text{C}_5\text{H}_{12}$	109-66-0	
n-Hexan		$\text{C}_6\text{H}_{14}$	110-54-3	+
n-Heptan		$\text{C}_7\text{H}_{16}$	142-82-5	
n-Oktan		$\text{C}_8\text{H}_{18}$	111-65-9	
n-Nonan		$\text{C}_9\text{H}_{20}$	111-84-2	
n-Decan		$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	124-18-5	
n-Octadecan		$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$		
n-Eicosan		$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$		
n-Tricontan		$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$		
<b>Alkene</b>				
1-Buten			106-98-9	
1,3-Butadien		$\text{C}_4\text{H}_6$	106-99-0	+
1-Penten		$\text{C}_5\text{H}_{10}$	109-67-1	
1-Hexen		$\text{C}_6\text{H}_{12}$	592-41-6	

Substanz	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nr.	US-EPAListe
1-Hepten		C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	592-76-7	
1-Okten		C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	111-66-0	
<b>Ether</b>				
Methyl-tert-butylether	MTBE	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1643-04-4	+

## Verwendung

Die Verwendung aliphatischer Mineralölkohlenwasserstoffe ist äußerst vielfältig. Als Gemische dienen sie vorrangig als Brenn- und Treibstoffe (Benzine, Flüssiggas) sowie als Schmier- und Lösungsmittel (Kohlenwasserstofflösungsmittel). Als reine Stoffe werden sie als Treibgas (Butan), als Treib- und Schäummittel in der Kunststoffindustrie (Pentan), als Lösungsmittel (Butan, Pentan, Hexan, Heptan) sowie als Extraktionsmittel (Butan, Hexan, Heptan) verwendet. Weiterhin dienen sie als Ausgangsstoffe zahlreicher Synthesen in der chemischen Industrie (Streit, 1992; Rippen, 1998).

## Produktion

Mineralölprodukte werden in Raffinerien durch Raffination (fraktionierte Destillation, Cracken, Reformieren) aus Rohöl gewonnen. Der wichtigste Produktionsprozess ist die fraktionierte Destillation, wobei Rohölanteile mit bestimmten Siedebereichen erst unter Normaldruck, dann unter Vakuum abgetrennt werden. Die hierbei entstehenden Fraktionen sind Flüssiggas (Propan, Butan), verschiedene Benzine, Naphtha sowie Leicht- und Schwer-Gasöl. Die höhermolekularen Produkte der Vakuumdestillation dienen zur Herstellung von Schmierölen oder werden durch Cracken in die kürzerkettigen Fraktionen überführt. Der verbleibende hochviskose Rest ist Ausgangsmaterial für schwere Heizöle und Bitumen (Schewe, 1996).

Das Hauptprodukt der Mineralölindustrie sind Ottokraftstoffe mit rund 30 Mio. t pro Jahr in Deutschland (Tab. 2.3-6). Der Inlandabsatz an Dieselmotorkraftstoffen ist steigend und hat 1996 etwa 25 Mio. Tonnen erreicht (Alfke, 1999). Die Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis werden für Deutschland (1996) auf etwa 260 – 450 kt·a<sup>-1</sup> (Produktion und Verbrauch) geschätzt; ihre Herstellung erfolgt durch Aufarbeitung bestimmter Raffinerieströme oder durch Synthese aus Olefinen (C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub>) (Heberer & Kersting, 1997).

**Tab. 2.3-6: Benzinabsatz (Ottokraftstoff) in Deutschland (BUA, 1997)**

Jahr	Benzine Gesamt [kt]	verbleit			unverbleit		
		Super [kt]	Normal [kt]	Anteil [%]	Super Plus [kt]	Super [kt]	Normal [kt]
1985 <sup>1)</sup>	23.131	13.280	9.634	99,1	0	44	173
1992	31.089	4.674	0	15,0	2.230	11.881	12.304
1994 <sup>2)</sup>	29.801	2.297	0	7,7	1.774	13.992	11.738

<sup>1)</sup> nur alte Bundesländer

<sup>2)</sup> einschließlich Militär

## Stoffeigenschaften – physikalisch/chemische Eigenschaften

Kurzkettige Alkane und Alkene mit Kohlenstoffzahlen bis etwa C<sub>4</sub> (Butan) sind unter Normalbedingungen Gase. Verbindungen mit mittleren Kohlenstoffzahlen (Alkene: C<sub>5</sub> bis C<sub>15</sub>, Alkane: C<sub>5</sub> – C<sub>16</sub>) sind Flüssigkeiten, längerkettige Verbindungen paraffinartige Feststoffe.

Mit zunehmender Kettenlänge steigen die Schmelz- und Siedepunkte von Alkanen und Alkenen, entsprechend nehmen die Dampfdrücke ab. Die Wasserlöslichkeiten variieren auch in Abhängigkeit von der Isomerie und der daraus resultierenden Polarität.

Das gut wasserlösliche Methyl-tertiär-Butylether (MTBE) ist unter Normalbedingungen eine Flüssigkeit.

**Tab. 2.3-7: Zusammenstellung ausgewählter Kenngrößen einiger Alkane, Alkene und des MTBE (Montgomery, 1991; Schewe, 1996: Anhang; BUA, 1997: 29; Rippen, 1998; Toxnet, 1999)**

Substanz	Molare Masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck (20 °C) [hPa]	Wasserlöslichkeit (25 °C) [mg·l <sup>-1</sup> ]	Henrykonstante (25 °C) [Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	lg K <sub>ow</sub>	lg K <sub>oc</sub>
n-Butan	58,1	-138,4	-0,5	2.060	61,4	9,4·10 <sup>4</sup>	2,89	
1-Buten	56,1	-185,3	-6,5	2.965	222	2,5·10 <sup>4</sup>	2,4	
1,3-Butadien	54,1	-108,9	-4,5	1.259	735 (20 °C)	6,3·10 <sup>3</sup>	1,99	2,1
n-Pentan	72,1	-129,7	36,1	566	38,5	1,3·10 <sup>5</sup>	3,39	
1-Penten	70,1	-138	30,1	847 (25 °C)	148 (20 °C)	4,1·10 <sup>4</sup>	2,26	
n-Hexan	86,2	-95,3	68,7	160	12,3	1,2·10 <sup>5</sup>	3,9	
1-Hexen	84,2	-139,8	63,3	199	50 (20 °C)	4,4·10 <sup>4</sup>	2,78	
n-Heptan	100,2	-90,6	98,4	48	2,24	2,1·10 <sup>5</sup>	4,66	
1-Hepten	98,2	119	93,6	63,1 (22,5 °C)			3,99	
n-Oktan	114,2	-56,8	125,6	14	0,7	3,3·10 <sup>5</sup>	5,18	
1-Okten	112,2	-101,7	121,3	19 (25 °C)	2,7	9,6·10 <sup>4</sup>	2,97	
n-Nonan	128,3	-51	150,8	4,3	0,12	6,0·10 <sup>5</sup>	5,46	
n-Decan	142,3	-29,7	174,1	3,7	0,02		6,69	
n-Octadecan		28,1	316,1					
n-Eicosan		36,8	342,7					
n-Tricontan		65,8	446,4					
MTBE	88,15	-108,6	55,2	333	51.000	59	0,94	1,0

### Abbau/Umbau

Die biologische Abbaubarkeit aliphatischer MKW mit gleicher Kohlenstoffzahl sinkt im Allgemeinen von den n-Alkanen über die iso-Alkane und die Alkene bis zu den Cycloparaffinen. Die n-Alkane werden allgemein als leicht abbaubar eingestuft, wobei die kurzkettigen gasförmigen n-Alkane eine Ausnahme bilden. Sie werden nur von wenigen spezialisierten Bakterien angegriffen. Die mittel- bis länger-kettigen Verbindungen (ab Hexan) können dagegen die meisten Bakterien verwerten (Schewe, 1996; Obst & Seidel, 1997).

Im Boden werden Alkane hauptsächlich aerob von Hefen, Bakterien und Pilzen abgebaut. Der Abbau ist stark abhängig von der Temperatur, der Adaption der Bakterien, der Durchlässigkeit des Bodens und dem Wassergehalt. Er erfolgt über den entsprechenden Alkohol und das Aldehyd zu Fettsäuren, welche dann in Lipide eingebaut werden. Die Abbauezeiten sind von der Kettenlänge und der Molekülstruktur abhängig. Mit zunehmender Zahl der Verzweigungen nimmt die Abbaubarkeit ab, weshalb Iso-Alkane schlechter als n-Alkane abgebaut werden. Halbwertszeiten von Alkanen mit 12 bis 26 Kohlenstoffatomen schwanken unter idealen Boden- und Nährstoffbedingungen zwischen 7 und 45 Tagen. Eine direkte Beziehung zwischen Kohlenstoffzahl und Halbwertszeit besteht nicht (Schewe, 1996).

Der anaerobe Abbau von Aliphaten im Boden wurde bislang wenig untersucht. Von Alkenen ist er durch verschiedene Mikroorganismen bekannt (Schewe, 1996; Obst & Seidel, 1997).

### Sorption

Die Sorption von Alkanen und Alkenen ist abhängig von der Kettenlänge. Bei bis zu 10 Kohlenstoffatomen werden diese nicht oder nur gering an Bodenbestandteile angelagert (BUA, 1997); länger-kettige Verbindungen können an Partikeln adsorbiert in der Umwelt vorliegen.

### Toxikologie von Einzelstoffen

Kurzkettige gasförmige Alkane (bis Butan) sind praktisch ungiftig. Ab einer Kettenlänge von C<sub>5</sub> (Pentan) besitzen sie nach Inhalation eine mit steigender Kettenlänge zunehmend anästhetische Wirkung und es kann eine Irritation der Haut und Augen auftreten. Die am meisten toxischen Verbindungen sind 1,3-Butadien und n-Hexan.

Die wichtigste Langzeitwirkung bei Mensch und Tier bei Inhalation von Alkanen sind Nierenschäden, die vorwiegend von Iso-Alkanen ausgehen. Bei männlichen Ratten konnten nach Langzeitexposition gegenüber Iso-Alkanen Nierenkarzinome festgestellt werden. Auch können einige C<sub>12</sub> und C<sub>14</sub>-Alkane auf der Mäusehaut als Cokarzinogene wirken (Marquardt & Schäfer, 1994). Auf den Menschen wirken Alkane jedoch nicht karzinogen.

Nach chronischer Exposition gegenüber Hexan treten irreversible neurotoxische Schäden auf. Sie führen zu Muskelschwäche aufgrund einer Degeneration der peripheren Nerven. Diese Wirkungen zeigen auch die Abbauprodukte 2-Hexanon und 2,5-Hexadion.

Alkene wirken nach Inhalation schwach narkotisierend und rufen Haut- und Schleimhautreizungen hervor. 1,3-Butadien wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft als Humankarzinogen eingestuft (UBA, 1997; MAK-Liste, 1998).

Die Aufnahme von Alkanen und Alkenen durch den Menschen erfolgt hauptsächlich durch die Atemluft, besonders in Kfz-Innenräumen oder bei der Betankung von Kraftfahrzeugen.

**Tab. 2.3-8: MAK-Werte organischer Lösungsmittel zur Abschätzung ihrer unterschiedlichen toxischen Wirkungsstärke**

Lösungsmittel	MAK-Wert [mg · m <sup>-3</sup> ]	krebserzeugendes Potenzial	Zielorgan
n-Hexan	180	–	periphere Nerven
Heptan	2.000	–	periphere Nerven
Oktan	2.350	–	–
Isoparaffine	–	–	Niere

Die für alle Lösungsmittel zutreffenden Wirkungen, wie Schleimhautreizungen, alkoholähnliche Wirkungen auf das ZNS und Störungen der Herzfunktion, sind unter „Zielorgan“ nicht aufgeführt (Greim & Deml, 1996).

### Ökotoxizität

Alkane und Alkene sind für aquatische Organismen allgemein nur schwach giftig. Die längerkettigen Alkane und Alkene sind wegen ihrer verminderten Wasserlöslichkeit selbst in gesättigter Lösung akut nicht toxisch. Ab einem K<sub>OW</sub> von 3 (ab Pentan) kann in geringem Maße eine Bioakkumulation auftreten (BUA, 1997).

**Tab. 2.3-9: Wassergefährdungsklassen von Alkanen, Alkenen und MTBE sowie von Mineralölen (UBA, 1996)**

Substanz	Wassergefährdungsklasse	Mineralöl	Wassergefährdungsklasse
n-Butan	0	Rohöle (leichtflüchtig)	2
Isobutan	0	Rohöle (flüssig, fest)	1
n-Pentan	1	Ottokraftstoffe	2
Isopentan	1	Diesekraftstoffe	2
n-Hexan	1	Heizöle EL	2
n-Heptan	1	Schmieröle (unlegiert)	1
n-Oktan	1	Schmieröle (legiert, emulgierbar)	3
n-Buten-1	0	Altöle	3
2-Methyl-1-propen	0		
1,3-Butadien	2		
2-Methyl-1,3-butadien (Isopren)	1		
1-Hexen	1		
n-Hepten-1	1		
n-Okten-1	1		
2,2,4-Trimethylpenten	2		
MTBE	1		

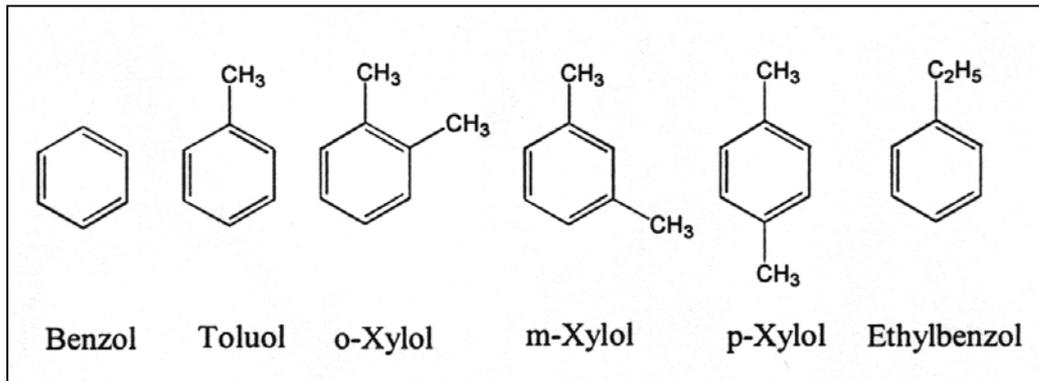


Abb. 2.3-3: Strukturformeln von BTEX

### 2.3.3 Stoffeigenschaften aromatischer Mineralölkohlenwasserstoffe

Der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol und seine fünf alkyl-substituierten Derivate Methylbenzol (Toluol), Ethylbenzol, 1,2-Dimethylbenzol (o-Xylol), 1,3-Dimethylbenzol (m-Xylol) und 1,4-Dimethylbenzol (p-Xylol) bilden zusammen die Stoffgruppe der BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole). Die Begrenzung auf diese sechs Substanzen einer im chemischen Sinn an sich umfangreicheren Stoffgruppe (niedere Aromaten, monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) erfolgt wegen ihres weitgehend gemeinschaftlichen Werdeganges von der Produktion, über die Anwendung bis hin zum Verbleib in der Umwelt. Nach der BBodSchV werden zusätzlich Styrol und Isopropylbenzol (Cumol) zu dieser Stoffgruppe gezählt.

Tab. 2.3-10: Zusammenstellung der BTEX, ihrer Abkürzungen und CAS-Nummern sowie Kennzeichnung der Stoffe, die in der „hazardous air pollutants list“ der US-EPA aufgenommen wurden (US-EPA, 1996)

Substanz	Trivialname	Summenformel	CAS-Nr.	US-EPA Liste
Benzol		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	71-43-2	+
Methylbenzol	Toluol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	108-88-3	+
Ethylbenzol		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100-41-4	+
1,2-Dimethylbenzol	o-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	95-47-6	+
1,3-Dimethylbenzol	m-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	108-38-3	+
1,4-Dimethylbenzol	p-Xylol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106-42-3	+

#### Verwendung

BTEX sind in der Hauptsache Ausgangsstoffe für Erzeugnisse der chemischen Industrie. Sie werden weiterhin als Zusatzstoffe in Kraftstoffen sowie als Lösungsmittel in der Farben-, Druck- und Gummiindustrie oder als Lösungsmittelzusätze verwendet.

Benzol ist ein bedeutender Grundstoff der chemischen Industrie, aus dem Ethylbenzol (51,6 %), Cumol (18,3 %), Cyclohexan (11,1 %), Nitrobenzol (7,8 %), Alkylbenzole (2,6 %) sowie Chlorbenzole, Maleinsäureanhydrid und weitere Stoffe (8,5 %) hergestellt werden. Sie dienen der Produktion von Kunststoffen, Farbstoffen, Waschmittelrohstoffen, Pflanzenschutz- und Arzneimittelwirkstoffen. Wegen der Anwendungsbeschränkungen in der Chemikalienverbotsverordnung wurde Benzol als Lösungsmittel in den letzten Jahren weitgehend durch Toluol oder Xylole ersetzt.

Toluol ist Ausgangsstoff für die Synthese vieler organischer Verbindungen, beispielsweise des Sprengstoffs Trinitrotoluol (TNT), und als Lösungsmittel ein wichtiger Benzol-Ersatzstoff. Xylole dienen als Lösungsmittel vor allem in der Lackindustrie und sind Ausgangsstoffe zur Herstellung von Kunststoffen (z.B. Polyesterfasern) oder Phthalsäure (LAI, 1997). Ethylbenzol wird zu knapp 98 % zu Styrol verarbeitet; nur etwa 1 % diente 1994 als Lösungsmittel (BUA, 1996).

Für die Umwelt von großer Bedeutung ist der herstellungsbedingte Gehalt von BTEX in Mineralölen sowie die Verwendung als Zusatz für Kraftstoffe, z.B. Benzin, Dieselmotorkraftstoff und Flugbenzin. Ottokraftstoffe enthalten etwa 5 – 55 Vol.-%, Flugbenzine 0 bis 25 Vol.-% und Dieselmotorkraftstoffe etwa 28 Vol.-% Aromaten. Benzol ist bereits in Vergaserkraftstoffen enthalten und wird außerdem zur Erhöhung der Klopfestigkeit bis zu 5 % zugesetzt. Toluol ist mit über 10 % der Benzininhaltsstoff mit der höchsten Konzentration.

Tab. 2.3-11: BTEX-Gehalte im Ottokraftstoff (BUA, 1997)

Substanz	Superbenzin bleifrei [%]	Super plus bleifrei [%]	Normalbenzin bleifrei [%]	Superbenzin verbleit [%]	Menge bei Inlandsabsatz von 31.089 kt (1992) *) [kt]
Benzol	2,7	2,7	2,1	2,4	769
Toluol	11,7	13,3	9,0	11,5	3.536
Ethylbenzol	2,4	3,0	2,3	2,5	793
o-Xylol	2,9	3,5	2,3	2,9	902
m-Xylol	5,3	6,0	3,7	5,7	1.609
p-Xylol	2,5	2,8	2,2	2,6	785

\*) berechnet mit der Benzinverteilung in der Stoffgruppe aliphatische Mineralölkohlenwasserstoffe

### Produktion

BTEX sind natürliche Bestandteile von Steinkohle und Erdöl. Früher standen bei ihrer Gewinnung Kohleveredlungsprozesse (Schwelung und Verkokung von Steinkohle) im Vordergrund, wobei Benzol beispielsweise durch Destillation oder durch Auswaschen aus dem Kokereigas gewonnen wurde. Der Untergrund ehemaliger Kokereien und Gaswerke ist daher sehr häufig mit BTEX kontaminiert.

Bis auf Ethylbenzol, das durch Alkylierung von Benzol mit Ethylen synthetisiert wird (BUA, 1996), erfolgt heute die Gewinnung von Benzol, Toluol und Xylol ganz überwiegend durch Raffination von Erdöl (Destillations-, Crack- und Reformierprozesse). Handelsübliches technisches Xylol ist ein Isomeren-Gemisch (10 – 20 % o-Xylol, 44 – 70 % m-Xylol, 20 % p-Xylol, 19 % Ethylbenzol) (Marquardt & Schäfer, 1994).

### Stoffeigenschaften – physikalisch/chemische Eigenschaften

BTEX sind bei Raumtemperatur leicht brennbare Flüssigkeiten mit charakteristischem, angenehm aromatischem Geruch. Gegenüber seinen Derivaten besitzt Benzol die höchste Wasserlöslichkeit und den höchsten Dampfdruck. BTEX besitzen ein mittleres Bindungsvermögen an Fettanteile ( $K_{ow}$ ) oder Bodenbestandteile ( $K_{oc}$ ).

Tab. 2.3-12: Zusammenstellung ausgewählter Kenngrößen der BTEX (Montgomery, 1991; Behrendt & Bruggemann, 1994: 90; BUA, 1996; BUA, 1997)

Substanz	Mol-masse [g·mol <sup>-1</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Wasserlöslichkeit (25 °C) [mg·l <sup>-1</sup> ]	Dampfdruck (20 °C) [kPa]	Henry-Konstante [Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]	log $K_{ow}$	log $K_{oc}$
Benzol	78,1	5,5	80,1	1770	10	549	2,21	1,92
Toluol	92,1	-95	110,6	524	2,9	676	2,73	2,18
Ethylbenzol	106,2	-94,4	136,2	152	0,95	854	3,13	2,41
o-Xylol	106,2	-25,2	144,4	204	0,67	537	3,08	2,11
m-Xylol	106,2	-47,9	139,1	173	0,8	630	3,20	3,20
p-Xylol	106,2	13,3	138,3	198	0,88	630	3,15	2,31

### Abbau und Umbau

In Wasser und Boden sind BTEX biologisch abbaubar. Die Abbaubarkeit innerhalb der BTEX-Aromaten nimmt mit der zunehmenden Zahl der Alkylsubstituenten ab. Xylole sind am schlechtesten abbaubar (Obst & Seidel, 1997).

Der Abbau erfolgt vorwiegend aerob in drei Stufen. Benzol und Toluol werden von Bakterien zuerst mit molekularem Sauerstoff zu Benzoldihydrodiol oxidiert, und zum Catechol dehydriert. In der zweiten Stufe wird der Ring unter Verbrauch von Sauerstoff gespalten. Als letztes werden die offenkettigen Verbindungen in Säuren und Aldehyde umgewandelt. Die Halbwertszeiten von Benzol in Gewässern liegen bei 16 – 28 Tagen, im Boden deutlich höher bei etwa 70 Tagen (20 ppm Ausgangskonzentration, Parabraunerde) (Behrendt & Brüggemann, 1994). Ein biologischer Abbau von Ethylbenzol in belasteten Gewässern wurde mittels Laborversuchen festgestellt (BUA, 1996).

Für Benzol und Toluol ist auch ein anaerober Abbau nachgewiesen, der jedoch sehr langsam erfolgt (Obst & Seidel, 1997). Ein anaerober Abbau von Ethylbenzol ist nur unter denitrifizierenden Bedingungen und nach längerer Adaptationszeit überhaupt zu erwarten. Die chemische Struktur macht BTEX unter Umweltbedingungen stabil gegenüber Hydrolyse.

Ein besonderes Phänomen bei aromatenhaltigen Ölen ist ihre Photooxidation. Durch Photooxidation, insbesondere durch Reaktion mit Hydroxylradikalen und Singulett-Sauerstoff, entstehen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen Peroxoverbindungen, die unterschiedlich langlebig sind und sich in der wässrigen Phase anreichern (Payne, 1985). Die Photooxidation bewirkt außerdem, dass die Konzentration organischer Verbindungen in der Wasserphase unter Lichteinfluss zunimmt.

### **Sorption**

Die Sorption von BTEX an die Bodenmatrix ist gering; sie steigt geringfügig mit der Molekülgröße. Die höchsten Sorptionskoeffizienten für Benzol wurden bei Grundwasserleitern mit niedrigen Gehalten an organischem Kohlenstoff festgestellt.

### **Toxikologie**

#### *Humantoxizität*

Das herausragende toxikologische Merkmal der Stoffgruppe BTEX ist die zweifelsfrei erwiesene Humankarzinogenität von Benzol, deren Wirkung durch eine DNA-Adduktbildung initiiert wird, infolgedessen sich verschiedene Tumore und Blutkrebs bilden können. Dosis-Wirkungs-Untersuchungen an Mäusen und Ratten zeigen keine lineare Beziehung. Epidemiologische Untersuchungen an Arbeitern, die während des Arbeitslebens einer Luftkonzentration von 32,5 – 325 mg·m<sup>-3</sup> Benzol exponiert waren, ergaben, dass 140 – 170 Leukämiefälle auf 1.000 Arbeiter auftreten können. Bei einer Benzol-Konzentration von 1 µg·m<sup>-3</sup> wird das zusätzliche Risiko auf 1 – 32 Leukämiefälle pro 1 Mio. Personen geschätzt (Marquardt & Schäfer, 1994).

Toluol zeigt im Tierversuch kein krebserzeugendes Potenzial; die Untersuchungen an belasteten Arbeitern und Rauchern zeigen allerdings differierende Ergebnisse (LAI, 1997).

Xylole haben keine karzinogenen Wirkungen. Die bisherigen Untersuchungen zur Kanzerogenität von Ethylbenzol erlauben keine abschließende Bewertung (BUA, 1996). Die US-EPA stuft Toluol, Xylole und Ethylbenzol in Bezug auf ihre krebserzeugende Wirkung als nicht klassifizierbare Stoffe ein.

Akute und chronisch toxische Wirkungen bei inhalativer und oraler Gabe sind für BTEX bekannt. Akute Benzolvergiftungen (inhalativ) führen beim Menschen zu Rausch, Schwindel, Übelkeit, Erbrechen bis hin zu Atemlähmung und Tod (65 g·m<sup>-3</sup>) (Obst & Seidel, 1997). Akute Vergiftungen mit Toluol (inhalativ) haben Reizungen der Schleimhäute, narkotische und neurotoxische Effekte zur Folge, die bis zum Tod (15 g·m<sup>-3</sup>) führen können (Marquardt & Schäfer, 1994). Bei einer Ethylbenzolkonzentration in der Luft im g·m<sup>-3</sup>-Bereich kommt es akut zu Schleimhautreizungen und Schwindel, bei einer vergleichbar hohen Belastung mit Xylenen zu Kopfschmerzen und narkotischen Effekten (Marquardt & Schäfer, 1994). Toluol, Ethylbenzol und Xylole werden im Körper anders metabolisiert als Benzol, weshalb sie allgemein als minder giftig eingestuft werden (Koch, 1990).

Reproduktionstoxische Effekte wurden bei Benzol, Toluol und Xylenen festgestellt (Marquardt & Schäfer, 1994), bei Ethylbenzol ist diesbezüglich noch keine abschließende Bewertung möglich (BUA, 1996). Bei Benzol gibt es außerdem mutagene und zusätzlich immunotoxische Wirkungen. Toluol und Xylole haben keine mutagenen oder gentoxischen Eigenschaften.

Ethylbenzol zeigt ebenfalls keine gentoxischen Eigenschaften, Studien zur Mutagenität liegen hier nicht vor (Marquardt & Schäfer, 1994; BUA, 1996).

**Tab. 2.3-13: LD<sub>50</sub>-Werte (Ratte, oral) von BTEX (BUA, 1996; Kaiser et al., 1998)**

Substanz	LD <sub>50</sub> in [mg/kg KG]
Benzol	3.800 – 6.500
Toluol	5.000 – 7.000
m-Xylol	5.000
o-Xylol	3.600
p-Xylol	3.900
Ethylbenzol	3.500 – 4.700

**Tab. 2.3-14: MAK-Werte organischer Lösungsmittel zur Abschätzung ihrer unterschiedlichen toxischen Wirkungsstärke**

Lösungsmittel	MAK-Wert [mg·m <sup>-3</sup> ]	krebserzeugendes Potenzial	Zielorgan
Benzol	-	A1 = krebserzeugend für den Menschen	Knochenmark
Ethylbenzol	440	-	Leber, Niere, Hoden
Toluol	190	-	Niere
Xylole	440	-	Leber, Niere

Die für alle Lösungsmittel zutreffenden Wirkungen, wie Schleimhautreizungen, alkoholähnliche Wirkungen auf das ZNS und Störungen der Herzfunktion, sind unter „Zielorgan“ nicht aufgeführt (Greim & Dreml, 1996).

### Ökotoxizität

Das Bioakkumulationspotenzial von BTEX ist gering; der Biokonzentrationsfaktor von Benzol beispielsweise liegt bei Fischen unter 10 (Boehncke et al., 1997). Bei Ethylbenzol und den Xylole ist wegen der etwas höheren K<sub>OW</sub>-Werte mit einer geringen Anreicherung zu rechnen. Benzol kann von Pflanzen durch die Luft aufgenommen werden. Die Konzentrationen in Blättern sind etwa 10 mal höher als in der Außenluft (Behrendt & Brüggemann, 1994).

Aromatische Kohlenwasserstoffe haben generell eine Schädigung auf Grün- und Blaualgen. Sie beruht auf der Hemmung von Wachstum und Photosynthese. Die Schwellenkonzentration für Mikroorganismen beträgt für Benzol 100 – 200 mg·l<sup>-1</sup>, für Toluol 30 – 200 mg·l<sup>-1</sup> und für Xylole ca. 200 mg·l<sup>-1</sup> (Obst & Seidel, 1997).

Die Wassergefährdungsklassen der BTEX sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt (UBA, 1996).

**Tab. 2.3-15: Wassergefährdungsklassen der BTEX**

Verbindung	Wassergefährdungsklasse
Benzol	3
Toluol	2
Ethylbenzol	1
Xylol(e)	2

### 2.3.4 Physikalische und chemische Eigenschaften von MTBE

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von MTBE sind bei Zogorski et al. (1997) und Squillace et al. (1997) im Detail beschrieben. Deshalb werden hier nur die wichtigsten Eigenschaften zusammengefasst. MTBE hat eine Wasserlöslichkeit von ungefähr 50 g/l, was einer mehr als 28fachen Wasserlöslichkeit von Benzen entspricht (Tab. 2.3-16). Die Dichte von MTBE beträgt 0,744 g/cm<sup>3</sup> und der auf organischen Kohlenstoff normierte MTBE-Verteilungskoeffizient (K<sub>OC</sub>) liegt bei nur 11 cm<sup>3</sup>/g (Squillace et al., 1997), was auf eine minimale Sorption und damit vernachlässigbare Retardierung in natürlichen Grundwasserleitern schließen lässt. MTBE hat eine dimensionslose Henry-

Konstante (Konzentration in der Gasphase / Konzentration in der Wasserphase) zwischen 0,024 und 0,123, welche geringer als die von Benzen ist.

Die Molfraktion von MTBE im Benzin, welches die Forderung nach 2,7 Massenprozent Sauerstoff erfüllt (Oxygenated Fuel Program), ist ungefähr 0,12 im Gegensatz zu einer Molfraktion von nur 0,015 für Benzen. Unter der Annahme, dass MTBE und Benzen beim Lösungsvorgang aus der Benzin- in die Wasserphase dem Raoult'schen Gesetz folgen, können unter Gleichgewichtsbedingungen MTBE- und Benzenkonzentrationen von bis zu 6.000 bzw. 27 mg/l im Abstrombereich von Benzinschadensfällen erwartet werden (Happel et al., 1998).

**Tab. 2.3-16: Physikalische und chemische Eigenschaften von MTBE im Vergleich zu Benzen (Temp. 25°C)**

Eigenschaft	MTBE	Benzen
Molare Masse (g/mol)	88,15	78,11
spezifische Dichte	0,744	0,88
Siedepunkt (°C)	53,6 – 55,2 <sup>a</sup>	80,1 <sup>b</sup>
Dampfdruck (Pa)	32.656 – 33.456 <sup>a</sup>	12.688 <sup>b</sup>
Wasserlöslichkeit (mg/l)	43.000 – 54.300 <sup>a</sup>	1.780 <sup>a</sup> /1.791 <sup>b</sup>
Diffusionskoeffizient in wässriger Lösung (m <sup>2</sup> /s)	8,1·10 <sup>-10</sup> <sup>c</sup>	8,1·10 <sup>-10</sup> <sup>c</sup>
Diffusionskoeffizient in der Gasphase (m <sup>2</sup> /s)	7,7·10 <sup>-6</sup> <sup>c</sup>	7,7·10 <sup>-6</sup> <sup>c</sup>
Henry-Konstante [H] (atm·m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	5,8·10 <sup>-4</sup> – 3·10 <sup>-3</sup> <sup>a</sup>	5,43·10 <sup>-3</sup> <sup>b</sup>
Dimensionslose Henry-Konstante (H/RT)	2,4·10 <sup>-2</sup> – 1,23·10 <sup>-1</sup> <sup>a</sup>	2,22·10 <sup>-1</sup> <sup>b</sup>
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient [Log K <sub>ow</sub> ]	1,20 d/0,94 – 1,30 a	2,13 b/1,56 – 2,15 a
Verteilungskoeffizient normiert auf organischen Kohlenstoff [K <sub>oc</sub> ][cm <sup>3</sup> /g]	11,22 <sup>d</sup>	79,43 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Mackay et al. (1992/1993)

<sup>b</sup> Howard et al. (1991)

<sup>c</sup> Pankow et al. (1997)

<sup>d</sup> Lyman et al. (1990)

### Toxikologische Studien

Die toxische Wirkung von MTBE ist nur unzureichend untersucht. Deshalb werden z.Z. eine ganze Reihe von toxikologischen Studien durchgeführt. In der Fachliteratur sind bis jetzt jedoch nur sehr wenig Studien veröffentlicht, die sich mit MTBE beschäftigen.

### Abbau

MTBE besitzt eine relativ stabile Etherbindung. Dies hat zur Folge, dass MTBE von Mikroorganismen nur schwer abgebaut werden kann.

Einige Studien stufen MTBE als nicht abbaubar ein, wobei andere Studien zumindest teilweisen Abbau von MTBE zeigen. Yeh & Novak (1995) fanden heraus, dass MTBE abgebaut wird, wenn Wasserstoffperoxid dazugesetzt wird und Eisen als Katalysator zur Verfügung steht. Allerdings ist der MTBE-Abbau in allen Fällen entscheidend langsamer als der Abbau der BTEX-Komponenten.

Die Abbauewege sind z.Z. noch hypothetisch. Das Endprodukt der Abbauserie ist CO<sub>2</sub>.

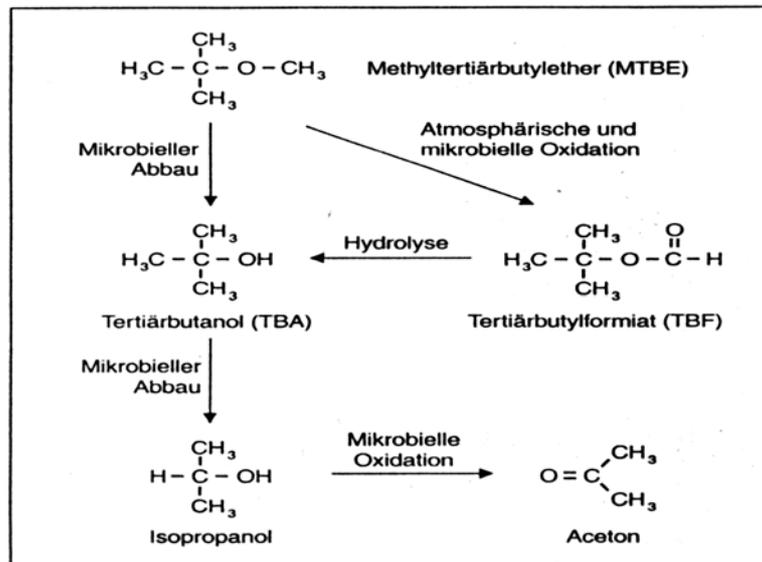


Abb. 2.3-4: Chemische Struktur und mögliche Abbauewege von Methyltertiärbutylether (MTBE)

### Verbreitung von MTBE im Grundwasser

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von MTBE, zusammen mit dem relativ hohen Prozentanteil in manchen Benzinmischungen und der schlechten biologischen Abbaubarkeit, lassen darauf schließen, dass MTBE ein signifikantes Grundwasserproblem darstellen kann. Die zwei Hauptprozesse, durch die MTBE ins Grundwasser gelangen kann, sind zum einen flächenhafte Einträge durch Niederschlag und zum anderen das Versickern aus Untergrundlagertanks bzw. Havarien (Pankow et al., 1997).

In einer Studie wurden 236 Standorte mit auslaufenden Untergrundlagertanks in Kalifornien untersucht. MTBE wurde mit Konzentrationen von einigen  $\mu\text{g/l}$  bis zu  $100 \text{ mg/l}$  in 78 % der untersuchten Standorte festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass MTBE-Kontaminationen bei der Mehrzahl solcher Standorte vermutet werden dürfen (Happel et al., 1998). Man muss davon ausgehen, dass MTBE aufgrund der guten Löslichkeit und relativ hohen Molfraktion bei Benzinschadensfällen in sehr hohen Konzentrationen im Grundwasser auftreten kann.

Der Retardationsfaktor für MTBE ist als gering einzuschätzen. Dies bedeutet, dass die Sorption vernachlässigbar ist (Schirmer et al., 1998). Es kann deshalb in aller Regel davon ausgegangen werden, dass sich MTBE schneller als die BTEX-Komponenten im Grundwasserleiter bewegt. Dies konnte bereits an mehreren Standorten im Feld dokumentiert werden (Happel et al., 1998).

### Schlussfolgerungen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von MTBE machen diesen Stoff zu einem ernstzunehmenden Grundwasserkontaminanten. MTBE wird in natürlichen Grundwasserleitern praktisch nicht retardiert, ist bis zu  $50 \text{ g/l}$  wasserlöslich und ist mittels Bodenluftabsaugung bzw. Grundwasserbelüftung aufgrund seiner geringeren Henry-Konstante nicht so effektiv wie BTEX zu entfernen. Erschwerend kommt hinzu, dass MTBE, wenn überhaupt, nur sehr langsam biologisch abgebaut wird. Bereits bei Konzentrationen zwischen  $20$  und  $40 \mu\text{g/l}$  kann MTBE durch Geruch und Geschmack wahrgenommen werden. Dies führte dazu, dass z.B. in den USA die Trinkwasserrichtlinie auf diese Werte festgelegt wurde.

Die Wirkungen, die MTBE auf die Umwelt hat, sind z.Z. schwierig einzuschätzen, da

- keine hinreichenden Daten zur räumlichen Verteilung des Schadstoffes erhältlich sind,
- keine Toxizitätstests zur chronischen Wirkung auf Tiere und Pflanzen vorliegen,
- keine Kenntnis vorliegt, ob MTBE in Verbindung mit anderen Stoffen eine erhöhte Toxizität zeigt und
- keine sicheren Daten zur Kanzerogenität vorhanden sind.

### 2.3.5 Toxikologische Eigenschaften der Produktgruppen

In diesem Punkt sind die einzelnen Stoffe in ihrer Stoffgefährlichkeit zusammengefasst. Der Schwerpunkt wird dabei auf die Bewertung der Toxizität von MKW im Grundwasser gelegt, der Vollständigkeit halber werden aber auch Aussagen zur Toxizität im Boden (orale Aufnahme, Verwehung) und in der Luft (Inhalation) getroffen.

#### Mineralöl

Mineralöl selbst hat eine geringe Toxizität (LD 50 bei oraler Aufnahme 40.000 mg/kg Körpergewicht) (Zeschmann, 1990). Gelangt es jedoch in die gesättigte Zone, so kann es aufgrund des sehr niedrigen Geschmacks- (1mg/l) und Geruchsschwellenwertes (0,001 mg/l) erhebliche Beeinträchtigungen der Grundwasserqualität schon in Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze bewirken.

#### Kraftstoffe

Gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden bis zu C<sub>15</sub>-Atomen relativ leicht und schnell vom organischen Gewebe resorbiert. Entsprechend der guten Fettlöslichkeit verteilen sie sich vorwiegend im Lipid der Gewebe. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend in der unveränderten Form über die Lunge. Im Körper erfolgen Hydroxilierungsreaktionen und Kettenabbau.

Bei akuter Vergiftung stehen die Zeichen der Narkose im Vordergrund. Die tödliche orale Benzindosis wird mit 7,5 bis 10 ml/kg Körpergewicht angegeben. Spielende Kinder (Mutprobe, Versehen, Unfall) können Mineralöl oral aufnehmen. Bei intakter Hautoberfläche kann die perkutane Aufnahme vernachlässigt werden. Die Intoxikation durch Inhalation ist gefährlicher als die orale Aufnahme. Pneumonien (Lungenentzündungen) wurden bei Benzinvergiftungen häufig beobachtet. Chronische Vergiftung äußert sich vor allem durch nervöse Störungen (Hautreizungen, Kopfschmerzen und Schlafstörungen). Neuerdings wurde Polyneuritis (Art einer Nervenentzündung) mit motorischen Lähmungen beobachtet, die möglicherweise mit n-Hexan-haltigem Benzin in Verbindung steht, wo eine Metabolisierung zu Methylbutylketon (2-Hexanon) geschah.

Alkylbenzole zeigen bei akuter Vergiftung bei mehr als 0,5 ml/kg Körpergewicht oder Inhalation von mehr als 1.000 ml/m<sup>3</sup> Rauscherscheinungen mit Kopfschmerz, Übelkeit und Erbrechen. Höhere Dosen verursachen Krämpfe, Herzrhythmusstörungen und letztendlich Tod durch Atemlähmung. Benzol wird über die Haut und die Schleimhäute resorbiert. Bei wiederholter und lang anhaltender Exposition mit niedriger Konzentration erwies sich das Benzol als Blutgift (Anämie) und kanzerogen. Alkylbenzole zeigten bisher keine blutschädigenden Eigenschaften, jedoch wurde Epoxidbildung nachgewiesen.

Einige mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind karzinogene Substanzen, so zum Beispiel: 1,2- bis 5,6-Dibenzanthracen, Benzo(a)pyren, 7,12-Dimethylantracen und 3-Methylcholanthren. Diese Stoffe kommen meist in höher siedenden Kraftstoffen und Altölen vor (Ullmann, 1995).

#### Additive (Zusatzstoffe)

Bei den Antiklopfmitteln sind die Bleialkyle wasserunlösliche, aber gut fettlösliche Flüssigkeiten. Sie sind starke Atem- und Hautgifte. Nach dem Eindringen gelangen die Bleialkyle schnell zum Zentralnervensystem. Bei toxischen Mengen treten vorwiegend zentralnervöse Erscheinungen mit eventuellen Komazuständen auf. Charakteristisch für chronische Intoxikationen sind Schlaflosigkeit, niedriger Blutdruck und allmählicher Gewichtsverlust. Nach der Gefahrstoffverordnung sind Bleialkyle in der Liste „Gefährliche Stoffe“ aufgeführt. Bleialkyle zeigen bioakkumulatives Verhalten.

Die Gruppe der genannten Metallcarbonyle ist extrem toxisch. So besitzt das Nickeltetracarbonyl karzinogene Gefährlichkeit. Die Scavenger (1,2-Dibromethan und 1,2-Dichlorethan) sind ebenfalls kanzerogen.

Die Stoffe gegen Vergaservereisung werden in sehr geringer Konzentration eingesetzt. Ein humantoxikologisches Potenzial bei den ein- und mehrwertigen Alkoholen ist gering. Bei den Aminen ist dies nicht auszuschließen.

Bei den Antipreignitionsstoffen ist Trikresylphosphat eine giftige Substanz, die perkutan aufgenommen werden kann. Es können Muskelschmerzen und auch Muskellähmungen auftreten. Das 1,2-Dibromethan wird vorwiegend inhalativ aufgenommen, dabei treten Übelkeit und Erbrechen auf, und der Stoff wirkt reizend auf die Schleimhäute. Es besteht die Gefahr von Lungenödemen. Außerdem ist der Stoff krebserzeugend (= kanzerogen sowie karzinogen).

Bei den Korrosionsinhibitoren ist das Hydrazin karzinogen. Dieser Stoff wird fast vollständig und schnell resorbiert und ist ein zentrales Nervengift, was zu Leberschäden führt.

Aufgrund der geringen Konzentration (in 100 m<sup>3</sup> Kraftstoff befinden sich weniger als 7 kg dieser Stoffe) besitzen die Antioxidantien und die Metall-Deaktivatoren nur eine geringe toxikologische Bedeutung. Trotzdem ist eine Anreicherung möglich.

Die toxische Wirkung von MTBE ist nur unzureichend untersucht. Deshalb werden z. Z. eine ganze Reihe von toxikologischen Studien durchgeführt. In der Fachliteratur sind bis jetzt jedoch nur sehr wenig Studien veröffentlicht, die sich mit MTBE beschäftigen.

### **Schmierstoffe**

Bei den Schmierölen auf Naphthen- und Asphaltbasis ist der Gehalt an ein- und mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen hoch, so dass die Aromaten akut toxisch sind. Einige Verbindungen haben ein hohes kanzerogenes und mutagenes Potenzial.

Die Additive, die in den Ölen enthalten sind, sowie die Altöle müssen wegen ihrer Toxikologie ebenfalls berücksichtigt werden. Bei den Altölen können durch die Temperaturbelastungen Oxidations- und Kondensationsprodukte entstehen (organische Stickstoffverbindungen), die chronisch toxisch sein können (Müller, 1982).

Halogenkohlenwasserstoffe zeigen eine narkotische Wirkung. Chlorierte Kohlenwasserstoffe haben eine akute und chronische Toxizität (Leberschäden und Einfluss auf das Zentralnervensystem).

### **Betriebsstoffe**

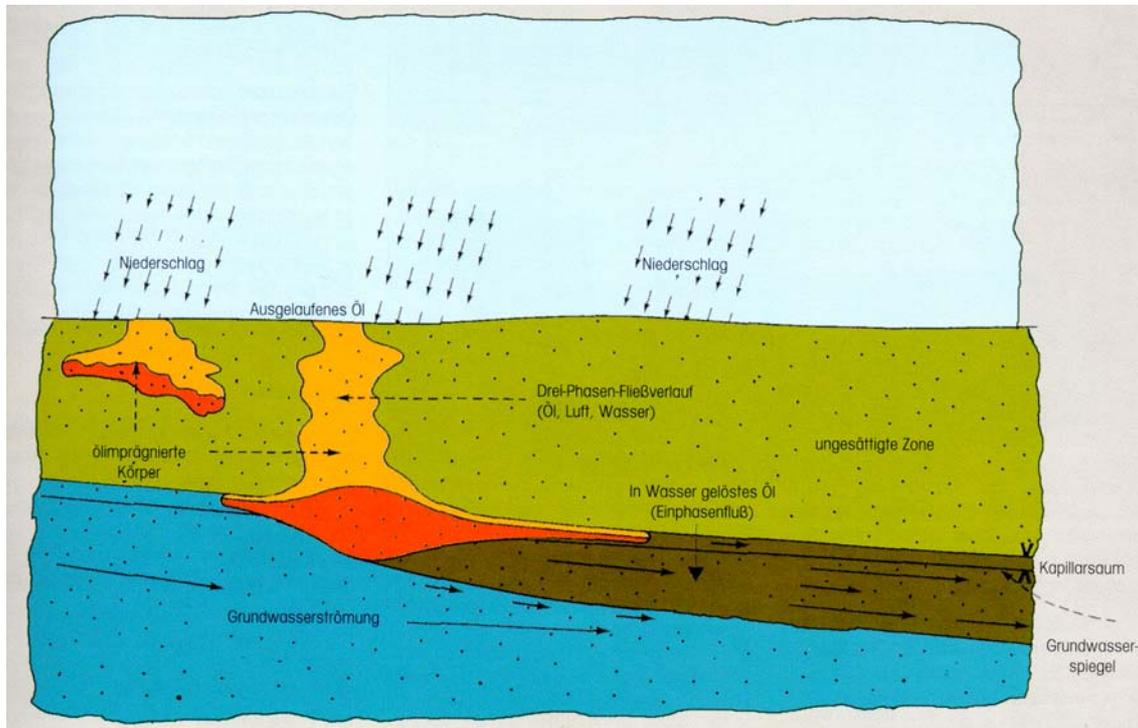
Diese Betriebsstoffe werden neben den „Grundstoffen“ zusätzlich eingesetzt und können bei den Untersuchungen der Altlasten ebenfalls in größeren Mengen gefunden werden.

Hydrauliköle können aufgrund der polychlorierten Biphenyle ebenfalls die Schutzgüter stark kontaminieren.

Reinigungsmittel haben ein hohes Boden- und Grundwasserkontaminationspotenzial. Trichlorethylen (u.a. CKW's) sind starke Nervengifte. Tenside zeigen eine starke Wirkung auf das aquatische System. Schwefelsäure aus den Batterien reagiert bei Kontakt mit organischen Substanzen unter starker Hitze- und Schwefeldioxidentwicklung und Zersetzung unter Bildung hochgiftiger Dämpfe.

## 2.4 Verteilungsverhalten der MKW in Boden und Grundwasser

Für die Bewertung von Mineralölkontaminationen ist hinsichtlich möglicher Grundwasser- und Grundwassernutzungsgefährdungen das Verständnis über das Verhalten der MKW im Boden und Grundwasser von großer Bedeutung. Die Ausbreitung von MKW erfolgt in Phase, als gelöste MKW mit dem Sicker- und Grundwasser und als Gas in der ungesättigten Zone. Neben den chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften müssen beim Transport einer Mineralölphase besonders die spezifischen Eigenschaften des Mehrphasensystems Wasser/Gas/Mineralöl berücksichtigt werden.



**Abb. 2.4-1: Ausbreitung von Öl (MWV, 2000)**

Die Ausbreitung von Mineralöl im Untergrund wird entscheidend von der Art und Struktur der Gesteine sowie von hydrogeologischen Gegebenheiten bestimmt.

Folgende petrophysikalische Eigenschaften der Lockergesteine haben Einfluss auf die MKW-Ausbreitung (bzw. auf die Versickerungsgeschwindigkeit):

- Quellfähigkeit,
- Kapillarität und Benetzbarkeit,
- Porosität (Porenvolumen),
- Korngrößenverteilung, -oberfläche,
- Permeabilität,
- Dispersivität,
- Sorption / Rückhaltevermögen,
- Feuchtigkeitsgehalt.

Diese Standortparameter müssen bei der Erfassung und Untersuchung einer Mineralölkontamination ermittelt und zur Beurteilung der Ausbreitung des Schadens herangezogen werden. Im Folgenden wird auf die einzelnen Substrateigenschaften der Lockergesteine kurz eingegangen.

### 2.4.1 MKW-relevante Substrateigenschaften der Lockergesteine Quellfähigkeit

Schrumpfung und Quellung sind wie alle anderen Volumenveränderungen eine Folge von Veränderungen im Spannungssystem innerhalb des Bodens. Die Spannungsveränderungen, die die Schrump-

fung bzw. Quellung verursachen, sind durch Veränderungen des Wassergehaltes bedingt. Im Hinblick auf das Ausmaß der Volumenänderungen spielen Schrumpfung und Quellung eine um so größere Rolle, je feinkörniger bzw. je tonreicher ein Boden ist (Scheffer & Schachtschabel, 1992).

Die Einwirkung von Mineralölflüssigkeiten führt zu einem geringeren Quellvermögen bindiger Erdstoffe gegenüber Wasser und deshalb zu größeren Sickergeschwindigkeiten. Damit erreichen Benzin und Dieselkraftstoffe in bindigen Böden eine höhere Versickerungsgeschwindigkeit als Wasser. Eine Erscheinungsform dieser Eigenschaft ist z.B. der Durchbruch von MKW-Phasen durch Geschiebemergel, die für wassergelöste Schadstoffe eine relativ gute Barriere darstellen.

### Kapillarität und Benetzbarkeit

Auch die Kapillarität, d.h. die Steighöhe einer Flüssigkeit wird vom Durchmesser der Poren bestimmt. Die Ursache des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten in mineralischen Gesteinen sind die unterschiedlichen Oberflächenspannungen zwischen der festen, der gasförmigen und den verschiedenen flüssigen Phasen. Wasser und Mineralöl sind jeweils gegenüber Luft in den Kapillaren mineralischer Böden das besser benetzende Fluid. Gegenüber Mineralöl ist Wasser das besser benetzende Fluid mit der größeren kapillaren Steighöhe. Bei hohem organischen Anteil (Humus, Torf) ist Öl die bevorzugt benetzende Phase (Busch et al., 1993).

Die Phase, die über die bessere Benetzbarkeit verfügt, verursacht die teilweise Verdrängung der anderen. Das Flüssigkeitsrückhaltevermögen trockener Böden ist somit für Wasser größer als für Mineralöl.

Mit zunehmender Korngröße der Lockergesteine nehmen der Durchmesser der Porenhohlräume und die Durchlässigkeit zu, die kapillare Steighöhe des Wassers nimmt ab. Anhand des  $d_{10}$ -Wertes und der Porosität ( $n$ ) lässt sich die mittlere Höhe des Kapillarsaumes abschätzen (Polubarinova & Kocina, 1962).

$$\bar{h}_c = \frac{0,45 \cdot (1 - n)}{d_{10} \cdot n} \quad [\text{in cm}]$$

$n$  = absolute Porosität

$d_{10}$  = Korndurchmesser in cm bei 10 Massenprozenten

### Porosität

Die absolute Porosität gibt den Hohlraumanteil des Gesteines an und ist eine rein gesteinspezifische Größe. Der von Fluiden eingenommene absolute Hohlraumgehalt der Lockergesteine ist der Porenraum (Porenvolumen), der aus einem für den Durchfluss von Fluiden bzw. für die Speicherung von Wasser effektiv nutzbaren Porenvolumen und dem durch das Auftreten von Haftwasser und isolierten Poren nicht nutzbaren Porenraum besteht. Mit abnehmender Korngröße wie auch mit zunehmender Ungleichförmigkeit nehmen die Gesamtporosität und der Anteil an Haftwasser zu. Während der nutzbare Porenraum von der Korngruppe der Steine bis zum Grobsand auf 30 % ansteigt, sinkt der in den feineren Fraktionen bis zum Ton auf wenige Prozent ab.

Tab. 2.4-1: Kennwerte zur Porensättigung (Zeschmann et al., 1993)

Lockergestein	Nutzbare Porenvolumen in %	Porenvolumen in l/m <sup>3</sup>	Öl-Konzentr. im Boden in mg/kg	Sättigung mg/kg 3 % / 6 %
Kies	15 – 25	150 – 250	75.000 – 125.000	2.250 / 7.500
Grobsand	15 – 30	150 – 300	75.000 – 150.000	2.250 / 9.000
Mittelsand	12 – 25	120 – 250	60.000 – 125.000	1.800 / 7.500
Feinsand	10 – 20	100 – 200	50.000 – 100.000	1.500 / 6.000
Ton	< 5	< 50	< 25.000	< 750 / < 1.500

Der Porenraum kann mit verschiedenen Phasen gefüllt sein. Im ungesättigten Boden wird ein Teil des Porenraumes durch sich in Bewegung befindendes Sickerwasser oder ruhendes Haftwasser ausgefüllt. Der restliche Porenraum ist mit Luft gefüllt. Dringt eine weitere Phase (z.B. Mineralöl) in den Po-

renraum ein, ändern sich die Sättigungsverhältnisse. (Der von Fluiden eingenommene Anteil am Porenvolumen wird durch die Sättigung ausgedrückt; für ein einzelnes Fluid (Wasser, Öl, Luft) sind jeweils Sättigungszahlen bis 100 % möglich, wobei die Summe der Sättigungszahlen aller vorhandenen Fluide immer 100 % ergeben.)

### Korngrößenverteilung, -oberfläche

Da die Parameter Leitfähigkeit (Durchlässigkeit), Porosität und Kapillarität in engem Zusammenhang mit der Korngrößenverteilung der Lockergesteine stehen, lassen sich aus der Bestimmung der Korngröße Rückschlüsse auf diese ziehen. Je nach Korndurchmesser wird unterschieden zwischen Kies, Sand, Schluff, Ton.

Aus der Korngrößenverteilung wird die Leitfähigkeit der Lockergesteine für Wasser errechnet und durch die Durchlässigkeit  $k_f$  angegeben. Die  $k_f$ -Werte der Lockergesteine variieren im Allgemeinen zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  m/s (Kies) und  $1 \cdot 10^{-10}$  m/s (Ton).

### Durchlässigkeit (Permeabilität)

Der Stoffparameter für die Gesteinsdurchlässigkeit beliebiger Fluide ist die Permeabilität. Sie beschreibt den Widerstand gegenüber Durchströmung mit Flüssigkeiten oder Gasen.

Das Darcysche Filtergesetz beschreibt allgemein die Strömung von Flüssigkeiten in vollständig gesättigten, porösen Medien bei laminarer Strömung. Bezogen auf die Gesteinsdurchlässigkeit für Wasser wird vom  $k_f$ -Wert gesprochen. Im wasserungesättigten Bereich des Sickertraumes ist bei Anwesenheit von Luft und/ oder Mineralöl im Porenraum die Durchlässigkeit für Wasser immer kleiner als im wassergesättigten Bereich des Grundwasserleiters.

Bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Phasen (Wasser, Öl, Luft) ergibt sich für jede dieser Phasen eine andere, geringere Durchlässigkeit (effektive Durchlässigkeit) als bei deren alleinigem Auftreten. Das Verhältnis der effektiven zur absoluten Durchlässigkeit heißt relative Durchlässigkeit. Die Relativedurchlässigkeit für Wasser und Mineralöl sind Funktionen der Phasensättigung.

**Tab. 2.4-2: Durchlässigkeit und Porensättigung von Böden ( $k_f$ -Wert in m/s) (Zeschmann et al., 1993)**

Gruppen-Nr.	Typ, Korngrößen	Durchlässigkeit	Nutzb. Porenvol. in %
I	Block, Geröll Grobkies	$> 1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$	15 – 25
II	Kies Grobsand	$1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ um $1 \cdot 10^{-3}$	15 – 30
III	Grobsand/Mittelsand	$1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$	12 – 25
IV	Mittelsand/Feinsand	$1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$	10 – 20
V	Feinsand, Schluff	$1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$	
VI	Schluff/Lehm Mergel	$1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$	< 5
VII	Ton/Klei	$< 1 \cdot 10^{-9}$	

### Phasensättigung

Die Phasensättigung S gibt an, welcher Porenanteil durch die entsprechende Phase eingenommen wird. Von der Phasensättigung hängen maßgeblich die Mobilitätsbereiche der Einzelphasen ab. Abbildung 2.4-2 zeigt beispielhaft die Mobilitätsbereiche der drei Phasen Wasser – Diesel – Luft in einem Sand.

Aus der Abbildung sind die Stoffe ersichtlich (und bezeichnet) die bei entsprechender Sättigung in einem Sand mobil sind.

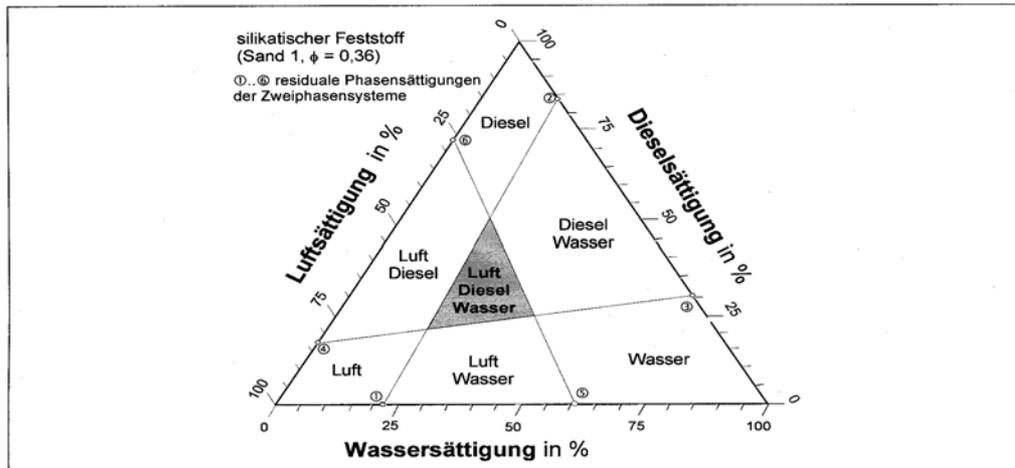


Abb. 2.4-2: **Mobilitätsbereiche fluider Phasen im Dreiphasen-System: Sand 1 - Wasser - Diesel 1 - Luft, nach (Kemmesies, 1995), idealisiert**

### Dispersivität

Die Dispersivität gibt an, wie rasch sich in der ungesättigten Bodenzone ein punktförmiger Stoffeintrag, z.B. durch Streuung der Elementarströme, zu einer großflächigen Kontamination „verschwimmt“. Weiterhin ist die Dispersivität der entscheidende Parameter für die Ausbreitung von im Grundwasser gelösten Stoffen in Lockersedimenten. Der Transport der gelösten MKW kann erfolgen durch:

- die Grundwasserströmung (= Konvektion; dabei maßgeblich ist die Abstandsgeschwindigkeit), die überlagert wird von
- der hydrodynamischen Dispersion, die durch die Strömung verursachte Streuung der Stoffe in einer porösen Feststoffmatrix.

Die Dispersion verursacht durch Konzentrationsgefälle und Inhomogenitäten im Strömungsprofil (z.B. geologische Inhomogenitäten) die Ausbreitung von im Grundwasser gelösten Stoffen einerseits in Strömungsrichtung (longitudinale Dispersion) andererseits auch senkrecht zur Strömungsrichtung des Grundwassers (transversale Dispersion).

Die Ausbreitung gelöster MKW senkrecht zur Grundwasserfließrichtung ist dabei vor allem abhängig von der Durchlässigkeit des Bodens. Das bedeutet, je kleiner die Durchlässigkeit ist, um so langsamer ist die Fließgeschwindigkeit und um so größer ist die räumliche Ausbreitung der gelösten Stoffe senkrecht zur Fließrichtung (Schewe, 1996).

### Sorption / Rückhaltevermögen

Häufig werden beide Prozesse als Synonym verwendet, was jedoch zu Missverständnissen führt. Unter Sorption soll hier ausschließlich der Prozess der Absorption und Adsorption von gelösten Stoffen an bzw. in eine Feststoffmatrix verstanden werden, wobei letzteres wiederum, auch und für MKW besonders relevant, aus organischer Substanz bestehen kann.

Gelöste MKW werden aus dem Grundwasser bevorzugt durch Anlagerung an den hydrophoben Oberflächen organischer Sedimentbestandteile (Humate, Lignin u.a.) eliminiert.

Die Sorption der gelösten MKW an die hydrophoben Oberflächen organischer Substanzen kann ebenso wie die Kationensorption durch Isothermen beschrieben werden, wobei alle diesbezüglichen in der Literatur beschriebenen Migrationsversuche lineare (HENRY-) Isothermen für Aromaten und Alkane erbrachten.

$$S_{s,m} = \alpha_m \cdot \rho_m$$

Dabei entspricht der Parameter  $\alpha_m$  dem Produkt von Trockenrohddichte  $\rho_{tr} = \rho_b$  und Verteilungskoeffizienten  $K_d$ . Der  $K_d$ -Wert lässt sich entweder experimentell an den Sedimentproben bestimmen oder berechnen.

Der Verteilungskoeffizient beruht auf der Sorption von organischen Schadstoffen an der Gesteinsmatrix des Grundwasserleiters, die durch zwei Bindungsmechanismen hervorgerufen wird:

- Bindung an der organischen Festphase und
- Bindung an der mineralischen Festphase.

Für die Sorption an organischen Bestandteilen der Gesteinsmatrix, d. h. der Stoffverteilung zwischen organischer und wässriger Phase, lässt sich der Verteilungskoeffizient wie folgt formulieren:

$$K_{OC} = \frac{C_{OC}}{C_W}$$

mit:  $C_{OC}$ : Konzentration des Schadstoffs i an der organischen Phase in  $\text{mol}_{(i,s)}/\text{kg}_{OC}$   
 $C_W$ : Konzentration des Schadstoffs i in der wässrigen Phase in  $\text{mol}_{(i,aq)}/l_w$

Dieser Verteilungskoeffizient lässt sich nach SCHWARZENBACH et al. (1993) aus dem Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\log K_{OC} = 0,82 \cdot \log K_{OW} + 0,14$$

mit  $K_{OW}$ : Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient in  $l_w/l_{oct}$ .

Die Normierung des Verteilungskoeffizienten  $K_{OC}$  auf die gesamte Gesteinsmatrix erfolgt über den TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) des Gesteins:

$$K_{d,OC} = f_{OC} \cdot K_{OC}$$

mit  $f_{OC}$ : TOC-Gehalt des Gesteins in  $\text{kg}_{OC}/\text{kg}_F$ .

Der Verteilungskoeffizient zwischen mineralischer und wässriger Phase lautet:

$$K_{MIN} = \frac{C_{MIN}}{C_W}$$

mit:  $C_{MIN}$ : Konzentration des Schadstoffs an der mineralischen Phase [ $\text{mol}/\text{m}^2_{MIN}$ ]  
 $C_W$ : Konzentration des Schadstoffs in der wässrigen Phase [ $\text{mol}/l_w$ ].

Dieser Verteilungskoeffizient lässt sich nach SCHWARZENBACH et al., (1993) für Kaolinit und Silikat aus dem Aktivitätskoeffizienten des organischen Stoffes in wässriger Lösung nach folgender Gleichung bestimmen:

$$\log K_{MIN} = 1,4 \cdot \log \gamma_w - 11$$

mit  $\gamma_w$ : dimensionsloser Aktivitätskoeffizient des organischen Stoffes in wässriger Lösung.

Die Normierung des Verteilungskoeffizienten  $K_{MIN}$  auf die gesamte Gesteinsmatrix erfolgt über die spezifische innere Oberfläche des Gesteins:

$$K_{d,MIN} = A_O \cdot K_{MIN}$$

mit  $A_O$ : spezifische innere Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{kg}_F$ .

Aus den Verteilungskoeffizienten  $K_{d,OC}$  und  $K_{d,MIN}$  lässt sich der **Retardationskoeffizient  $R_d$**  des Schadstoffes im Grundwasserleiter wie folgt ermitteln:

Fachinformationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg - Nr. 6 -

$$R_d = \frac{\partial \left[ (n_o + (K_{d,OC} + K_{d,MIN}) \rho_b) \cdot c_w \right]}{\partial [n_o \cdot c_w]} = 1 + (K_{d,OC} + K_{d,MIN}) \cdot \frac{\rho_b}{n_o}$$

$\rho_b$ : Trockenrohddichte des Gesteins in  $\text{kg}_F/\text{m}^3_R$   
 $n_o$ : konnektiver Hohlraum-/Porenanteil des Gesteins in  $\text{m}^3_w/\text{m}^3_R$

Der Retardationskoeffizient  $R_d$  gibt an, um welchen Faktor langsamer der Schadstoff im Vergleich zum Wasser im Grundwasserleiter transportiert wird. Ist der Retardationskoeffizient gleich eins, strömt der Schadstoff wie ein idealer Tracer retardationsfrei im Grundwasserleiter, d.h. er geht keine sorptive Wechselwirkung mit der Gesteinsmatrix ein; ist er zwei, strömt der Schadstoff nur halb so schnell wie das Grundwasser.

Die Berechnung des Retardationsfaktors  $R_d$  ist nur für Einzelstoffe nicht aber für Summenparameter möglich. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  und der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_w$  liegt für eine Vielzahl von Einzelsubstanzen tabelliert vor. Die grundwasserleitenden Schichten des Untergrunds in Brandenburg bestehen vorwiegend aus Sanden und Kiesen, die relativ geringe Gehalte an organischer Substanz aufweisen. Die wenigen Untersuchungen zum TOC-Gehalt (Total Organic Carbon) von quartären Sanden in Brandenburg erbrachten TOC-Gehalte von 100 bis 1.000  $\text{mg}/\text{kg}_F$ . Dieser TOC-Gehalt entspricht einem Anteil von organischem Material im Sediment  $f_{oc}$  von 0,0001 bis 0,001  $\text{kg}_{oc}/\text{kg}_F$ . Für folgende vier Leitstoffe des MKW-Stoffgemischs wurden beispielhaft  $K_{d,OC}$  berechnet.

**Tab. 2.4-3:  $K_{d,OC}$ -Werte mit minimalem und maximalem Organikanteil im Sediment**

Stoff	$K_{ow}$ $l_w/l_{OCT}$	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	$K_{oc}$ $l_w/\text{kg}_F$	$F_{oc}$ $\text{kg}_{OM}/\text{kg}_F$	$K_{d,OC}$ $l_w/\text{kg}_F$
<b>minimaler Organikanteil</b>						
Benzol	130	2,11	1,87	75	0,0001	0,007
Toluol	490	2,69	2,35	222	0,0001	0,022
Naphthalin	2.300	3,36	2,90	788	0,0001	0,079
n-Hexan	13.000	4,11	3,51	3.262	0,0001	0,326
<b>maximaler Organikanteil</b>						
Benzol	130	2,11	1,87	75	0,001	0,075
Toluol	490	2,69	2,35	222	0,001	0,222
Naphthalin	2.300	3,36	2,90	788	0,001	0,788
n-Hexan	13.000	4,11	3,51	3.262	0,001	3,262

Bei der Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_{d,MIN}$  muss die spezifische Oberfläche der Sedimentmatrix berücksichtigt werden. Für pleistozäne sandigen Sedimente kann als Orientierungsgröße eine spezifische Oberfläche von 1  $\text{m}^2/\text{g}_F$  bis 2,5  $\text{m}^2/\text{g}_F$  angenommen werden. Für folgende drei Leitstoffe des MKW-Stoffgemischs ergeben sich dann diese  $K_{d,MIN}$ -Werte.

**Tab. 2.4-4:  $K_{d,MIN}$ -Werte mit minimaler und maximaler spezifischer Oberfläche**

Stoff	$\gamma_w$	$\log \gamma_w$	$\log K_{MIN}$	$K_{MIN}$	$A_o$ $\text{m}^2/\text{kg}_F$	$K_{d,MIN}$ $l_w/\text{kg}_F$
<b>minimale spezifische Oberfläche</b>						
Benzol	2,40E+03	3,38	-6,27	0,000001	500	0,0003
Toluol	1,20E+04	4,08	-5,29	0,000005	500	0,0026
Naphthalin	1,50E+05	5,18	-3,75	0,000176	500	0,0882
<b>maximale spezifische Oberfläche</b>						
Benzol	2,40E+03	3,38	-6,27	0,000001	2.500	0,0013
Toluol	1,20E+04	4,08	-5,29	0,000005	2.500	0,0128
Naphthalin	1,50E+05	5,18	-3,75	0,000176	2.500	0,4410

Bei Annahme einer konvektiven Porosität von 0,3 und einer Trockenrohddichte von 1.800  $\text{kg}_F/\text{m}^3_R$  berechnet sich der Retardationsfaktor  $R_d$  wie folgt:

Tab. 2.4-5: Retardationsfaktor;  $n=0,3$  und  $\rho_b = 1.800 \text{ kg}_F/\text{m}^3_R$

Stoff	$F_{oc}$ Kg <sub>OM</sub> /kg <sub>F</sub>	$K_{d,oc}$ l <sub>w</sub> /kg <sub>F</sub>	$A_o$ m <sup>2</sup> /kg <sub>F</sub>	$K_{d,MIN}$ l <sub>w</sub> /kg <sub>F</sub>	$R_d$
minimaler Retardationsfaktor					
Benzol	0,0001	0,007	500	0,000	1,04
Toluol	0,0001	0,022	500	0,003	1,13
Naphthalin	0,0001	0,079	500	0,088	1,47
n-Hexan	0,0001	0,326	500	n.b.	2,96
maximaler Retardationsfaktor					
Benzol	0,001	0,075	2.500	0,001	1,45
Toluol	0,001	0,222	2.500	0,013	2,33
Naphthalin	0,001	0,788	2.500	0,441	5,73
n-Hexan	0,001	3,262	2.500	n.b.	20,57

Für Benzol beträgt der Retardationsfaktor 1,04, d.h. bei minimalem Organikanteil und spezifischer Oberfläche im Sediment wird dieser Schadstoff nahezu wie ein Tracer mit dem Grundwasser transportiert (worst case). Bei einem maximalen Organikanteil wird Benzol um den Faktor 1,4 retardiert. Der Mittelwert ergibt sich zu 1,2.

Für Naphthalin beträgt der Retardationsfaktor 1,5, d.h. bei minimalem Organikanteil und spezifischer Oberfläche im Sediment wird dieser Schadstoff um diesen Faktor langsamer mit dem Grundwasser transportiert (worst case). Bei einem maximalen Organikanteil und spezifischer Oberfläche wird Naphthalin um den Faktor 5,7 retardiert. Der Mittelwert ergibt sich zu 3,6.

### Rückhaltevermögen

Im Unterschied zur Sorption gelöster organischer Stoffe beschreibt das in der Literatur oft verwendete Rückhaltevermögen poröser Medien gegenüber Mineralölprodukten die Residualsättigung eines Bodensubstrats.

Nach Beyer et al. (1967) können naturfeuchte Böden unabhängig von ihrer Kornzusammensetzung im Mittel 0,8 Vol- % Mineralöl für längere Zeit festhalten. Das bedeutet ein Rückhaltevermögen von im Mittel 8 l Mineralöl je m<sup>3</sup> Boden.

Zeschmann et al. (1993) geben für die drei in Tabelle 2.4-6 genannten Stoffgruppen folgendes Rückhaltevermögen an.

Tab. 2.4-6: Rückhaltevermögen für verschiedene Mineralöle im ungesättigten Boden (Zeschmann et al., 1993)

Bodenart	Rückhaltevermögen [l/m <sup>3</sup> ] / [mg/kg]		
	Vergaserkraftstoff	Mitteldestillat	Heizöl-S
Grobkies	2,5 / 950	5 / 2.200	10 / 4.800
Grobsand	7,5 / 2.800	15 / 5.600	30 / 15.000
Feinsand	20 / 7.500	40 / 17.000	80 / 39.000

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass die speicherbare Menge an Mineralöl im Boden mit steigendem Porenraum zunimmt. Das Rückhaltevermögen sinkt bei leichteren, gering viskosen Produkten (Benzin) und steigt bei schweren und zähen (Heizöl S).

Ein großer Teil des in den Boden eingedrungenen Öles haftet somit in den Poren der Versickerungszone. Humusreiche und trockene Böden können viel Öl festhalten, da Öl gegenüber Luft die besser benetzende Phase ist. Mit steigender Bodenfeuchte (Niederschlag) nimmt das Rückhaltevermögen des Bodensubstrats für Mineralölprodukte ab, da nun Wasser die besser benetzende Phase ist und das Öl mobilisiert wird (Zimmermann, 1966). In der folgenden Tabelle ist das mittlere Ölrückhaltevermögen verschiedener Lockergesteine dargestellt.

**Tab. 2.4-7: Ölrückhaltevermögen verschiedener Lockergesteinsgruppen (Matthess & Ubell, 1983; Schwille, 1966; Leo & Lilie 1994; verändert)**

Lockergesteinsart	Ölrückhaltevermögen RC (l/m <sup>3</sup> )	K <sub>f</sub> -Wert (m/s)
Geröll – Grobkies	3 – 5	> 10 <sup>-2</sup>
Kies – Grobsand	3 – 12	10 <sup>-2</sup> - 10 <sup>-3</sup>
Grobsand – Mittelsand	12 – 20	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>-4</sup>
Mittelsand – Feinsand	20 – 30	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-5</sup>
Feinsand, schluffig	> 30 (?)	< 10 <sup>-5</sup>

Die in der Tabelle 2.4-7 aufgeführten Werte geben die Spannen wieder, innerhalb derer erfahrungsgemäß die weit überwiegende Mehrzahl der Schadensfälle eingeordnet werden kann. Die unteren Grenzwerte werden kaum unterschritten; deutliche Überschreitungen der oberen Grenzwerte sind hingegen nicht selten.

Für Medien mit  $K_f < 10^{-5}$  m/s weichen die Werte für das Rückhaltevermögen stark ab. Obwohl z.B. Schluff-Böden im Allgemeinen relativ große Porositäten aufweisen, reicht der Druck der infiltrierten MKW häufig nicht aus, um diese in die feinkörnigen Medien hineinzudrängen. Auf trockenen Böden mit Makroporen bzw. Wurm- und Wurzelröhren wird z.B. im Löß jedoch oft ein rasches Eindringen beobachtet.

Für die geringviskosen Vergaserkraftstoffe sind die Werte für RC um etwa ein Drittel zu reduzieren. Dabei ist zu beachten, dass die Ausbreitung rascher erfolgt als bei den höherviskosen Produkten wie z.B. Dieselöl und dass nach erfolgter Endausbreitung der Rückzug der Vergaserkraftstoffe offensichtlich rascher einsetzt als bei Dieselöl, wozu die Verdunstung der leichtflüchtigen Bestandteile sicher wesentlich dazu beitragen dürfte (Schwille, 1993).

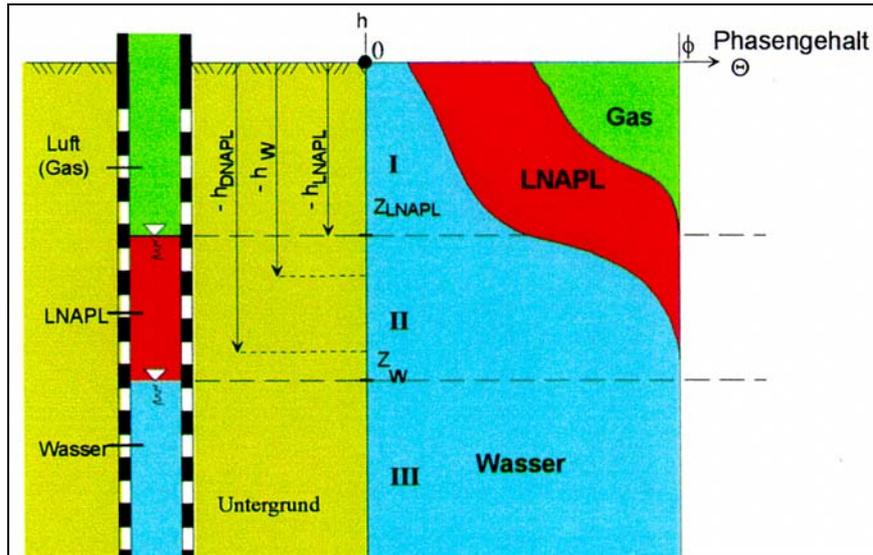
Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die ausgewiesenen Residualsättigungswerte lediglich Orientierungswerte darstellen, um die Ausbreitung der Mineralölphase in der ungesättigten Zone und die dort verbliebenen Reststoffmengen abschätzen zu können.

### Feuchtigkeitsgehalt

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass die MKW-Ausbreitung als freie Phase erheblich von dem Wassergehalt der Lockergesteine bestimmt wird. Je höher der Wassergehalt der Versickerungszone desto geringer die Residualsättigung, um so schneller können im Havariefall MKW bis zur Grundwasseroberfläche (Kapillarsaum) gelangen und sich dort als freie Phase anreichern.

### 2.4.2 Phasenverhalten von LNAPL

Die betrachteten Kohlenwasserstoffgruppen werden in der Mehrzahl auf Grund ihrer geringeren Dichte als Wasser den sogenannten **LNAPL** (engl. light non aqueous phase liquid) zugeordnet, d.h. die Spezifik der MKW-Schäden besteht darin, dass im Untergrund ein Mehrphasensystem vorliegt, welches aus dem porösen Medium der Feststoffmatrix, einer gasförmigen Phase (der Bodenluft) und den nichtmischbaren MKW- und Wasserphasen besteht.



**Abb. 2.4-3:** Vertikale Verteilung der Fluidphasengehalte im Pegelumfeld im hydro-statischen Gleichgewicht, nach Luckner verändert ohne DNAPL (1995)

- Bereich I:**  $0 > z > z_{LNAPL}$  ; d.h. in diesem Profilbereich treten Luft, LNAPL und Wasser als kohärente Fluide auf
- Bereich II:**  $z_{LNAPL} < z < z_W$  ; d.h. in diesem Profilbereich treten LNAPL und Wasser als kohärente Fluide auf
- Bereich III:**  $z_W < z$  ; hier treten nur Grundwasser und gelöste MKW auf

Die Abbildung 2.4-3 zeigt die prinzipielle Phasenverteilung im Untergrund in der Umgebung einer Messstelle. Dabei können die MKW entweder funikular oder residual im Boden vorliegen. Man bezeichnet einen Sättigungszustand als funikular, „wenn einzelne Fluidanteile miteinander verbunden sind, eine Potenzialdifferenz zwischen diesen zu einem Fluss führt und die relative Durchlässigkeit demzufolge größer Null ist“ (Schiegg, 1979). Die Mobilität einer Phase setzt notwendigerweise die Kohärenz derselben, d.h. deren Existenz als zusammenhängender hydromechanischer Körper voraus. Kohärenz einer Phase ist jedoch nicht gleichbedeutend mit Mobilität. Als residual bezeichnet man hingegen einen Sättigungszustand, wenn Fluidanteile nicht verbunden sind, so dass kein Fluss zwischen ihnen auftreten kann.

Zu beachten ist dabei, dass der Transport inkohärenter nichtbenetzender Fluide in Form feinemulgierter „Tröpfchen“ oder Bläschen (bubbles), z.B. von MKW im Wasser durchaus von erheblicher praktischer Bedeutung sein kann (Giese, 2000). Ein Fluid heißt benetzend, wenn sein Benetzungswinkel gegenüber der Feststoffmatrix spitz und nicht benetzend, wenn der Benetzungswinkel gegenüber dem Feststoff stumpf ist (Busch & Luckner, 1973). Im Fall der nichtmischbaren Fluide, Wasser und MKW, ist Wasser im Mehrphasensystemuntergrund gegenüber MKW stets die benetzende Phase. In trockenen Sanden dagegen bilden MKW gegenüber Luft die benetzende Phase. In Abhängigkeit davon, ob ein Fluid im System als benetzende oder als nichtbenetzende Phase auftritt, setzt sich sein Residualgehalt aus unterschiedlichen Komponenten zusammen (siehe z.B. Kemmesies, 1995).

Residualgehalte benetzender Phasen werden vom Fluidfilm am Medium, von in Sackporen befindlichen insularen Volumina gebildet. Unter Fingering wird hier das Aufreißen der makroskopischen Phasengrenzflächen bei Verdrängungsprozessen nichtmischbarer Fluide infolge mikroskopischer Untergrundheterogenitäten verstanden (Wang et al., 1998).

Residualgehalte nichtbenetzender Phasen entstehen hauptsächlich infolge Einkesselung durch benetzende Phasen sowie ebenfalls beim Fingering. Als einzige vollständige immobile Phase kann die feste Phase angesehen werden. Der theoretisch maximal zur Verfügung stehende Strömungsraum im Untergrund ist das von den fluiden Phasen gemeinsam ausgefüllte Porenvolumen, das von der Porosität  $\Phi$  reflektiert wird. Alle Fluide besitzen mobile und immobile Phasenanteile. Der Residualgehalt  $\theta_r$  drückt den in einem betrachteten Prozess größtmöglichen immobil Phasengehalt eines Fluids aus.

Die Korrektheit der Angabe von Residualgehalten ist fachlich umstritten. Grundsätzlich ist darauf hinzuweisen, dass für die messtechnische Erfassung von Residualgehalten gegenwärtig erhebliche Defizite bestehen (Giese, 2000).

Im Sickerraum sind in der Regel nur feine Kapillaren mit residual-pendularem Wasser gefüllt. Wenn die Mineralölphase den Sickerraum durchfließt, bleibt, wie oben gezeigt, neben dem Haftwasser auch Öl zurück. Die in ein Lockergestein eindringende Mineralölmenge wird durch das Hinterlassen einer Residualkomponente ständig verringert, gleichgültig ob der Boden vorher trocken, feucht oder wassergefüllt war. Die weitere Fließwirkung wird von Faktoren überlagert, die eine laterale Ausbreitung bewirken, wie wechselnde Abfolgen von Bodenschichten unterschiedlicher Durchlässigkeit. Trifft eine Mineralölphase auf weniger durchlässiges Material, nimmt ihre horizontale Ausbreitung zu. Weitere Einflussfaktoren für die Ausbreitung im ungesättigten Boden sind die Bodenfeuchte sowie die Menge des ausgeströmten Mineralölprodukts.

Im Kapillarsaum sind mit Annäherung an die Grundwasseroberfläche von oben nach unten immer größere Kapillaren mit Wasser gefüllt. Hier sind beide Phasen, Wasser und Luft, nebeneinander zusammenhängend auch in großen Poren verbreitet und beide mindestens teilweise beweglich (siehe Abb. 2.4-3).

Zusammen mit der noch vorhandenen Luft entsteht aufgrund der stärkeren Benetzung von Wasser gegenüber eindringendem Mineralöl eine Barriere, die nur von Mineralöl durchdrungen werden kann, wenn es unter einem gewissen Druck steht. Erst wenn der vom Mineralöl auf den Grundwasserspiegel ausgeübte hydrostatische Druck ausreichend groß ist, wird Wasser aus größeren Kapillaren verdrängt. Der Grundwasserspiegel einschließlich dem Kapillarsaum wandert nach unten.

### 2.4.2.1 Floatings

Da die MKW und Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten darstellen, bildet sich bei entsprechendem Angebot an versickerten Mineralölen auf dem Grundwasserkapillarsaum eine quasikohärente freie Mineralölphase, die sich bei Anliegen eines Potenzialgradienten (bzw. entsprechender Neigung der Grundwasseroberfläche) bewegen kann.

Aufgrund des beschränkten Angebots an MKW sind die freien Ölkörper im Unterschied z.B. zu einer Erdöllagerstätte nicht über die gesamte Fläche des Grundwasserleiters auf dem Grundwasserleiter verteilt, sondern bilden sogenannte „Floatings“ unterschiedlicher flächenhafter Ausdehnung und Schichtdicke. Mit dem Begriff „Ölfloating“ werden im Folgenden quasikohärente, mobile Ölschwimmschichten auf dem Grundwasserkapillarsaum in lokal begrenzten Bereichen des Untergrundes bezeichnet. Auf diese sind die Gesetzmäßigkeiten der Mehrphasenhydraulik im lokal begrenzten Bereich anwendbar.

Die horizontale Verlagerung der Floatings kann jedoch infolge regionaler Inkohärenz nur in Verbindung mit der Grundwasserströmung erfolgen, da ein hydraulischer Phasengradient als treibende Kraft nur auf zusammenhängende hydraulische Körper wirken kann.

Für die horizontale Verlagerung von Ölfloatings gilt das DARCYsche Grundgesetz der Geohydraulik:

$$Q = v \cdot A = -k \cdot \text{grad } h_w \cdot A$$

(mit  $Q$ ...Fluidvolumenstrom,  $v$ ...Volumenstromrate,  $A$ ...durchströmte Fläche,  $k$ ...Durchlässigkeitsbeiwert,  $\text{grad } h_w$ ...hydraulischer Gradient des Wassers)

Für die Belegung des hydraulischen Durchlässigkeitsbeiwertes  $k$  ist zu berücksichtigen, dass dieser eine gemeinsame Strömung der Phasen Öl und Wasser beschreibt. Eine prinzipielle Möglichkeit zur Abschätzung des gemeinsamen Durchlässigkeitsbeiwertes  $k_{w+\ddot{o}}$  ist in Luckner & Schestakow (1991) aufgezeigt. Die gemeinsame relative Permeabilität  $K_{r,\ddot{o}} + K_{r,w}$  wird dort aus der Summation der Funktionswerte der beiden Permeabilitätsfunktionen  $K_{r,\ddot{o}} = f(\theta_{\ddot{o}})$  und  $K_{r,w} = f(\theta_w)$  für die zugehörige Phasenanteilsverteilung gebildet und ist größer als die relative Permeabilität der einzelnen Phasen.

Bei Kenntnis des gesättigten Durchlässigkeitsbeiwertes für Wasser  $K_{w,s}$  kann über die Permeabilität  $K$  des porösen Mediums unter Nutzung der Phasendichten  $\rho_o$  und Viskositäten  $\eta_o$  der Ölphase der gesättigte Durchlässigkeitsbeiwert  $K_{o,s}$  abgeschätzt werden.

Wie Feldbeobachtungen am Standort der PCK Raffinerie GmbH Schwedt zeigten, bedarf es jedoch eines bestimmten Anfangsgradienten, damit die freie, kohärente MKW-Phase sich horizontal verlagern kann.

Dieses Phänomen eines scheinbaren BINGHAM'schen Verhaltens einer Öl-in-Wasser-Emulsion kann in Modellrechnungen über die Abschätzung des hydraulischen Anfangsgradienten nach Lowe (1997) unter der Nutzung der Kapillarzahl  $N_c$  erfolgen (Giese in Jahnke et al., 1998).

Für die spezifische Ölphase Rohbenzin wurde beispielsweise für die Fein-Mittelsande am Standort Schwedt ein hydraulischer Anfangsgradient  $\Delta h_{wo}$  im Bereich zwischen  $1,7 \cdot 10^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-3}$  ermittelt.

#### 2.4.2.2 Inkohärente Ölphasen als Tröpfchen (Bubbles)

Die Bewegung inkohärent verteilter Ölphasen in Form von Tröpfchen im Untergrund ist internationaler Forschungsgegenstand und bisher nur bedingt aufgeklärt. Grundwasser-Messstellen sind generell nicht geeignet, Informationen über die Verteilung von Ölphasen in Tröpfchenform im Untergrund abzuleiten. Das als Tröpfchen zur Grundwassermessstelle transportierte Öl separiert nach seinem Eintritt ins Grundwasser-Beobachtungsrohr und speist vorhandene Ölphasenschichten. Eine Erfassung der Ölvolumina in Tröpfchenform in kontaminierten Untergrundbereichen scheint nur durch Bodenprobenahmen möglich. Infolge der generell zu erwartenden ausgeprägten Heterogenität der Ölverteilung im Untergrund – siehe z.B. Schneeberger et al. (1994) – ist jedoch auch diese Methode mit großen Unsicherheiten verbunden.

Das Phänomen des Auftretens von im Grundwasser beweglichen Öltröpfchen kann mit dem Modellkonzept der Öl-in-Wasser-Emulsion beschrieben werden. Makroemulsionen – siehe z.B. Dörfler (1994) – sind thermodynamisch instabile Systeme. Sie gelten jedoch als kinetisch stabil, wenn die Grenzflächenspannung  $\sigma$  Werte von  $\sigma = 10 \dots 20$  mN/m nicht überschreitet – siehe Luckner & Schestakow (1991).

Die Prozesse der Aggregation und Koaleszenz (Vereinigung von Molekülen) der Öltröpfchen destabilisiert die Makroemulsionen. Als relevante emulsionsfördernde bzw. -stabilisierende Prozesse und Phaseneigenschaften stehen im Untergrund der generellen Tendenz zur Koaleszenz gegenüber:

- kleine dynamische Viskositäten der Ölphasen,
- geringe Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und Öl,
- geringe Dichteunterschiede zwischen Wasser und Öl,
- der Energieeintrag in die Wasser-in-Öl-Emulsion,
- kleine Öltröpfchendurchmesser in der Emulsion und
- die Ausbildung elektrochemischer Doppelschichten an den Grenzflächen zwischen Wasser und Öl.

Die relativ kleinen Viskositäten  $\eta_o$  z.B. von Rohbenzin und Mitteldestillat ( $\eta_o \leq \eta_{Wasser}$ ) reduzieren die erforderlichen Scherkräfte, die einen Abriss von Teilen der Öle an den Grenzflächen zum Wasser (Tröpfchenbildung) bewirken. Die gemessenen geringen Grenzflächenspannungen  $\sigma_{Wasser-Öl}$  weisen darauf hin, dass das Bestreben der Öltröpfchen zur Rückkehr in den energieärmeren Zustand (kohärente Ölphase) ebenfalls nur schwach ausgeprägt ist. Der Energieeintrag in das emulgierte Öl erfolgt hauptsächlich mit der Grundwasserströmung.

Die Möglichkeit zur Verlagerung von Öltröpfchen werden von den geometrischen Relationen der Tröpfchendurchmesser in der Emulsion zu den Porenkanaldurchmessern im porösen Untergrund überprägt. Sobald der Durchmesser emulgierter Öltröpfchen die Porendurchmesser überschreitet, ist die Verlagerung (Mobilisierung) behindert, da ein Kapillardruck (Eintrittsdruck in die engere Pore) überwunden werden muss. Es kommt zur Porenverstopfung mit Öltröpfchen (engl. Pore clogging). Aus der Kapillarzahl  $N_c$ , dem Verhältnis der mobilisierenden viskosen Strömungskräfte zu den widerstehenden Kapillarkräften, kann der Mobilisierungsgrad residualer Ölanteile für verschiedene Bodenarten nach folgender Gleichung abgeschätzt werden – siehe Lowe et al. (1997).

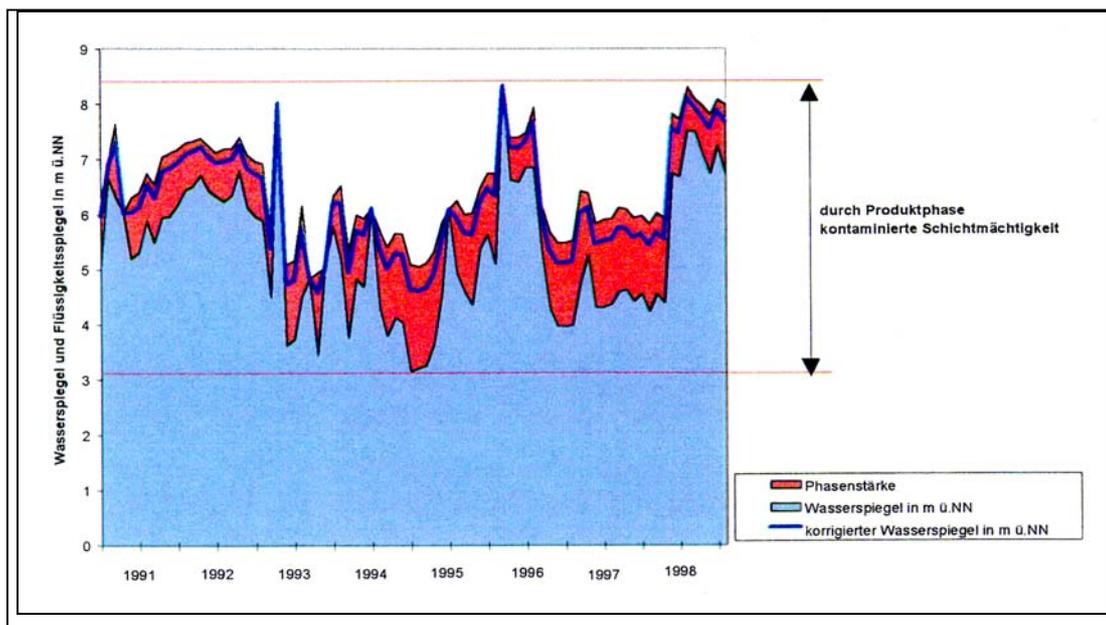
$$N_w = \frac{K_w \rho_w g \nabla h_w}{\sigma_{w-o}},$$

mit  $K_w$  .. Permeabilität des Wassers,  $\rho_w$  .. Dichte des Wassers,  $g$  .. Gravitationsbeschleunigung,  $\nabla h_w$  .. hydraulischer Gradient des Wassers und  $\sigma_{w-o}$  .. Grenzflächenspannung Wasser-Öl.

Bei steigendem  $V_{o,em}$  muss nach Dörfler (1994) mit der Möglichkeit eines nicht-NEWTONschen Fließverhaltens (z.B. BINGHAMsches Verhalten), z.B. infolge eines realen Viskositätsanstiegs der Emulsion gerechnet werden. Ein ähnlicher Effekt kann auch infolge von pore-clogging strömungsdominanter Makroporenstrukturen bei der horizontalen Bubbleverlagerung auftreten. Bei Erhöhung des hydraulischen Gradienten können große Öltropfen in solchen blockierten Bereichen jedoch wieder aufgerissen und weitertransportiert werden (scheinbares Überschreiten des erforderlichen hydraulischen Anfangsgradienten  $\nabla h_{w,o}$  für BINGHAMsches Verhalten der Flüssigkeit).

### 2.4.2.3 Beziehung zwischen in Grundwassermessstellen gemessenen freien Ölschichtstärken und wahrer Schwimmschichtstärke der LNAPL im Untergrund

Am Standort PCK-Schwedt konnte über einen Zeitraum von acht Jahren die Veränderlichkeit der Phasenmächtigkeit in den Beobachtungsbrunnen in Abhängigkeit vom Grundwasserstand beobachtet werden (FUGRO, 1999; siehe Abbildung 2.4-4).

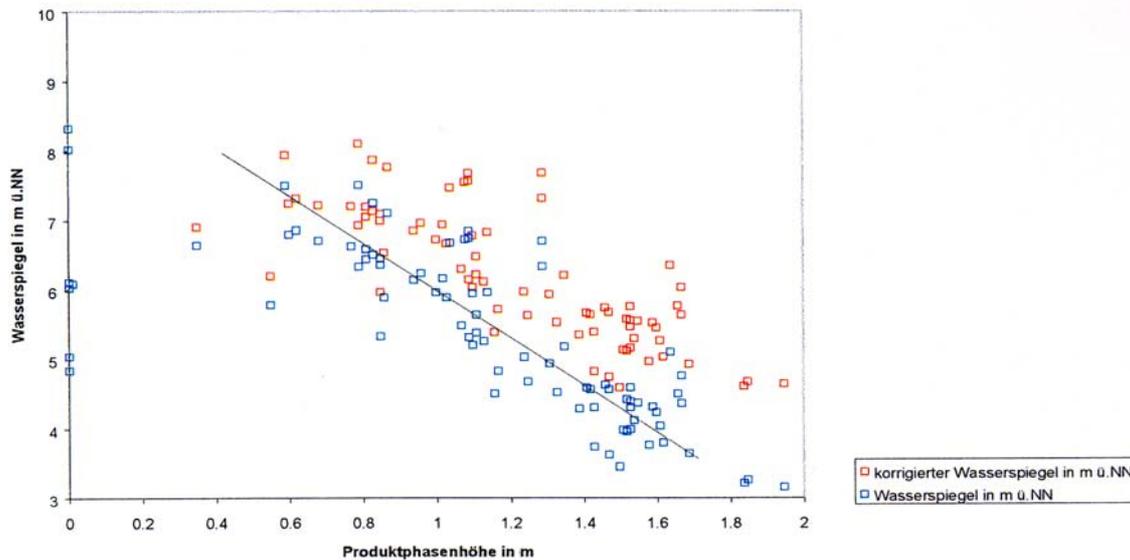


**Abb. 2.4-4: Schema zur Ermittlung der durch NAPL kontaminierten Sedimentmächtigkeit**

Eine Erscheinung, die erst seit etwa 10 Jahren in der Fachpresse diskutiert wird. Im o.g. Objekt konnte eine direkte lineare Beziehung zwischen Grundwasserstand und Phasenstärke im Brunnen ermittelt werden (siehe Abbildung 2.4-5).

Voigt (1999) führt diese Erscheinung auf die unterschiedlichen Benetzungsverhältnisse beim Grundwasseranstieg (MKW-benetzende Phase bei Eindringen in erdfeuchte Versickerungszone) bzw. bei der Grundwasserspiegelabsenkung (Wasser des Kapillarsaumes benetzt Feststoffmatrix und damit freier Ausfluss des Öls in Messstelle möglich) zurück.

Lenhard (1992) führt die Schichtstärkenänderungen in Pegeln bei Wasserspiegelschwankungen auf die Prozesshysterese und Einkesselung bzw. Remobilisierung von LNAPL-Volumina im Untergrund zurück.



**Abb. 2.4-5: Zusammenhang zwischen Wasserspiegel und Phasenhöhe am Beispiel der Messstelle G6-01**

Bereits vorher war bekannt, dass die in Messstellen gemessene Schichtstärke nicht der wahren Schwimmschichtstärke der Floatings auf dem Kapillarsaum entspricht. Zilliox & Muntzer (1975) waren die ersten, die eine geometrische Beziehung zwischen LNAPL-Schichtstärke in Pegeln und der zugehörigen Schichtstärke freier LNAPL im Untergrund abzuleiten versuchten. Gegenwärtig existieren eine Vielzahl von Berechnungsverfahren, die aus unterschiedlicher theoretischer Sicht die wahre Schichtmächtigkeit der Öfloatingschicht zu bestimmen versuchen. Grundgedanke eines theoretischen Ansatzes ist dabei, dass im Unterschied zum natürlichen Untergrund in der Messstelle kein Kapillarsaum vorhanden ist und somit ein Gefälle der freien MKW im Grundwasserleiter zum Brunnen induziert wird. Dieses besteht so lange, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Zur Erhaltung des Gleichgewichts drückt das Gewicht des LNAPLs den Grundwasserspiegel nach unten. Daraus entsteht eine größere scheinbare Mächtigkeit in der Grundwassermessstelle, als im kontaminierten Boden tatsächlich besteht. Die scheinbare Mächtigkeit hängt also auch von der Größe des Kapillarsaums in der Formation ab. Deswegen ist die scheinbare Mächtigkeit in feinkörnigen Böden größer als in grobkörnigen Böden, bei letzteren könnte die gemessene Mächtigkeit repräsentativ für die wahre Mächtigkeit im Untergrund stehen. Der Fehler ist hier durch den geringen Kapillarsaum viel kleiner. Die relative Differenz zwischen scheinbarer und wahrer Mächtigkeit erhöht sich mit abnehmender Korngröße und zunehmender Dichte von MKW (Hall et al., 1984).

Geringmächtige Akkumulationen von MKW in einer Formation verursachen größere Fehler bei der Abschätzung der wahren Mächtigkeit als mächtigere Akkumulationen. Der größere Fehler ist darauf zurückzuführen, dass die MKW-Schicht in der Formation auf dem geschlossenen Kapillarsaum liegt. Hall et al. (1984) sind deshalb der Ansicht, dass eine mathematische Beziehung zwischen wahrer und scheinbarer Phasenstärke für unterschiedliche Substrate nur bei Vorliegen einer bestimmten Mindestmächtigkeit der freien Phase im Untergrund statthaft ist. Sie definieren diese Mindeststärke der Öfloatingschicht für:

- Grobsand mit 8 cm,
- Mittelsand mit 15 cm,
- Feinsand mit 23 cm.

Nachfolgende Tabelle vereinigt die verschiedenen Berechnungsformeln der „wahren“, freien MKW-Mächtigkeit (tg) im Sediment.

Tab. 2.4-8: Gleichungen zur Berechnung der „wahren“ Ölphasenstärke (tg) im Untergrund

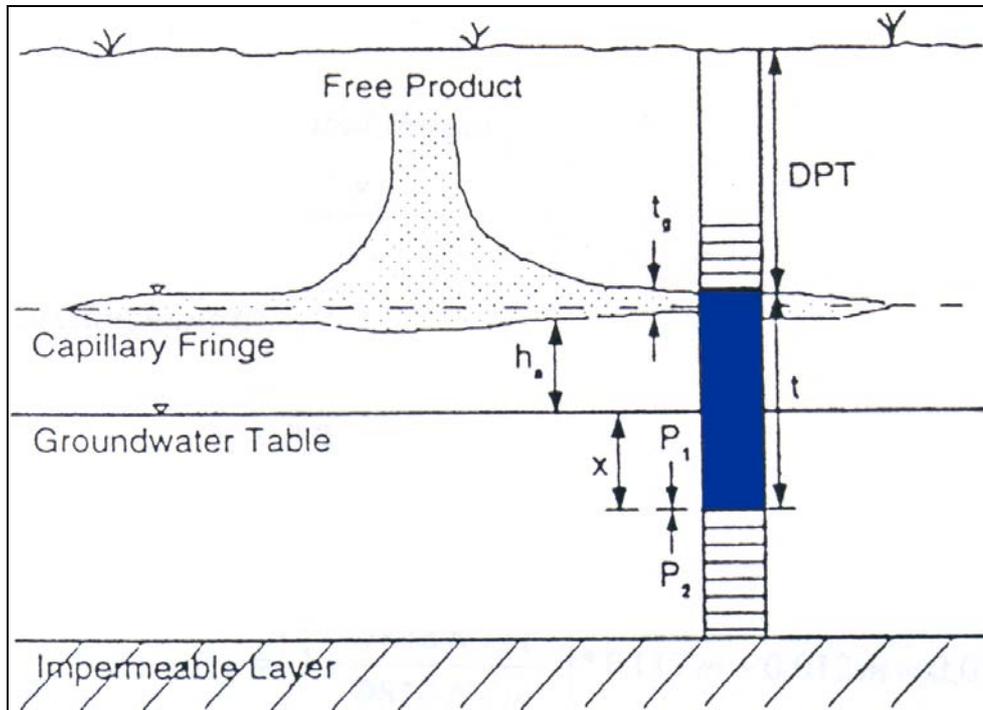
	Autoren	Gleichung	Erläuterung
1	Hall et al., 1984	$tg = t \cdot F$	Grobsand F = 5 cm Mittelsand F = 7,5 cm Feinsand F = 12,5 cm
2	Blake et al., 1984	$tg = t \cdot (x + h_a)$	$x = h_a \cdot \left( \frac{\gamma_o}{\gamma_w - \gamma_o} \right)$ $h_a$ ist praktisch die kapillare Steighöhe ( $h_c$ ) $h_a = h_c$
3	Ballestro et al., 1994	$tg = t \cdot \left( 1 - \frac{\gamma_o}{\gamma_w} \right) \cdot h_a$	für Phasenstärken (t) von 10 - 30 cm im Pegel
4	Zilliox/Muntzer, 1975	$tg = t \cdot \left( \frac{P_c^{oa}}{(\rho_o - \rho_a) \cdot g} - \frac{P_c^{wo}}{(\rho_w - \rho_o) \cdot g} \right)$	g .. Erdbeschleunigung
5	De Pasterovich et al., 1979	$tg = 1/4t$	für Kerosin
6	Schiegg, 1979	$tg = t \cdot 2 \cdot \bar{h}_{c,dr}$	$\bar{h}_{c,dr}$ .. mittlere Mächtigkeit des Kapillarsaums bei Drainagebedingungen
7	Schneider, 1999	$tg = t \cdot \left( 1 - \frac{\rho_o}{\rho_w} \right) \cdot h_a$	$h_a = \frac{0,152}{r}$ r .. Kapillarradius

- t = Phasenstärke (cm) im Pegel
- tg = wahre Ölphasenstärke (cm)
- $\gamma_o$  = Wichte von Öl (N/m<sup>3</sup>)
- $\gamma_w$  = Wichte von Wasser (N/m<sup>3</sup>)
- $h_c$  = kapillare Steighöhe
- $\sigma_{wo}$  = Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl
- $\sigma_{wa}$  = Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Luft
- $\delta$  = Benetzungswinkel
- $P_{cwo}, P_{coa}$  = Kapillardruck zwischen Wasser/Öl bzw. Öl/Luft am jeweiligen Interface
- $\rho_w$  = Dichte Wasser
- $\rho_o$  = Dichte Öl
- $\rho_a$  = Dichte Luft
- g = Erdbeschleunigung
- $h_a = h_c$  = kapillare Steighöhe
- $\bar{h}_{c,dr}$  = mittlerer Kapillarsaum unter Drainagebedingungen
- $\bar{h}_{c,kor}$  = Sow ·  $\bar{h}_{c,dr}$
- Sow = Skalierungsfaktor für MKW und Wasser
- Sow =  $\frac{\sigma_{ow} \cdot \cos\delta_{ow}}{\sigma_{wa} \cdot \cos\delta_{wa}} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_o}$

Für ein fiktives Fallbeispiel eines Grobsandes, Feinkieses mit  $h_c = 1,2$  cm würden sich für eine Kerosinmächtigkeit im Brunnen von 11,7 cm nach den Gleichungen 1 – 7 folgende „wahre“ Schichtstärken ergeben (Reifenhäuser, 2000):

- 1. (Hall) 6,7 cm,
- 2. (Blake) 5,7 cm,
- 3. (Ballestro) 1,14 cm,
- Ballestro (korrigiert) 3,3 – 7,9 cm,
- 4. (Zilliox/Muntzer) 1,7 cm,
- 5. De Pasterovich 2,7 cm,
- 6. Schiegg 10,5 cm,
- 7. Schneider 2,9 cm.

Damit entstehen Größenordnungen von 1,1 – 10,5 cm. Zu beachten ist bei einer Bewertung der empirischen Berechnungsverfahren, dass diese für konkrete Stoffgemische unter konkreten geohydraulischen Randbedingungen abgeleitet wurden.



**Abb. 2.4-6: Modellskizze von LNAPL-Verteilung in Sediment und Beobachtungsbrunnen in einem freien Grundwasserleiter (in Ballestero et al., 1994)**

t	= scheinbare Mächtigkeit
tg	= wahre Mächtigkeit
DPT	= Tiefe zur LNAPL-Oberfläche im Beobachtungsbrunnen
ha	= Abstand der mobilen Ölphase zum Grundwasserspiegel im Boden
x	= Abstand des Interfaces LNAPL/Wasser unterhalb des Wasserspiegels im Pegelrohr
P1	= Gewichtsdruck der LNAPL-Säule im Pegelrohr
P2	= Gegendruck des durch die LNAPL-Säule verdrängten Wassers

Für eine orientierende Berechnung empfiehlt sich aus den Untersuchungen von Reifenhäuser (2000) für Kerosin die Anwendung der Gleichungen von Balke und Schief als realer Bereich der „wahren“ Ölmächtigkeit im Sediment. Die Versuche ergaben gleichzeitig, dass die Anwendung aller empirischen Gleichungen bei scheinbaren Kerosinmächtigkeiten kleiner 6 cm in Kiesen zu keinen vernünftigen Ergebnissen führt. Damit bestätigt Reifenhäuser die von Hall et al. (1984) ausgewiesenen Öl-Mindeststärken im Brunnen für die Anwendung empirischer Gleichungen zur Berechnung der „wahren“ Ölmächtigkeit.

Aus den Berechnungsgleichungen wird deutlich, dass die entscheidende Größe für die Ermittlung der „wahren“ Ölstärke die effektive Kapillarsaumstärke ist, deren Bestimmung in der Praxis insbesondere bei Mehrphasensystemen auf Schwierigkeiten stößt. Hieraus ergibt sich für die Praxis ein akuter Forschungsbedarf an indirekte geophysikalische Messverfahren zur Ermittlung:

- der wahren Schwimmschichtstärke
- der Phasensättigungsanteile im Bereich des Kapillarsaums

Letzteres ist insbesondere deshalb von Bedeutung, weil (wie auch die neuesten Versuche von Giese, 2000 und Reifenhäuser, 2000 zeigen) die besten Ergebnisse zur wahren Ölschichtmächtigkeit über die Bestimmung der LNAPL-Volumina pro Einheitsfläche Boden nach Luckner (1995) für Kerosin er-

zielt wurden. Aber auch hierbei ist das Ergebnis in erster Linie von der Ermittlung der kapillaren Steighöhe abhängig.

Voraussetzung für die Anwendung der Gleichung nach /Luckner/ ist weiterhin, dass

- der Untergrund homogen (ungeschichtet) ist,
- das Pegelrohr vollständig verfiltert ist,
- die Fluide zwischen Pegel und Untergrund in hydraulischem Kontakt stehen,
- die Fluide kohärent im Untergrund verteilt vorliegen und
- hydrostatisches Gleichgewicht zwischen den Fluiden im Pegel und seinem Umfeld herrschen muss.

Diese Voraussetzungen sind in der Realität nur selten gegeben, so dass zur Abschätzung der im Untergrund in freier Phase befindlichen Ölvolumina die Anwendung der Gleichungen nach Blake et al. (1984) und Schieg (1977) unter Berücksichtigung der Porosität empfohlen wird.

### 2.4.3 Ausbreitung der gelösten MKW im Grundwasser

Die Frage nach der Mobilität und Persistenz der Schadstoffe im Untergrund, ist im Hinblick auf das tatsächliche Gefährdungspotenzial von zentraler Bedeutung. Eine besondere Rolle spielt hier das Verhalten der gelösten Schadstofffraktion als mobilste Komponente einer Untergrundverunreinigung.

Schadstofffraktionen unterliegen dem Einfluss von natürlich ablaufenden physikalischen, chemischen und biologischen Prozessen. Durch diese Prozesse können Schadstoffe mobilisiert sowie Konzentrationen oder Mengen von Schadstoffen reduziert werden.

Diese Prozesse können nach Luckner & Schestakov (1986) wie folgt gegliedert werden:

Transportprozesse (TP):	Konvektion + hydrodynamische Dispersion + molekulare Diffusion
Speicherprozesse (SP):	Adsorption/Desorption gasförmiger, flüssiger oder fester Migranten (Inhaltsstoffe) an der Oberfläche von Feststoffkomponenten (Gleichgewichtsreaktionen)
Austauschprozesse (AP):	Ionenaustausch zwischen den Phasen (Nichtgleichgewichtsprozess)
Interne Reaktionen (IR):	Komplexierung/Dekomplexierung; Lösung/Fällung; Oxidation/Reduktion; Säure-Base-Reaktionen; biologischer Abbau
Externe Quellen und Senken (Q/S):	Stoffeintrag (z.B. durch Tanklager), Stoffentzug (z.B. durch Pflanzenaufnahme oder Bodenluftabsaugung)

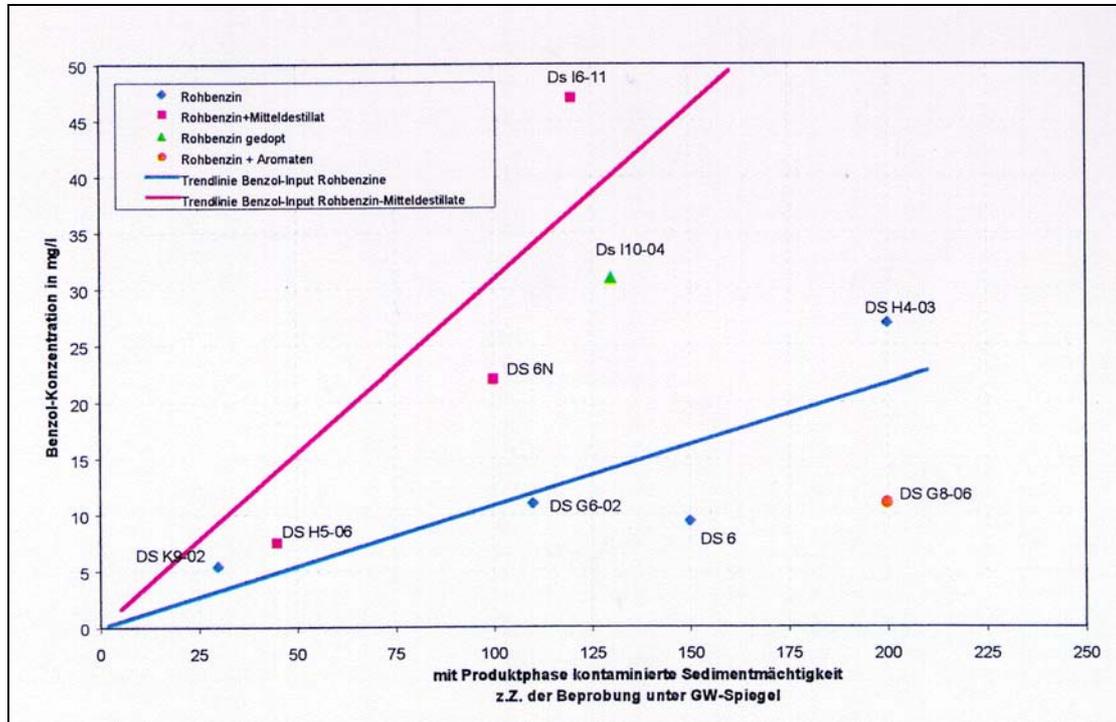
Insbesondere über den konkreten Stoffeintrag von Einzelstoffen ins Grund- und Sickerwasser am Kontakt wässrige Phase – Ölphase unter differenzierten Kohärenzbedingungen der MKW liegen weltweit nur sehr wenige konkrete Messergebnisse vor.

Mit Hilfe der Drucksondiertechnologie (s.u.) (im Speziellen des BAT-Enviroprobe-Grundwasserprobenahmesystems) konnte am Standort Schwedt erstmalig der konkrete Schadstoffeintrag unterhalb des Phasenkontaktes ermittelt werden. Als wichtigstes Ergebnis wurde dabei die korrelative Abhängigkeit des Schadstoffeintrages ins Grundwasser von der Mächtigkeit des in Residualsättigung im Grundwasserbereich kontaminierten Sediments herausgearbeitet (Jahnke et al., 1999).

In diesem kontaminierten Sedimentbereich, der sich im Ergebnis der langjährigen Grundwasserspiegelschwankungen herausgebildet hat, ist die effektive Kontaktfläche zwischen Öl- und Wasserphase am größten und entsprechend „günstig“ sind die Stoffeintragsbedingungen für lösliche organische Verbindungen ins Grundwasser. Diese Oberfläche ist um ein Vielfaches größer als der reine Phasenkontakt z.B. zwischen Ölschwimmschicht und Grundwasser.

Wichtig ist, dass die Mächtigkeit der freien Ölphase auf dem Grundwasser in keiner direkten korrelativen Beziehung zum Schadstoffeintrag steht.

Die nachfolgende Abbildung zeigt beispielhaft die Abhängigkeit des Benzol-Eintrages vom Stoffprodukt sowie von der kontaminierten Schichtstärke des Sediments unter der Grundwasseroberfläche.



**Abb. 2.4-7:** *Abhängigkeit des Benzol-Inputs von Produktphasentyp und der kontaminierten Schichtstärke unter dem Grundwasserspiegel (ausgewählte BAT-Proben von Drucksondierungen (Jahnke et al., 1999))*

Aus den Untersuchungen folgt, dass die Ermittlung der kontaminierten Schichtstärke (z.B. mittels Fluoreszenzmesstechnik s.u.) eine unbedingte Voraussetzung zur Bewertung des Immissionspotenziales der Schadstoffe ins Grundwasser darstellt.

Ist der Schadstoff erst einmal ins Grundwasser gelangt, dann wird seine weitere Ausbreitung generell durch Advektion und Dispersion/Diffusion bestimmt.

Diese Prozesse bewirken eine Migration der gelösten Schadstoffe im Aquifer in Grundwasserfließrichtung und können damit zur Ausbildung von Schadstofffahnen im Abstrom von Schadensfällen führen (Abb. 2.4-8, Beispiel 1 und 2).

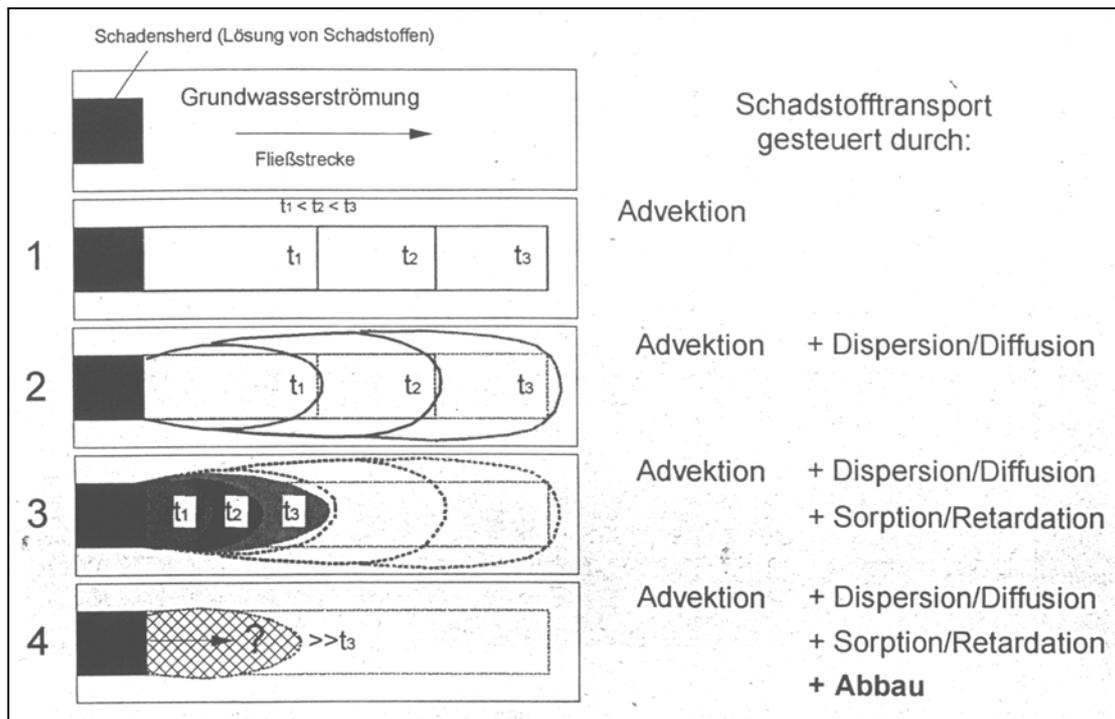
Die Schadstoffmasse im Wasser wird im Allgemeinen durch die Freisetzungsrates aus dem Schadstoffherd bestimmt (Lösung aus dem Schadstoffherd in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit). Eine Schadstofffahne wird sich daher solange ausdehnen (z.B. durch Lösung aus residualer Phase), bis der Schadstoffherd aufgelöst ist bzw. entfernt wird (z.B. durch Ausbaggern des Schadstoffherdes).

Durch Dispersion und Diffusion erfolgt eine Verdünnung der Schadstoffkonzentration (Hadley & Armstrong, 1991; Rifai et al., 1995). Das bedeutet, dass die Ausdehnung einer Fahne zunächst durch Verdünnungsprozesse bestimmt wird. Darüber hinaus sind aber auch die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der chemischen Analysemethoden und nicht zuletzt die Anzahl und Positionierung der Grundwassermessstellen für die Definition einer Schadstofffahne von wesentlicher Bedeutung (Teutsch & Gratwohl, 1997).

Das Fortschreiten der gelösten Schadstoffe (Schadstofffahne) im Aquifer wird durch Sorptionsprozesse (Sorption und Desorption) mehr oder weniger stark verzögert (Abbildung 2.4-8, Beispiel 3).

Sorption tritt jedoch nicht bei allen Stoffen gleichermaßen auf. Gering lösliche Verbindungen sorbieren im Allgemeinen relativ stark und werden dadurch auch entsprechend stark retardiert (Schwarzenbach et al., 1993).

Darüber hinaus kann eine Schadstofffahne durch biotischen und/oder abiotischen Abbau sowie durch Verflüchtigung der Schadstoffe in die in vielen Fällen angrenzende wasserungesättigte Zone einen räumlich/zeitlich mehr oder weniger stationären Zustand erreichen. Das bedeutet, dass die Transportrate der Schadstoffe die von Advektion, Dispersion, Diffusion und Sorption im Aquifer abhängt, durch den gleichzeitig stattfindenden Abbau und/oder durch Verflüchtigung der Stoffe kompensiert wird (Abbildung 2.4-8, Beispiel 4). Da der chemische Abbau von organischen Schadstoffen im Grundwasser im Allgemeinen sehr langsam verläuft und die Verflüchtigung nur zu einem geringen Anteil zur Entfernung von Schadstoffen aus dem Grundwasser beiträgt, (z.B. Chiang et al., 1989; McAllister & Chiang, 1994) kommt dem biologischen Abbau unter natürlichen Bedingungen die größte Bedeutung zu.



**Abb. 2.4-8: Entwicklung von Schadstofffahnen im Grundwasser über die Zeit ( $t_1$ - $t_3$  : verschiedene Zeitpunkte), (Teutsch & Gratwohl, 1997)**

Im Ergebnis der komplexen Wirkung der genannten Prozesse bilden sich nachfolgende Schadstofffahnentypen heraus:

- **Schrumpfende Fahne**  
Natürlich vorhandene Abbauprozesse überwiegen gegenüber der Grundwasserbelastung durch Schadstoffe
- **Stabile Fahne**  
Natürlich vorhandene Abbauprozesse stehen im Gleichgewicht mit der Beladung durch Schadstoffe
- **Mobile Fahne**  
Die Beladung durch Schadstoffe gegenüber natürlich vorhandenen Abbauprozessen überwiegt

Für die Bewertung der Schadstofffahnen wird in UBA (1999a) folgende Vorgehensweise vorgeschlagen. Die aufgeführten Formeln und die dazu gehörigen Erklärungen sind UBA (1999a) entnommen. Die Beschreibung der Schadstofffahnen basiert auf folgenden Faktoren.

- Retardation R
- Rückhaltefaktor  $R_f$

- Abbaupotenzial  $P_{ges}$
- zeitliche und räumliche Entwicklung von Schadstoffkonzentrationen
- Abbauraten
  - Gesamtabbaurrate  $k$
  - biologische Abbaurrate  $\lambda$

### Retardation R

Schadstoffe werden durch den natürlich vorkommendem Kohlenstoff ( $f_{OC}$ ) in Aquiferen sorbiert bzw. retardiert. Die scheinbare Schadstoffgeschwindigkeit lässt sich somit aus dem Verhältnis der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit und der Retardation ableiten (UBA, 1999):

$$v_c = \frac{v_a}{R} = \frac{v_a}{1 + \frac{(1-n)}{n} p_s K_d} \quad (1)$$

- $v_c$  = Schadstoffgeschwindigkeit
- $v_a$  = Grundwasserabstandsgeschwindigkeit
- R = Retardation
- n = Porosität
- $p_s$  = Lagerungsdichte
- $K_d$  = Bodensorptionskoeffizient für Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff normiert ( $K_{OC}$ ) x Gew. % organischer Kohlenstoffgehalt ( $f_{OC}$ )

Die Schadstoffgeschwindigkeit kann also größer, gleich oder kleiner als die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit sein (entsprechend Gleichung 1).

- R = 1 entspricht einem rein advektiven Transport (z.B. ideale Tracer, Schadstoff geht keine Wechselwirkungen mit der Gesteinsmatrix ein)
- R < 1 entspricht einem advektiven und dispersiven Transport
- R > 1 zeigt eine Schadstoffsorption an organischem Kohlenstoff.

Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff der Bodenproben ist nach DIN 38409 H3 zu analysieren (UBA, 1999).

Domenico & Schwartz (1997) gibt in Aquiferen, mit natürlich vorkommenden Gehalten an org. Kohlenstoff, die Retardation R für BTEX und MKW im Bereich von 1 – 3 an.

### Rückhaltefaktor $R_f$

Ist die Ursache des Schadstoffeintrages beseitigt (z.B. Altschaden) kann entsprechend Gleichung (1) aus dem Verhältnis der Grundwassertransportstrecke seit Schadenseintritt und der tatsächlichen Ausdehnung der Schadstoff-Fahne der spezifische Rückhaltefaktor  $R_f$  bestimmt werden (UBA, 1999):

$$R_f = \frac{s_a}{s_c} \quad (2)$$

- $R_f$  = Rückhaltefaktor
- $s_a$  = Grundwassertransportstrecke seit Schadenseintritt
- $s_c$  = tatsächliche Ausdehnung der Schadstofffahne

### Rückhaltefaktor $R_f$

- $R_f \leq 3$  die Schadstofffahne unterliegt vorwiegend Sorptionsprozessen
- $R_f > 3$  neben der Sorption finden weitere Abbauprozesse statt

Der spezifische Rückhaltefaktor  $R_f$  umfasst neben der Sorption auch alle anderen mobilitätsreduzierenden Prozesse, die das Ausbreitungsverhalten der Schadstofffahne bestimmen.

Beispielsweise sind im Untergrund die mikrobiologisch gesteuerten Redoxprozesse die entscheidenden Abbauprozesse für Einzelstoffe eines MKW-Schadens. Nachfolgend soll das an einem Beispiel dokumentiert werden, ob für einen Abbau des Benzols, das notwendige Abbaupotenzial vorhanden ist. Als Randbedingungen (Elektronenakzeptoren) für einen Benzolabbau können das gelöste  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ , Fe,  $\text{SO}_4$  und  $\text{CH}_4$  genutzt werden.

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= 0,32 (C_{\text{O}_2\text{A}} - C_{\text{O}_2\text{KF}}) \\ P_{\text{NO}_3} &= 0,21 (C_{\text{NO}_3\text{A}} - C_{\text{NO}_3\text{KF}}) \\ P_{\text{Fe}(\text{gelöst})} &= 0,05 (C_{\text{Fe}(\text{gelöst})\text{KF}} - C_{\text{Fe}(\text{gelöst})\text{A}}) \\ P_{\text{SO}_4} &= 0,21 (C_{\text{SO}_4\text{A}} - C_{\text{SO}_4\text{KF}}) \\ P_{\text{CH}_4} &= 1,28 (C_{\text{CH}_4\text{KF}} - C_{\text{CH}_4\text{A}}) \end{aligned}$$

Hier ist: P = Potenzial  
C = Konzentration  
KF = Kontaminationsfläche  
A = Anstrom

Das Gesamtabbaupotenzial  $P_{\text{ges}}$  setzt sich dann aus der Summe der einzelnen Potenziale zusammen (UBA, 1999):

$$P_{\text{ges}} = P_{\text{O}_2} + P_{\text{NO}_3} + P_{\text{Fe}(\text{gelöst})} + P_{\text{SO}_4} + P_{\text{CH}_4}$$

Ein Zeichen für ablaufende Redoxreaktionen kann ein berechnetes positives Gesamtabbaupotenzial  $P_{\text{ges}}$  sein. Für den Schadstoffabbau muss jedoch beachtet werden, dass nicht alle Elektronenakzeptoren verwendet werden. So kann es zu einem Verbrauch von Elektronenakzeptoren durch natürlich existierendes org./anorg. Material kommen.

Ist die durchschnittliche Schadstoffbelastung der Fahne geringer als das Abbaupotenzial, besteht die Chance, dass die Schadstoffe langfristig vollständig abgebaut werden.

$P_{\text{ges}}$  ist wie folgt zu interpretieren ( $C_{\emptyset}$  - durchschnittliche Schadstoffkonzentration):

$P_{\text{ges}} \leq C_{\emptyset}$  Abbaupotenzial nicht ausreichend, um die vorhandenen Schadstoffe umzusetzen  
 $P_{\text{ges}} > C_{\emptyset}$  Abbaupotenzial vorhanden, um die Schadstoffe umzusetzen

Man bedient sich der graphischen Auswertung von Monitoringdaten um Entwicklungen (zeitliche und räumliche) von Schadstoffkonzentrationen ableiten zu können. Weiterhin dienen diese Messreihen zur Feststellung des Fahnenzustandes der Schadstoffe.

Es stehen zwei Möglichkeiten einer graphischen Analyse zur Auswahl:

- räumliche Entwicklung entlang des Fließweges
- zeitliche Entwicklung an einzelnen Beobachtungspiegeln

→ *räumliche Entwicklung entlang des Fließweges*

Der natürliche Logarithmus der Schadstoffkonzentrationen wird gegen die Distanz der Messstellen zueinander aufgetragen ( $\ln C/x$ ). Verwendet werden müssen mindestens drei Beobachtungspiegel. Eine weitere Bedingung ist, dass die beprobten Messstellen entlang des Fließweges angeordnet sind.

→ *zeitliche Entwicklung an einzelnen Beobachtungspiegeln*

Der natürliche Logarithmus der Schadstoffkonzentration eines einzelnen Beobachtungspiegels wird gegen die Zeit aufgetragen ( $\ln C/t$ ). Die Konzentrationen der Schadstoffe werden stoffspezifisch betrachtet. Zur Kontrolle ist dieser Vorgang möglichst an mehreren Pegeln durchzuführen.

## Abbauraten

Folgende Vorgänge können zu einer Konzentrationsabnahme der Schadstoffe entlang des Fließweges führen:

- Verdünnung
- Sorption- und Abbaureaktionen
- bzw. Kombination dieser Vorgänge

Diese Prozesse lassen sich nicht aus den reinen Konzentrationsangaben aufgliedern. Aus dem Verlauf der Schadstoffkonzentration lassen sich aber standortspezifische Abbauraten quantifizieren.

Zwei verschiedene Abbauraten können unterschieden werden (UBA, 1999):

- *Gesamtabbauraten*  $k$ :  
beschreibt die Reduzierung von Schadstoffkonzentrationen bedingt durch Sorption, Dispersion, Verdünnung und biologischen Abbau bei stabilen oder schrumpfenden Fahnen
- *Biologische Abbauraten*  $\lambda$ :  
beschreibt die Schadstoffreduzierung durch biologischen Abbau

## Gesamtabbauraten $k$

Eine Einschätzung über die Mobilität von Schadstofffahnen liefert die Gesamtabbauraten  $k$ . Die Bestimmung der Gesamtabbauraten  $k$  liefert so zum Beispiel Informationen, die im Rahmen einer Gefährdungsabschätzung nötig sind.

Die Abbauraten können unter folgenden Bedingungen quantifiziert werden (Kemblowsky et al., 1987; UBA, 1999):

- Die Schadstofffahne befindet sich im stabilen und/oder schrumpfenden Zustand.
- Die Beobachtungspunkte sind entlang der Fließstrecke angeordnet.
- Punkte außerhalb des Betrachtungsschwerpunktes aber innerhalb der gelösten Phase sind in Betracht zu ziehen.

Kemblowsky et al. (1987) beschreibt den Abbau von MKW und BTEX in stabilen Phasen mathematisch als ein Abbau erster Ordnung (sog. „first order decay“) folgendermaßen (UBA, 1999):

$$C_x = C_0 e^{-\left(\frac{kx}{v_a}\right)} \quad (3)$$

$C_x$  = Schadstoffkonzentration in Abhängigkeit der Wegstrecke

$C_0$  = Schadstoffkonzentration bei  $x = 0$

$k$  = „First Order Decay“ Abbauraten pro Tag

$x$  = zurückgelegte Wegstrecke (m)

$v_a$  = Grundwasserabstandsgeschwindigkeit (m/Tag)

Durch eine graphische Analyse der Schadstoffkonzentrationen (mehrerer Punkte) wird die Abbauraten der Schadstofffahne abgeleitet. Der natürliche Logarithmus der Schadstoffkonzentrationen wird gegen die Distanz der Messstellen zueinander aufgetragen ( $\ln C/x$ ).

Die Gesamtabbauraten  $k$  der Schadstofffahne ergibt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden multipliziert mit der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit.

Durchschnittliche in der Literatur angegebene  $k$ -Werte für BTEX-Fahnen sind 0,1 - 1 % pro Tag (Rifai et al., 1995; Kembrowsky et al., 1987).

**Biologische Abbaurrate  $\lambda$**

**(Die mikrobiellen Abbauprozesse werden ausführlich im Kapitel 2.5 beschrieben.)**

Durch Zuhilfenahme von Tracersubstanzen oder auf analytischem Weg bzw. durch gezielte Migrationsversuche kann die biologischen Abbaurrate  $\lambda$  ermittelt werden.

*Tracermethode*

Mit Hilfe von Trimethylbenzol (TMB) konnte Wilson (1994) die Schadstoffkonzentrationen entlang der Fließwege auf die Abbauprozesse der Verdünnung, Sorption und Dispersion korrigieren. TMB ist unter anaeroben Bedingungen in der Schadstoff-Fahne gegenüber einem biologischen Abbau resistent und verfügt über vergleichbare physikalisch/chemische Eigenschaften wie andere aromatische Kohlenwasserstoffe. Als andere Tracersubstanzen wären zum Beispiel MTBE und Chlorid zu nennen.

Die Schadstoffkonzentration entlang des Fließweges zwischen zwei Beobachtungsmessstellen A und B werden wie folgt korrigiert (UBA, 1999):

$$C_{B, \text{kor}} = C_B \left( \frac{TRAC_A}{TRAC_B} \right) \quad (4)$$

- A = Oberstromiger Punkt entlang des Fließweges
- B = Unterstromiger Punkt entlang des Fließweges
- $C_{B, \text{kor}}$  = Korrigierte Konzentration des betreffenden Schadstoffes am Punkt B
- $C_B$  = Gemessene Konzentration des betreffenden Schadstoffes am Punkt B
- $TRAC_A$  = Gemessene Konzentration des Tracers am Punkt A
- $TRAC_B$  = Gemessene Konzentration des Tracers am Punkt B

Im Rahmen einer Regressionsanalyse werden die korrigierten Schadstoffkonzentrationen logarithmisch gegen die Entfernung der jeweiligen Beobachtungspiegel aufgetragen ( $\ln C/x$ ). An Liegenschaften der US-Luftwaffe konnten mit Hilfe dieser Methode repräsentative biologische Abbauraten  $\lambda$  für BTEX-Aromaten ermittelt werden (vgl. Tabelle 2.4-9).

**Tab. 2.4-9: Biologische Abbaurrate  $\lambda$  (UBA, 1999)**

Studie	Biologische Abbaurrate $\lambda$
Chapelle (1994)	0,01
Wilson et al. (1994)	0,0045 - 0,0075
MacIntyre et al. (1993)	0,01 - 0,0019
Thierin et al. (1993)	0,004 – 0,006
Rifai et al. (1998)	0,0002 - 0,003
Dupont et al. (1998)	0,001 – 0,0008

*Analytisches Verfahren*

Buschek & Alcantar veröffentlichten 1995 das Analytische Verfahren, das vielfach angewendet wurde (Wiedemeier et al., 1996; Rifai et al., 1998; Wilson, 1998).

Die biologische Abbaurrate  $\lambda$  für eine stabile und/oder schrumpfende Schadstofffahne errechnet sich wie folgt (UBA, 1999):

$$\lambda = \frac{v_c}{4\alpha_x} \left( \left[ 1 + 2\alpha_x \left( \frac{k}{v_x} \right) \right]^2 - 1 \right) \quad (5)$$

- $\lambda$  = Biologische Abbaurrate
- $v_c$  = Scheinbare Schadstoffgeschwindigkeit ( $v_a/R$ )
- $v_a$  = Grundwasserabstandsgeschwindigkeit
- R = Retardation
- $\alpha_x$  = Longitudinale Dispersion bestimmbar nach dem Verfahren von Beims (1993)
- $k/v_x$  = Steigung der Regressionsgeraden bei der Darstellung der Schadstoffkonzentration gegen die Entfernung

Aus dem Trend der Regressionsgeraden lassen sich eindeutige Schlussfolgerungen ziehen:

**Tab. 2.4-10: Schlussfolgerungen aus Regressionsgeraden**

Steigung der Regressionsgeraden	Trend	Interpretation des Fahnenzustandes
< 0	abnehmend	schrumpfend
~ 0	stabil	im Gleichgewicht
> 0	zunehmend	ausbreitend

Bei der Untersuchung von ca. 120 militärischen Liegenschaften wurde mit Hilfe dieser Methode die durchschnittliche biologische Abbauraten  $\lambda$  für BTEX-Aromaten mit  $\lambda = 0,0069$  pro Tag bestimmt (Rifai et al., 1998).

Teutsch & Gratwohl führten 1997 eine Studie zur Ermittlung der Transportweiten relevanter organischer Schadstoffe im Grundwasser (Fahnenlängen) anhand publizierter Felddaten durch.

Spezielle geologische oder hydrogeologische Standortbedingungen konnten bei der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Jedoch stammen bis auf sehr wenige Ausnahmen alle Daten aus Untersuchungen in Porengrundwasserleitern.

Bei der statistischen Auswertung der so ermittelten Fahnenlängen wurden die 25 % der Fälle mit den längsten Transportweiten herausgelassen, um insbesondere standortspezifische Sondersituationen bewusst nicht zu berücksichtigen. Dies sind jedoch die eigentlichen Problemfälle, so dass die nachfolgende Tabelle nur orientierenden Charakter tragen kann. In der Tabelle 2.4-11 sind die Ergebnisse in Zahlenform zusammengefasst.

Aus der Auswertung der Literaturdaten geht hervor, dass die relativ schlecht abbaubaren CKW (nur aliphatische Verbindungen) am weitesten im Grundwasser transportiert werden. Demgegenüber werden besser oder sehr gut biologisch abbaubare Verbindungen, wie z.B. Phenole oder BTEX, deutlich weniger weit transportiert. In 75 % aller gesichteten Fälle werden die CKW maximal ca. 2100 m weit transportiert. Die BTEX- (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) und Phenol-Fahnen erreichen dagegen überwiegend nur eine Transportweite von bis zu 300 m bzw. 600 m, d.h. generell liegen 75 % der gesichteten Fälle dieser beiden Stoffgruppen unter 600 m Transportweite (siehe Abbildung 2.4-9).

**Tab. 2.4-11: Ergebnisse der statistischen Auswertung (Teutsch & Gratwohl, 1997)**

Schadstoff (Anzahl der Fälle)	Mittlere Transportweite <sup>1</sup> [m] im Grundwasser	Mittlere Transportweite <sup>2</sup> [m] im Grundwasser in 75 % der Fälle	Maximale Transportweite <sup>3</sup> [m] im Grundwasser in 75 % der Fälle	Maximale Transportweite <sup>4</sup> [m] im Grundwasser
Aliphatische CKW	1.543 (107)	654 (80)	< 2.100 (107)	10.000 (107)
Phenole	416 (18)	190 (12)	< 600 (18)	1.600 (18)
BTEX	209 (96)	143 (73)	< 300 (96)	1.500 (96)
Benzol	242 (27)	114 (21)	< 375 (27)	700 (27)
PAK (überwiegend Naphthalin)	277 (14)	200 (10)	< 300 (14)	800 (14)
Sonstige organische Schadstoffe	892 (30)	390 (19)	< 1.300 (30)	3.000 (30)

<sup>1</sup> Mittelwert aus allen Daten einer Stoffgruppe

<sup>2</sup> Fahnenlänge, die durchschnittlich von 75% der publizierten Fälle erreicht wird

<sup>3</sup> Fahnenlänge, die von 75% der publizierten Fälle unterschritten wird

<sup>4</sup> Maximaler Wert aus allen Daten

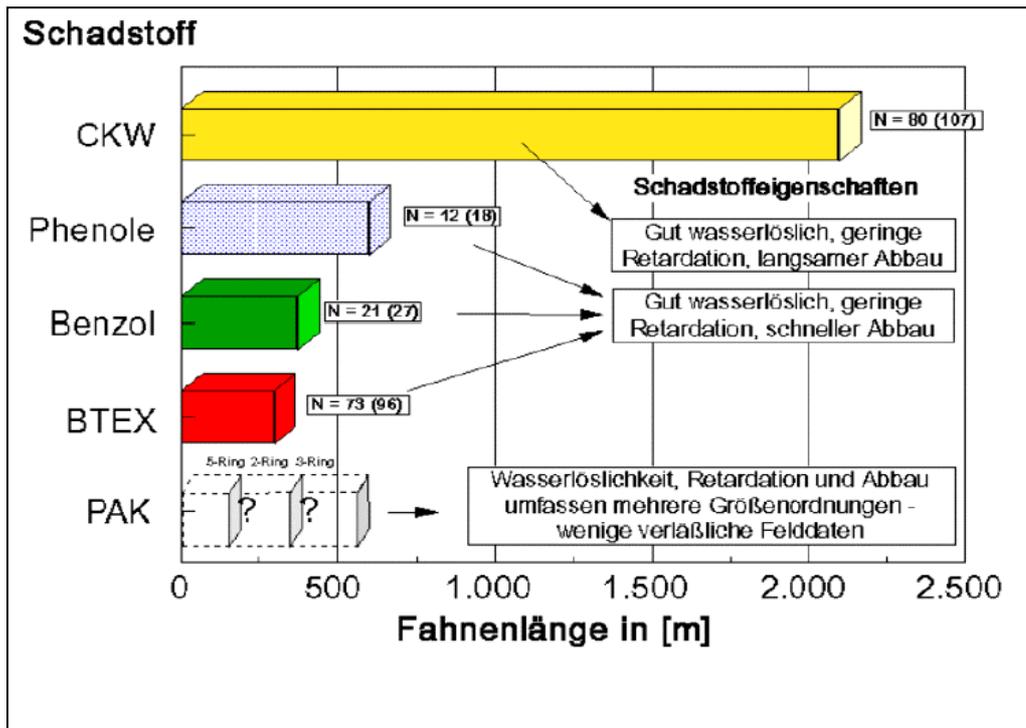


Abb. 2.4-9: Schadstofffahnenlänge, die in 75 % der publizierten Fälle unterschritten wird – N=75% der Fälle, in Klammern die Gesamtanzahl der untersuchten Fälle - (Teutsch & Gratwohl, 1997)

## 2.5 Abbauverhalten von MKW im Boden und Grundwasser

In der Altlastenbearbeitung haben biologische Sanierungsverfahren in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies liegt neben den offenkundigen Vorteilen biologischer Verfahren, wie z.B. der Nutzbarkeit des natürlichen Abbaupotenzials, der möglichen Beseitigung von Schadstoffen durch deren Mineralisation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und dem meist niedrigen Energieverbrauch nicht zuletzt in der breiten Akzeptanz „sanfter“ Technologien begründet.

Die Begriffe „Natürlicher Rückhalt“ (Natural Attenuation) und „Natürlicher Abbau“ (Intrinsic Bioremediation) von Schadstoffen sollen hier der Vollständigkeit halber erwähnt werden, beschreiben in der englischsprachigen Literatur aber den gleichen Sachverhalt.

Das vorliegende Kapitel gibt einen Überblick über die Grundlagen biologischer Abbauprozesse.

Spricht man heute von biologischem Schadstoffabbau, so meint man damit in aller Regel den Abbau durch Mikroorganismen. Die wenig aussagekräftige Bezeichnung „Mikroorganismen“ umfasst hierbei so unterschiedliche Organismengruppen wie Bakterien, Pilze und Algen. Die umfassendsten Erkenntnisse über die Befähigung zum Schadstoffabbau liegen derzeit über die Organismengruppen der Bakterien und Pilze vor. Unter dem Begriff Mikroorganismen werden daher im Folgenden vor allem Bakterien angesprochen.

Die Idee, Mikroorganismen auch für den Abbau von Schadstoffen in technischem Maßstab zu nutzen, resultierte in einer intensiven Suche nach Organismen, die zum biochemischen Abbau bestimmter Schadstoffe in der Lage sind. Derzeit ist eine Fülle von Organismen bekannt, die ein breites Spektrum von Substanzen zu metabolisieren vermögen.

Es zeigt sich jedoch, dass die meist in Laboratoriumsversuchen mit Reinkulturen erzielten Abbauleistungen nicht ohne weiteres auf die Sanierungspraxis zu übertragen sind. So werden oftmals Schadstoffe, die sich im Labor als abbaubar erwiesen, unter Umweltbedingungen nicht oder nur unvollständig umgesetzt. Andererseits lässt sich ein Abbau von im Labor stabilen Substanzen unter natürlichen Bedingungen beobachten.

Für erstgenannten Fall kommen mehrere Ursachen in Frage. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass aufgrund biotischer oder abiotischer Milieufaktoren die zum Abbau der jeweiligen Substanz befähigten Mikroorganismen nicht lebensfähig sind. Eine weitere Ursache kann eine, entweder durch die physikochemischen Eigenschaften des Schadstoffes oder den lokalen geologischen Verhältnissen bedingte, mangelnde Bioverfügbarkeit sein. Letztlich kann auch eine zu geringe Konzentration der Schadstoffe eine mikrobielle Umsetzung verhindern.

Im letzteren Fall werden die Substanzen durch Bakterienmischpopulationen abgebaut, wobei ihr Abbau kometabolisch verläuft. Der kometabolische Abbau ist ein weit verbreiteter, vielleicht sogar der wichtigste Abbaumechanismus für viele Xenobiotika, bei dem ein normalerweise als nicht abbaubar geltender Stoff in Gegenwart einer weiteren Substanz, die die nötigen Enzyme induzieren kann, metabolisiert wird (Schlegel & Schmidt, 1992).

In der Sanierungspraxis wird bei der Kontrolle des Sanierungserfolges in aller Regel nur die Abnahme der Ausgangskonzentration eines Schadstoffes gemessen. Nur Stoffe, die nach derzeitigem Kenntnisstand von „umwelthygienischer“ Bedeutung sind, werden einzeln erfasst. Bei dieser Vorgehensweise wird eine Abnahme von Kontaminanten meist implizit mit ihrer „Mineralisation“ zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O gleichgesetzt. Ignoriert wird hierbei die Tatsache, dass neben der Mineralisierung eines Schadstoffes zahlreiche andere Abbaumechanismen, wie z.B. Biotransformation oder abiotische Elimination, durch Ausgasen, Sorption von Schadstoffen und/oder ihren Metaboliten an die Bodenmatrix (gebundene Rückstände oder „bound-residues“) und physikalisch/chemisch-katalysierter Zerfall – in Böden und Grundwasser ablaufen. Häufig finden in natürlichen Mikroorganismengemeinschaften mit ihrer komplexen Artenzusammensetzung mehrere Prozesse gleichzeitig statt. Sowohl bei Mineralisationsprozessen, als auch bei unvollständigem Schadstoffabbau durch Transformationsreaktionen entstehen Intermediate (Metabolite), die sich im letzteren Fall verstärkt anreichern können oder unter Umständen auch nicht weiter abbaubar sind (dead-end-Produkte). Ein besonderes Augenmerk gilt daher den Eigenschaften dieser Metabolite. Häufig stellen sie besser wasserlösliche, d.h. besser bioverfügbare und aus toxikologischer Sicht unbedenklichere Stoffe als ihre Ausgangssubstanzen dar. Bei einigen Stoffgruppen können die Kontaminanten aber auch in Verbindungen umgewandelt werden, die toxi-

scher sind als ihre Ausgangssubstanzen. Dies betrifft vorrangig die Gruppen der aliphatischen und der aromatischen Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK).

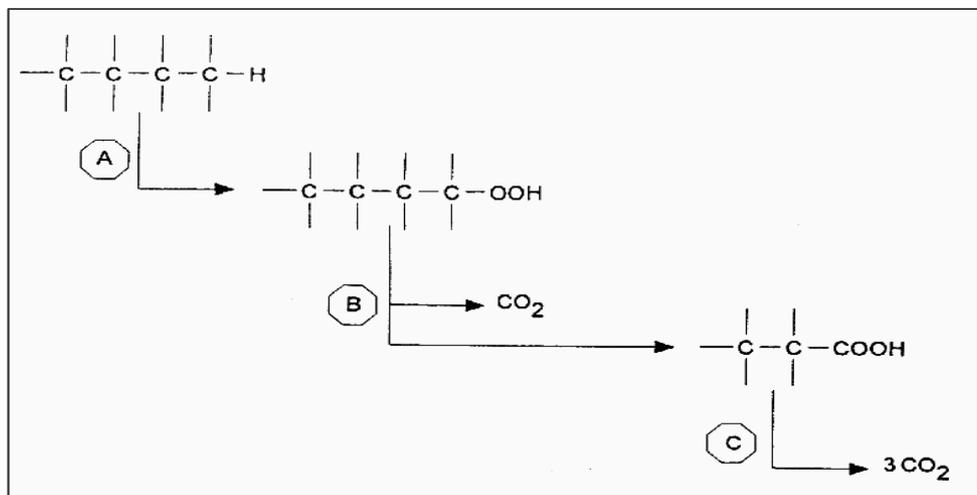
Ein weiterer für die Praxis wichtiger Mechanismus ist der Synergismus (Abb. 2.5-1).

Nicht selten werden die aus unvollständigen Schadstoffumsetzungen verbleibenden Metabolite von einer anderen Mikroorganismenart weiter verwertet und somit der Schadstoff in einer „Abbaukaskade“ schließlich mineralisiert.

Des Weiteren kommt der jeweiligen Schadstoffkonzentration eine bedeutende Rolle bei biologischen Abbauprozessen zu. Die meisten schadstoffabbauenden Mikroorganismen besitzen bezüglich der zum Abbau erforderlichen Konzentration an Schadstoffen einen Schwellenwert. Dies bedeutet, dass ein Schadstoff, der in zu niedriger Konzentration vorliegt, nicht abgebaut werden kann. So ist für Stoffe, die lediglich metabolisiert werden können, wenn sie in höheren Konzentrationen vorliegen, unterhalb der jeweiligen stoffspezifischen Konzentration kein Abbau zu beobachten.

Hierfür gibt es zwei Ursachen:

- Der Energiegewinn, der aus dem Abbau der Stoffe in solch niedrigen Konzentrationen gezogen werden kann, ist für das Wachstum der verwertenden Mikroorganismen zu niedrig oder
- die für den Abbau nötigen Enzyme werden erst bei höheren Stoffkonzentrationen induziert und synthetisiert (LfU, 1991).



**Abb. 2.5-1:** Synergismus; Mineralisierung von Kontaminanten bei Teilabbau durch eine Kette von Mikroorganismen, Spezies A, B, C (LfU, 1991)

### 2.5.1 Milieufaktoren

Mikroorganismen besiedeln nahezu jeden Lebensraum, wobei Verbreitung, Anzahl, physiologischer Zustand und somit ihre Nutzbarkeit stark von den vorliegenden Milieubedingungen abhängt. Für einen „guten“, d.h. schnellen und vor allem weitgehend zu einer Mineralisierung der jeweiligen Kontaminanten führenden Abbau müssen möglichst viele Faktoren im Optimum sein. In der Erkundungs- bzw. Sanierungspraxis können jedoch in den seltensten Fällen alle den Abbau bestimmenden Faktoren ausreichend erfasst bzw. gesteuert werden. Die wichtigsten in der Praxis zu erfassenden Größen sind

Sauerstoffgehalt, Mineralsalzgehalt, pH-Wert und die Temperatur. Im Folgenden werden die wichtigsten das Lebensmilieu der Mikroorganismen bestimmenden Faktoren vorgestellt.

Die wesentlichen allgemeinen Randbedingungen für einen mikrobiologischen Abbau von Schadstoffen sind:

- Temperatur,
- pH-Wert,
- Nährstoffangebot,
- Sauerstoff,
- Feuchte,
- chemische Struktur und Abbauverhalten,
- Bioverfügbarkeit und
- Anpassung von Mikroorganismen.

### 2.5.1.1 Temperatur und pH-Wert

Die Geschwindigkeit, mit der Stoffwechselprozesse und Wachstum von Mikroorganismen ablaufen ist temperaturabhängig. Daraus ergibt sich auch eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von Kontaminanten bei biologischen Sanierungsmaßnahmen von der Temperatur. Verschiedene Gruppen von Mikroorganismen zeigen ihr optimales Wachstum bei unterschiedlichen Temperaturen. Des Weiteren ist zu beachten, dass neben dem Einfluss der Temperatur auf die Mikroorganismen ein Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit von Schadstoffen (z.B. PAK) gegeben ist. Somit kann die Temperatur auch Einfluss auf die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen nehmen.

Die Häufigkeit des Vorkommens von Bakterien und Pilzen in Boden und Grundwasserleitern wird neben anderen Faktoren maßgeblich vom pH-Wert bestimmt, wobei Pilze ein saureres Milieu als Bakterien bevorzugen.

Wie die Temperatur steuert auch der pH-Wert die Geschwindigkeit des Stoffwechsels.

Es wird auf weiterführende Literatur zur Problematik Temperatur und pH-Wert (z.B. siehe Materialien zur Altlastenbearbeitung – Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung, 1991) verwiesen.

### 2.5.1.2 Nährstoffangebot

Mikroorganismen benötigen zum Wachstum, d.h. zur Bildung von Biomasse, Energie und Kohlenstoff. Die Energie gewinnen sie durch Reduktion oxidierter Substanzen in gekoppelten Redox-Reaktionen. Das Grundwasser ist in der Regel arm an Nährstoffen, sie reichen jedoch aus, um eine standortspezifische Mikroorganismenpopulation zu versorgen. Als Minimumfaktoren begrenzen zuerst C, N und P, seltener S die Populationsgröße. Alle anderen Nährstoffe sind in der Regel im Überschuss vorhanden. Bei einer hohen Konzentration an Kohlenstoff (z.B. Verunreinigung mit organischer Substanz) können sich durch ein schlechtes C/N-Verhältnis Limitationen der Abbauleistung ergeben. Man geht davon aus, dass ein C/N-Verhältnis von 30 : 1 günstig ist (Fuller, 1985).

Die Phosphorkonzentration ist, hinsichtlich möglicher Limitationen der Abbauleistung in der Regel nicht so kritisch zu beurteilen wie die des Stickstoffs. Phosphor bildet allerdings schwer lösliche Salze z.B. mit dreiwertigem Eisen. Dies bedeutet für die Praxis, dass trotz ausreichend vorhandenem Phosphor, beispielsweise im Zuge einer Bodenbelüftung, es zu einer Ausfällung von Eisenphosphat kommen kann, was sich letztlich in einer durch Nährstoffmangel bedingten Wachstumshemmung niederschlägt.

Nach ihren Nährstoffbedürfnissen sind generell zwei Organismengruppen zu unterscheiden, *autotrophe* und *heterotrophe* Mikroorganismen. Organismen, die ihre Energie durch Photosynthese oder durch die Oxidation anorganischer Verbindungen gewinnen, sind in der Lage, CO<sub>2</sub> als Hauptkohlenstoffquelle zu nutzen. Diese C-autotrophen Organismen reduzieren CO<sub>2</sub>. Alle anderen Organismen beziehen den Zellkohlenstoff hauptsächlich aus organischen Nährstoffen und sind damit C-heterotroph. Aus den heterotrophen Mikroorganismen rekrutieren sich die für Sanierungen wichtigsten Organismen. Aber auch autotrophe Mikroorganismen können indirekt für Sanierungen verunreinigter Standorte von Bedeutung sein, in dem sie z.B. das Milieu des Standortes beeinflussen. Als Beispiel sei die Oxidation von Ammonium zu Nitrat genannt.

Die zur Kennzeichnung des Ernährungstyps von Mikroorganismen verwendeten Begriffe „heterotroph“ und „autotroph“ reichen allerdings nicht aus, um die Fülle der vorhandenen Ernährungstypen zu charakterisieren. Man verwendet üblicherweise Bezeichnungen, die auf die Energiequelle, den Wasserstoff-Donator und die Kohlenstoffquelle abzielen.

Bezüglich der Energiequelle unterscheidet man zwischen *phototrophen* (die Energie des Lichtes nutzenden) und den *chemotrophen* (Energie aus Redoxreaktionen mit Substraten) Organismen. Bezüglich der Wasserstoff-Donatoren unterscheidet man zwischen *organotrophen* (benutzen organische Verbindungen als H-Donatoren) und *lithotrophen* (verwerten anorganische H-Donatoren) Organismen.

### 2.5.1.3 Sauerstoff

Die Energiegewinnung von Mikroorganismen erfolgt generell durch Redox-Reaktionen, indem Elektronen von einem Elektronen-Donator zu einem Elektronen-Akzeptor transferiert werden. Die Hauptfunktion von Sauerstoff ist die des Elektronen-Akzeptors der aeroben Atmung. Sauerstoff steht den Zellen in Form von Wasser zur Verfügung. Ferner ist er im Kohlendioxid und vielen organischen Verbindungen enthalten. Viele Mikroorganismen sind darüber hinaus auf molekularen Sauerstoff (O<sub>2</sub>) angewiesen. In die Zellsubstanz werden aus O<sub>2</sub> stammende Sauerstoffmoleküle nur eingebaut, wenn Methan oder langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe als Kohlenstoffquellen dienen.

Bezüglich des Verhältnisses zum Sauerstoff lassen sich mindestens drei Gruppen von Organismen unterscheiden. Aerobe Organismen vermögen Energie nur durch Atmung zu erzeugen und sind auf O<sub>2</sub> angewiesen. Bei der aeroben Atmung dient O<sub>2</sub> als Elektronen-Akzeptor. Anaerobe Organismen können nur in einem sauerstofffreien Milieu wachsen. Für sie ist O<sub>2</sub> toxisch. Bei der anaeroben Fermentation (Gärung) werden organische Substanzen unter Zuhilfenahme organischer H-Akzeptoren umgesetzt, d.h. Spaltprodukte des organischen Substrates dienen zugleich als Wasserstoff-Donatoren und als Wasserstoff-Akzeptoren. Fakultativ anaerobe Mikroorganismen wachsen sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von O<sub>2</sub>.

Der aerobe und der anaerobe Abbau unterscheiden sich stark im Nutzen für die Mikroorganismen. Ein Vergleich der Energieausbeuten aerober mit anaeroben Mikroorganismen zeigt, dass durch anaeroben Stoffwechsel lediglich 5 % des aeroben Energiegewinns zu erreichen sind (Energieausbeute des aeroben Stoffwechsels zu 100 % gesetzt).

Aufgrund dieser großen Unterschiede hinsichtlich des Energiegewinns ist es erklärbar, dass im Laufe der Evolution ein Stoffwechseltyp entstanden ist, bei dem der vom organischen Substrat abgespaltene Wasserstoff auf „gebundenen Sauerstoff“ übertragen wird. Gewissermaßen als „Sauerstoffträger“ fungieren dabei Nitrat, Sulfat, Schwefel, Carbonat oder andere Verbindungen. Die Befähigung zur Elektronenübertragung auf die genannten Verbindungen versetzt die Bakterien in die Lage, die Substrate auch ohne molekularen Sauerstoff weitgehend zu oxidieren und dadurch mehr Stoffwechselenergie zu gewinnen, als es durch Gärung (anaerobe Mikroorganismen) möglich wäre.

Der genannte Stoffwechselweg ist formal der aeroben Atmung ähnlich. Da dieser Prozess jedoch im Anaeroben stattfindet, spricht man auch von der anaeroben Atmung und unterscheidet „Nitrat-Atmung“, „Sulfat-Atmung“, „Carbonat-Atmung“ und andere. Aerob werden organische Substanzen bei vollständigem Abbau zu CO<sub>2</sub> oxidiert (Mineralisierung).

### 2.5.1.4 Chemische Struktur und Abbauverhalten

Die Abbaubarkeit einer Substanz wird wesentlich durch molekulare Struktur, Substituenten und funktionelle Gruppen bestimmt. Es ist nicht möglich, anhand der chemischen Struktur eines Schadstoffes dessen biologische Abbaubarkeit exakt vorauszusagen, da ein Bündel anderer, schwer im Voraus bestimmbarer Einflussgrößen für den Abbau mit verantwortlich sein wird.

Dennoch lassen sich einige allgemeingültige Regeln bezüglich der chemischen Struktur und der biologischen Abbaubarkeit organischer Substanzen erkennen (Lyman et al., 1990).

- Verzweigung: tertiäre und vor allem quarternäre C-Atome stellen starke Abbauhindernisse dar.

- Länge der C-Kette: Aliphaten oder aliphatische Seitenketten sind etwa unterhalb einer Kettenlänge von C12 mit abnehmender Kettenlänge zunehmend schwerer abbaubar
- Hochoxydierte Substanzen, wie z.B. hoch halogenierte Stoffe werden unter aeroben Bedingungen schwerer abgebaut, können jedoch eventuell unter anaeroben Bedingungen angegriffen (reduziert) werden.
- Gesättigte Aliphaten werden leichter angegriffen als die entsprechenden ungesättigten Verbindungen.
- Substituenten:
  - Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Amide und Aminosäuren werden leichter abgebaut als die entsprechenden Alkane, Olefine, Ketone, Dicarbonsäuren, Nitrile, Amine und Chloralkane.
  - Aromaten mit den Substituenten -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub> sind leichter, mit den Substituenten -F, -Cl, -NO<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H schwerer abbaubar.
  - Bei der letzten zuvor genannten Gruppe nimmt die Abbaubarkeit der Aromaten mit zunehmender Substitution stark ab.
  - Bei disubstituierten Benzolen mit den Substituenten -F, -Cl, -NO, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>3</sub>H und CR<sub>3</sub> sind die in meta- oder para-Stellung substituierten Substanzen leichter abzubauen als die in ortho-Stellung.
  - Bei Phenolen, die Halogene enthalten, bewirkt die meta-Position zur Hydroxylgruppe eine geringere Abbaubarkeit. Andererseits ist bei Substitution mit -NO<sub>2</sub> das o-Nitrophenol am schwierigsten abzubauen.
- Mit zunehmender Zahl der Benzolringe nimmt die Abbaubarkeit von polycyclischen Aromaten ab. Bei mehr als drei Ringen ist unter nicht optimierten Umweltbedingungen mit keinem relevanten Abbau mehr zu rechnen.
- Naphthalinverbindungen mit kleinen Alkylresten als Substituenten sind leichter abzubauen als die entsprechenden Phenylalanine.

### 2.5.1.5 Bioverfügbarkeit

Neben den stoffspezifischen Eigenschaften eines Schadstoffes hinsichtlich seiner prinzipiellen Verwertbarkeit durch Mikroorganismen ist es also von entscheidender Bedeutung, wie die Mikroorganismen Zugang zum verwertbaren Substrat haben. Die Verwertung organischer Substanzen findet ausschließlich in der wässrigen Phase statt.

Optimale Abbaubedingungen liegen prinzipiell dann vor, wenn der Schadstoff in physiologisch günstiger Konzentration im Wasser gelöst ist. Erfahrungen aus Feldexperimenten und Laboruntersuchungen zeigen jedoch, dass die Bioverfügbarkeit vieler umwelthygienisch bedeutsamer organischer Schadstoffe durch Adsorption und Einbindung in die Bodenmatrix stark limitiert werden kann (Scheffer & Schachtschabel, 1992; Van Afferden et al., 1992).

Gerade bei älteren Schadensfällen hatten die Schadstoffe oft Jahrzehnte Zeit, in den Boden und hier in die kleinsten Poren einzudringen. So ist verständlich, dass die häufig nur schwer wasserlöslichen Substanzen (beispielsweise Kohlenwasserstoffe) bei Spülverfahren, wie sie für die hydraulische Sanierung üblich sind, mit Wasser nicht quantitativ mobilisiert und damit dem Abbau zugänglich gemacht werden können.

Die Bioverfügbarkeit und somit den Sanierungserfolg zu erhöhen ist derzeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Die meisten Forschungsbemühungen befassen sich hierbei mit dem Einsatz von Tensiden (Filip et al., 1988; Amdurer, 1986; Wienberg, 1989; Thiern, 1994), dem Zusatz von anorganischen Substanzen (Parsons, 1988) oder mit Oxidationsverfahren (z.B. Oxidation mit Ozon) (Haeseler et al., 1993).

Insbesondere bei Schadensfällen mit Kohlenwasserstoffen ist es möglich, die Konzentration in der wässrigen Phase durch den Einsatz von Tensiden zu erhöhen und den Abbau der Schadstoffe überhaupt zu ermöglichen.

Die Wirksamkeit von anorganischen Zusätze beruht einerseits auf einer Verringerung der Adsorbierbarkeit der Schadstoffe an der Kornoberfläche und andererseits auf einer Zerstörung der Bodenmatrix, insbesondere bei Tonen.

Der Einsatz von Oxidationsverfahren, beispielsweise mit Ozon, zielt darauf ab, durch eine Oxidation der Schadstoffe diese in besser lösliche und daher bioverfügbarere Substanzen umzuwandeln. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Oxidation der Schadstoffe eine Vielzahl von Oxidationsprodukten entstehen können, über deren toxikologische Bedeutung derzeit noch sehr wenig bekannt ist.

### 2.5.1.6 Anpassungen von Mikroorganismen

Unter normalen Bedingungen entwickelt sich im Boden oder Wasser eine aus einer großen Zahl von Arten zusammengesetzte Flora. „Normal“ bedeutet dabei neutraler pH-Wert, Nährstoffreichtum und hoher Wassergehalt. Je stärker die Bedingungen von den normalen abweichen, je extremer also die physikalischen und chemischen Bedingungen in einem Ökosystem sind, um so geringer ist die Mannigfaltigkeit der Arten, um so größer ist aber auch die Individuenzahl einer Art in diesem Lebensraum. Der Lebensraum Boden ist aufgrund seiner vielen Heterogenitäten schon auf kleinstem Raum sehr komplex. So können auf kleinstem Raum signifikant unterschiedliche Nährstoff- und Sauerstoffverhältnisse vorliegen.

Bei den Bakterien und Pilzen haben sich verschiedene Anpassungen entwickelt, welche ihnen das Überleben unter ungünstigen Milieubedingungen ermöglichen. Bei den Pilzen sind die wesentlichen Anpassungen die Bildung von Sporen als Dauerformen und die Ausbildung von Ausläufern (Hyphen), die es ihnen ermöglicht, weiträumig Nährstoffe aufzunehmen.

Die fakultativen Anaerobier können sich schnell an ein wechselndes Sauerstoffregime anpassen. Dabei sind beispielsweise die denitrifizierenden Bakterien bevorteilt, wenn ausreichend Nährstoffe und Nitrat vorhanden sind, da ihnen die hohe Energieausbeute beim Abbau organischer Substanzen auch anaerob ein gutes Wachstum ermöglicht. Hinsichtlich eines Nährstoffmangels haben Bakterien verschiedene Anpassungen entwickelt. So können nährstoffreiche Bereiche aktiv besiedelt werden. Ebenso können sich Bakterien vorübergehend oder auf Dauer an Partikel anheften, welche Nährstoffe adsorbieren.

Generell reagieren Bakterien auf einen auftretenden Nährstoffmangel in abgestufter Form. Zunächst werden zur Verfügung stehende Nährstoffe effizienter und vollständiger verwertet, was mit einer reduzierten Ausscheidung von Stoffwechselprodukten verbunden ist. In der nächsten Stufe folgt eine Reduzierung der Zellgröße, wobei beispielsweise Stäbchen zu Kokken werden und keine Zellteilung mehr stattfindet. Als Endstadium kommt es schließlich zur Bildung von sogenannten Hungerformen oder Zwergformen, welche zwar noch stoffwechselaktiv bleiben, jedoch ihren Nährstoffbedarf drastisch reduziert haben. Bei Verbesserung des Nährstoffangebotes wachsen die Hungerformen meist sehr schnell wieder zu normalen Zellen aus.

## 2.5.2 Abbau im Boden

Der *abiotische* Abbau von Mineralölprodukten erfolgt über Oxidation des Substrates durch molekularen Sauerstoff und kann durch Schwermetallkationen katalytisch beschleunigt werden (Umweltforschungszentrum – 10. DECHEMA-Fachgespräch, 1993).

Der *biotische* Abbau organischer Stoffe erfolgt mit sehr unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Dies richtet sich nach den oben genannten Milieubedingungen.

Unter günstigen Bedingungen werden einfache Kohlenwasserstoffe im Boden durch Mikroorganismen innerhalb eines Jahres abgebaut. Dabei kommt die hohe mikrobielle Besiedlung (Zellzahlen von Bakterien zwischen  $10^{6-8}/g$ ) und die hohe oxidative Aktivität der Bakterien (Filip et al., 1988) zur Geltung. Beim Eintrag von Mineralölprodukten kommt es zunächst zu einer starken Verminderung der vorhandenen Bakterien (Artenvielfalt), da sich die Gleichgewichtsverhältnisse im Untergrund verändert haben (Verschiebung des Spektrums der Arten). Gleichzeitig setzt eine Vermehrung der kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien ein. Dabei kann die Mikrobenbesiedlung unter einem Mineralölschaden sehr hoch sein (Filip et al., 1988). Der Abbau an Kohlenwasserstoffen erfolgt erst in großer Menge, wenn Mischkulturen vorliegen, wobei etwa 100 Arten von Bakterien aliphatische, alizyklische und aromatische Kohlenwasserstoffe als einzige Kohlenstoffquelle benutzen.

**Tab. 2.5-1: Auflistung bekannter Halbwertszeiten von Kohlenwasserstoffen unter idealen Boden- und Nährstoff-Bedingungen (Block et al., 1990)**

Kohlenwasserstoffe	Halbwertszeit [Tage]
Toluol	5,8 - 6,5
p-Xylol	8,6 - 10,2
C <sub>12</sub> -Alkane	11 - 15
C <sub>13</sub> -Alkane	10
C <sub>14</sub> -Alkane	8 - 18
C <sub>15</sub> -Alkane	23 - 25
C <sub>16</sub> -Alkane	7 - 30
C <sub>17</sub> -Alkane	23 - 29
C <sub>18</sub> -Alkane	23 - 27
C <sub>19</sub> -Alkane	23 - 27
C <sub>20</sub> -Alkane	23 - 28
C <sub>21</sub> -Alkane	9 - 32
Phenanthren	< 6 - 43
Benzo(a)anthracen	63 - 231

Im Boden läuft ein aerober/„anaerober“ Aliphaten- und Aromatenabbau ab. Nähere Erläuterungen sind dem Abschnitt 2.5.4 zu entnehmen. Es soll noch darauf hingewiesen werden, dass die äußerst heterogene Zusammensetzung von Mineralölen eine verallgemeinernde genaue Vorhersage über den Verlauf der mikrobiellen Abbauvorgänge nicht möglich macht.

### 2.5.3 Abbau im Grundwasser

Wesentlich für den Abbau von MKW in der wassergesättigten Zone ist das Vorhandensein von im Grundwasser gelösten Sauerstoff. Die Sauerstoffsättigung schwankt in den oberflächennahen Grundwässern zwischen 1-10 mg/l. Der Abbau im Grundwasser unterscheidet sich, neben dem Fehlen einer freien Sauerstoffzufuhr, weiterhin vom Abbau in der ungesättigten Zone dadurch, dass Temperatur und Wassergehalt (als Haupteinflussfaktoren) weitgehend konstant sind.

**Tab. 2.5-2: Abbauraten von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser mit natürlicher Flora, Ausgangskonzentration in einer Gesamtmenge von 100 µl/l anderer Hochoctanbenzin-Komponenten (Verscheuren, 1983)**

Verbindung	Biodegradation bei 13° nach 192 h; [%]
n-Butan	0 % (Ausgangskonzentration 0,63 µl/l)
2-Methylbutan	2 % (Ausgangskonzentration 3,29 µl/l)
n-Pentan	70 % (Ausgangskonzentration 0,55 µl/l)
2,2-Dimethylbutan	25 % (Ausgangskonzentration 0,28 µl/l)
3-Methylpentan	7 % (Ausgangskonzentration 1,3 µl/l)
n-Hexan	46 % (Ausgangskonzentration 1,36 µl/l)
2,2,3-Trimethylbutan	62 % (Ausgangskonzentration 0,03 µl/l)
2,4-Dimethylpentan	11 % (Ausgangskonzentration 0,53 µl/l)
n-Heptan	49 % (Ausgangskonzentration 0,37 µl/l)
2,3,4-Trimethylpentan	13 % (Ausgangskonzentration 1,89 µl/l)
2,4-Dimethylhexan	0 % (Ausgangskonzentration 0,46 µl/l)
3-Methylheptan	45 % (Ausgangskonzentration 0,46 µl/l)
n-Octan	54 % (Ausgangskonzentration 0,34 µl/l)
2,2-Dimethylheptan	62 % (Ausgangskonzentration 0,09 µl/l)
Cyclopentan	0 % (Ausgangskonzentration 0,17 µl/l)
Ethylcyclopentan	95 % (Ausgangskonzentration 0,06 µl/l)
Methylcyclohexan	75 % (Ausgangskonzentration 0,05 µl/l)
Ethylcyclohexan	95 % (Ausgangskonzentration 0,06 µl/l)

Die im Sicker- und Grundwasser gelösten MKW, können im Gegensatz zu der residualen Ölsättigung oder den Ölkörpern mit fließfähigen funikular verteiltem Öl bei ausreichendem Sauerstoff- und Nährstoffangebot relativ schnell mikrobiell abgebaut werden, da als Folge der Dispersion sich das kontaminierte Grundwasser mit dem nicht kontaminierten vermischt und die Bakterien ungehindert zu den

Molekülen gelangen können. Durch diesen Abbau wird die Reichweite der „Fahne“ gelöster Bestandteile im Grundwasser verringert.

Der im Grundwasser gelöste Sauerstoff ist aber bei höheren MKW-Konzentrationen nicht ausreichend, um einen aeroben Abbau zu sichern, weiterhin sind die Keimzahlen im Grundwasser geringer als im Boden. Von daher ist es anzunehmen, dass der Abbau von MKW im Grundwasser quantitativ geringer ist als im Boden (Schewe, 1996).

Neben Sauerstoff stehen im Grundwasser als Elektronenakzeptoren die Anionen  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie das koloidal disperse dreiwertige Eisen zur Verfügung.

Die Tabelle 2.5-2 gibt einen Überblick über Abbauraten von Kohlenwasserstoffen im Grundwasser.

## 2.5.4 Abbau der Produktgruppen und Einzelstoffe

Nach Song et al. (1990) steht die mögliche biologische Abbaubarkeit der verschiedenen Mineralöle in Abhängigkeit von ihrem Siedepunkt und somit ihrer Molekularstruktur. Die Abbaubarkeit steigt in folgender Reihenfolge:

**Diesel** (↑ Siedepunkt, ↓ Abbau) ⇒ **Heizöl EL** ⇒ **Flugzeugtreibstoff** ⇒ **Benzin** (↓ Siedepunkt, ↑ Abbau)

Die Zusammensetzung von MKW, die bei Schadensfällen in den Untergrund gelangt sind, ändert sich im Laufe der Zeit. Dabei gasen/verdampfen zunächst leichtflüchtige MKW-Komponenten aus, so dass sich das Konzentrationsmaximum in der Verteilung der Einzelsubstanzen zu den höhersiedenden verschiebt. Die Änderung der Zusammensetzung von Mineralölprodukten, die sich im Verlauf mehrerer Jahre vollzieht, ist einerseits auf den mikrobiellen Abbau der MKW – bevorzugt der Normalparaffine – zurückzuführen, zum anderen decken die Mikroorganismen nicht nur ihren Energiebedarf durch die MKW-Verwertung, sondern sie bauen auch zelleigene Verbindungen auf. Nach dem Absterben der Mikroorganismen werden diese Verbindungen – isoprenoide, terpenoide und stereoide Kohlenwasserstoffe freigesetzt.

Durch die Alterung von Mineralölkontaminationen kommt es zur Verdunstung und Auslaugung der leichtflüchtigen und wasserlöslichen MKW, was zu Erhöhung der Viskosität dieser Stoffe (bzw. der Phase) und damit zu einer geringeren Mobilität/Beweglichkeit führt.

Aufgrund der veränderten stofflichen Zusammensetzung sind alte MKW-Schadensfälle schlechter biologisch zu sanieren als frische Schadensfälle.

### 2.5.4.1 Aliphaten – Abbau (aerob)

Der aerobe Abbau der mittel- bis langkettigen n-Alkane ( $\text{C}_9 - \text{C}_{20}$ ) erfolgt in der Regel durch eine monoterminale Oxidation (mikrobiologischer Angriff auf die Kohlenwasserstoffkette nur an einem Ende). Über die jeweiligen Abbaustufen Alkanol – Alkanal – Carbonsäure ist das Reaktionsprodukt des Abbaus in allen Fällen Acetyl-CoenzymA, das weiter zu Methan oder Kohlendioxid abgebaut oder als Grundbaustein zum Aufbau zelleigener Substanzen der Mikroorganismen verwendet werden kann.

Neben diesem monoterminalen Abbau können die n-Alkane sowohl subterminal (Angriff zwischen den Kettenenden des Kohlenwasserstoffmoleküls) als auch diterminal (Angriff an beiden Kettenenden) abgebaut werden (Amdurer, 1986).

Iso-Alkane widerstehen dem Abbau (Isoprenoide und Huminstoffe), können aber prinzipiell von der Seitenkette her sehr langsam abgebaut werden. Mit zunehmender Zahl der Verzweigungen sind die iso-Alkane immer schlechter abbaubar.

Ringförmige gesättigte Alkane (Cycloalkane/Naphthene/Cycloparaffine/Alicyclen) werden ebenfalls weniger gut abgebaut. Cycloalkane unterliegen dem kometabolischen Abbau.

Während die oben beschriebenen Abbauewege für die mittleren Kettenlängen gelten, werden länger-kettige n-Alkane (Paraffine, Asphalte) schwer oder gar nicht abgebaut. Für Asphalte wird unter günstigen Milieubedingungen ein teilweiser, wenn auch sehr langsamer Abbau angenommen (Ellis, 1985).

Für kurzkettige n-Alkane ( $\leq 8$  C-Atome) gilt auf Grund der Zunahme der Löslichkeit für Lipide (insbesondere der damit verbundenen hohen Affinität zu der Zellmembran), dass in höheren Konzentrationen, also bei der Wassersättigung, bzw. beim Ausbilden einer freien Ölphase sich dann ein toxischer Effekt einstellt (Edel, 1995). Gasförmige Alkane mit 1– 4 C-Atomen können nur von wenigen spezialisierten Bakterienstämmen abgebaut werden.

Alkene können auch von verschiedenen Mikroorganismen in Anwesenheit von Sauerstoff an der Doppelbindung angegriffen werden. Das entstandene Epoxid ist instabil und zerfällt über mehrere Zwischenstufen in Alkohole, Ketone und schließlich Säuren, die weiter abgebaut und mineralisiert werden. Allerdings nimmt die Abbaubarkeit von Alkenen mit steigender Zahl der Doppelbindungen ab.

#### **2.5.4.2 Aliphaten – Abbau (anaerob)**

Über den anaeroben Abbau der n-Alkane gibt es unterschiedliche Auffassungen. Einige Autoren schreiben, dass die „Aliphaten nur aerob abgebaut werden (Ausnahmen: Methan, sehr langsam anaerob; Alkene: anaerob Angriffe möglich)“ (Edel, 1995).

Andererseits wurde ein anaerober n-Alkan-Abbau durch denitrifizierende Pseudomonaden und durch sulfatreduzierende Konsortien beschrieben, wobei jedoch Mechanismen und Verbreitung dieser Prozesse bisher weitgehend unzureichend aufgeklärt sind.

Insgesamt scheinen jedoch unter anaeroben Bedingungen n-Alkane relativ persistent zu sein.

Für ungesättigte Alkane, verzweigte Alkane und Cycloalkane gibt es bisher nur unsichere oder keine Nachweise. So konnte unter anaeroben Bedingungen ein KW-Abbau von 19 – 23 % nachgewiesen werden; dabei lag die Generationszeit bei 24 h (Haeseler et al., 1993).

In der Abbildung 2.5-2 wird der aerobe bzw. anaerobe Aliphatenabbau dargestellt.

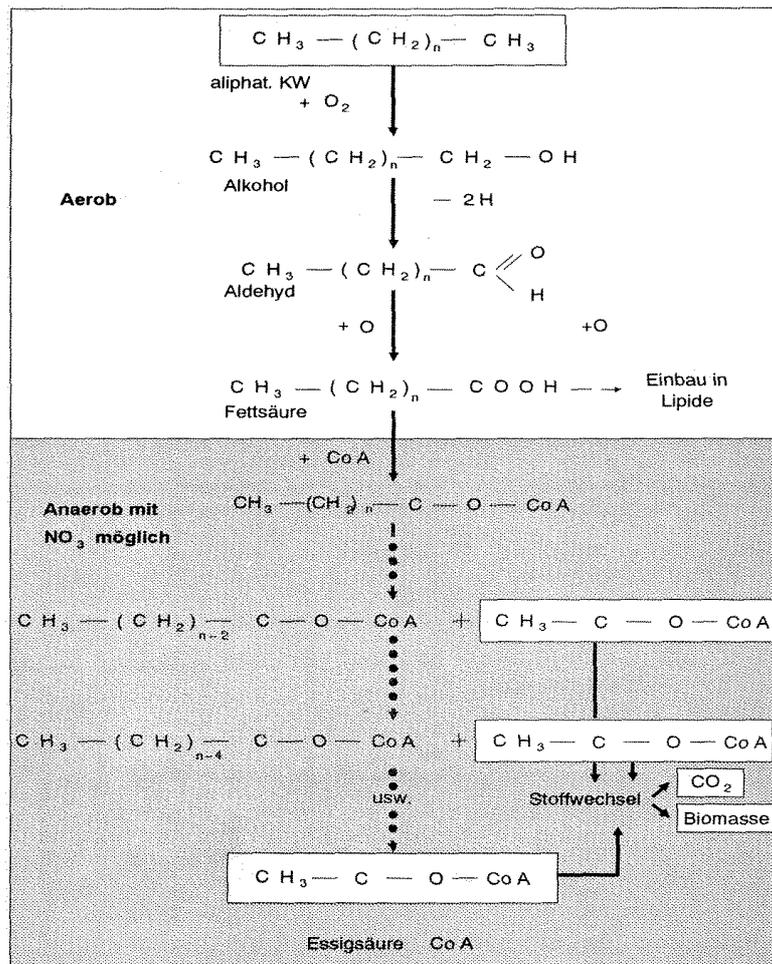


Abb. 2.5-2: Mikrobieller Abbau der Aliphaten; CoA: Coenzym A (LfU, 1991)

Die biologische Abbaubarkeit der Aliphaten wird durch drei Faktoren bestimmt:

- physikalische Eigenschaften, die von der Zahl der Kohlenstoffatome bzw. der Kettenlänge abhängig sind,
- Struktur und
- Toxizität.

Für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe gilt, dass die Abbaubarkeit in folgender Reihenfolge abnimmt:

n-Alkane >> iso-Alkane >> Alkene >> Cycloparaffine

⇒ **niedermolekulare Kohlenwasserstoffe:**

- sind gasförmig oder flüssig und flüchtig
- können toxisch wirken
- Abbau nur durch begrenzte Zahl von Arten

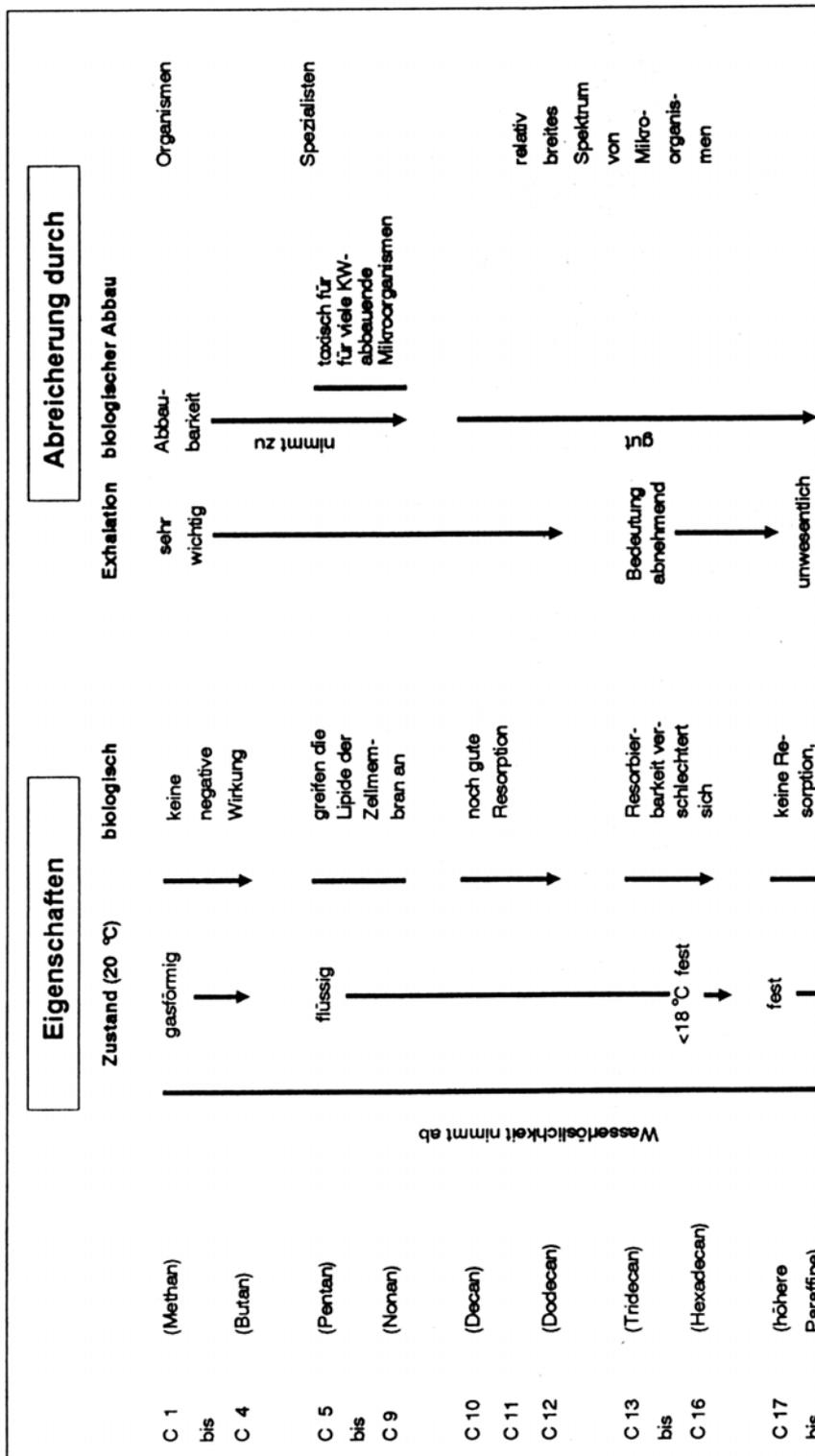
⇒ **mittlerer Bereich der Kohlenwasserstoffe:**

- weniger flüchtig und gut abbaubar (keine Schädigung der Zellmembran)

⇒ **hochmolekulare Kohlenwasserstoffe:**

- nicht bzw. kaum flüchtig
- können nicht mehr ohne weiteres resorbiert werden
- besser abbaubare Komponenten werden bevorzugt metabolisiert

Tab. 2.5-3: **Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Beziehung zwischen Molekülgröße, Eigenschaften und Abreicherung, Resorption (Aufnahme in die Zelle) ist Voraussetzung für den mikrobiologischen Abbau ( LfU, 1991)**



### 2.5.4.3 Aromaten – Abbau (aerob)

Aromatische Verbindungen sind in der belebten Natur weit verbreitet (Lignine, Tannine, Phenole, Cumarine, Flavonoide, aromatische Aminosäuren, u.a.). Die Aromaten sind aufgrund ihrer Molekülgröße im Vergleich zu den PAK und den schwerflüchtigen Chloraromaten recht gut wasserlöslich (mit der Einführung der Alkylgruppen sinkt die Wasserlöslichkeit jedoch schnell). Aus diesem Grund sind derartige Verbindungen einem mikrobiellen Abbau im allgemeinen gut zugänglich.

Der aerobe Abbau der Aromaten kann über verschiedene Stoffwechselwege erfolgen, er führt aber immer über die zwei Verbindungen Brenzkatechin und Protokatechuat, wobei die BTEX-Aromaten hauptsächlich zum Brenzkatechin abgebaut werden. Die BTEX-Aromaten werden in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit als unproblematisch und gut abbaubar eingestuft.

Der Abbau erfolgt im Wesentlichen über drei Stufen:

- (1) Der Benzolring wird unter Verbrauch von Sauerstoff in ein Phenolderivat, Brenzkatechin, umgewandelt, das zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthält.
- (2) In der zweiten Stufe wird der Ring des Brenzkatechin unter Verbrauch von Sauerstoff zwischen den beiden Hydroxylgruppen oder zwischen einer OH-Gruppe und einem C-Atom gespalten.
- (3) In der dritten Stufe werden die nun offenkettigen Verbindungen weiter in Säuren und Aldehyde gespalten, die in den Stoffwechsel eingeschleust werden.

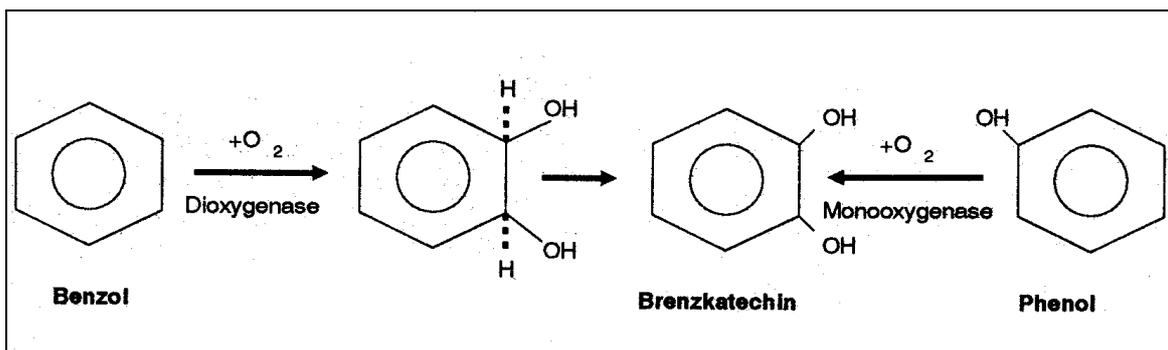


Abb. 2.5.3: Einleitende Schritte des aeroben Abbaus von Benzol und Phenol Abbau (LfU, 1991)

Charakterisierung des Abbauverhaltens:

- monocyclische Aromaten werden schlechter abgebaut als die aromatischen Säuren und Phenole; das Vorhandensein besser abbaubarer Kontaminanten (z.B. Phenol), kann den Abbau so lange verzögern, bis solche „Cosubstrate“ aufgebraucht sind,
- innerhalb der BTEX-Aromaten nimmt die Abbaubarkeit mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten ab, Xylole sind am schlechtesten abbaubar,
- grundsätzlich ist die Metabolisierung in Mikroorganismengemeinschaften effizienter als durch Einzelorganismen, Cosubstrate können hier die Abbauleistung verbessern,
- bei Benzol bestimmt die Bildung des abbaubaren Brenzkatechins die gesamte Umsatzgeschwindigkeit,
- wie bei allen anderen Verbindungen können auch bei der aeroben Metabolisierung der Aromaten Umbau- und Teilabbauprodukte gebildet und ausgeschieden werden,
- bei Aromaten mit Alkylseitenketten, wie Ethylbenzol, können Mikroorganismen, denen die Fähigkeit zum Abbau von Ringverbindungen fehlt, die Seitenketten angreifen oder transformieren,
- der anaerobe Abbau ist meist unvollständig; der Energiegewinn ist bedeutend geringer als beim aeroben Abbau, die Mikroorganismen wachsen daher nur sehr langsam,
- die BTEX-Aromaten werden in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit als unproblematisch und gut abbaubar eingestuft,
- ihre relative Abbaubarkeit ist besser als die der Cycloalkane und schlechter als die der verzweigten Alkane.

Einen Überblick über den aeroben Aromatenabbau veranschaulicht die Abbildung 2.5-4.

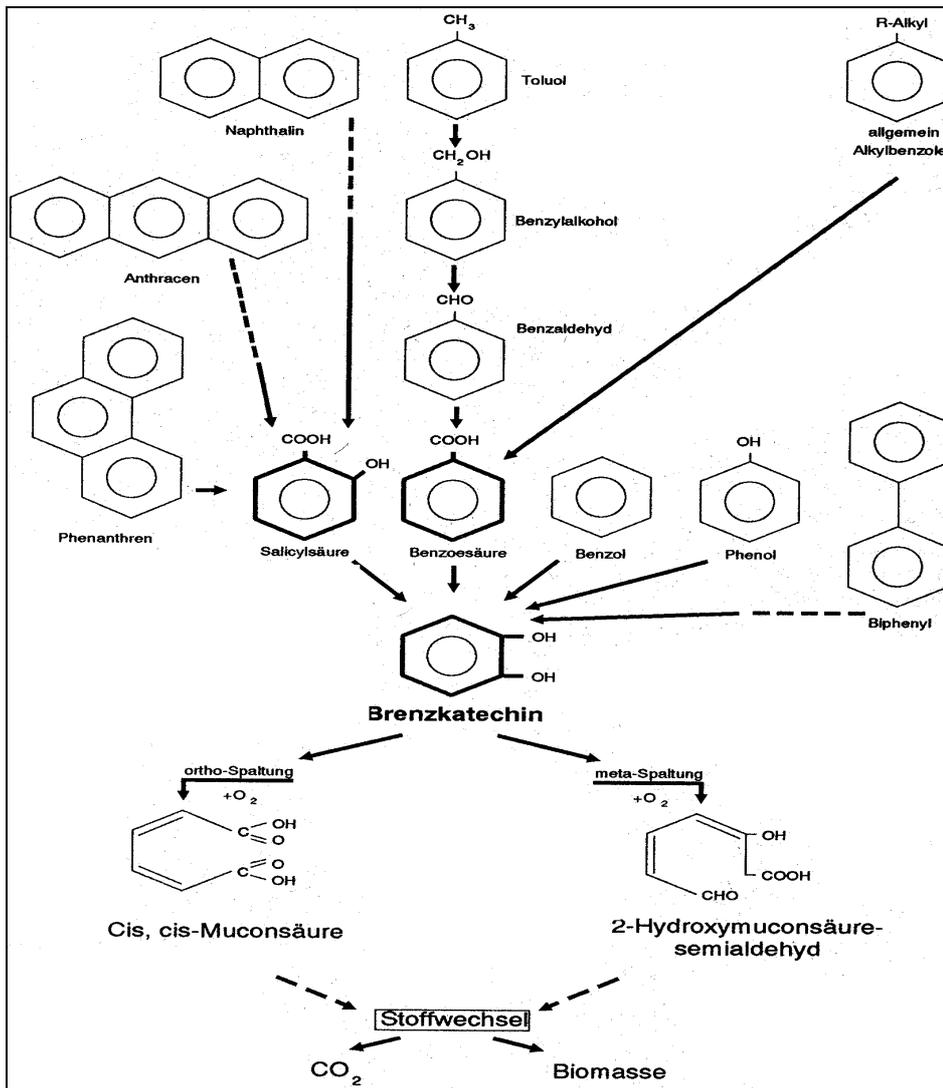


Abb. 2.5-4: **Aerober Abbau der Aromaten, schematische Übersicht (Schlegel & Schmidt, 1992 und Gottschalk, 1986)**

#### 2.5.4.4 Aromaten – Abbau (anaerob)

Für aerobe Prozesse dient Sauerstoff als Elektronenakzeptor. Dagegen werden Nitrat, dreiwertiges Eisen, vierwertiges Mangan, Sulfat und Kohlendioxid als Elektronenakzeptoren unter anaeroben Bedingungen benötigt (vgl. Tab. 2.5-4).

Für BTEX-Aromaten sind die Redoxreaktionen von Benzol in Tabelle 2.5-5 aufgelistet.

Durch diese Reaktionen werden Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid und Wasser mineralisiert. Dabei werden metabolische Zwischenprodukte in Form von Ionen und organischen Säuren und reduzierte Endprodukte als Wasserinhaltsstoffe freigesetzt. Diese Stoffe verändern den Grundwasserchemismus. Durch Beobachtung von Elektronenakzeptoren und/oder metabolischen Zwischenprodukten lassen sich die biologischen Aktivitäten nachweisen und dokumentieren (UBA, 1999).

Im Schadensbereich wird gelöster Sauerstoff, Nitrat, und Sulfat aufgrund der biotischen Abbauprozesse (Redox-Reaktionen unter Beteiligung von Mikroorganismen und Oxidationsmitteln) verbraucht. Durch die Nutzung von Nitrat durch die Mikroorganismen im anaeroben Milieu verschwinden Nitrate und der Ammoniumgehalt steigt an. Auch die Sulfatgehalte nehmen durch die Reduktion des Sulfats zu Schwefelwasserstoff ab.

Weiterhin werden vorhandenes Mangan und Eisen unter anaeroben Bedingungen zu ihrer zweiwertigen Oxidationsstufe reduziert. Die Ionen liegen im Grundwasser gelöst vor und gelten als klassische Indikatoren für reduzierende Milieubedingungen.

So liegen z.B. im Schadensbereich erhöhte Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zum An- und Abstrom vor.

**Tab. 2.5-4: Biotische Abbaureaktionen in thermodynamisch günstigster Reihenfolge (UBA, 1999)**

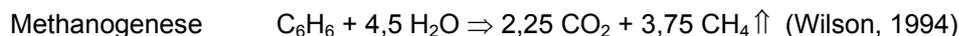
Rangfolge	Elektronenakzeptor	Reaktion	Metabolisches Zwischenprodukt	Bezeichnung
1	$\text{O}_2$	aerob	$\text{CO}_2$	Sauerstoffreduktion
2	$\text{NO}_3^-$	anaerob	$\text{N}_2, \text{NH}_4^+, \text{NO}_2^-, \text{CO}_2$	Denitrifizierung
3	$\text{Fe}^{3+}$	anaerob	$\text{Fe}^{2+}$ (gelöst)	Eisen(III)-Reduzierung
4	$\text{Mn}^{4+}$	anaerob	$\text{Mn}^{2+}$ (gelöst)	Manganreduzierung
5	$\text{SO}_4^{2-}$	anaerob	$\text{H}_2\text{S}$	Sulfatreduzierung
6	$\text{CO}_2$	anaerob	$\text{CH}_4$	Methanogenese

**Tab. 2.5-5: Abbaureaktionen von BTEX am Beispiel des Benzols mit verschiedenen Oxidationsmitteln (für vollständige Mineralisierung) (Wisotzky & Eckert, 1997)**

$\text{O}_2$ – Reduktion	$7,5 \text{ O}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Mn(IV)}$ – Reduktion	$15 \text{ MnO}_2 (\text{s}) + \text{C}_6\text{H}_6 + 30 \text{ H}^+$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 18 \text{ H}_2\text{O} + 15 \text{ Mn}^{2+}$
$\text{NO}_3^-$ – Abbau	$6 \text{ NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6 + 6 \text{ H}^+$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3 \text{ N}_2 \uparrow + 6 \text{ H}_2\text{O}$
	$3,75 \text{ NO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_6 + 0,75 \text{ H}_2\text{O} + 7,5 \text{ H}^+$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ NH}_4^+$
$\text{Fe(III)}$ – Reduktion	$30 \text{ Fe(OH)}_3 (\text{s}) + \text{C}_6\text{H}_6 + 60 \text{ H}^+$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 78 \text{ H}_2\text{O} + 30 \text{ Fe}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$ – Reduktion	$3,75 \text{ SO}_4^{2-} + \text{C}_6\text{H}_6$	$\Rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 3,75 \text{ H}_2\text{S} * \uparrow + 3 \text{ H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{S}$  liegt im Wasser als gelöste Form vor:  $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$ .  $\text{H}_2\text{S}$  ist bei  $\text{pH} < 7$  die überwiegende Spezies.

Eine weitere Reaktion die ablaufen kann, ist die:



Beim Abbau anderer Kohlenwasserstoffe als Benzol treten stöchiometrisch nur unwesentlich veränderte Verhältnisse auf (UBA, 1999).

Filip et al. (1988) fanden, dass **Toluol** sowohl bei  $10^\circ\text{C}$  als auch bei  $20^\circ\text{C}$  abgebaut wird, jedoch **nicht Benzol** und **Xylol** (innerhalb des Untersuchungszeitraumes von 7-12 Monaten). Der Abbau war gekoppelt mit der Umwandlung von Nitrat und Nitrit (als Elektronenakzeptor) unter Bildung von ATP. Sulfatreduzierende Bedingungen stellten sich unter anaeroben Bedingungen ohne Nitrat:

- bei  $20^\circ\text{C}$  nach 1 Monat und
- bei  $10^\circ\text{C}$  nach 2 Monaten

ein.

Eine vollständige Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  und Biomasse aus Toluol und den drei Isomeren des Xylols durch Mikroorganismen aus dem Aquifer wurde 1992 von Van Afferden unter strikten anaeroben Bedingungen bei Gegenwart von Sulfat als Elektronenakzeptor beschrieben.

Der anaerobe Abbau ist meist unvollständig. Der Energiegewinn ist bedeutend geringer als beim aeroben Abbau und die Mikroorganismen wachsen daher nur sehr langsam. Häufig können die Aromaten nur durch mehrere Mikroorganismen abgebaut werden (Synergismus), wobei der Abbau dadurch

limitiert sein kann, dass sich aus Nährstoffmangel die Mikroorganismen, die die einleitenden Schritte katalysieren, nicht vermehren können.

#### 2.5.4.5 Zwischenprodukte

Wie in den vorhergehenden Abschnitten ausgeführt, verläuft der biologische Abbau der hier besprochenen MKW über mehrere Zwischenschritte. Im Allgemeinen werden diese Intermediate vollständig umgesetzt, d.h. entweder katabolisch zum Zwecke der Energiegewinnung letztendlich zu CO<sub>2</sub> (CH<sub>4</sub>) und H<sub>2</sub>O abgebaut, oder anabolisch genutzt, um körpereigene Substanz aufzubauen (Biomassevermehrung – Wachstum). Eine weitere Möglichkeit besteht in der mehr oder weniger direkten Inkorporation innerhalb der Biomasse, wie es bei bestimmten Fettsäuren (die als Intermediate beim n-Alkan-Abbau auftreten) in die Lipide beobachtet wurde.

Da sich im Boden und im Aquifer keine Reinkultur (wie sie im Laborexperiment zur Untersuchung eingesetzt werden kann), sondern eine Mischkultur befinden, muss eine Anhäufung eines oder mehrerer Intermediate, die evtl. in Laborexperimenten hemmend oder toxisch wirken, nicht zur Hemmung der gesamten Abbaukette führen. In der Natur findet ein synergistischer Effekt statt (ähnlich einer Kettenreaktion), d.h. das Endprodukt aus einem Abbauweg einer Spezies ist gleichzeitig das Ausgangsprodukt für eine andere Mikrobenspezies, usw. Auf diese Weise findet dann ein vollständiger Abbau statt, der bis zu einer Mineralisierung, oder zu schwer oder sehr langsam abbaubaren Verbindungen (Huminstoffe) führt.

#### 2.5.4.6 Abbau weiterer Schadstoffe / Additive

PAK: Je höher die Kernanzahl dieser Stoffe, desto geringer der Abbau und stärker die Toxizität und Wasserunlöslichkeit. Durch Adsorptionsversuche wurde die starke Anlagerung an Bodenpartikel nachgewiesen (Ukschiess, 1996). Höhere Gehalte organischen Materials oder eine feinkörnige Bodenstruktur wirken sich negativ auf die Verfügbarkeit und damit Abbaubarkeit der PAK aus. Diese Stoffe werden vorzugsweise durch Streptomyceten und Weißfäulepilze angegriffen.

Motoren- und Getriebeöle: Eine Mineralisierung kann stattfinden.

Antiklopfmittel: Die Verbrennungsprodukte der Scavenger (1,2-Dibromethan und 1,2-Dichlorethan) sind stark korrosiv. Ein Abbau ist möglich. Die Bleibestandteile können im Boden akkumuliert werden.

Schmierstoffe: Diese Öle haben genauso wie die Kraftstoffe für den Boden und das Grundwasser eine hohe Gefährdung und unterliegen einem ähnlichen Abbau.

Reinigungsmittel zählen zu den Halogenkohlenwasserstoffen (Chlorkohlenwasserstoffe) und werden im Boden und Wasser nur schwer abgebaut. Sie besitzen eine starke Tendenz zur Akkumulation und können sogar Beton durchdringen. Die Emulgatoren (oberflächenaktive Waschmittel) reduzieren das natürliche Sorptionsvermögen des Bodens. Der Boden wird für Mineralöle und alle anderen Schadstoffe durchlässiger.

Schwefelsäure ist gut wasserlöslich und hat eine hohe Reaktivität in Abhängigkeit von der Konzentration. Eine Auswaschung und Umwandlung ist möglich.

Ethylenglykole sind langfristig abbaubar.

Beim Methanol und den anderen Alkoholen ist eine langfristige Oxidation und ein Abbau denkbar.

Durch Bestandteile in den Filterinhaltsstoffen, dem Schlamm aus den Tanks und den Abscheiderinhalten sind Ausgasungen wegen der hohen Flüchtigkeit nicht ausgeschlossen. Eine spätere Mineralisierung ist nicht unmöglich.

Bei den fett- und ölverschmutzten Mitteln, den Stoßdämpferölen, den Ölfiltren, dem Glykolether, den Lackschlämmen, den Farbresten, den Bestandteilen der Hydrauliköle, den Kompressionskondensaten sowie den Putzplatten und der Putzwolle ist auch eine Mineralisierung wahrscheinlich.

Die genannten Abbauprozesse für die Schadstoffe der Mineralölbranchen im Boden finden auch im Schutzgut Grundwasser und im Schutzgut Oberflächenwasser statt. Auf eine Aufzählung und Wiederholung wird verzichtet.

#### Mischkontaminationen

In der Praxis wird man nur selten kontaminierte Standorte antreffen, die nur mit einem einzigen Schadstoff verunreinigt sind. Bei der überwiegenden Anzahl aller Altlasten handelt es sich vielmehr um Mischkontaminationen unterschiedlicher Stoffe. Inwieweit ein biologischer Abbau von Schadstoffen eines Substanzgemisches von Mischsubstrateffekten beeinflusst wird, ist nicht in jedem Fall im Vorhinein zu beurteilen und wird maßgeblich von der Stoffkombination, den Eigenschaften der Einzelstoffe und den Milieubedingungen bestimmt.

Folgende Effekte sind möglich:

- Förderung des Abbaus durch Erhöhung der Bioverfügbarkeit: Co-Kontaminanten dienen immer dort als Lösungsvermittler, wo die Konzentration von schwer wasserlöslichen Kontaminanten in Lösung höher ist als ihre Löslichkeit in reinem Wasser.
- Förderung des Abbaus durch Ermöglichen eines kometabolischen Abbaus: Co-Kontaminanten können Mikroorganismen als Wachstumssubstrate dienen, wenn der Abbau schwerabbaubarer Kontaminanten keine Energie liefert. Co-Kontaminanten können den Abbau strukturverwandter, aber schwerere angreifbarer Stoffe ermöglichen (Induktion).
- Hemmung des Abbaus durch toxische Komponenten bei Mischkontaminationen: mit Additions- oder Verstärkungseffekten muss gerechnet werden, wenn verschiedene inhibitorische Kontaminanten vorhanden sind.
- Hemmung des Abbaus durch sequentiellen Abbau der einzelnen Komponenten.
- Wenn die Mischkontamination aus unterschiedlich gut verwertbaren Stoffen besteht, werden die schwer angreifbaren Kontaminanten häufig erst dann abgebaut, wenn der Bestand an leicht zugänglichen Stoffen erschöpft ist.