

Nutzung von Natural Attenuation Prozessen bei der Altlastenbearbeitung

Hermann Rügner*, Peter Grathwohl**

*Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (in der Helmholtz Gemeinschaft)

**Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Universität Tübingen

Natural Attenuation als Option im Rahmen der Altlastenbearbeitung

Definition:

Natural Attenuation (NA) bezeichnet den unter natürlichen Bedingungen stattfindenden Rückgang der Schadstoffkonzentrationen (Wiedemeier et al., 1999) bzw. –Frachten (Teutsch & Rügener, 1999) im Grundwasser im Abstrom einer Kontaminationsquelle (Abb. 1). Sofern die schadstoffspezifischen Eigenschaften in Kombination mit den hydrogeochemischen und -geologischen Bedingungen einen Abbau- bzw. Rückhalt der Schadstoffe begünstigen, können diese Prozesse im Rahmen der Altlastenbearbeitung genutzt werden. Voraussetzung dafür ist der Nachweis, dass diese Prozesse ausreichen, um eine nicht mehr tolerierbare Ausbreitung der Schadstoffe nachhaltig zu verhindern (US-National Research Council, 2000). In den USA ist Monitored Natural Attenuation (MNA) in der Zwischenzeit ein akzeptiertes Sanierungskonzept (ASTM, 1998; US-EPA, 2001).

Stand der Implementierung:

Anleitungen zur Nutzung von NA in Deutschland sind z. Zt. noch in der Diskussion. Im Rahmen des Förderschwerpunkts KORA (Kontrollierter Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwasser und Böden – Laufzeit: 2002-2007) werden gegenwärtig die hierzu notwendigen wissenschaftlich-technischen, verwaltungstechnischen und juristischen Grundlagen erarbeitet (KORA-Broschüre, 2006; Steiner & Struck, 2003). In einem Gemeinschaftsprojekt der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) und dem Zentrum für Angewandte Geowissenschaften an der Universität Tübingen (ZAG) wurden bereits 1999-2003 mehrere Studien zu den fachlichen Grundlagen sowie zum Nachweis und zur Bewertung von NA-Prozessen erarbeitet (Teutsch et al., 2001; Rügener & Teutsch, 2002) und die Konzepte an Referenzstandorten erprobt (Rügener et al., 2004a,b). Es konnte gezeigt werden, dass geeignete Untersuchungs- und Bewertungsmethoden zur Verfügung stehen und NA prinzipiell im Rahmen der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden kann.

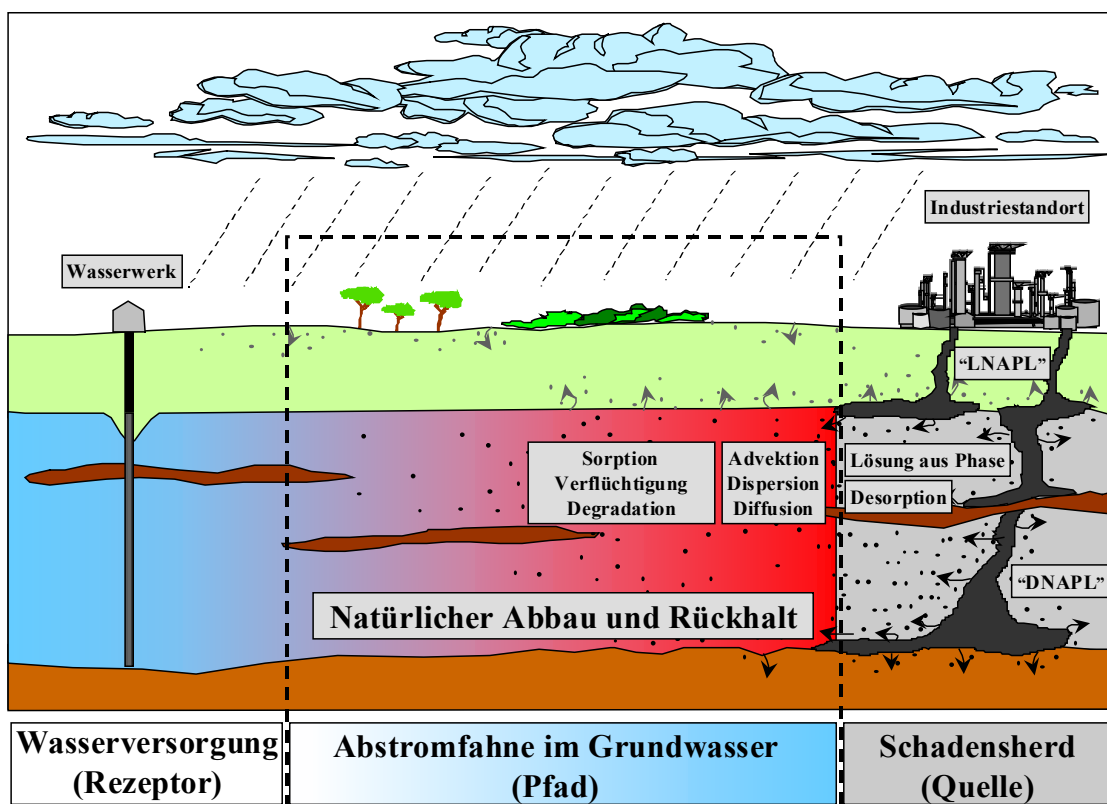


Abb. 1: Nutzung von Natural Attenuation Prozessen in der Altlastenbearbeitung (nach Schüth, 1994).

Natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen im Grundwasser

Der Transport gelöster Schadstoffe erfolgt generell durch Advektion und hydrodynamische Dispersion (Dispersion und Diffusion). Diese bewirken eine Migration der gelösten Schadstoffe im Aquifer in Grundwasserfließrichtung (Abb. 2). Die Schadstoffmasse im Wasser wird i.d.R. durch die Freisetzungsrates aus dem Schadstoffherd ("Quelle") bestimmt (Lösung aus dem Schadstoffherd in Abhängigkeit von Wasserlöslichkeit und Lösungskinetik). Sorptionsprozesse können das Fortschreiten der Schadstofffahne im Aquifer mehr oder weniger stark verzögern. Sorption tritt jedoch nicht bei allen Stoffen gleichermaßen auf, gering lösliche Verbindungen sorbieren im Allgemeinen relativ stark und werden dadurch auch entsprechend stark retardiert (Grathwohl, 1998). Nur der biotische und/oder abiotische Abbau sowie die Verflüchtigung der Schadstoffe in die in vielen Fällen angrenzende wasserungesättigte Zone führen dazu, dass eine Schadstofffahne nach einer gewissen Zeit einen räumlich/zeitlich mehr oder weniger stationären Zustand erreicht. In diesem Fall wird die Transportrate der Schadstoffe im Aquifer durch den gleichzeitig stattfindenden Abbau und/oder durch Verflüchtigung der Stoffe kompensiert.

In natürlichen Aquiferen sind i.d.R. Bakterien in genügend hoher Anzahl vorhanden, daher werden sehr viele organische Verbindungen mikrobiell gut abgebaut. Die Abbauraten sind dabei je nach Art des Schadstoffes und den jeweils vorherrschenden Milieubedingungen unterschiedlich hoch (Bjerg et al., 1995, 1999; Borden et al., 1995; Tab. 1). Limitierungen bei der Zulieferung von Reaktionspartnern (bspw. die Einmischung von Sauerstoff als Elektronenakzeptor) können zu einer langsamen Abbaukinetik beitragen. Nach McCarthy (1997) lassen sich verschiedene Abbauprozesse/Abbauwege unterscheiden:

- 1) Bakteriellies Wachstum aufgrund der Oxidation organischer Verbindungen (diese wirken als Elektronendonator); (a) unter An- (aerob) bzw. Abwesenheit von Sauerstoff (b) (anaerob).
- 2) Bakteriellies Wachstum aufgrund der Reduktion der organischen Verbindung (diese wirkt als Elektronenakzeptor; z.B. Halorespiration).
- 3) Fermentation (= Gärung): Die abzubauenende organische Verbindung wirkt sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor.
- 4) Kometaabolismus: Der Abbau eines Substrats führt gleichzeitig zum Abbau der organischen Schadstoffe.

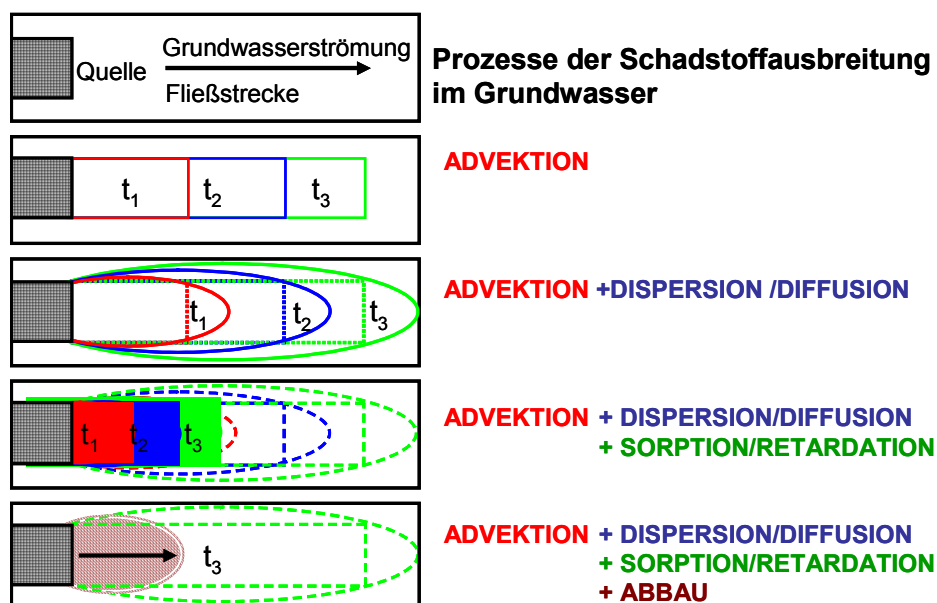


Abb. 2: Relevante Prozesse bei der Schadstoffausbreitung (aus Schiedek et al., 1997).

Natural Attenuation Potential einiger wichtiger Schadstoffgruppen

Ammonium: Der wesentliche Abbauprozess für Ammonium ist die Nitrifikation – Abbau des Ammoniums (NH_4^+) zu Nitrat (NO_3^-) unter Anwesenheit von Sauerstoff durch Bakterien (Stumm und Morgan, 1996). Christensen et al. (2001) konnten bei Untersuchungen im Abstrom von Abfalldeponien zeigen, dass Ammonium auch unter reduzierenden Bedingungen abbaubar ist. Inwieweit dies wesentlich zum Abbau unter Feldbedingungen beiträgt, ist derzeit noch Gegenstand weiterer Forschungsprojekte.

BTEX, Phenole, Naphthalin (Nap), niedrig chlorierte LHKW, etc.:

Natürliche Abbauprozesse sind für die Gruppe der BTEX-Aromaten mit am besten dokumentiert. BTEX und einige weitere organische Verbindungen (z.B. Phenole, Nap, niedrig chlorierte LHKW, etc.) werden unter aeroben Bedingungen (1a) oxidiert und von den Mikroorganismen als kohlenstoff- und energielieferndes Substrat benutzt. Sauerstoff wird dabei als Elektronenakzeptor zu H_2O und CO_2 umgesetzt. Ist der zur Verfügung stehende Sauerstoff verbraucht (anaerobe Bedingungen, 1b), werden, soweit vorhanden, zunächst Nitrat, dann Eisen- und Manganoxide und Sulfat reduziert. Toluol und Ethylbenzol scheinen dafür besonders geeignet. Es wurde eine Reihe anaerober Mikroorganismen isoliert, die Toluol oder Ethylbenzol mit Nitrat, Sulfat und Eisen als Elektronenakzeptoren oder sogar fermentativ (3) abbauen können (Lovley und Lonergan, 1990; Evans et al., 1991; Rabus et al., 1993; Meckenstock, 1999). Xylole können mit Nitrat und Sulfat als Elektronenakzeptor abgebaut werden. Benzolabbau unter eisen^(III)- und sulfat-reduzierenden Bedingungen konnte in Sedimenten gezeigt werden. Die Experimente zeigen einerseits, dass Benzol unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar ist, andererseits gibt es momentan keine eindeutigen Hinweise auf mögliche Abbauewege (Lovley et al., 1994, 1995; Weiner und Lovley, 1998). Wenn alle anderen Elektronenakzeptoren verbraucht sind, findet die methanogene Umsetzung der organischen Verbindungen statt. Dabei werden die organischen Verbindungen durch fermentative Bakterien (3) zu CO_2 und Acetat und H_2 umgesetzt. Acetat und H_2 werden dann durch methanogene Bakterien weiter zu Methan umgesetzt. Im Allgemeinen sind die Abbauraten unter anaeroben Bedingungen jedoch sehr viel geringer als unter aeroben Bedingungen.

Tabelle 1: NA-Potential der wichtigsten Schadstoffgruppen unter unterschiedlichen Milieubedingungen: (+ bis ++) gut bis sehr gut; (+/-) intermediär; (-) schlecht; (?) wenig verlässliche Feld- und Labordaten; kursiv: Limitierungen. Die Einschätzungen repräsentieren im Wesentlichen den heutigen Kenntnisstand, sind aber nicht allgemein gültig (nach Rügner & Teutsch, 2002).

Stoffgruppen:	Aerober Abbau	Anaerober Abbau	Sorption, Fällung
Höher chlor. LHKW Höher chlor. Benzole	(-)	(+) <i>Oft durch Abbau v. Co-Substraten limitiert</i>	(-)
NH_4^+ , Phenole, BTEX, Nap, nieder chlor. LHKW, Mono-/Dichlorbenzol	(+ bis ++) <i>Oft durch Einmischung von Elektronenakzeptoren (v.a. O_2) limitiert</i>	(+/-) <i>Mischungs-/Ratenkonstanten limitiert</i>	(-)
MTBE u.ä.	-	-	-
3-Ring PAK Heterozyklische Aromaten	(+/-)	(+/-)	(+/-) <i>ggf. beschleunigter Transport durch Sorptionsungleichgewicht</i>
4-6-Ring PAK	(?)	(?)	(+ bis ++) <i>ggf. beschleunigter Transport auf Partikeln</i>
Schwermetalle (diverse)	(-)	- Hg: (+/-), <i>ggf. toxische Nebenprodukte</i>	(+ bis ++) As: (+/-)

Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW): Für den biologischen Abbau von höher chlorierten Verbindungen wie z.B. Perchlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE), Trichlorethan (TCA), Tetrachlormethan (CCl_4), Chlorbenzole, u.a.) stellt die reduktive Dehalogenierung unter anaeroben Bedingungen den wirkungsvollsten Abbauprozess dar (Überblick bei Rifai et al., 1995a,b; Nyer & Duffin, 1997; Wiedemeier et al., 1999). Dabei werden die chlorierten Verbindungen zum einen direkt als Elektronenakzeptoren (2) genutzt, wobei z.B. Wasserstoff oder Acetat als Elektronendonator verbraucht wird. Die auch im Feld beobachtete Stimulierung der reduktiven Dehalogenierung durch andere Elektronendonatoren wie z.B. Toluol (im Labor auch Laktat oder Methanol) ist sehr wahrscheinlich auf die Fermentation (3) dieser Stoffe zurückzuführen, bei der Wasserstoff gebildet wird. Zum anderen führt auch der Kometaabolismus (4) zur reduktiven Dehalogenierung, d.h. dass im Zuge des Abbaus einer organischen Verbindung (z.B. Phenol; Hopkins et al., 1993) LHKW nebenbei durch entstehende Enzyme mit umgesetzt werden (Vogel et al., 1987; Reineke & Schlömann, 1997). Für niedrig chlorierte LHKW können je nach Bedingungen wiederum oxidative Abbauprozesse deutlich begünstigt sein.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK): Die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigt ein bezüglich ihres natürlichen Abbau- und Rückhaltevermögens je nach Wasserlöslichkeit bzw. Anzahl der (Benzol-)Ringe unterschiedliches Verhalten. So werden z.B. Naphthalin und in geringerem Ausmaß auch 3-Ring PAK (Phenanthren, Acenaphthen, Fluoren) unter aeroben Bedingungen im Labor relativ gut abgebaut (Stieber et al. 1993). Unter reduzierenden Bedingungen, wie sie oftmals an den Feldstandorten (v.a. ehem. Gaswerke) vorherrschen, ist Nap in den meisten Fällen ebenfalls gut abbaubar (Meckenstock et al. 2000; Annweiler et al. 2000). Höher kondensierte PAK sind deutlich schlechter abbaubar bzw. werden erst abgebaut, wenn Nap bzw. die Monoaromaten (Benzol, Phenol, etc.) bereits abgebaut sind (Würdemann et al., 1995). Für die >4-Ring-PAK ist aufgrund der hohen Sorptionskapazität der meisten Böden und Aquifermaterialien unter Feldbedingungen die Sorption der wichtigste Rückhalteprozess (Zamfirescu, 2000). Unter Feldbedingungen ist meist Acenaphthen (Ace) am problematischsten, da es bei einer relativ hohen Wasserlöslichkeit und eingeschränktem biologischem Abbau die größten Transportweiten unter den PAK erreicht.

Heterozyklische Aromaten: Im Abstrom ehemaliger Gaswerkstandorte treten mit den PAK oftmals auch Heterozyklen auf (heterozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, die Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten, bspw. Benzo- und Dibenzofuran, Pyridin, Quinolin, Carbazol, etc.). Diese kommen entweder direkt im Teeröl vor oder entstehen als Abbauprodukte. Heterozyklen verfügen im Vergleich zu den PAK über eine relativ hohe Wasserlöslichkeit und einige dieser Verbindungen sind i.d.R. schlecht biol. abbaubar (Schmid et al., 1997; Gieg et al., 1996; Sato et al., 1997; Hammer et al., 1998). Viele dieser Verbindungen sind toxisch, manche sind karzinogen, womit von ihnen eine Gefahr für das Grundwasser ausgehen kann (Johansen, 1996; Dyreborg, 1996). Untersuchungen an einem ehemaligen Gaswerkstandort in SW-Deutschland ergaben, dass diese Verbindungen Fahnenlängen bis einige Hunderten von Metern aufweisen können (Zamfirescu und Grathwohl, 2001). Die beobachteten Transportweiten entsprachen dabei denen des Acenaphthens (unter den PAK i.d.R. die mobilste persistente Verbindung).

Methyltertiärbutyläther (MTBE): MTBE wurde seit Ende der 70er Jahre (in Deutschland Ende der 80er Jahre) dem Benzin zugegeben und tritt daher oft im Zusammenhang mit Schadensfällen an Tankstellen oder Tanklagern zusammen mit Mineralölkohlenwasserstoffen auf. MTBE verfügt über eine hohe Wasserlöslichkeit und ist nur schlecht biologisch abbaubar. MTBE kann durchaus zu Abstromfahnen im Bereich von einigen bis vielen Hunderten von Metern führen (Schirmer et al., 2000; McKnight et al., 2005).

Zeitliche Aspekte im Zusammenhang mit Natural Attenuation

Betrachtet man die zeitliche Entwicklung eines typischen Schadensfalles, so lassen sich sowohl für den Schadensherd als auch für die sich daraus entwickelnde Abstromfahne mehrere Stadien unterscheiden (Abb. 3: $t_1 - t_5$). Ein Schadensherd, bei dem über viele Jahre Schadstoffe in den Untergrund gelangten, wird über lange Zeiträume Schadstoffe emittieren. Die Schadstofffahnen können entweder einen stationären Zustand erreicht haben, sich weiter ausdehnen oder sogar schrumpfen (Wiedemeier et al., 1999). Welcher Zustand vorliegt hängt von dem Alter der Verunreinigung und den Untergrundgegebenheiten ab.

Eine Reihe der heute untersuchten Altstandorte müssen bezüglich ihrer zeitlichen Entwicklung den Stadien t_3 und t_4 zugeordnet werden, d.h. die beobachteten Fahnen sind stationär oder annähernd stationär, die Emission aus den Schadensherden hingegen wird noch über lange Zeiträume anhalten. Daraus wird ersichtlich, dass eine Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse im Rahmen der Altlastenbearbeitung immer als eine Langzeitperspektive betrachtet werden muss. Dies belegen unter anderem auch Experimente zur Lösung von Schadstoffphasen aus Pools (Schadensherdbereiche mit zusammenhängender Schadstoffphase) und Blobs (Schadensherdbereiche mit fein verteilter residualer Schadstoffphase), die an den Univ. Tübingen und Stuttgart durchgeführt wurden (Eberhard & Grathwohl, 2002). Die Vorstellung, dass "Natural Attenuation" die Schadstoffquelle innerhalb einer absehbaren Zeit vollständig entfernt, ist nur in wenigen Einzelfällen wahrscheinlich.

Abstromfahnen, die über einen längeren Zeitraum keinen stationären Zustand erreichen, also in ihrer Entwicklung zwischen t_2 und t_3 einzuordnen sind, können im Falle massiver Schadstoffeinträge schlecht abbaubarer Schadstoffe entstehen (z.B. LHKW-Fahnen im aeroben Milieu, MTBE-Fahnen). Für diese Fälle stellt die alleinige Nutzung von NA-Prozessen sehr wahrscheinlich keine Entscheidungsoption dar. Auch zwischen t_2 und t_3 (und zwar absehbar über viele Jahrzehnte) einzuordnen sind die Abstromfahnen \pm immobilier Schadstoffe (diese sind darüber hinaus meist auch nur sehr gering löslich; z.B. höhere PAK). Diese erreichen i.d.R. nur Längen um wenige 10er Meter und könnten somit unter dem Gesichtspunkt des natürlichen Rückhaltes durchaus im Rahmen einer NA-Betrachtung eingeordnet werden.

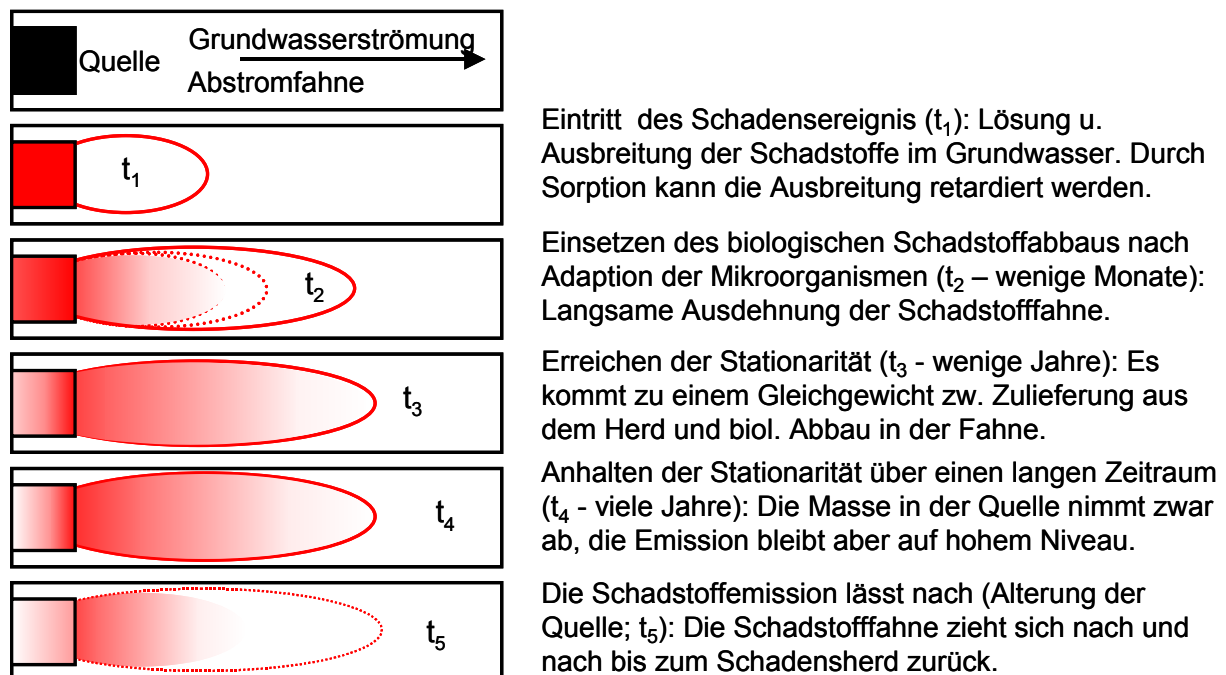


Abb. 3: Entwicklungsstadien von Schadstofffahnen im Grundwasser (aus Deutsch & Rügner, 1999).

Statistische Auswertungen von Fahnenlängen (Literaturdaten)

Natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse führen dazu, dass Abstromfahnen im Grundwasser trotz lange anhaltender Einträge oftmals nur ein begrenztes Ausmaß annehmen. Insbesondere die Schadstofffahnen, die durch BTEX-Verunreinigungen verursacht wurden, erreichen meist nur eine begrenzte Ausdehnung (Hubbard et al., 1994; Rice et al., 1995). Im Rahmen einer von der Universität Tübingen und der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg ausgearbeiteten Studie (Schiedek et al., 1997; Abb. 4) wurde versucht, einen umfassenden Überblick über alle auch in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlichten Fahnenlängen für alle wesentlichen organischen Schadstoffgruppen zu geben. Diese Studie belegt die zu erwartende Abfolge abnehmender Fahnenlängen für CKW (chlorierte Kohlenwasserstoffe) > Phenole > Benzol > BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) > PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). Diese Ergebnisse werden auch durch neuere Studien im Wesentlichen bestätigt (Mace et al., 1997; Mc Nab et al., 1999).

Aus den Statistiken der Fahnenlängen an gut untersuchten Standorten lässt sich auf das grundsätzliche NA-Potenzial für verschiedene Schadstoffgruppen schließen. Allerdings darf hier nicht vergessen werden, dass die Daten von sehr unterschiedlichen Standorten stammen und dies keinesfalls eine standortbezogene Einzelfallbetrachtung ersetzen kann.

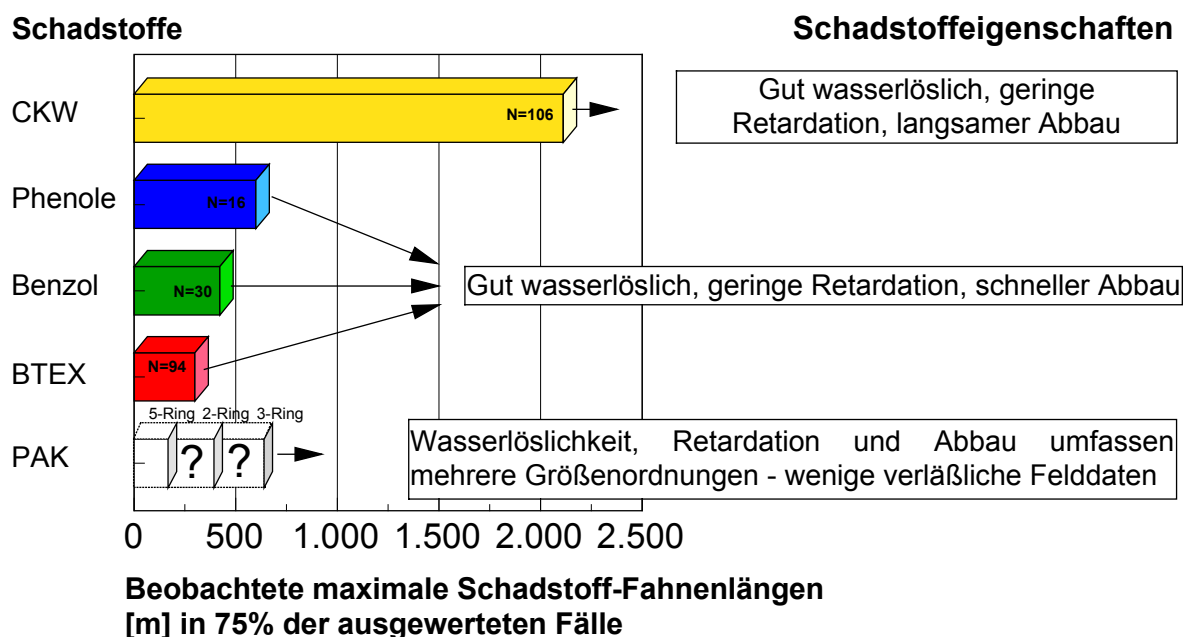


Abb. 4: Charakteristische Fahnenlängen verschiedener Schadstoffe im Grundwasser (aus Schiedek et al., 1997).

Nachweiskriterien für NA-Prozesse

Die Quantifizierung natürlicher Abbauprozesse unter Feldbedingungen gestaltet sich i.d.R. schwierig. Gründe dafür sind die heterogenen Untergrundverhältnisse, die Heterogenität der Schadensquellen sowie die Komplexität der beteiligten Abbaureaktionen und weiterer Wechselwirkungen (bspw. Sorption). Prinzipiell werden die folgenden Kriterien als Anzeichen für einen etablierten natürlichen Rückhalt/Abbau empfohlen (z.B. Rifai et al., 1995; Nyer & Duffin, 1997; vgl. auch US-EPA OSWER 1999):

- Abnahme der Konzentration der Schadstoffe im Grundwasser im unterstromigen Bereich des Schadenherdes. Dies kann z.B. im Vergleich mit der Konzentration einer nicht reaktiven und nicht abbaubaren Substanz erfolgen (z.B. Wiedemeier et al., 1995).
- Abnahme der Konzentration von potentiellen Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3^- , Mn^{IV} , Fe^{III} , SO_4^{2-} , CO_2) im Vergleich zu den Konzentrationen in unbelasteten Bereichen des Aquifers (natürlicher Hintergrundwert) und das Auftreten von erhöhten Konzentrationen von Abbauprodukten wie z.B. CO_2 , Eisen(II) oder Methan (z.B. Rifai et al., 1995; vgl. Tab. 2).
- Nachweis der mikrobiellen Aktivität *in situ* durch Laborversuche mit Originalmaterial aus dem kontaminierten Aquiferbereich.

Tabelle 2: NA-Indikatoren für verschiedene Stoffgruppen (aus Rügner und Teutsch, 2002).

Stoffgruppe	Wesentliche NA Indikatoren (neben der Konzentrationsabnahme der Zielsubstanz)	Metabolite	Isotopen-signaturen	Weitere Indizien
Höher chlor. Ethene, div. höher chlor. LHKW (CCl_4 , Chloroform, etc.), höher chlor. Benzole:	Hohe Konz. an Elektronendonatoren (z.B. BTEX, Phenole, DOC, etc.) im direkten Abstrom / in der Fahne (\rightarrow Fermentation). Bedingungen sind reduzierend: d.h. oxidierte Spezies (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) fehlen in der Fahne bzw. sind erniedrigt, reduzierte Spezies (NH_4^+ , Fe^{II} , Mn^{II} , S^{2-} , CH_4 , H_2) sind erhöht. Näherung: Eh < 100 mV, O_2 < 1-2 mg/L. pH-Werte nehmen im Abstrom zu.	Ethene: TCE, cis-DCE, VC, Ethen, (Ethan), Cl^- . Chlor-benzole: nieder chlor. Benzole.	Ethene: $\delta^{13}C$: Zielsubstanz im Abstrom ist isotopisch schwerer, Metabolite isotopisch leichter (bei weiterem Abbau ggf. wieder schwerer).	Einfluss ggf. auf: pH-Wert, LF, T, HCO_3^- , Ca, Mg, etc.
NH_4^+ :	O_2 ist im Grundwasser vorhanden bzw. wird über Grundwasserneubildung geliefert (oxische Bedingungen). DOC und ggf. weitere red. Verbindungen wie bspw. BTEX u.a. (Konkurrenz um O_2) sind nicht relevant bzw. abnehmend.	NO_3^- , ggf. tritt NO_2^- auf.	--	
BTEX, nieder chlor. LHKW, Mono-/ Di-chlorbenzol:	Im Umfeld der Fahne treten Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-}) auf bzw. nehmen zu. DOC und weitere red. Verbindungen (CN^- , NH_4^+ , u.a.) als Konkurrenz um e^- -Akzeptoren sind nicht relevant bzw. abnehmend. Metaboliten wie CO_2 , Fe^{II} , S^{2-} , CH_4 nehmen - je n. Redoxbedingungen - im weiteren Verlauf der Fahne ab.	Abbauprodukte sind nur z.T. bekannt und schwer nachzuweisen (z.B. für PAK: Dihydroxy-Derivate).	BTEX/Nap: $\delta^{13}C$, δD : Zielsubstanz im Abstrom ist isotopisch schwerer.	
Nap, 3-ring PAK:	Abbau: (siehe BTEX). Sorption: (siehe 4-6-ring PAK).			
4-6-ring PAK und ähnliche:	Günstig bzgl. Sorption am Aquifermaterial sind: Kleine Korngrößen (\leq Feinkies), hohe C_{org} -Gehalte ($>> 1$ mg/g) bzw. stark sorbierende Lithokomponenten (kohlige Beimengungen, Torf).		Noch nicht Stand der Technik.	Oft nicht nachweisbar (geringe Konz.).
Schwer-metalle (diverse):	Bzgl. der Sorption am Aquifermaterial können - je nach Spezies - hohe KAK (schluffiges/toniges Material) bzw. hohe C_{org} -Gehalte günstig sein. Fällungsprozesse sind - je nach Spezies - unter aeroben und anaeroben Bedingungen möglich.			

Bestimmung des NA-Potentials auf Basis von Punktmessungen

Sofern ein gut ausgebautes Grundwasser-Messstellennetz an einem Standort existiert, können die NA-Raten auf der Basis von Punktmessungen (Stichtagsbeprobung) abgeschätzt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings entweder eine besonders geeignete Lage der Messstellen entlang einer so genannten "center line" innerhalb der Abstromfahne oder eine ausreichende Messstellendichte im Abstrom des Standorts. Im ersten Fall können die NA-Raten direkt aus der Abnahme der Schadstoffkonzentrationen in zunehmendem Abstand zum Schadensherd berechnet werden. Im zweiten Fall können auf der Basis von ausreichend dicht beieinander positionierten GW-Messstellen die Schadstofffrachten (Immission) in unterschiedlichem Abstand zum Schadensherd berechnet und aus der Abnahme der Fracht eine NA-Rate abgeleitet werden.

Eine 3-dimensionale Kartierung von Schadstofffahnen ermöglichen die seit einigen Jahren auf dem Markt befindlichen Direct-Push-Verfahren (Butler et al., 1999; Schulmeister et al., 2003; Dietrich & Leven, 2006). Diese auf einer Spezial-Rammsondierungstechnik beruhenden multifunktionellen Untersuchungsmethoden erlauben eine im Vergleich zu Standardbohrungen zeit- und kostenoptimierte Charakterisierung des Untergrunds. Die verschiedenen Technologien (z.B. GEOPROBE®, FUGRO®) verbinden dabei die Vorteile erprobter Sondierungstechniken mit der Möglichkeit, während des Bohrfortschritts Messungen bzw. Probenahmen durchzuführen. Gemessen werden können z.B. die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Sediments (Sand/Ton-Log) als auch online die Konzentrationen von Schadstoffen. Neueste Entwicklungen erlauben auch die Bestimmung der hydraulischen Eigenschaften des Untergrunds. Es können darüber hinaus tiefenhorizontierte Boden-, Wasser- und Gasproben gezogen werden. Diese Techniken werden ergänzt durch neue Miniatur-Probenahmetechniken für den temporären und permanenten Einsatz sowie zum Aufbau von Multilevel-Monitoring-Netzwerken zur Langzeitbeobachtung (Abb. 5). Einen geeigneten (nicht zu grobkörnigen) Untergrund vorausgesetzt, erreichen die DP-Rammsondierungen Tiefen bis max. 30 bis 50 m.

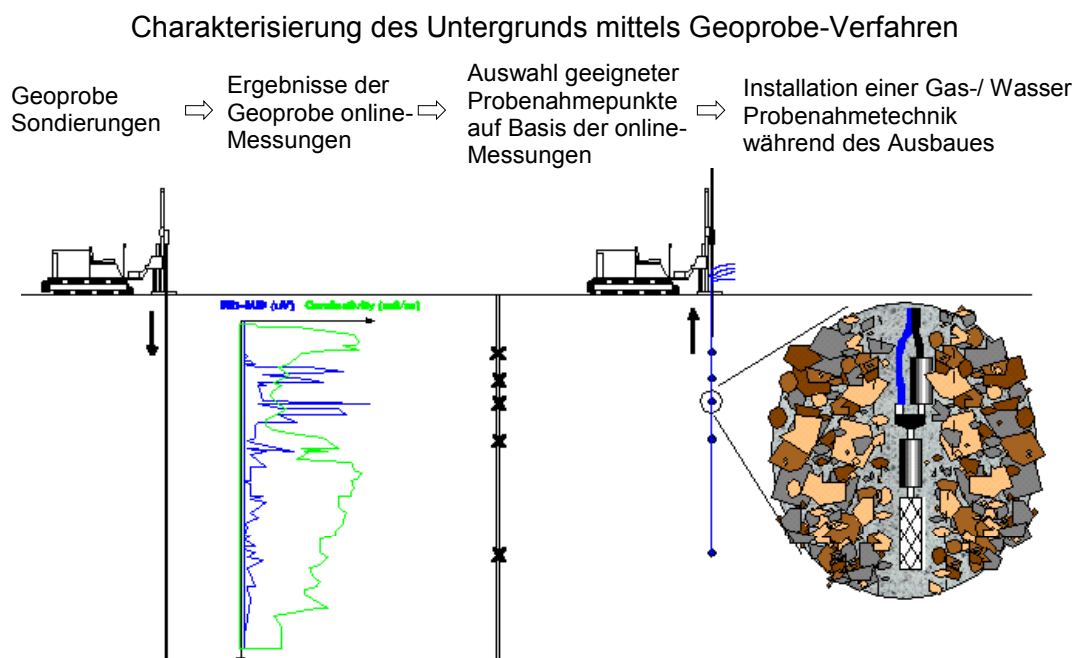


Abb. 5: Hochauflösende Charakterisierung des Untergrunds mittels Direct-Push-Verfahren und ergänzenden Probennahmetechniken (nach Weiß & Körner, 2001).

Quantifizierung von Natural Attenuation über die integrale Bestimmung von Schadstofffrachten (Immissionspumpversuche)

Die Charakterisierung einer Schadstofffahne mittels punktuell, also an einzelnen Grundwassermessstellen bestimmten Schadstoffkonzentrationen ist auch bei einer relativ hohen Messstellendichte mit großen Unsicherheiten behaftet. Gründe dafür sind i.d.R. die Aquiferheterogenität (bevorzugte Fließwege, gering durchlässige Bereiche), die komplexen hydrogeologischen Verhältnisse (räumlich variable hydraulische Gradienten, Transportrichtungen und Transportgeschwindigkeiten) sowie die üblicherweise inhomogene Verteilung der Grundwasserkontaminanten im Schadensherd.

Für die Bestimmung von natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Feld eignen sich daher (einen gut durchlässigen Untergrund vorausgesetzt) integrale Untersuchungsmethoden (Durchführung von Immissionspumpversuchen) besonders gut (Holder et al., 1998, Teutsch et al., 2000, Ptak et al., 2000; Bockelmann et al., 2001; Bayer-Raich, 2004). Bei diesem neuen Verfahren werden an einem definierten Kontrollquerschnitt (Abb. 6) innerhalb der Schadstofffahne Pumpversuche durchgeführt, bei denen die Positionen eines oder mehrerer Pumpbrunnen, die Pumpraten und die Pumpzeiten so gewählt werden, dass die Schadstofffahne komplett über ihre gesamte Breite erfasst wird (Immission). In den Pumpbrunnen werden während der Pumpmaßnahmen für einen oder mehrere Schadstoffe die Konzentrationsganglinien gemessen. Mit Hilfe analytischer oder numerischer Auswerteprogramme lassen sich aus den Konzentrationsganglinien die mittleren Konzentrationen im Einzugsgebiet der Pumpversuche bzw. auf der Grundlage eines Strömungs- und Transportmodells die Gesamtschadstofffrachten an den untersuchten Kontrollquerschnitten bestimmen. Durch den Vergleich der Schadstofffrachten über mehrere, in verschiedenem Abstand zum Schadensherd positionierte Kontrollflächen kann der Schadstoffabbau an einem Standort quantifiziert werden (Bockelmann et al., 2001). Die praktische Anwendbarkeit des neuen integralen Verfahrens der Immissionspumpversuche zur Bestimmung von Natural Attenuation Raten wurde bereits an mehreren Feldstandorten demonstriert (Peter et al., 2004, Bockelmann et al., 2003, Rügner et al., 2004a,b).

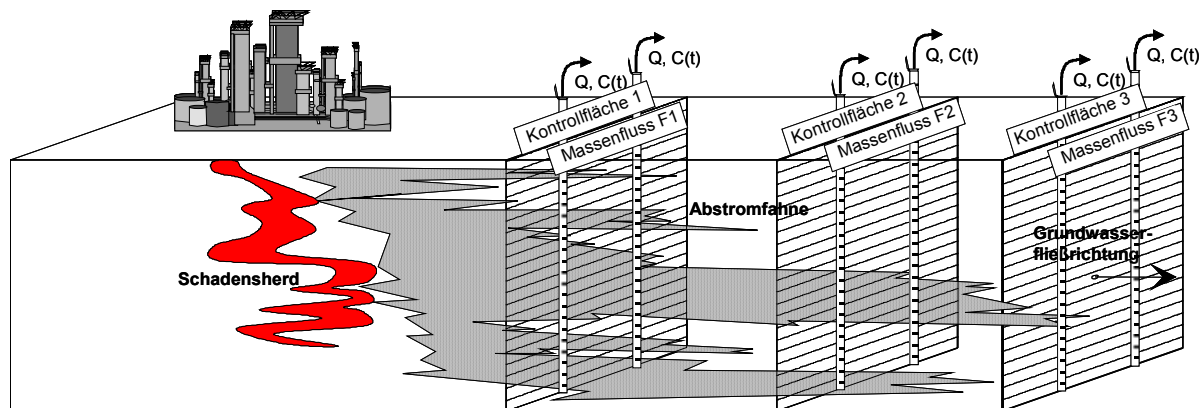


Abb. 6: Quantifizierung von Natural Attenuation durch Bestimmung von Schadstofffrachten (hydraulisch) an Kontrollebenen (aus Bockelmann et al., 2001).

Isotopensignaturen stabiler Isotope (v.a. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H) können zur Bestimmung von Abbauprozessen im Untergrund eingesetzt werden (Ertl et al., 1996; Hunkeler et al., 1999; Sherwood-Lollar et al., 1999; Meckenstock et al., 1999; Richnow & Meckenstock, 1999). Die Methode beruht darauf, dass der biologische (sowie abiotische) Abbau von Schadstoffen in vielen Fällen zu einer Verschiebung der Isotopensignaturen sowohl in den Abbauprodukten als auch in der verbleibenden Fraktion der Ausgangsverbindung führt (Isotopenfraktionierung). Demgegenüber führen Prozesse wie Advektion, Dispersion und Sorption, die auch zu einer Konzentrationsabnahme im Abstrom von Schadensfällen führen können, in der Regel zu keiner im Untergrund messbaren Isotopenfraktionierung (Beneteau et al., 1999). Anhand einer Verschiebung z.B. der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Signatur organischer Schadstoffe sowie deren Abbauprodukte im Abstrom eines Schadensherdes lässt sich somit auf den Abbau schließen (Abb. 7). Sind darüber hinaus die ursprüngliche $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Signatur (z.B. aus Bestimmungen im Schadensherd) sowie die Fraktionierungsfaktoren (α_{C}) bekannt (z.B. auf der Basis von Laborexperimenten), lässt sich der in situ Abbau quantifizieren.

- 11 -

Weitere Methoden zum Nachweis von NA

Nachweis von NA auf Basis der Metabolitenanalyse:

Aufgrund der zunehmenden Kenntnisse über den anaeroben Abbau von z.B. BTEX und PAK in den letzten Jahren (Annweiler et al., 2000; Meckenstock et al., 2000; Spormann & Widdel, 2000) wird diskutiert, ob die Analyse von Metaboliten als eine zuverlässige Methode zur Detektion von anaerobem Abbau benutzt werden kann (Beller, 2000; Griebler et al., 2004). Voraussetzung hierfür ist, dass die Metabolite spezifisch für einen bestimmten Abbauweg sind, in genügend hoher Konzentration im Grundwasser auftreten und nicht durch sonstige anthropogene Quellen in den Aquifer kommen können. Die Metabolite werden aus Wasserproben extrahiert, derivatisiert und mittels GC-MS-Analyse untersucht. Werden bestimmte Metabolite gefunden, sind sie ein Beweis für den Abbau bestimmter Substanzen, die Abbauraten können auf diese Weise allerdings nicht quantifiziert werden. Es handelt sich somit um eine qualitative Methode zur positiven Feststellung von NA. Die Abwesenheit von Metaboliten kann andererseits nicht als Abwesenheit von NA gedeutet werden. Ein mögliches Problem der Methode besteht darin, dass die Metabolitenkonzentrationen im Grundwasser stark schwanken können, und z.T. die Nachweisgrenzen für die einzelnen Stoffe unterschritten werden.

Für BTEX und PAK wurden schon erfolgreiche Studien von biologischem Abbau mit Metabolitenanalyse durchgeführt. Erfolg versprechend ist die Methode momentan für die Bestimmung von Abbauaktivitäten für Toluol (spezifischer Metabolit ist Benzylsuccinat oder Phenylitakonsäure), Xylol (z.B. Methylbenzylsuccinat), Naphthalin (Naphthoat und reduzierte Derivate) und Methylnaphthalin (Naphthylmethylsuccinat). Für den anaeroben Abbauweg von Benzol gibt es momentan noch keine schlüssigen Erkenntnisse. Andere häufig auftretende aromatische Säuren wie z.B. Benzoesäure sind zentrale Stoffwechselprodukte und können auch aus dem Abbau von Naturstoffen wie Aminosäuren resultieren. Sie sind daher nicht spezifisch für BTEX-Abbau.

Neue zeitlich und räumlich integrierende Langzeit-Monitoring-Methoden:

Für das zeitlich integrierende chemisch/analytische Monitoring im Grundwasser wird seit einigen Jahren das auf der Nichtgleichgewichtseinstellung beruhende Dosimeter-Prinzip zur Grundwasserbeprobung entwickelt. Das Dosimeter basiert auf Keramikmembranen mit geeigneten Adsorbentien (je nach Stoffgruppe z.B.: Amberlite®, Tenax oder XAD-Harze), die je nach Betriebsweise trocken oder wassergesättigt verwendet werden. Die Dosimeter werden in die Grundwassermessstellen eingebracht und verbleiben dort während des gesamten zu beprobenden Zeitraums (Wochen/Monate). Das Verfahren ist für die Schadstoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (16 EPA PAK; Bopp et al., 2005) der aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTEX; Martin et al., 2003) und der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) in Laborversuchen und im Feld validiert. Zur Zeit werden Dosimeter für verschiedene Pharmazeutika getestet.

Als eine weitere Methode zur umfassenden Charakterisierung von schadstoffbelasteten Grund- und Oberflächengewässern gewinnen toxikologische Untersuchungen immer mehr an Bedeutung (Barker, 1994). Diese toxikologischen Untersuchungen können mittels eines neu entwickelten Testsystems durchgeführt werden, das eine zeitlich integrierende und flächendeckende Langzeitprobenahme ermöglicht. Für die Probenahme werden, auf dem Dosimeter-Prinzip aufbauend, sorbierende Oberflächen genutzt, auf welchen bspw. Fischzellen wachsen, die durch verschiedene Endpunkte toxische Wirkungen anzeigen (Schirmer K. et al., 1999; Bopp, 2004).

Modellierung von Natural Attenuation

Bei der Modellierung von Natural Attenuation müssen im Wesentlichen

- die Freisetzung im Schadensherd (Geometrie des Schadensherds, Lösung aus dem Schadstoffgemisch nach Rault's Law, etc.),
- der Transport der gelösten Schadstoffe,
- der Rückhalt der Schadstoffe beim Transport,
- der Abbau der Schadstoffe (mikrobielles Wachstum, toxische Wechselwirkungen, Verfügbarkeit und Konzentrationen von Elektronenakzeptoren, etc.),

berücksichtigt werden. Die mittels der Modelle prognostizierte Schadstoffausbreitung kann mit der im Feld gemessenen Schadstoffausbreitung verglichen werden. Daraus lassen sich a) die relative Bedeutung einzelner reaktiver Prozesse für den Schadstofftransport abschätzen, b) effektive Abbauparameter bestimmen (= Quantifizierung der NA-Raten) und c) untersuchen, wann Fahnen sich ausbreiten, stationär werden oder schrumpfen (Prognose).

Konzeptionelle (Typ-Szenario-) Modellierungen:

Bei der Bestimmung von NA-Raten aber auch zur prinzipiellen Abschätzung des Gefahrenpotenzials, das von einem Schadensfall ausgeht (Auswirkungsprognose) können konzeptionelle numerische (Typ-Szenario-)Modellberechnungen zum reaktiven Schadstofftransport und zum biologischen Abbau am Standort ein wesentliches Hilfsmittel darstellen (Tab. 3). Parallel zu den im Feld durchgeführten Untersuchungen lassen sich basierend auf ersten hydrogeologischen und hydrochemischen Einschätzungen am Standort die prinzipiellen Prozesse oftmals bereits zu einem frühen Untersuchungszeitpunkt nachbilden und somit Aussagen über das Ausmaß des biologischen Abbaus bzw. das zukünftig Fahrenverhalten treffen (Abb. 8). Die für diese Berechnungen notwendigen Eintragsraten und Stoffflüsse von Elektronenakzeptoren können zunächst abgeschätzt oder mittels relativ einfacher Modellrechnungen quantifiziert werden. Darüber hinaus können die Auswirkungen der komplexen Abbauvorgänge auf das Redoxmilieu und den Grundwasserchemismus simuliert werden und somit (a) die Modellergebnisse auf Basis von Feldbeobachtungen verifiziert bzw. (b) die weiteren Untersuchungen zielgerichtet durchgeführt werden.

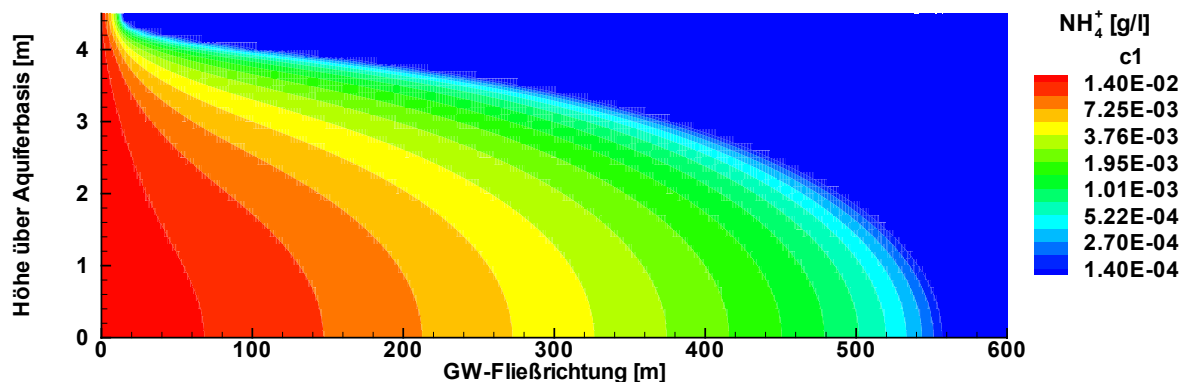


Abb. 8: Berechnete stationäre NH_4^+ -Konzentrationsverteilung im Abstrom der Abfalldeponie "Osterhofen". Der Abbau des NH_4^+ erfolgt durch Nitrifizierung ausschließlich an der Oberseite der Fahne und wird durch die Einmischung von O_2 limitiert. Die Fahne erreicht eine max. Länge von ca. 570 m (Stationarität). [NH_4^+ ; direkter Abstrom]: 15 mg/L; [O_2 ; am Übergang zur ungesättigten Zone]: 8 mg/L; Mächtigkeit der Fahne: 4,5 m; Querdispersivität α_T : 3,2 cm; Modell: BIONAPL; Simulationszeit 600 Tage, 1000 x 450 Zellen (aus Rügner et al., 2004a).

Tabelle 3: Geeignete Modelle zur Durchführung von konzeptionellen numerischen (Typ-Szenario)-Modellberechnungen (modifiziert nach Rügner et al., 2004c).

<p>Austragsraten aus Quellbereichen, Zeitskalen von Natural Attenuation:</p> <ul style="list-style-type: none"> Analytische Lösungen zur Berechnung von Austragsraten aus Quellbereichen sowie zur Berechnung der Zeitskalen von Natural Attenuation. Beispiele: Grathwohl, 1998; Grathwohl, 2003; Eberhardt & Grathwohl, 2002; Huntley & Beckett, 2002.
<p>Schadstofftransport im Grundwasser:</p> <ul style="list-style-type: none"> Eindimensionale analytische Lösungen zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports im Grundwasser unter Berücksichtigung von Bioabbauraten bzw. von Attenuierungsfaktoren. Beispiele: Domenico, 1987; vgl. auch: Wiedemeier et al., 1998; Carey et al., 2000. 2-D (und 3-D) numerische Modelle zur Berechnung des reaktiven Stofftransports. Beispiele: <i>BIONAPL</i> (Frind et al., 1999), <i>SMART</i> (Finkel et al., 1999), <i>MIN3P</i> (Mayer, 1999), <i>PHT3D (MT3DMS+PhreeqC)</i> (Prommer et al., 1999), <i>TBC</i> (Schäfer et al., 1998), <i>Geosys</i> (Kolditz & Bauer, 2004), <i>Bioplume III</i> (US-EPA, 1997). Empirische und analytische Lösungen zur Berechnung der stationären Fahnenlängen. Beispiele: Cirpka et al., 2006; Ham et al., 2004; Liedl et al., 2005; Maier & Grathwohl, 2006.

Modellierung von Natural Attenuation im Feldmaßstab:

Eine Strömungs- und Transportmodellierung im Hinblick auf die detaillierte Quantifizierung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse im Feld umfasst die folgenden Arbeitsschritte:

Strömungsmodellierung (Standortmodell):

- Erstellung eines konzeptionellen Modells und eines Strömungsmodells auf Basis des am Standort vorliegenden Datenmaterials, Überprüfung der Stationarität der Strömung und gegebenenfalls Durchführung instationärer Betrachtungen.
- Modellkalibrierung und Sensitivitätsanalysen.

Reaktive Transportmodellierung:

- Identifikation der relevanten Lösungs-, Transport-, Abbau- und Rückhalteprozesse (z.B. Sorption, Sorptionskinetik, mikrobieller Abbau, Redoxreaktionen). Die zugehörigen Raten können entweder standortspezifisch (Labor oder Feld) bestimmt oder aus der Literatur entnommen werden.
- Umsetzung dieser Ergebnisse in einem analytischen oder numerischen Modell unter Berücksichtigung vorhandener Prozesskopplungen. Kopplung des Transportmodells an geochemische Modelle (Reaktionsdatenbanken).
- Sensitivitätsanalysen anhand unterschiedlicher Modellszenarien: mit/ohne Abbau, mit/ohne Sorptionskinetik, Verwendung verschiedener Dispersivitäten etc.
- Simulationen zur Prognose der Schadstoffausbreitung und Abschätzung der relativen Beiträge der Einzelprozesse hierzu.
- Vergleich der Modellresultate mit Messergebnissen (z.B. Schadstofffrachten an Kontrollquerschnitten).
- Bestimmung effektiver Abbauraten.
- Durchführung von Ausbreitungsprognosen, insbesondere zum Langzeitverhalten der Abstromfahne (Stationarität).

Als Modellwerkzeuge können bspw. die in Tab. 3 genannten Modelle verwendet werden. Dabei sind deterministische Modelle (*BIONAPL*, *MIN3P*, *PHT3D*, *TBC*, *Geosys*) geeignet, Prozessabläufe prinzipiell aufzuzeigen oder auch mit vereinfachten Datensätzen die Verhältnisse im Feld wiederzugeben. Die auf dem s.g. Stromröhrenansatz (Cvetkovic & Dagan, 1996) basierenden stochastischen Modelle (*SMART*) werden dagegen bevorzugt eingesetzt, wenn die Unsicherheit in den Parametern und die sich daraus ableitende Ergebnisunsicherheit dargestellt und quantifiziert werden sollen.

Mögliche Entscheidungsstruktur zur Bewertung von NA

Prinzipielle Voraussetzung für die Verwendung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse als Alternative zu einer Sanierung ist die Eignung dieser Prozesse für einen dauerhaften Schutz von Grund- und Oberflächengewässern vor Gefahren, die vom Standort ausgehen. Der Nachweis über die Eignung von Natural Attenuation muss in jedem Fall auf der Grundlage stoffspezifischer Eigenschaften und standortspezifischer Untersuchungen quantitativ nachvollziehbar und mit einer ausreichenden Aussagesicherheit erfolgen. Die Entscheidungselemente einer NA-spezifischen Altlastenuntersuchung (Abb. 9) sind unabhängig vom Untersuchungsfortschritt während der gesamten Bearbeitungszeit zu beachten. Die Eignung von Natural Attenuation als Alternative zu einer Sanierung muss für die Dauer der Maßnahme kontrolliert werden (MNA).

Die Entscheidung, ob Natural Attenuation an einem Standort als Option berücksichtigt werden kann, wird nach Prüfung aller wesentlichen Kriterien seitens der verantwortlichen Behörde getroffen. Dabei sollte die Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse als eine Option innerhalb des Managements kontaminierter Standorte und dort insbesondere im Bereich der Behandlung der Abstromfahnen verstanden werden (Rügner et al., 2004c). Natural Attenuation sollte sowohl als alleinige Option als auch in Verbindung mit anderen Methoden gesehen werden. Dabei sollte sowohl von behördlicher Seite als auch von Seite der Altlastenbearbeiter in den beteiligten Ingenieurbüros akzeptiert werden, dass eine NA-Anwendung ohne praktisch komplette Schadensherdentfernung als eine Langfristmaßnahme mit entsprechendem Überwachungskonzept zu betrachten ist (Eberhardt und Grathwohl, 2002).

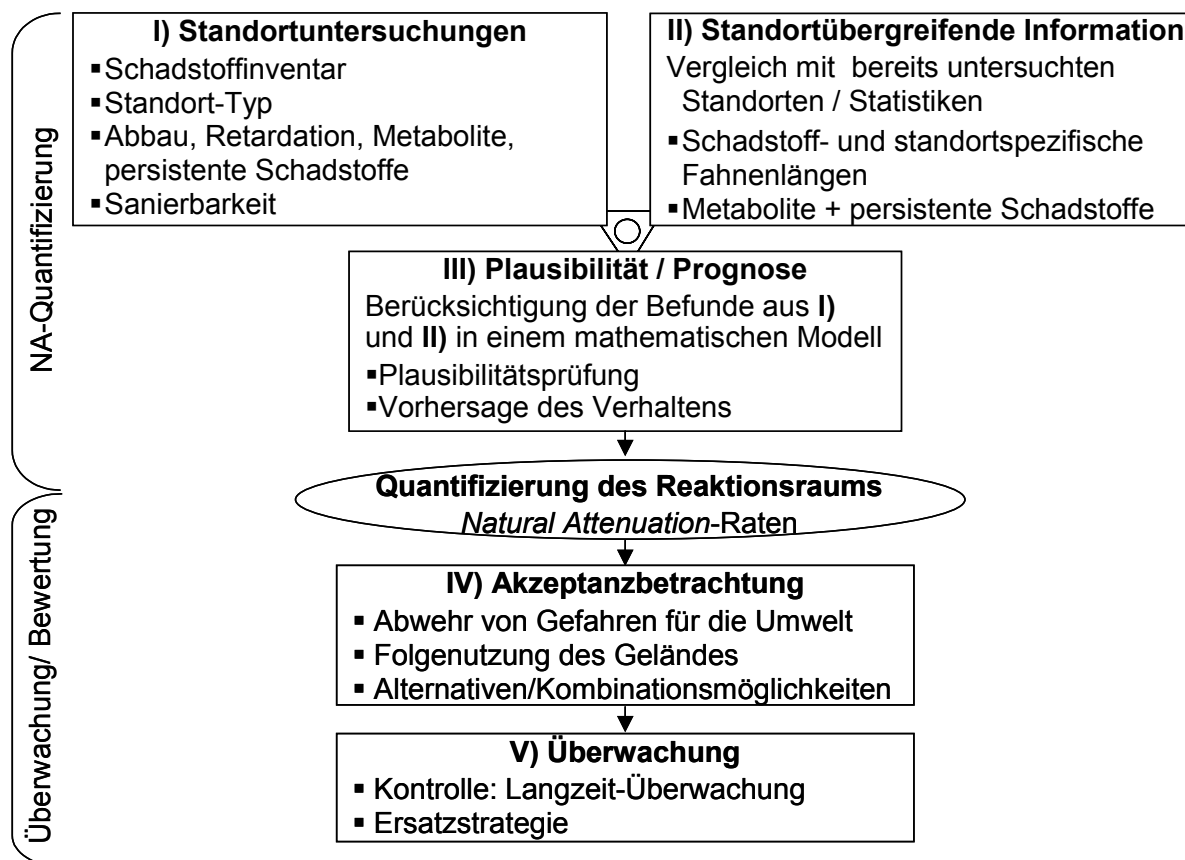


Abb. 9: Wesentliche Elemente bzgl. der Bewertung von Natural Attenuation als Entscheidungsoption (aus Rügner et al., 2001).

Möglichkeiten und Grenzen von NA: Schadensszenarien

Die Möglichkeiten und Grenzen von Natural Attenuation lassen sich, basierend auf den bisherigen Erfahrungen, prinzipiell anhand der nachstehend beschriebenen vier typischen Schadensszenarien (BOX 1 – BOX 4, aus Rügner et al., 2001) erläutern:

BOX 1: Beispiel Tankstelle: BTEX, MKW, u.U. MTBE

Die Kontamination geht i.d.R. von lokal begrenzten Schadensherden aus. Für die Hauptschadstoffe BTEX/MKW haben sich oft stationäre Fahnen ausgebildet. Eine Entfernung der Quelle ist technisch zumindest in großen Teilen machbar (und in vielen Fällen bereits erfolgt!). Die Sanierungsstrategie sollte in erster Linie die Entfernung des Tanks und des kontaminierten Bereichs vorsehen. Für die nicht vollständig entfernbare Restkontamination ist die Nutzung von NA als Sanierungsoption eine Alternative zu beispielsweise Pump & Treat. Für die Verhinderung einer Ausbreitung von MTBE – wenn vorhanden – muss möglicherweise eine aktive Sanierungsmaßnahme implementiert werden (ggf. Enhanced Natural Attenuation - ENA).

Schadstoffe und Fahnenlängenstatistik:

--BTEX/MKW: geringe Retardation, schneller biologischer Abbau → stationäre Fahnen, Länge 10er - max. 100 Meter.

--Höhere aliphatische MKW sind nur sehr gering wasserlöslich und werden deshalb nur sehr langsam transportiert.

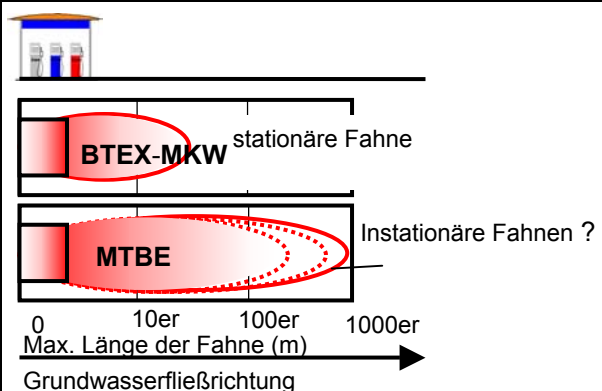
--MTBE: geringe Retardation, langsamer biologischer Abbau → instationäre Fahnen, max. Länge 100er -1000er m.

Sanierungsmethoden:

--Quelle: Tank entfernen (meist schon erfolgt).

--Fahne: Natural Attenuation vs. Pump & Treat.

--Für MTBE kommt evtl. ENA in Frage.



BOX 2: Beispiel Tanklager: BTEX, MKW, i.d.R. kein MTBE

Die Kontaminationen sind i.d.R. deutlich umfangreicher als im Falle einer Tankstelle. Im Bereich der Schadensherde sind die einzelnen hot spots meist nicht bekannt oder schlecht lokalisierbar. Allerdings hat sich für die Hauptschadstoffe (BTEX, MKW) oft eine stationäre Fahne im Abstrom der meist vorhandenen freien Phase ausgebildet. Eine Schadensherdsanierung ist u.U. nur teilweise durchführbar. Die Effizienz der oft eingesetzten Phasenabschöpfung wird im Hinblick auf die Reduktion der Schadstoffkonzentrationen in der Abstromfahne z. Zt. noch kontrovers diskutiert.

NA sollte bei der Gefahrenbeurteilung berücksichtigt werden. Ein Sanierungskonzept sollte für geeignete Kompartimente die Nutzung von NA als Sanierungsoption berücksichtigen. Eine geeignete Monitoringstrategie muss die Überwachung sowohl der freien Phase als auch der Abstromfahne berücksichtigen.

Schadstoffe und Fahnenlängenstatistik:

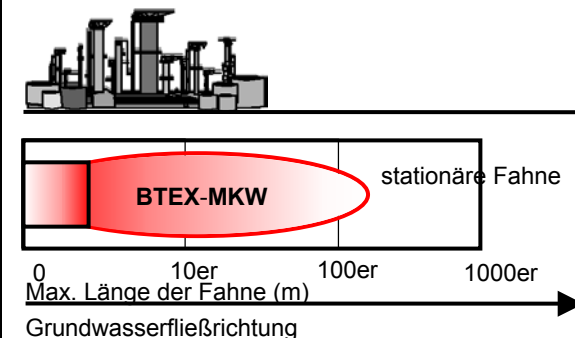
--BTEX/MKW: geringe Retardation, schneller biologischer Abbau → stationäre Fahnen, Länge 10er - max. 100er m (längere Fahnen v.a. bei Reinsubstanzen, z.B. Benzol).

--Höhere aliphatische MKW sind nur sehr gering wasserlöslich und sind deshalb relativ immobil.

Sanierungsmethoden:

--Quelle: Aushub wirtschaftlich oder technisch nur teilweise machbar.

--Fahne: Natural Attenuation vs. Pump & Treat.



BOX 3: Beispiel Gaswerk: PAK, BTEX, Phenol, NH_4^+

Die Kontaminationen sind i.d.R. recht massiv. Im Bereich der Schadensherde sind die einzelnen hot spots meist schlecht lokalisierbar. Für die höheren PAK sind die Fahnen \pm immobil, für BTEX, Phenol, NH_4^+ haben sich oft stationäre Fahnen ausgebildet. Die Sanierung der Schadensherdbereiche ist u.U. nur teilweise durchführbar. Das Hauptproblem stellen i.d.R. Acenaphthen und die Heterozyklen dar.

Die Nutzung von NA-Prozessen könnte eine Sanierungsoption bzw. eine Alternative zu anderen Sicherungsmaßnahmen darstellen. Selbst der an manchen Standorten bereits durchgeführte großräumige Bodenaushub (evtl. mit Bodenwäsche) stellt keinesfalls eine vollständige Entfernung der Schadstoffe sicher. Hier könnten z.B. "Reaktive Reinigungswände" kostengünstiger eingesetzt werden (Teutsch et al., 1997; Teutsch et al., 1999). Beim NA-Einsatz geht es um den Nachweis der Immobilität bzw. Stationarität der Fahne(n). Beides ist für PAK aufgrund der sehr starken Retardation weder direkt im Gelände noch allein durch Sorptionsuntersuchungen im Labor machbar. Hier müssen u.U. andere Strategien z.B. auf der Grundlage eines integralen Monitorings entwickelt werden. Bestimmte Schadstoffe wie die heterozyklischen Aromaten müssen u.U. gesondert betrachtet werden.

Schadstoffe und Fahnenlängenstatistik:

PAK > 3 Ring: extrem hohe Retardation, eingeschränkter biologischer Abbau \rightarrow immobile Fahnen, Länge max. 10er Meter (u.U. länger durch partikelgetragenen Transport).

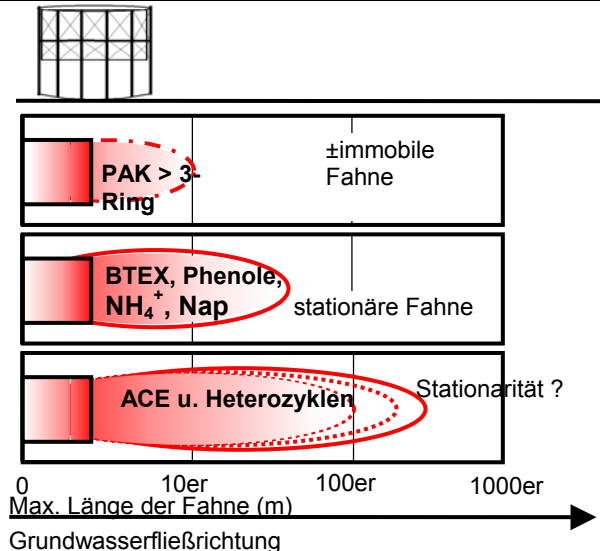
BTEX, Nap, Phenol, NH_4^+ : geringe Retardation, schneller biologischer Abbau \rightarrow stationäre Fahnen, Länge 10er - max. 100er Meter.

3-Ring PAK: v.a. Ace: nur mäßige Retardation und biol. Abbau \rightarrow im Falle alter Schadensfälle annähernd stationäre Fahnen, Länge evtl. 100er Meter.

Sanierungsmethoden:

--Quelle: Aushub wirtschaftlich oder technisch nur teilweise machbar.

--Fahne: Natural Attenuation vs. reaktive Barrieren.



BOX 4: Beispiel Metallverarbeitung: LHKW

Diese Art von Kontaminationen ist i.d.R. nicht lokal begrenzt (instationäre Fahne). Grund dafür ist die meist schlechte biologische Abbaubarkeit und die sehr geringe Retardation der LHKW unter aeroben Milieubedingungen. Die aus Statistiken bekannten max. Fahnenlängen liegen im Bereich von mehreren hundert von Metern bis zu mehreren Kilometern. Die Sanierung der Schadensherdbereiche ist u.U. nur teilweise durchführbar.

Die Nutzung von NA (kontrollierter Abbau und Rückhalt der Schadstoffe) als Sanierungsoption ist nur in Ausnahmefällen denkbar. Hier kann u.U. der ENA Ansatz sinnvoll sein. Allerdings müssen die Langzeitkosten unter realen Betriebsbedingungen, v.a. im Vergleich zu den bereits relativ gut erprobten reaktiven Wänden (Fe^0 Reaktoren) oder dem Standard Pump & Treat verglichen werden.

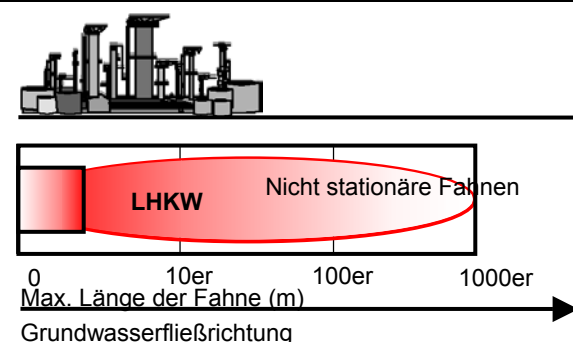
Schadstoffe und Fahnenlängenstatistik:

--LHKW: geringe Retardation, meist schlechter biologischer Abbau \rightarrow instationäre Fahnen, Länge 100er - 1000er Meter (nur unter reduzierenden Bedingungen findet ein guter Abbau statt).

Sanierungsmethoden:

--Quelle: Aushub wirtschaftlich oder technisch nur teilweise machbar, es sei denn, der Schadensherd liegt nicht zu tief und ist genau bekannt.

--Fahne: Reaktive Barrieren vs. Pump & Treat oder (E)NA.



Beispiel 1: MNA am Standort "Ehem. Abfalldeponie Osterhofen"

Im Abstrom der "Ehemaligen Abfalldeponie Osterhofen" wurden Konzentrationen an Ammonium (NH_4^+) festgestellt, die über den geltenden Prüfwerten liegen. Im Rahmen detaillierter NA-Untersuchungen wurde überprüft, inwieweit die Nutzung mikrobiologischer Abbau- und Rückhalteprozesse eine Entscheidungsoption für den Standort darstellt.

Mittels Frachtbetrachtungen entlang zwei in unterschiedlichem Abstand zur Deponie positionierter Kontrollebenen konnte gezeigt werden, dass das aus der Reduktion des oberstromig auftretenden Nitrats im direkten Abstrom der Deponie auftretende Ammonium (bis ca. 25 mg/L) nach ca. 450 m zu 70 % - 85 % abgebaut wird (Abb. 10). Die Prüfwerte werden an der ca. 450 m abstromig gelegenen Kontrollebene nicht (Frachtkriterien) bzw. nur geringfügig (Konzentration) überschritten. Der integralen Grundwasseruntersuchung (mittels insgesamt 15 IPV) kommt dabei eine entscheidende Bedeutung zu, da diese eine besonders hohe Aussagesicherheit gewährleistet. Mittels Modellbetrachtungen zum Schadstofftransport konnte des Weiteren gezeigt werden, dass der Abbau v.a. durch die diffusiv/-dispersive Einmischung von Sauerstoff in die Fahne limitiert wird. Die berechnete maximale Fahnenlänge beträgt ca. 570 m - 680 m wobei davon ausgegangen werden kann, dass sich am Standort bzgl. des NH_4^+ -Transports stationäre Verhältnisse ausgebildet haben (vgl. Abb. 8). Sofern sich die Verhältnisse am Standort nicht wesentlich ändern, werden die Prozesse über einen langen Zeitraum effektiv sein.

Vom Standort geht keine wesentliche Gefahr für das Grundwasser im weiteren Abstrom aus, da die Kontamination auf einen definierten Reaktionsraum begrenzt ist und nach ca. 450 m nur mehr geringe Schadstofffrachten auftreten. Eine kostenintensive aktive Sanierungsmaßnahme scheint aus den o.g. Gründen nicht verhältnismäßig (Bannick et al., 2000). Alternativ können die identifizierten Abbauprozesse als Entscheidungsoption genutzt werden. Da bei der Untersuchung und Bewertung von NA aufgrund der Komplexität der Vorgänge im Untergrund immer eine gewisse Restunsicherheit verbleibt und Veränderungen der Gegebenheiten am Standort (Hydraulik, Chemie, Mikrobiologie, etc.) nicht gänzlich auszuschließen sind, sind die Abbauprozesse über den Zeitraum der Maßnahme zu überwachen.

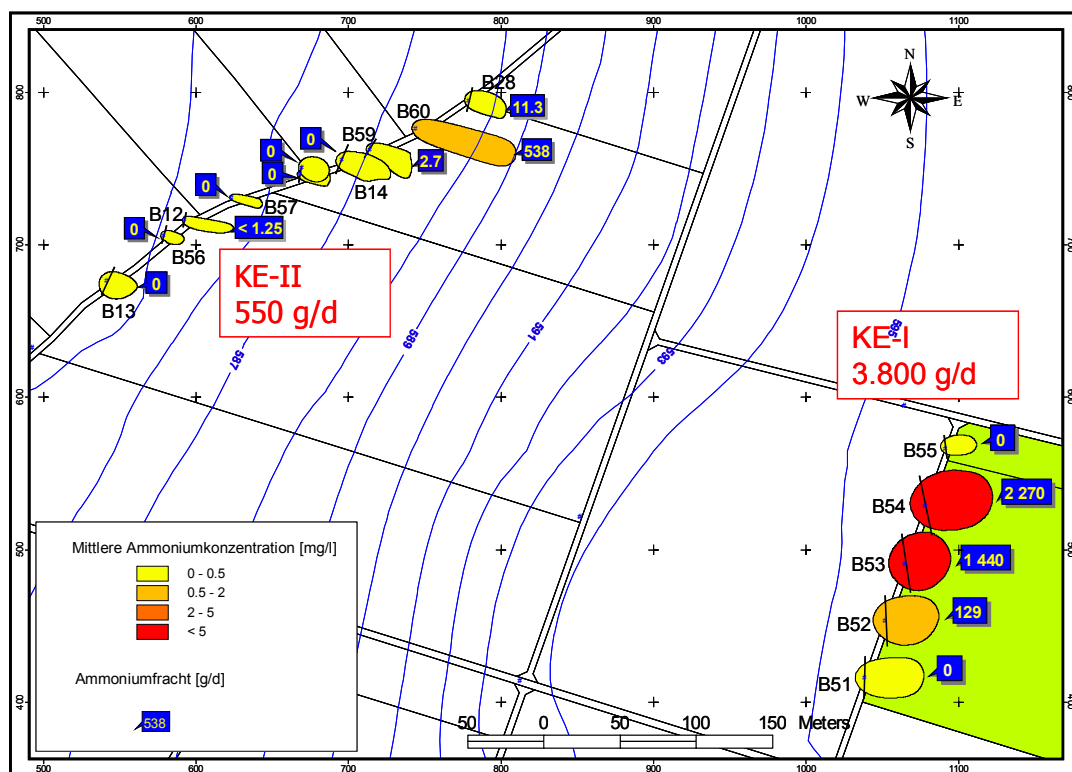


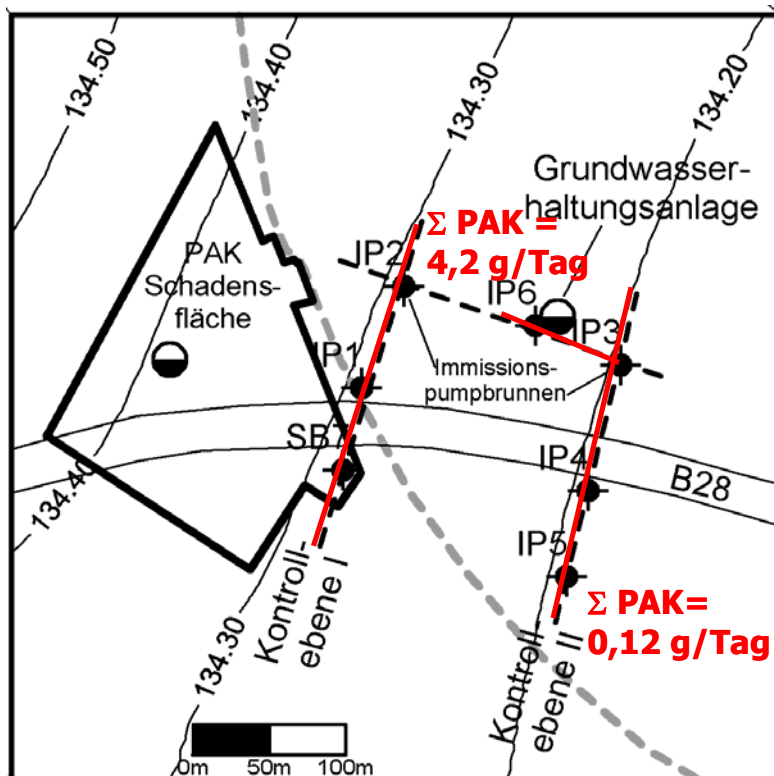
Abb. 10: "Ehem. Abfalldeponie Osterhofen": Einzugsgebiete der integralen Grundwasseruntersuchung (IPV) sowie berechnete NH_4^+ -Konzentrationen und Frachten (aus Rügner et al., 2004a).

Beispiel 2: MNA am Standort "Ehem. Gaswerk Kehl"

Im Abstrom des „ehemaligen Gaswerkes Kehl“ wurden Konzentrationen an PAK festgestellt, die über dem geltenden Prüfwert liegen. Im Rahmen detaillierter NA-Untersuchungen wurde auch hier überprüft, inwieweit die Nutzung mikrobiologischer Abbau- und Rückhalteprozesse eine Entscheidungsoption für den Standort darstellt.

Mittels Frachtbetrachtungen entlang zweier in unterschiedlichem Abstand zum Schadensherd positionierten Kontrollebenen konnte gezeigt werden, dass die Grundwasserkontamination durch PAK nach ca. 130 m auf Werte unterhalb bzw. im Bereich des Prüfwertes zurück geht (Abb. 11). Mittels Modellbetrachtungen zum retardierten Schadstofftransport konnte des Weiteren gezeigt werden, dass die Retardation für die 2-3-Ring PAK ($R_{PHE} = 27$; die effektiven Sorptionskoeffizienten wurden unter Berücksichtigung der Nicht-Gleichgewichtsbedingungen auf Basis von Untersuchungen des Aquifermaterials bestimmt) nicht zu der beobachteten Frachtreduzierung führt. Folglich muss für diese Stoffe ein effektiver mikrobiologischer Abbau angenommen werden, wodurch sich innerhalb eines Reaktionsraums von ca. 130 m stationäre Verhältnisse ausgebildet haben. Für die ≥ 4 -Ring PAK ist v.a. aufgrund nur niedriger Konzentrationen im direkten Abstrom nicht mit Prüfwertüberschreitungen im weiteren Abstrom zu rechnen. Die Sorption am Aquifermaterial führt darüber hinaus zu einem stark retardierten Transport dieser Verbindungen. Eine wesentliche weitere Ausbreitung der PAK ist somit aus heutiger Sicht nicht zu erwarten. Aufgrund der integralen Grundwasseruntersuchung (mittels insgesamt sieben Immissionspumpversuchen) wurde bei den Untersuchungen eine besonders hohe Aussagesicherheit gewährleistet.

Die Kontamination ist durch die biologischen Abbau- und Rückhalteprozesse auf einen definierten Reaktionsraum begrenzt, nach ca. 130 m treten nur noch geringe Schadstofffrachten auf. Die Altlastenbewertungskommission hat aus o.g. Gründen entschieden, dass für den Standort die Implementierung einer kostenintensiven aktiven Sanierungsmaßnahme (in diesem Fall eine hydraulische Sicherung) ausgesetzt werden kann und anstatt dessen die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung identifizierten und quantifizierten Abbauprozesse als Sanierungs- bzw. Sicherungsoption für den weiteren Abstrom genutzt werden können. Der räumlich begrenzte Grundwasserschaden im Nahbereich des Altstandortes (Schadensherd und dessen direkter Abstrom) kann aus Gründen der Verhältnismäßigkeit hingenommen werden (Bannick et al., 2000). Aufgrund verbleibender Restunsicherheiten (Veränderungen der Hydraulik, Chemie, Mikrobiologie) sind die Abbauprozesse über den Zeitraum der Maßnahme zu überwachen. Ein entsprechendes Monitoringprogramm wurde ausgearbeitet.



Grundwasserhaltungsanlage

PAK Schadensfläche

Immissionspumpbrunnen

Kontroll-ebene I

Kontroll-ebene II

B28

$\Sigma \text{PAK} = 4,2 \text{ g/Tag}$

$\Sigma \text{PAK} = 0,12 \text{ g/Tag}$

0m 50m 100m

Abb. 11: "Ehem. Gaswerk Kehl": Darstellung der Kontrollebenen und der mittels integraler Grundwasseruntersuchung (IPV) bestimmter Schadstofffrachten (ΣPAK ; nach Rügner et al., 2004b).

Literatur:

- Annweiler, E., Materna, A., Safinowski, M., Kappler, A., Richnow, H. H., Michaelis, W., Meckenstock, R. U. (2000): Anaerobic Degradation of 2-Methylnaphthalene by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Appl. Environmental Microbiology*, 66, 5329-5333.
- ASTM (1998): Remediation by Natural Attenuation (RNA) at Petroleum Release Sites. ASTM E-1943-98. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA.
- Bannick, C.G., Leuchs, W., Ruf, J. (2000): Boden und Altlastensanierung zum Schutz des Grundwassers - die Vorgaben der Bundesbodenschutzverordnung zum Ermessen im Einzelfall. *Altlastenspektrum* 4/2000, 236-241.
- Barker, J.F. (1994): Handbook of subsurface assessment for contaminated sites. Canadian Council of Ministers of the Environment, Tech. Publ. Series Rept. CCME EPC-NCSRP-48E, ISBN 0-919074-81-2.
- Bayer-Raich, M. (2004): Integral pumping tests for the characterization of groundwater contamination. Dissertation. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr. 84, 112 S.
- Beller, H.R. (2000): Metabolic indicators for detecting in situ anaerobic alkylbenzene degradation. *Biodegradation* 11: 125-139.
- Beneteau, K.M., Aravena, R., Frappe, S.K. (1999): Isotopic characterization of chlorinated solvents – laboratory and field results. *Organic Geochemistry*, 30, 739-753.
- Bjerg, P.L., Rügge, K., Cortsen, J., Nielsen, P.H., Christensen, T.H. (1999): Degradation of aromatic and chlorinated aliphatic hydrocarbons in the anaerobic part of the Grinsted landfill leachate plume: In situ microcosm and laboratory batch experiments. *Ground Water*, 37(1), 113-121.
- Bjerg, P.L., Rügge, K., Pedersen, J.K., Christensen, T.H. (1995): Distribution of redox sensitive groundwater quality parameters downgradient of a landfill (Grinsted, Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 29, 1387-1394.
- Bockelmann, A., Ptak, T., Teutsch G. (2001): An analytical quantification of mass fluxes and natural attenuation rate constants at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology* 53 (3/4), 429-453.
- Bockelmann, A., Zamfirescu, D., Ptak, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2003): Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: A case study. *Journal of Contaminant Hydrology* 60 (1-2), pp. 97-121.
- Bopp, S. (2004): Development of a passive sampling device for combined chemical and toxicological long-term monitoring of groundwater. Dissertation, Universität Rostock (UFZ-Bericht Nr. 23/2004).
- Bopp, S.K., Weiß, H., Schirmer, K. (2005): Time-integrated monitoring of PAHs in ground water using the Ceramic Dosimeter passive sampling device. *Journal of Chromatography A* 1072, 137-147.
- Borden, R. C., Gomez, C. A., Becker, M. T. (1995): Geochemical indicators of intrinsic bioremediation.- *Ground Water*, 33 (2): 180-189.
- Butler, J.J., Healey, J.M., Zheng, L., McCall, W., Schulmeister, M.K. (1999): Hydrostratigraphic characterization of unconsolidated alluvial deposits with direct-push sensor technology. 99-40, Kansas Geological Survey, Denver, Colorado.
- Carey, M.A., Finnamore, J.R., Morrey, M.J., Marsland, P.A. (2000): Guidance on the Assessment and Monitoring of Natural Attenuation of Contaminants in Groundwater. Environment Agency R & D Dissemination Centre, Swindon, UK.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.-J., Heron, G. (2001): Biogeochemistry of landfill leachate plumes.- Review in *Applied Geochemistry*, 16: 659-718.
- Cirpka, O.A., Olsson, Å., Ju, Q., Rahman, M.A., Grathwohl, P. (2006): Determination of Transverse Dispersion Coefficients from Reactive Plume Lengths. *Ground Water* 44 (2), pp. 212-221
- Cvetkovic, V., Dagan, G. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. 2 Applications, *Proc. Royal Soc. London A*, 452, 303-328.
- Dietrich, P., Leven, C. (2006): Direct Push-Technologies. In: R. Kirsch (Editor), *Groundwater Geophysics*. Springer Verlag, Berlin, 493 S.
- Domenico, P.A. (1987): An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species. *Journal of Hydrology* 91, 49-58.
- Dyreborg, S. (1996): Microbial degradation of water-soluble creosote compounds- PhD Dissertation, Department of Environmental Science and Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, 179 p.
- Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time scales of pollutants dissolution from complex organic mixtures: blobs and pools. *J. of Contaminant Hydrology* 59, 1-2, 45-66.
- Ertl, S., Seibel, F., Eichinger, L., Frimmel, F. H., Kettrup, A. (1996): Determination of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratio of organic compounds for the biological degradation of tetrachloroethene (PCE) and trichloroethene (TCE). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 24, 16-21.
- Evans P.J., Mang D.T., Kim K.S., Young, L.Y. (1991): Anaerobic degradation of toluene by a denitrifying bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 57, 1139-1145.
- Finkel M., Liedl R., Teutsch G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Environ. Modelling & Software* 14, 203-211.
- Fischer, A., Vieth, A., Knöller, K., Wachter, T., Dahmke, A., Richnow, H.-H. (2004): Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mit Hilfe von isotopechemischen Methoden. *Grundwasser* 9:159-172.
- Frind, E.O., Molson, J.W., Schirmer, M., Guiguer, N. Jr. (1999): Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden emplaced source. *Water Resources Research*, Vol. 35(3), 683-694.
- Gieg, L. M., Otter, A., Fedorak, P. M. (1996): Carbazole degradation by *Pseudomonas* sp LD2: metabolic characteristics and the identification of some metabolites - *Environ Sci Technol* 30, 575-585.

- Grathwohl, P. (1998): Diffusion in natural porous media. Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 207 S.
- Grathwohl, P., 2003. Natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen. In: Förstner, U. und Grathwohl, P. (Eds.), Ingenieurgeochemie. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 392 S.
- Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., Meckenstock, R.U. (2004): Combined Application of Stable Carbon Isotope Analysis and Specific Metabolites Determination for Assessing In Situ Degradation of Aromatic Hydrocarbons in a Tar Oil-Contaminated Aquifer. *Environmental Science and Technology* 38 (2), pp. 617-631.
- Ham, P.A.S., Schotting, R.J., Prommer, H., Davis, G.B. (2004): Effects of hydrodynamic dispersion on plume lengths for instantaneous bimolecular reactions. *Advances in Water Resources* 27 (8), 803-813.
- Hammer, É., Krowas, D., Schäfer, A., Specht, M., Francke, W., Schauer, F. (1998): Isolation and characterization of a Dibenzo-furan-degrading yeast: identification of ring cleavage products- *Appl Environ Microbiol* 64: 2215-2219.
- Holder, T., Teutsch G., Ptak T., Schwarz, R. (1998): A new approach for source zone characterization: the Neckar Valley study, in *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publication No. 250, ISSN 0144-7815, 49-55.
- Hopkins, G. D., Munakata, J., Semprini, L., McCarty, P.L. (1993): Trichloroethylene concentration effects on pilot field-scale in situ ground water bioremediation by phenol-oxidizing microorganism.- *Environmental Science and Technology*, 27(12), 2542-2547.
- Hubbard, C. E., Barker, J. F., O'Hannesin, S. F., Vandegriendt, M., Gillham, R. W. (1994): Transport and fate of dissolved methanol, methyl-tertiary-butyl-ether, and monoaromatic hydrocarbons in a shallow sand aquifer.- American Petroleum Institute Publ. 4601, Health & Environmental Sciences Department., Washington, D.C., 226 p.
- Hunkeler, D., Aravena, R., Butler, B.J. (1999): Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene in ground water using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies. *Env. Sci. Technol.* 33, 2733-2738.
- Huntley, D., Beckett, G.D. (2002): Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery. *J. of Contaminant Hydrology* 59, 3-26.
- Johansen, S. S. (1996): Heteroaromatic compounds and their biodegradation products in creosote-contaminated ground wa-ter- PhD Dissertation, Department of Environ. Science and Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, 119 S.
- Kaschl, A., Vogt, C., Uhlig, S., Nijenhuis, I., Weiss, H., Kastner, M., Richnow, H. H. (2005): Isotopic fractionation indicates anaerobic monochlorobenzene biodegradation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24, 1315-1324.
- Kolditz, O., Bauer, S. (2004): A process-orientated approach to compute multi-field problems in porous media. *Int. Journal of Hydroinformatics*, Vol 6, 225-244.
- KORA-Broschüre (Entwurf, 2006): <http://www.natural-attenuation.de/>.
- Liedl, R., Valocchi, A.J., Dietrich, P., Grathwohl, P. (2005): Finiteness of steady state plumes. *Water Resources Research* 41 (12), 1-8.
- Lovley D.R., Coates J.D., Woodward J.C., Phillips E.J.P. (1995): Benzene oxidation coupled to sulphate reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* 61, 935-958.
- Lovley D.R., Lonergan, D.J. (1990): Anaerobic oxidation of toluene, phenol, and p-cresol by the dissimilatory iron-reducing organism, GS-15. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1858-1864.
- Lovley D.R., Woodward J.C., Chapelle, F.H. (1994): Stimulated anoxic biodegradation of aromatic hydrocarbons using Fe(III)-ligands. *Nature* 370, 128-131.
- Mace, R.E., Fisher, R.S., Welch, D.M., Parra, S.P. (1997): Characterisation of Benzene Plumes at Leaking Petroleum Storage Tank Sites in Texas. <http://www.utexas.edu/depts/beg/lpst3.html>.
- Maier, U.C., Grathwohl, P. (2006): Numerical Experiments and Field Results on the Size of Steady State Plumes. *J. Cont Hydrology*, in print.
- Martin, H., Patterson, B.M., Davis, G.B., Grathwohl, P. (2003): Field trial of contaminant groundwater monitoring: comparing time-integrating ceramic dosimeters and conventional water sampling. *Environmental Science and Technology* 37, 1360-1364.
- Mayer, K. U. (1999): A multicomponent reactive transport model for variably saturated media. PhD-Thesis at the University of Waterloo, Department of Earth Sciences, Waterloo, Ontario, Canada.
- McCarthy, P. (1997): Biotic and abiotic transformations of chlorinated solvents in groundwater. *Proc. of the Symposium on Natural Attenuation of chlorinated solvents in groundwater*, Dallas, TX, 11.-13. Sept. 1996 (EPA-Report/540/R-97/504).
- McNab, Jr. W.W., Rice, D.W., Bear, J., Ragaini, R., Tuckfield, C., Oldenburg, C. (1999): Historical Case Analysis of Chlorinated Volatile Organic Compounds.- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Environmental Protection Department/Environmental Restoration Division, University of California.
- McKnight, U., Finkel, M., Kübert, M., Wabbels, D., Bittens, M., Rügner, H., Teutsch, G. (2005): Anwendung eines rezeptor-orientierten multi-kompartimentellen Modells zur Bewertung von Managementoptionen für großräumige Schadensfälle am Standort Leuna. 7. Symposium "Natural Attenuation", 21.-22. Nov. 2005, DECHEMA, Frankfurt.
- Meckenstock, R. U. (1999): Fermentative toluene degradation in anaerobic defined syntrophic cocultures. *FEMS Microbiology Letters* 177 (1), 67-73.
- Meckenstock, R. U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H. H., Schink B. (2000): Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Appl. Environmental Microbiology*, 66, 2743-2747.

- Meckenstock, R. U., Morasch, B., Griebler, C., Richnow, H. H. (2004): Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 75, 215-255.
- Meckenstock, R. U., Warthmann, R., Annweiler, E., Schink, B., Michaelis, W., Richnow, H. H. (1999): $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Stable isotope fractionation of toluene by anaerobic degradation. A new method to monitor biological degradation in situ? In: Novel approaches for bioremediation of organic pollution (R. Fass, Y. Flashner und S. Reuveny, eds.) pp. 219-226, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Nyer, E.K., Duffin, M.E. (1997): The state of art of bioremediation.- *Ground Water Monitoring and Remediation*, 17: 64-69.
- Peter, A., Steinbach, A., Liedl, R., Ptak, T., Michaelis, W., Teutsch, G. (2004): Assessing microbial degradation of o-xylene at field-scale from the reduction in mass flow rate combined with compound-specific isotope analyses. *Journal of Contaminant Hydrology* 71 (1-4), 127-154.
- Prommer, H, Davis, G B, Barry, D A. (1999): PHT3D: A Three-Dimensional Biogeochemical Transport Model for Modelling Natural and Enhanced Remediation. In: Johnston, C.D. (Ed.): Proceedings of the 1999 Contaminated Site Remediation Conference, Mar 21-25, Fremantle, WA. Wembley, WA: Centre for Groundwater Studies, 1999: 351-358.
- Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T., Teutsch, G. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: II. Numerische Lösung und Anwendung in Eppelheim, *Grundwasser* 4(5), 176-183.
- Rabus, R., Nordhaus, R., Ludwig, W., Widdel, F. (1993): Complete oxidation of toluene under strictly anoxic conditions by a new sulfate-reducing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1444-1451.
- Reineke, W., Schlömann, M. (1997): Grundlegende Aspekte des bakteriellen Abbaus von Chloraromaten.- in: Knorr, C., von Schell T. (Hrsg.): Mikrobieller Schadstoffabbau - Ein interdisziplinärer Ansatz.- Vieweg&Sohn, Braunschweig, S. 91-117.
- Rice, D.W., Grose, R.D., Michaelsen, J.C., Dooher, B.P., MacQueen, D.H., Cullen, S.J., Kastenber, W.E., Everett, L.G., Marino, M.A. (1995): California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) historical case analyses.- Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Environmental Protection Department/Environmental Restoration Division, Report submitted to the California State Water Resources Control Board Underground Storage Tank Program and the Senate Bill 1764 Leaking Underground Fuel Tank Advisory Committee (UCRL-AR-122207, November 16, 1995), Kalifornien, USA.
- Richnow, H. H., Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock R. U. (2003): Microbial in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a contaminated aquifer monitored by carbon isotope fractionation. *Journal of Contaminant Hydrology* 65:101-120.
- Richnow, H. H., Meckenstock, R. (1999): Isotopengeochemisches Konzept zur In-situ Erfassung des biologischen Abbaus in kontaminiertem Grundwasser. *TerraTech*:38-41.
- Rifai, H.S., Borden, R.C., Wilson, J.T., Ward, C.H. (1995a): Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration.- in: Hinchee, R.E., Wilson, J.T., Downey, D.C. Columbus (Hrsg.): 3. International In Situ and On-Site Bioreclamation Symposium, San Diego, Ca/USA, 1995, 24.-27.Apr, Battelle Press. Oh, USA 1995, Bd 3(1): 1-29.
- Rifai, H.S., Newell, C.J., Miller, R.N., Taffinder, S., Rounsaville, M. (1995b): Simulation of natural attenuation with multiple electron acceptors.- in: Hinchee, R.E., Wilson, J.T., Downey, D.C. Columbus (eds.): 3. International in situ and on-site bioreclamation symposium, San Diego, Ca/USA, 1995, 24.-27.Apr, Battelle Press. Oh, USA 1995, Bd 3(1): 53-58.
- Rügner, H., Holder, T., Maier, U., Bayer-Raich, M., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2004a): Quantifizierung des mikrobiologischen Abbaues von Ammonium am Natural Attenuation Referenzstandort „ehemalige Abfalldeponie Osterhofen“. *Grundwasser*, 9 (2), 98-108.
- Rügner, H., Holder, T., Ronecker, U., Schiffer, G., Grathwohl, P., Teutsch, G. (2004b): Natural Attenuation Untersuchungen „Teerölproduktefabrik/ehemaliges Gaswerk Kehl“. *Grundwasser*, 9(1), 43-53.
- Rügner, H., Teutsch, G. (2002): Aktualisierung geltender Handlungsempfehlungen zur Untersuchung im Hinblick auf eine effektive Nutzung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Altlastenbearbeitung in Baden-Wuerttemberg. Bericht an die LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe (unveröffentlicht).
- Rügner, H., Teutsch, G., Grathwohl, P., Kohler, W. (2001): Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser: Stand der Technik, Methoden zur Implementierung. Schriftenreihe des Altlastenforums Baden-Württemberg e.V., Stuttgart, Heft 5 (ISBN 3-510-39005-9), 35 S.
- Rügner, H., Wabbels, D., Teutsch, G., Bittens, M. (2004c): Rezeptor-orientiertes Multikompartimentelles Natural Attenuation-Konzept. *altlastenspektrum*, 13 (3), 125-132.
- Sato, S I, Nam, J W, Nojiri, H, Yamane, H, Omori, T (1997): Identification and characterization of genes encoding Carbazole 1,9a-dioxygenase in *Pseudomonas* sp strain CA10 - J Bacteriol 179: 4850-4858.
- Schäfer, D., W. Schäfer, W. Kinzelbach (1998): Simulation of Reactive Processes Related to Biodegradation in Aquifers. 1. Structure of the 3D Reactive Transport Model, *J. Contaminant Hydrol.* 31(1/2), 167-186
- Schiedek, T., Grathwohl, P., Teutsch, G. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser.- Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Universität Tübingen (im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
- Schirmer, K., Herbrick, J.S., Greenberg, B.M., Dixon, D.G., Bols, N.C. (1999): The use of fish gill cells in culture to evaluate the cytotoxicity and photocytotoxicity of intact and photomodified creosote. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 18(6), 1277-1288.
- Schirmer, M., Barker, J.F., Mackay, D.M., Weiss, H. (2000): Influence of the gasoline oxygenate MTBE on the natural attenuation strategy in groundwater remediation. Proc. FZK/TNO conference (CONSOIL), 18.-22. Sept. in Leipzig.

- Schmid, A., Rothe, B., Altenbuchner, J., Ludwig, W., Engesser, K. H. (1997): Characterization of three distinct extradiol dioxygenases involved in mineralization of Dibenzofuran by *Terrabacter* sp strain DPO360-*Bacteri* 179: 53-62.
- Schulmeister, M.K., Butler, J.J., Healey, J.M., Zheng, L., Wysocki, D.A., McCall, G.W. (2003): Direct-Push electrical conductivity logging for high-resolution hydrostratigraphic characterization. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 23(3): 52-62.
- Schüth, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. Dissertation. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C, Nr.19.
- Sherwood Lollar, B., Slater, G.F., Ahad, J., Sleep, B., Spivack, J., Brennan, M., McKenzie, P. (1999): Contrasting carbon isotope fractionation during biodegradation of trichloroethylene and toluene: Implication for intrinsic bioremediation. *Organic Geochemistry*, 30, 813-820.
- Spormann, A.M., Widdel, F. (2000) Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. *Biodegradation*, 11, 85-105.
- Steiner, N., Struck, R. (2003): Bodenschutz- und wasserrechtliche Rahmenbedingungen für die Nutzung von NA-Prozessen. *Altlastenspektrum*, 5, 229-236.
- Stieber, M., Werner, P., Frimmel, F.H. (1993): Untersuchungen zur Bilanzierung des mikrobiellen Abbaus von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Bodensäulen. –Vom Wasser 80, 165-175.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996): *Aquatic Chemistry* 3rd ed. Wiley Interscience, New York, USA.
- Teutsch, G., Rügner, H. (1999): Quantifizierung von „Natural Attenuation“ im Feldmaßstab-Möglichkeiten und Grenzen. In: Kreysa, G., Track, T. Michels, J. und Wiesner, J. (Hrsg.): „Natural Attenuation“ - Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien. 1. Symposium „Natural Attenuation“ 27.-28. Okt. 1999 in Frankfurt.
- Teutsch, G., Ptak, T., Schwarz, R., Holder, T. (2000): Ein neues integrales Verfahren zur Quantifizierung der Grundwasserimmission: I. Theoretische Grundlagen. *Grundwasser* 4(5), 170-175.
- Teutsch, G., Rügner, H., Grathwohl, P., Kohler, W. (2001): Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten"- Bericht an die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe (unveröffentlicht).
- Teutsch, G., Schüth, C., Melzer, R. (1999): Reraktive Wände: Stand der Technik, Planung, Implementierung. Schriftenreihe des Altlastenforums Baden-Württemberg e.V., Stuttgart, Heft 1 (ISBN 3-510-39001-6), 19 S.
- Teutsch, G., Tolsdorf, J., Schad, H. (1997): The design of in situ reactive wall systems - A combined hydraulic-geochemical-economical simulation study. *Land Contamination and Reclamation* 5 (3), pp. 125-130.
- US-EPA OSWER (1999): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, And Underground Storage Tank Sites. Directive 9200.4-17P.
- US-EPA Science Advisory Board (2001): Monitored Natural Attenuation: USEPA Research Program - An EPA Science Advisory Board Review. EPA-SAB-EEC-01-004, May 2001 (www.epa.gov/sab).
- US-National Research Council (2000): Natural attenuation for groundwater remediation. National Academy Press, Washington, USA.
- US-EPA (1997): Bioplume III (<http://www.epa.gov/ada/csmos/models/bioplume3.html>).
- Vieth, A., Kastner, M., Schirmer, M., Weiss, H., Godeke, S., Meckenstock, R. U., Richnow, H. H (2005): Monitoring in situ biodegradation of benzene and toluene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Toxicology and Chemistry* 24:51-60.
- Vogel, T.M., Criddle, C.S., McCarty, P.L. (1987): Transformations of halogenated aliphatic compounds.- *Environmental Science and Technology*, 21(8): 722-736.
- Weiner, J. M., Lovley, D. R. (1998): Anaerobic benzene degradation in petroleum-contaminated aquifer sediments after inoculation with a benzene-oxidizing enrichment. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 775-778.
- Weiß, H.-J., Körner, J. (2001): Erkundung und Monitoring von NA: Neue Methoden zur Erstellung und Ausstattung von Grundwasser-Monitoringnetzwerken. Workshop des Fortbildungsverbands Altlasten und Boden des Altlastenforums Baden-Württemberg, Karlsruhe, 29. Nov. 2001.
- Wiedemeier, T. H. Wilson, J. T. Kampbell D. H. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater. U.S.-Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, USA.
- Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999): *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. John Wiley and Sons, New York.
- Wiedemeier, T.H., Swanson, M.A., Moutoux, D.E., Wilson, J.T., Kampbell, D.H., Hansen, J.E., Haas, P. (1998): Technical Protocol for Evaluating Natural Attenuation of Chlorinated Solvents in Groundwater. Report EPA/600/R-98/128, USA.
- Würdemann, H., Lund, N.C., Gudehus, G. (1995): Assessment of a biological in-situ remediation – Results of a field experiment at a former gaswork site. –W.J. van den Brink, R. Bosmann und F. Arendt (eds.), *Contaminated Soil 95*, Kluwer Academic Publishers, 823-831.
- Zamfirescu, D. (2000): Release and fate of Organic contaminants at a former gasworks site. Dissertation, Univ. Tübingen, Geowissenschaftliche Fakultät.
- Zamfirescu, D., Grathwohl, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology* 53 (3-4), pp. 407-427.