

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES  
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,  
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT  
- Umweltplanung -

Forschungsbericht 203 40 831, neu 297 34 831  
UBA-FB 99-035/2



**Entscheidungsgrundlagen für  
Sicherungs- und Sanierungskonzepte  
für militärische Tanklager**

**Band 2**

**Recherche zum Stand der Technik bei der  
Sicherung und Sanierung ehemals  
militärisch genutzter Tanklager,  
insbesondere in den USA**

von

**Dipl.-Biol. Armin Doll**

Institut für Mineralogie - Umweltanalytik -  
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt/Main

**Prof. Dr. Wilhelm Püttmann**

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei  
**Vorauszahlung von DM 20,-- (10,26 Euro)**  
durch Post- bzw. Banküberweisung,  
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der  
Postbank Berlin (BLZ 10010010)  
Fa. Werbung und Vertrieb,  
Ahornstraße 1-2,  
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte  
eine schriftliche Bestellung mit Nennung  
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**  
und der **Anschrift des Bestellers** an die  
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr  
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und  
Vollständigkeit der Angaben sowie für  
die Beachtung privater Rechte Dritter.  
Die in dem Gutachten geäußerten Ansichten  
und Meinungen müssen nicht mit denen des  
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt  
Postfach 33 00 22  
14191 Berlin  
Tel.: 030/8903-0  
Telex: 183 756  
Telefax: 030/8903 2285  
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet II 3.4  
Silvia Reppe

Berlin, April 1999

### Berichts-Kennblatt

Berichtsnummer 1. UBA-FB 99-035	2.	3.
4. Titel des Berichtes Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Tanklager		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n)  Dr. Agel, Andreas; Löbel, Eckhard		8. Abschlußdatum  09.03.99
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift)  ALSTOM Environmental Consult GmbH Augsburger Straße 712 70329 Stuttgart		9. Veröffentlichungsdatum <hr/> 10. UFOPLAN-Nr. FKZ 297 34 831 <hr/> 11. Seitenzahlen
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift)  Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 14193 Berlin		12. Literaturangaben <hr/> 13. Tabellen und Diagramme <hr/> 14. Abbildungen
15. Zusätzliche Angaben Der Bericht besteht aus zwei Textteilen. Der erste Teil behandelt die Entscheidungsgrundlagen. Im zweiten Teil wird die Literaturrecherche zu militärischen Tanklagern insbesondere in den USA dokumentiert		
16. Kurzfassung Auf der Grundlage von realisierten und/oder in Planung befindlichen Projekten wurden Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs-/Sanierungskonzepte für militärische Tanklager unter Berücksichtigung der Spezifik militärischer Liegenschaften entwickelt. Behörden und Grundstückseigentümern soll ein Hilfsmittel zur Verfügung gestellt werden, um militärische Tanklager unter Sicherstellung fachlicher Anforderungen und kostenrelevanter Aspekte effizient zu sanieren. Aus der Analyse der Militärischen Tanklager geht hervor, daß das bisher angewandte Erkundungskonzept und die Bewertung kontaminationsverdächtiger Flächen die Stoffeigenschaften und das Ausbreitungsverhalten der Schadstoffe im Untergrund nicht erfaßt. Um dies zu berücksichtigen, wird ein modifiziertes Erkundungskonzept mit einer abschließenden risiko-orientierten Bewertung vorgeschlagen.		
17. Schlagwörter Altlasten, Bewertungsgrundlagen, Militärische Tanklager, Risiko, Rezeptor, Restrisiko, Expositionspfad, Abbauraten, Abbaupotential, Langzeitüberwachung, MTBE, Schadstoff-Fahnen, funikuläre Phase		
18. Preis	19.	20.

## Report-Coversheet

Report No. 1. UBA-Report 99-035	2.	3.
4. Report Title Decision Matrix of Containment and Remedial Actions at Military Storage Terminals		
5. Author(s), Family Name(s), First Name (s) Dr. Agel, Andreas; Löbel, Eckhard		8. Report Date March 1999
6. Performing Organization (Name, Address)  ALSTOM Environmental Consult GmbH Augsburger Straße 712 D-70329 Stuttgart Germany		9. Publication Date <hr/> 10. UFOPLAN - Ref. No. FKZ 297 34 831 <hr/> 11. No. Of Pages
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt Bismarckplatz 1 D-14193 Berlin Germany		12. No. of References <hr/> 13. No. Tables, Diagrams <hr/> 14. No. of Figures
15. Supplementary Notes The report is presented in a textbook and an annex. The annex documents a literature study about remedial activities at military storage terminals especially in the USA.		
16. Abstract The scope of the project was to develop a standardized decision matrix for containment and remedial actions at military storage terminals. The decision matrix was developed on the experience of finished and/or ongoing site assessment projects. Regulatory authorities and site owners shall be capable by the use of a standardized decision matrix to clean up military storage terminals effectively.  The current practice of the investigation and assessment of contaminated sites does not consider the fate and transport of contaminants in soil and groundwater . Therefor a different approach for site investigation and risk-based assessment of military storage terminals is proposed.		
17. Keywords Contaminated Sites, Risk-Based-Decision Matrix, Military Storage Terminals, Risk, Receptor, Acceptable Risk, Exposure Pathway, Natural Attenuation Rates, Intrinsic Bioremediation, Long-term Monitoring, MTBE, Plume, LNAPL,		
18. Price	19.	20.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. Wilhelm Püttmann für die wissenschaftliche Unterstützung. Frau Dipl.-Biol., cand. jur. Petra Buchberger hat freundlicherweise den Text Korrektur gelesen. Herr Myles Jaffe, O.D., Ph.D, war dankbarerweise bei der Abfassung der englischen Kurzfassung behilflich.

A. D.



# INHALTSVERZEICHNIS

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN	6
VERZEICHNIS DER TABELLEN	8
VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN	9
KURZFASSUNG	12
ENGLISH ABSTRACT	14
EINLEITUNG	16
1 SANIERUNGSVERFAHREN	17
1.1 Verfügbare Verfahren zur Sanierung von Altlasten	17
1.2 Häufig verwendete Verfahren zur Sanierung von Kraftstoffkontaminationen	18
1.3 Standardsanierungsverfahren	19
1.3.1 Standardsanierungsverfahren für leichtflüchtige organische Verbindungen in Böden	20
1.3.2 Ex situ Standardsanierungsverfahren für kontaminiertes Grundwasser	21
1.3.3 Erweiterung der Liste der Standardsanierungsverfahren	22
2 SANIERUNG DURCH ÜBERWACHTE SELBSTREINIGUNG	23
2.1 Begriffsbestimmung	23
2.2 Prozesse der Selbstreinigung	23
2.3 Vorteile der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	25
2.4 Nachteile der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	27
2.5 Vorbehalte gegen Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	28
2.6 Gefährdungsabschätzung und integrierte Entscheidungsfindung	30
2.7 Abhängigkeit der Selbstreinigung von der Hydrogeologie	31
2.8 Vergleich mit aktiven Sanierungsverfahren	33
2.9 Abgrenzung zum stimulierten biologischer Abbau	34
2.10 Anwendung der überwachten Selbstreinigung auf Chlorierte Lösungsmittel	34

3	VORSCHRIFTEN ZUR ÜBERWACHTEN SELBSTREINIGUNG UND VERBREITUNG DES VERFAHRENS IN DEN USA	36
3.1	US-Bundesaltlastenverordnung NCP	36
3.2	US-bundesstaatliche Regelungen	36
3.3	Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde	37
3.3.1	Anwendungsbereich	37
3.3.2	Ziele und Grundsätze	38
3.3.3	Anwendbarkeit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	38
3.3.4	Kontrolle der Kontaminationsquelle	39
3.3.5	Standortuntersuchung	40
3.3.6	Standorte für überwachte Selbstreinigung	40
3.3.7	Wirksamkeit der Selbstreinigung	41
3.3.8	Überwachung des Sanierungsfortschritts	41
3.3.9	Ausweichmaßnahmen	42
3.3.10	Angemessene Sanierungszeit	43
3.4	Technische Anleitung der US-Luftwaffe	43
3.4.1	Überblick über das Verfahren	43
3.4.2	Anwendungsbereich der technischen Anleitung	44
3.4.3	Verfahrensauswahl	44
3.4.4	Sofortmaßnahmen	45
3.4.5	Nachweis des Abbaus von Schadstoffen	45
3.4.6	Standortdaten	46
3.4.7	Modellbildung und Simulation	47
3.4.8	Verfahrensschritte	47
3.5	Vergleich der Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde und der technischen Anleitung der US-Luftwaffe	48
3.6	Verbreitung der überwachten Selbstreinigung in den USA	50
3.7	Zusammenfassung: Sanierung durch überwachte Selbstreinigung in den USA	53

4	KOSTEN DER SANIERUNG	55
4.1	Kostenarten und Kostenrechnung	55
4.2	Zum Verfahren des Kostenvergleichs	57
4.3	Modellstandorte	59
4.4	Kostenvergleich für Perchlorethen an einem Modellstandort	60
4.5	Kosten von in situ Maßnahmen	62
4.6	Kosten der überwachten Selbstreinigung	63
4.7	Zusammenfassung: Kosten der Sanierung	64
5	ANWENDUNGSBEISPIELE FÜR ÜBERWACHTE SELBSTREINIGUNG	66
5.1	Bemidji, Minnesota (USA): Beispiel für die Erforschung der Selbstreinigungsprozesse im Boden und Grundwasser bei Mineralölverunreinigungen	66
5.1.1	Einleitung	66
5.1.2	Standortbeschreibung	69
5.1.3	Rohrleitungsbruch	70
5.1.4	Grundwasserzonen	72
5.1.5	Fraktionierung stabiler Kohlenstoffisotope	77
5.1.6	Ausbreitung und Entwicklung der Schadstofffahne	78
5.1.7	Zusammenfassung	82
5.2	Abfalldeponie Skrydstrup (Dänemark): Beispiel für Überschätzung der Extraktionsleistung von Spülkreisläufen	83
5.3	Viestura Prospekts, Riga (Lettland): Beispiel für einfach zu messende Indikatoren für die Ausdehnung von MKW-Kontaminationen	84
5.4	Standorte der US-Luftwaffe: Beispiele für die Anwendung der technischen Anleitung der US-Luftwaffe	86
5.4.1	Hill Air Force Base, Utah (USA)	87
5.4.2	Patrick Air Force Base, Florida (USA)	87
5.5	Abgeschlossene Selbstreinigungsverfahren ohne aktive Maßnahmen	88
5.6	Zusammenfassung: Beispiele für überwachte Selbstreinigung	89

6	<b>GRENZEN DER ÜBERWACHTEN SELBSTREINIGUNG, AKTUELLES BEISPIEL: METHYL-<i>TERTIÄR</i>-BUTYLETHER (MTB)</b>	90
6.1	MTB als Benzinkomponente in den USA	91
6.2	Toxikologie von MTB	94
6.3	Verhalten von MTB in der Umwelt	98
6.3.1	Verteilung von MTB zwischen Wasser und Benzin	99
6.3.2	Verteilung von MTB zwischen Luft und Wasser	100
6.3.3	Verteilung von MTB zwischen Wasser und Matrix des Untergrundes	100
6.3.4	MTB in der Luft	101
6.3.5	MTB in Oberflächengewässern und im Niederschlagswasser	102
6.3.6	MTB im Grundwasser	103
6.3.7	Biodegradation	104
6.3.8	Sanierung punktförmiger MTB-Kontaminationen	105
6.4	Zusammenfassung und Fazit: Verhalten von MTB in der Umwelt	106
7	<b>RECHTSGRUNDLAGEN FÜR DIE SANIERUNG DURCH ÜBERWACHTETE SELBSTREINIGUNG IN DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND</b>	108
7.1	Grundwassersanierung	108
7.2	Bodensanierung	110
7.3	Überwachte Selbstreinigung als sonstige Schutzmaßnahme	111
7.4	Überwachte Selbstreinigung als Dekontaminationsmaßnahme	113
7.5	Sicherungsmaßnahmen: Konflikt zum Entsiegelungsgebot	113
7.6	Stand der Technik	114
7.7	Zusammenfassung: Sanierung durch überwachte Selbstreinigung nach BBodSchG	115

8	ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG UND EMPFEHLUNGEN	116
8.1	Wirksamkeit und Zuverlässigkeit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	116
8.2	Wirksamkeit der Selbstreinigung in Abhängigkeit von der Art der Kontamination	117
8.3	Kosten der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung	118
8.4	Auswirkung von Sicherungsmaßnahmen auf die Selbstreinigung	119
8.5	Indikatoren zur Überwachung der Schadstoffahne	120
8.6	Zusammenfassung und Empfehlungen	121
9	SCHRIFTENVERZEICHNIS	123
10	ANHANG A: VERFÜGBARE SANIERUNGSVERFAHREN	138
11	ANHANG B: VERFAHRENSSCHRITTE NACH TECHNISCHER ANLEITUNG DER US-LUFTWAFFE	146
11.1	Zusammenstellung verfügbarer Standortdaten	146
11.2	Vorläufiges hydrogeologisches Gedankenmodell	146
11.3	Standorterkundung im Hinblick auf Selbstreinigung	147
11.3.1	Bodenuntersuchungen	147
11.3.2	Grundwasseruntersuchungen	148
11.3.3	Abschätzung der Aquiferparameter	151
11.3.4	Nachweis der biologischen Aktivität	152
11.4	Weiterentwicklung des Gedankenmodells	153
11.5	Modellsimulation	153
11.6	Mögliche Expositionswege	154
11.7	Langzeitüberwachungsplan	154
11.8	Behördliche Genehmigung	155
12	ANHANG C: RISK-BASED CORRECTIVE ACTION (RBCA)	156
12.1	Einleitung	156
12.2	ASTM, E 1739-95	157
12.3	Stellungnahmen	160
13	ANHANG D: CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE DATEN ZU MTB	162

## VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abb. 1:	Verfahren zur Sanierung von Böden an Tankstandorten (insgesamt ca. 103 000 Standorte)	51
Abb. 2:	Verfahren zur Sanierung von Grundwasser an Tankstandorten (insgesamt ca. 19 200 Standorte)	52
Abb. 3:	Lage der Probenahmestellen auf der Untersuchungsfläche bei Bemidji (Minnesota), wo im August 1979 bei einem Pipelinebruch 1670 m <sup>3</sup> Rohöl austraten	67
Abb. 4:	Leichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff, Ca <sup>2+</sup> und ein hypothetischer stabiler (engl. conservative) gelöster Stoff im Grundwasser über eine 111 m lange Fließstrecke, Konzentrationen (mmol/l)	68
Abb. 5:	Geomorphologische Situation in der Umgebung von Bemidji (Minnesota)	70
Abb. 6:	Längsschnitt des Aquifers bei Bemidji (Minnesota), Nummer der Probenahmestellen, Filterstrecken der Beobachtungsbrunnen (vertikale Balken) und geochemische Zonen	71
Abb. 7:	Gelöster organischer Kohlenstoffs an der Grundwasseroberfläche in Zone II und III, Aquifer bei Bemidji (Minnesota) 1987	74
Abb. 8:	Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, C3-Benzolen und C4-Benzolen in Brunnen 518, 56 m im Abstrom der Vorderfront des Ölkörpers, Bemidji (Minnesota), 1987, 1990 und 1992	75
Abb. 9a:	Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> und CH <sub>4</sub> (mmol/l) und δ <sup>13</sup> C-Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Grundwasser nahe der Front des Ölkörpers (Brunnen A, 522), Bemidji (Minnesota) von 1984 bis 1988	78
Abb. 9b:	Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> und CH <sub>4</sub> (mM) und δ <sup>13</sup> C-Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Grundwasser 10 m im Abstrom des Ölkörpers (Brunnen 533), Bemidji (Minnesota) von 1984 bis 1992	79
Abb. 10:	δ <sup>13</sup> C-Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TDIC) im Grundwasser 1985 bis 1988 im Abstrom der Ölkörpermitte, Bemidji (Minnesota)	80

Abb. 11:	Längsschnitt des Aquifers bei Bemidji (Minnesota): Entwicklung der Schadstoffahne von 1987 bis 1992, die Grundwasseroberfläche liegt 6 bis 10 m unter Geländeoberfläche: O <sub>2</sub> , leichtflüchtiger, gelöster organischer Kohlenstoff und gelöstes Fe(II)	81
Abb. 12:	Schadstoffaustrag aus einer Bodenluft-Absauganlage	83
Abb. 13:	Extraktion von Schadstoffen durch Abpumpen, schematische Darstellung der Konzentrationsabnahme als Funktion von Pumpperioden und Beobachtungspunkt	84
Abb. 14:	Korrelation der Eisenkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit mit der Ölkonzentration im Grundwasser; Viestura Prospekts, Riga	85
Abb. 15:	CO-Emission als Funktion des Sauerstoffgehalts des Kraftstoffs, FTP-Zyklus (Federal Test Procedure)	92
Abb. 16:	Zu erwartende Abfolge der mikrobiell vermittelten Redoxreaktionen: bei Anwesenheit der benötigten Elektronenakzeptoren und Mikroorganismen laufen diese Redoxreaktionen in der angegebenen Reihenfolge hintereinander ab	150
Abb. 17:	Gefährdungsbezogene Maßnahmen (ASTM, E 1739-95)	159

**VERZEICHNIS DER TABELLEN**

Tab. 1:	Verfahren zur Altlastensanierung, Übersicht mit Anzahl der Nennungen nach FRTR (1997)	18
Tab. 2:	Hypothetische Kostenkalkulation für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung und stimulierte in situ Bioremediation bei unterschiedlichen Berechnungsverfahren, Angaben in US-Dollar	58
Tab. 3:	Modellrechnung, Kosten für 5 Verfahren zur Sanierung einer Grundwasserkontamination mit Perchlorethen (PCE), die Beträge wurden nach der Umrechnung in metrische Einheiten und Deutsche Mark (1 US-Dollar = 1,80 DM) gerundet	61
Tab. 4:	Zusammensetzung der Kosten für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung, Modellrechnung Grundwasserkontamination mit Perchlorethen	62
Tab. 5:	Grundwasserzonen im Aquifer bei Bemidji	72
Tab. 6:	MTB, Dampfdruck, Dichte und Mischbarkeit mit Wasser	165

## VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN

Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
AFCEE/ERT	U.S. Air Force Center for Environmental Excellence/Technology Transfer Division
ASTM	American Society for Testing and Materials
Aufl.	Auflage
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz vom 17. März 1998
Bd.	Band
BFSS	Bioremediation in the Field Search System der US-Bundesumweltbehörde EPA; Datenbank
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BodSchV-E	Bodenschutz- und Altlastenverordnung, in der Fassung des Beschlusses des Bundeskabinetts vom 9. September 1998
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-, m- und p-Xylol
C5	organische Kohlenstoffverbindung mit 5 Kohlenstoffatomen (analog C6, C7, usw.)
CAS	Chemical Abstract Service
CERCLA	Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act (US); allgemein auch als "Superfund" bezeichnetes US-Bundesaltlastengesetz
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	dissolved organic carbon; gelöster organischer Kohlenstoff
engl.	englisch
EPA	United States Environmental Protection Agency
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FRTR	Federal Remediation Technology Roundtable, Arbeitsgemeinschaft von US-Bundesbehörden zum Austausch von Erfahrungen und zur Koordination des gemeinsamen Vorgehens bezüglich Entwicklung und Nachweis der Wirksamkeit innovativer Sanierungsverfahren
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde(n)
HWG	Hessisches Wassergesetz

i. V. m	in Verbindung mit
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$K_d$	Sorptionsrate
$K_f$	Durchlässigkeitsbeiwert
$K_{oc}$	auf organischem Kohlenstoff basierender Verteilungskoeffizient
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
LCKW	leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe
LD <sub>50</sub>	letale Dosis 50 %: Stoffkonzentration, bei der 50 % der Versuchstiere sterben
LHKW	leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
LNAPL	light non-aqueous phase liquid; nichtwässrige flüssige Phase die leichter als Wasser ist; auf dem (Grund-) Wasser schwimmende Öl-phase
M	mol/l
Mass.-%	Massenprozent
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
mM	10 <sup>-6</sup> mol/l
MTB; MTBE	Methyl- <i>tertiär</i> -butylether; engl.: methyl <i>tert(iary)</i> -butyl ether
NFESC	Naval Facilities Engineering Service Center
NRC	National Research Council
NSTC	U. S. National Science and Technology Council
NVDOC	non-volatile dissolved organic carbon; nichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff
OSTP	The White House Office of Science and Technology Policy
OSWER	Office of Solid Waste and Emergency Response; Abfallbehörde der US-Bundesumweltbehörde EPA
OUST	Office of Underground Storage Tanks der US-Bundesumweltbehörde
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCE	Perchlorethen
POC	Point of Compliance; Ort der Gefahrenbeurteilung
ppb	parts per billion; 1:1 Milliarde
ppm	parts per million; 1:1 Million
R	(1) retardation coefficient; Verzögerungskoeffizient; (2) Kohlenstoffisotopenverhältnis $R = {}^{13}\text{C} : {}^{12}\text{C}$

RBCA	Risk-Based Correctiv Action; gefährdungsbezogene Maßnahmen
RBSL	Risk-Based Screening Level; gefährdungsbezogener (schadstoffspezifischer) Prüfwert
RCRA	Resource Conservation and Recovery Act; US- Bundesabfallgesetz
RNA	(1) remediation by natural attenuation; Sanierung durch Selbstreinigung; (2) ribonucleic acid; Ribonukleinsäure
RNr.	Randnummer
S.	Satz, Seite
SSTL	Site-Specific Target Level; standortspezifischer (Sanierungs-)Zielwert
SVOC	semivolatile organic compounds; halbflüchtige organische Verbindungen
Tab.	Tabelle
TBA	<i>tertiär</i> -Butanol
TBF	<i>tertiary</i> butyl formate; Ameisensäure- <i>tertiär</i> -Butylester, <i>tertiär</i> -Butylformiat
TBN	<i>tertiary</i> butyl nitrite; <i>tertiär</i> -Butylnitrit
TCE	Trichlorethen
TDIC	total dissolved inorganic carbon; gesamter gelöster anorganischer Kohlenstoff
TDOC	total dissolved organic carbon; gesamter gelöster organischer Kohlenstoff
VDOC	volatile dissolved organic carbon; leichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff
vgl.	vergleich
VHC	volatile hydrocarbons; leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
VOC	volatile organic compounds; leichtflüchtige organische Verbindungen
Vol.-%	Volumenprozent
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
$\delta^{13}\text{C}$	Maßeinheit für das Isotopenverhältnis von R = $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$ $\delta^{13}\text{C} = R_{(\text{Probe})} : R_{(\text{Standard})} - 1$
$\rho_b$	bulk density; Lagerungsdichte (Masse des trockenen Sediments je Volumen vor der Trocknung einschließlich der Poren)
\$	US-Dollar; 1 US-Dollar = 1,80 DM (Stand: Frühjahr 1998)

## KURZFASSUNG

Selbstreinigung ist die natürliche Konzentrationsabnahme von Schadstoffen in der Umwelt. Die im Boden und Grundwasser ablaufenden Selbstreinigungsprozesse sind gut bekannt, auch wenn noch nicht alle Prozesse vollständig verstanden werden. Am besten untersucht ist der Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen.

In den Vereinigten Staaten von Amerika wird überwachte Selbstreinigung häufig zur Reinigung von Boden und Grundwasser von Mineralöl aus undichten Tanks eingesetzt. Die vorliegende Literaturarbeit untersucht die amerikanischen Erfahrungen mit überwachter Selbstreinigung bei der Altlastensanierung. Aufgrund der Ergebnisse wird die Anwendbarkeit des Verfahrens für die Altlastensanierung an Standorten ehemaliger militärischer Tanklager in Deutschland geprüft.

Sowohl die US-Bundesumweltbehörde EPA als auch die US-Luftwaffe erkennen Sanierung durch überwachte Selbstreinigung als geeignetes Verfahren zur Sanierung von Mineralölkontaminationen an *bestimmten* Standorten an. Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist aber kein Standardsanierungsverfahren. Laut US-Bundesumweltbehörde wird überwachte Selbstreinigung in der Regel zusammen mit *aktiven* Sanierungsmaßnahmen eingesetzt. Zur Anwendung der überwachten Selbstreinigung hat die US-Bundesumweltbehörde eine *Verwaltungsvorschrift* und die US-Luftwaffe eine gut dokumentierte *technische Anleitung* herausgegeben.

Alle US-Bundesstaaten und die Bundeshauptstadt Washington erlauben den Einsatz von überwachter Selbstreinigung in Verbindung mit aktiven Maßnahmen. In 44 der 50 US-Bundesstaaten kann eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung auch ohne begleitende aktive Maßnahmen genehmigt werden.

Eingesetzt wird überwachte Selbstreinigung in den Vereinigten Staaten an fast 30 000 Standorten zur Boden- und an über 9 000 Standorten zur Grundwassersanierung. Hierbei handelt es sich um Standorte mit undichten Tanks. Soweit bekannt, wurde Sanierung durch überwachte Selbstreinigung bei größeren Kontaminationen, wie sie durch das US-Bundesabfallgesetz CERCLA geregelt werden, bisher nicht als alleinige Sanierungsmaßnahme verwendet. Aber auch bei größeren Mineralölkontaminationen kann über-

wachte Selbstreinigung erfolgreich genutzt werden. Bei Bemidji lagern 80 bis 160 m<sup>3</sup> Rohöl auf dem Grundwasser. Dennoch werden im Abstrom die US-Trinkwassernormen eingehalten.

*Nicht alle Standorte eignen sich* für eine Sanierung durch Selbstreinigung. Der Nachweis, daß Selbstreinigung allein oder in Kombination mit aktiven Sanierungsverfahren geeignet ist, die Sanierungsziele zu erreichen, kann nur im Einzelfall erbracht werden. In jedem Fall sollte die Schadstoffquelle abgedichtet und die mobile ölige Phase soweit wie möglich entfernt werden. Darüberhinaus ist eine Langzeitüberwachung der Selbstreinigung erforderlich.

In vielen Fällen, insbesondere bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen, kann Sanierung durch überwachte Selbstreinigung eine kostengünstige Alternative oder Ergänzung zu aktiven Sanierungsmaßnahmen sein. In den Vereinigten Staaten von Amerika und in Deutschland gibt es von Seiten der Wissenschaft und der Öffentlichkeit Bedenken, daß überwachte Selbstreinigung aus ökonomischen Gründen auch an dafür ungeeigneten Standorten eingesetzt wird.

Die Anwesenheit von Methyl-*tertiär*-butylether (MTB), das dem Benzin zur Erhöhung der Klopfestigkeit beigesetzt wird, kann die Möglichkeit zur Sanierung durch überwachte Selbstreinigung grundsätzlich in Frage stellen. Oberflächenversiegelung und andere Sicherungsmaßnahmen, die den Wasser- und Gasaustausch verhindern sollen, unterbinden die Selbstreinigung.

Nach deutschem Recht ist Sanierung durch überwachte Selbstreinigung grundsätzlich genehmigungsfähig. Insbesondere bei der Sanierung ehemals militärisch genutzter Tanklagerstandorte, die aufgeforstet werden sollen, scheint sie eine wirtschaftliche Alternative oder Ergänzung zu aktiven Maßnahmen zu sein. Genehmigung und Kostenvergleich sind einzelfallbezogen durchzuführen. Es ist verfahrenstechnisch sicherzustellen, daß Sanierung durch überwachte Selbstreinigung nur an dafür geeigneten Standorten eingesetzt und durch eine angemessene Langzeitüberwachung begleitet wird.

## ENGLISH ABSTRACT

Natural attenuation is the natural decrease in concentration of contaminants in the environment. A great deal is known about the subsurface processes involved in natural attenuation although not all processes are thoroughly understood.

Monitored natural attenuation is a method to remediate soil and ground water contamination originating from leaking fuel storage tanks. It is much used in the United States of America. This paper investigates the American experience with natural attenuation to remediate soil and ground water. It is examined how far the American experience can be utilized at former military fuel storage tank sites in Germany.

Both the U. S. Environmental Protection Agency (EPA) and the U. S. Air Force recognize remediation by natural attenuation as an appropriate approach to remediate fuel contaminations of soil and ground water at *certain* sites. Natural attenuation is not considered a presumptive remedy. According to the US-EPA, remediation by natural attenuation will typically be used in conjunction with *active* remediation measures. The US-EPA issued a *directive* on the use of natural attenuation. The U. S. Air Force issued a well-tested *technical protocol* on the use of natural attenuation.

Remediation by natural attenuation may be used in all US-states and the District of Columbia in combination with active remedies. In 44 states remediation by natural attenuation may be used as a sole remedy.

Intrinsic remediation is used in the United States of America at leaking underground storage tank sites to clean up soil (almost 30,000 sites) and ground water (more than 9,000 sites). The current literature supports that remediation by natural attenuation has not yet been used as a sole remediation technology at major sites regulated under CERCLA. But even at major petroleum contamination sites natural attenuation may be utilized successfully for remediation. At Bemidji 80 to 160 m<sup>3</sup> of crude oil float on the surface of the underlying ground water. Nevertheless downstream of this location US-drinking water standards are met. Natural attenuation can protect human health and environment.

Monitored intrinsic remediation *may not be appropriate at all sites*. It has to be proven

for each site that natural attenuation can meet the remediation objectives. The source of the contamination should be controlled by removing leaking tanks and mobile non-aqueous phase liquid should be removed as far as possible. Long-term monitoring of natural attenuation is required at all sites.

Remediation by monitored natural attenuation may be a cost effective alternative or supplement to active remediation measures, especially at low contaminant concentrations. In the United States of America and in Germany natural attenuation is of public and scientific concern. Special interest is focused on using it at appropriate sites and avoiding its use where it is not appropriate.

Remediation by natural attenuation may be inappropriate where methyl *tertiary* butyl ether (MTBE) is present. Capping and other containment measures cutting the water and gas flow will inhibit intrinsic remediation.

Under German law remediation by natural attenuation may be acceptable. Monitored intrinsic remediation may be a technically and financially feasible alternative or supplement to active remediation measures, particularly at former military fuel storage sites where re-forestation is planned. Permission for its use will depend on the basis of a site-specific risk assessment and adequate long-term monitoring.

## **EINLEITUNG**

An Standorten ehemaliger militärischer Tanklager sind Boden und Grundwasser oft durch erhebliche Einträge von Betriebsstoffen belastet. Betriebsstoffe (Treib- und Schmierstoffe, Reinigungsmittel) sind durch Handhabungsverluste bei Transport-, Umfüll- und Reinigungsvorgängen sowie Leckagen an Tanks und Pipelines in den Untergrund gelangt. Die Umweltrelevanz der Einträge ist allgemein als sehr hoch einzuschätzen, wobei hauptsächlich Verunreinigungen durch Mineralölkohlenwasserstoffe, leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und verschiedene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) auftreten. Häufig sind militärische Tanklager in bewaldeten Außenanlagen ohne Infrastruktur angesiedelt. Als Folgenutzung bleibt darum meist nur eine Renaturierung und Eingliederung in die Forstwirtschaft (Umweltbundesamt 1997: 2).

Die vorliegende Literaturrecherche zum „Stand der Technik“ ist ein Teilprojekt des Umweltforschungsvorhabens FK 203 40831 „Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für militärische Altlasten“ I / Militärische Tanklager des Umweltbundesamtes Berlin. Dieses Teilprojekt wurde durch die Firma ALSTOM Environmental Consult GmbH Stuttgart als Unterauftrag an die Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main vergeben. Bei der Recherche war insbesondere der fortgeschrittene Stand der Technik in den Vereinigten Staaten von Amerika zu berücksichtigen.

Der Schwerpunkt der Arbeit wurde auf Sanierung durch überwachte Selbstreinigung (remediation by natural attenuation, monitored intrinsic remediation) gelegt. Es werden die naturwissenschaftlichen und verfahrenstechnischen Aspekte, die US-amerikanische Rechtslage und Sanierungspraxis sowie die Kosten einer Sanierung durch überwachte Selbstreinigung untersucht. Ein eigenes Kapitel befaßt sich mit Methyl-*tertiär*-butyl-ether (MTB). Es wird aufgezeigt, unter welchen Voraussetzungen eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung nach deutschem Recht möglich ist.

Die Arbeit baut auf dem Wissensstand der UBA-Texte 36/95 (FORSTHOFER et al. 1995), 48/96 (BURKHARDT et al. 1996) und 04/97 (SCHAEFER et al. 1997) auf.

## 1 SANIERUNGSVERFAHREN

### 1.1 Verfügbare Verfahren zur Sanierung von Altlasten

Der Stand der Technik (state-of-the-art) der Umwelttechnologie ändert sich fortwährend. Der Leitfaden „Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide“, Version 3<sup>1</sup> listet 64 Verfahren zur Sanierung von Altlasten auf, wobei Verfahrensabweichungen nicht mitgezählt sind (FRTR 1997). Einen Überblick über die Verfahren zur Altlastensanierung geben Tab. 1 und Anhang A.

Der Federal Remediation Technology Roundtable (FRTR) ist eine Arbeitsgemeinschaft von US-Bundesbehörden zum Erfahrungsaustausch und zur Koordination des gemeinsamen Vorgehens bezüglich Entwicklung und Wirksamkeitsnachweis innovativer Sanierungsverfahren. An der Arbeitsgemeinschaft sind Armee, Marine, Luftwaffe, das Pionierkorps der Armee, die US-Bundesumweltbehörde, das Energieministerium und das Geologische Bundesamt (U.S. Geological Survey) beteiligt.

Als Hilfestellung zur Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens hat die Arbeitsgemeinschaft Informationen über verfügbare Sanierungstechnologien in einer Übersicht zusammengetragen und die Verfahren bewertet. Neben bewährten Sanierungsverfahren werden auch neue Verfahren berücksichtigt. Bei der Entscheidung für ein bestimmtes Verfahren sind standortspezifische Untersuchungen der Sanierungsmöglichkeiten (treatability studies) erforderlich.

---

<sup>1</sup> Die erste Version der „Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide“ von 1993 war Grundlage für die Übersichtstabellen über die Sanierungstechnologien in Anhang 20-8 bei SCHAEFER et al. (1997: 634-656). Diese Matrix liegt inzwischen in der dritten Version als Hypertext vor und ist im Internet online verfügbar unter „<http://www.frtr.gov/matrix2/>“. Das Berichtsdatum ist Oktober 1997. Die Daten wurden hauptsächlich aus Quelldokumenten der Jahre 1994 bis 1996 exzerpiert (FRTR 1997). Ein Vergleich von Version 1 und 3 zeigt, daß einige Sanierungsverfahren neu in die Tabelle aufgenommen wurden und andere entfallen sind.

Tab. 1: Verfahren zur Altlastensanierung, Übersicht mit Anzahl der Nennungen nach FRTR (1997)

Verfügbare Sanierungsverfahren insgesamt	Boden Sediment Schlamm	32	in situ	11	biologisch	5
					physikalisch/chemisch	5
					thermisch	1
			ex situ*	18	biologisch	5
					physikalisch/chemisch	8
					thermisch	5
	Sicherung	2		2		
	andere	1	Deponierung	1		
	Grundwasser Oberflächengewässer Eluat	27	in situ	14	biologisch	4
					physikalisch/chemisch	10
					ex situ**	10
			physikalisch/chemisch	8		
Sicherung			3		3	
Abgas			5		5	biologisch
	andere	4				

\* Boden bzw. Sediment oder Schlamm werden ausgehoben und umgelagert.

\*\* Wasser bzw. Eluat werden abgepumpt.

## 1.2 Häufig verwendete Verfahren zur Sanierung von Kraftstoffkontaminationen

Für acht Klassen von Schadstoffen<sup>2</sup> hat der FRTR (1997) die am häufigsten benutzten Sanierungsverfahren zusammengestellt. Ein häufig angewandtes Verfahren kann nicht notwendigerweise alle Schadstoffe der Klasse erfolgreich behandeln. Umgekehrt können auch andere, seltener gebrauchte Verfahren zur Sanierung geeignet sein.

Die Klasse der Kraft- und Brennstoffe (fuels) umfaßt Mineralölkohlenwasserstoffe einschließlich Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).

- 
- <sup>2</sup>
1. Nichthalogenierte leichtflüchtige organische Verbindungen
  2. Halogenierte leichtflüchtige organische Verbindungen
  3. Nichthalogeniert halbflüchtige organische Verbindungen
  4. Halogeniert halbflüchtige organische Verbindungen
  5. Kraft- und Brennstoffe (fuels)
  6. Anorganische Verbindungen
  7. Radionuklide
  8. Explosivstoffe

Zu den weit verbreiteten Sanierungsverfahren für kraftstoffkontaminierte Böden, Sedimente und Schlämme gehören biologische in situ und ex situ Verfahren (siehe Anhang A): in situ Bioremediation, Bioventing, Kompostierung, Bioslurping, Biopiles und Landfarming. Slurry-Phase Biological Treatment wird seltener eingesetzt. Böden, Sedimente und Schlämme, die sowohl durch Kraftstoff als auch durch chlorierte halbflüchtige organische Verbindungen (semivolatile organic compounds) kontaminiert sind, werden in der Regel verbrannt (incineration). Leicht- und halbflüchtige Verbindungen können durch Bodenluftabsaugung (soil vapor extraction) aus der wasserungesättigten Bodenzone entfernt werden. Ein weiteres Verfahren zur Beseitigung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Böden ist die thermische Desorption (low temperature thermal desorption).

Zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Entfernung von Kraft- und Brennstoffen aus dem Grundwasser gehören Luft-Stripping (air stripping), Aktivkohle-Adsorption (carbon adsorption), Mehrphasenextraktion (dual phase extraction und fluid/vapor extraction), Bioslurping und Air Sparging.

In der Regel kann kein Verfahren allein einen Altlastenstandort sanieren. Zur vollständigen Sanierung ist vielmehr eine Behandlungsfolge erforderlich, die aus einer Kombination verschiedener Maßnahmen besteht. Zur Sanierung von Kraft- und Brennstoffverunreinigungen werden häufig die in situ Bodenwäsche (soil washing) mit in situ Bioremediation kombiniert. Bei der in situ Bioremediation kann der Abbau, falls erforderlich, durch Zugabe von Nährstoffen oder Luftsauerstoff beschleunigt werden.

### **1.3 Standardsanierungsverfahren**

Um das Verfahren zur Auswahl einer geeigneten Sanierungstechnologie abkürzen zu können, hat die US-Bundesumweltbehörde EPA für Altlasten, die nach dem Bundesaltlastengesetz CERCLA<sup>3</sup> saniert werden, auf Erfahrungswerten beruhende Standardsanie-

---

<sup>3</sup> Darstellungen des US-Altlastenrechts bei MCSLARROW (1987), RUMMEL (1996), SOESILO & WILSON (1997).

rungsverfahren (presumptive remedies<sup>4</sup>) vorgegeben. Nach Auffassung der US-Bundesumweltbehörde sind die Standardsanierungsverfahren in der Regel die für den genannten Standorttyp am besten geeigneten Technologien. Das Auswahlverfahren kann dadurch auf wenige Sanierungsverfahren begrenzt und das Genehmigungsverfahren beschleunigt werden. Standardsanierungsverfahren sind aber nicht die einzige technisch mögliche Sanierungsalternative. Bei der Auswahl von Nicht-Standardsanierungsverfahren ist möglicherweise ein erhöhter Untersuchungsaufwand erforderlich (RUMMEL 1996: 291; EPA, OSWER 1993b: 1; FRTR 1997).

Für die vorliegende Untersuchung einschlägig (EPA, OSWER 1993a; SCHAEFER et al. 1997: 632) sind die Verwaltungsvorschriften (directives) über die Sanierung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Böden und die Verwaltungsvorschrift zur ex situ Behandlung von kontaminiertem Grundwasser.

### **1.3.1 Standardsanierungsverfahren für leichtflüchtige organische Verbindungen in Böden**

Zu den leichtflüchtigen organischen Verbindungen im Sinne der EPA-Verwaltungsvorschrift 9355.0-48FS (EPA, OSWER 1993b) gehören halogenierte und nichthalogenierte Verbindungen, darunter Benzol, Ethylbenzol, Styrol, Toluol und Xylol.

Standardsanierungsverfahren für Böden, die mit leichtflüchtigen organischen Verbindungen verunreinigt sind und dem Bundesaltlastengesetz CERCLA unterliegen, sind Bodenluftabsaugung, thermische Desorption und Verbrennung. Die US-Bundesumweltbehörde EPA erwartet, daß eines dieser Verfahren zur Anwendung kommt. Bei Vorliegen ungewöhnlicher Umstände kann von dieser Regelung abgewichen werden. Solche ungewöhnlichen Umstände können sein: abweichende Bodenmerkmale, Nachweis bedeutender Vorteile einer anderen Technologie, außergewöhnliche Bedenken des Bundesstaates oder der Öffentlichkeit.

Das wichtigste Standardsanierungsverfahren ist die Bodenluftabsaugung. Dieses Verfahren wurde bei der Sanierung von Böden, die mit leichtflüchtigen organischen Ver-

---

<sup>4</sup> „Presumptive“ oder „default“ remedy: auf Erfahrungswerten basierende Sanierungsmaßnahme (RUMMEL 1996: 291).

bindungen kontaminiert sind und die dem US-Bundesaltlastengesetz unterliegen, am häufigsten eingesetzt. Erste Leistungsdaten zeigen, daß leichtflüchtige organische Verbindungen mit Bodenluftabsaugung wirksam und verhältnismäßig kostengünstig in situ entfernt werden können.

In den Fällen, in denen das Sanierungsziel durch Bodenluftabsaugung nicht erreicht werden kann, z. B. wegen zu hoher Schadstoffkonzentrationen im Boden, sollte der Boden ausgehoben und ex situ behandelt werden. Bei Schadstoffkonzentrationen von weniger als 5 bis 10 Prozent<sup>5</sup> kommt thermische Desorption in Betracht. Bei Schadstoffkonzentrationen von mehr als 5 bis 10 Prozent wird Verbrennung bevorzugt.

Von der Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens unberührt sind zeitkritische Beseitigungsmaßnahmen wie die Entfernung von schadstoffhaltigen Fässern oder die Umlagerung von meist kleinen Volumina hochgradig verunreinigten Bodens. Diese sind vor Beginn der eigentlichen Sanierung durchzuführen.

Als zusätzliche Standardsanierungsverfahren für leichtflüchtige organische Verbindungen in Böden wurde 1997 die Mehrphasenextraktion aufgenommen (EPA, OSWER 1997a). Bei niedriger bis mittlerer Permeabilität des Aquifers ist die Mehrphasenextraktion das kostengünstigste Verfahren zur Entfernung halogenierter leichtflüchtiger organischer Verbindungen aus der wasserungesättigten und -gesättigten Bodenzone. Bei Böden mit hoher Permeabilität, die hauptsächlich aus Kies bestehen, ist die Mehrphasenextraktion weniger wirksam. Das Verfahren kann auch bei nichthalogenierten leichtflüchtigen organischen Verbindungen und Mineralöl eingesetzt werden. Mehrphasenextraktion eignet sich insbesondere, wenn eine beschleunigte Sanierung angestrebt wird.

### **1.3.2 Ex situ Standardsanierungsverfahren für kontaminiertes Grundwasser**

Für die ex situ Sanierung von abgepumptem Grundwasser, das mit leichtflüchtigen, halbflüchtigen oder anderen organischen Schadstoffen belastet ist, wurden folgende Standardsanierungsverfahren durch die Verwaltungsvorschrift 9283.1-12 (EPA,

---

<sup>5</sup> Die Quelle erläutert nicht, worauf sich die Prozentangaben beziehen.

OSWER 1996b: 20f) festgelegt: Luft-Stripping, Aktivkohle-Adsorption, chemische/UV-Oxidation und aerobe Bioreaktoren. Für in situ Verfahren werden keine Standardsanierungsverfahren vorgegeben (EPA, OSWER 1996b: v, 1).

### **1.3.3 Erweiterung der Liste der Standardsanierungsverfahren**

Verschiedene US-Behörden möchten weitere Standardsanierungsverfahren benennen. So fordert die US-Luftwaffe<sup>6</sup> folgende Verfahren zu Standardsanierungsverfahren zu machen:

- (1) Bioventing für kraftstoffverunreinigte Böden,
- (2) eine Kombination von Absaugen des freien Produkts (vacuum-enhanced free product recovery) und biologischer Sanierung (bioremediation) für auf dem Wasser schwimmende ölige Flüssigkeiten (light non-aqueous phase liquid, LNAPL) und
- (3) überwachte Selbstreinigung (natural attenuation) für Grundwasser, das durch Mineralölkohlenwasserstoffe verunreinigt ist (FRTR 1997: 2.1).

Für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung ist die dritte Forderung. Die US-Bundesumweltbehörde EPA ist aber ausdrücklich anderer Auffassung: „Überwachte Selbstreinigung sollte nicht als Standardsanierungsverfahren betrachtet werden“ (EPA, OSWER 1997b: 8).

---

<sup>6</sup> U.S. Air Force Center for Environmental Excellence/Technology Transfer Division, AFCEE/ERT. AFCEE ist Herausgeber der technischen Anleitung zur überwachten Selbstreinigung, die hier als WIEDEMEIER et al. (1995) zitiert wird.

## 2 SANIERUNG DURCH ÜBERWACHTE SELBSTREINIGUNG

### 2.1 Begriffsbestimmung

Sanierung durch Selbstreinigung (remediation by natural attenuation, RNA) wird in den USA als kostengünstige Alternative und als Ergänzung zu ingenieurtechnischen Verfahren zur Sanierung von Mineralölkontaminationen von Boden und Grundwasser eingesetzt.

„Natural attenuation“ bedeutet „natürliche Abschwächung“ und ist mit „natürliche Konzentrationsabnahme“ (der im Grundwasser gelösten Schadstoffe) zu übersetzen. Weitere Bezeichnungen sind „intrinsic remediation“ (Selbstreinigung), „monitored intrinsic remediation“ (überwachte Selbstreinigung), „intrinsic bioremediation“ (biologische Selbstreinigung) und „passive remediation“ (passive Sanierung).

### 2.2 Prozesse der Selbstreinigung

Selbstreinigungsprozesse<sup>7</sup> laufen in der Regel bei allen Altlasten ab. Das Ausmaß der Selbstreinigung hängt von Art und Konzentration der Schadstoffe sowie den physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften von Boden und Grundwasser ab. Das wissenschaftliche Verständnis der Selbstreinigungsprozesse wird rasch vertieft, doch sind noch nicht alle Vorgänge aufgeklärt (EPA, OSWER 1997: 2).

Die an der Selbstreinigung beteiligten Rückhalte- und Abbauprozesse können die von der Altlast ausgehende Gefährdung auf drei Wegen vermindern (EPA, OSWER 1997: 3):

- (1) Schadstoffe werden durch biologische und abiotische Umwandlung in weniger giftige Formen überführt.

---

<sup>7</sup> Die Prozesse der Selbstreinigung sind bei WIEDEMEIER et al. (1995: B) näher beschrieben. Einen kurzgefaßten Überblick geben NYER & DUFFIN (1996). Es gibt eine Reihe von Hand- und Lehrbüchern, die sich mit Bioremediation und überwachter Selbstreinigung befassen: CHAPELLE (1993), FLATHMAN et al. (1993), NRC (1993), BAKER & HERSON (1994), HINCHEE et al. (1994), CRAWFORD & CRAWFORD (1996), DEUTSCH (1997), KING et al. (1997), BRADY et al. (1997).

- (2) Durch Konzentrationsverminderung (Abbau, Verdünnung, Dispersion) wird die Gefährdung verringert.
- (3) Die Beweglichkeit und Bioverfügbarkeit der Schadstoffe wird durch Sorption (z. B. Anlagerung an Humus- und Tonteilchen) verringert.

Abhängig von der Zähflüssigkeit des Öls und den Eigenschaften des Untergrunds, insbesondere der Porengröße, kann das Öl im Boden mobil oder immobil sein (ALFKE et al. 1996: 341). Da Mineralöl schlecht wasserlöslich ist, liegt die Hauptmasse des in den Untergrund ausgetretenen Öls auch nach längerer Zeit noch als ölige Phase vor (WIEDEMEIER et al. 1995: 1-2). Kommt das Öl in Kontakt mit Sicker- oder Grundwasser, lösen sich relativ gut wasserlösliche Verbindungen wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (zusammenfassend als BTEX bezeichnet) sowie sauerstoffhaltige Benzinbeimengungen wie Alkohole und Ether (z. B. MTB, s. Kapitel 4) im Wasser. Sie werden mit dem Grundwasser transportiert und bilden eine Fahne gelöster Schadstoffe.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Schadstofffahne ausbreitet, ist in der Regel kleiner als die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Hierfür werden eine Reihe von Rückhalte- und Abbauprozessen verantwortlich gemacht, die unter dem Begriff "natural attenuation" zusammengefaßt werden. Hierzu gehören mikrobiologischer Abbau, Dispersion, Verdünnung durch Einspeisung von Wasser und Adsorption der Schadstoffe an die Bodenpartikel ([NCP 1990: Präambel 8734] zitiert in: EPA, OSWER 1996b: 19; Department of the Army, Assistant Chief of Staff for Installation Management 1995; EPA 1997: Terms of Environment).

Der wichtigste Prozeß der „natural attenuation“ ist die Biodegradation, der biologische Abbau des Mineralöls. Zahlreiche Labor- und Feldstudien haben gezeigt, daß autochthone (bodenständige) Mikroorganismen eine Vielzahl von Mineralölkomponenten verwerten können (ATLAS & CERNIGLIA 1995: 332f). Letztendlich werden die gelösten Mineralölbestandteile zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut.

Die Entwicklung der Schadstofffahne kann in vier Phasen unterteilt werden (TEUTSCH et al. 1997: 18). Zunächst breitet sich die Fahne mit dem Grundwasserstrom aus. In der zweiten Phase verharrt die Front mehr oder weniger stationär; offensichtlich halten sich

Advektion (Antransport) von Schadstoffen durch das Grundwasser auf der einen und Abbau auf der anderen Seite die Waage. In der dritten Phase schrumpft die Schadstofffahne langsam. Nach Verbrauch der Schadstoffe verkleinert sich die Fahne in der vierten Phase rasch.

In der Regel breitet sich die BTEX-Schadstofffahne nur wenige hundert Meter aus, kann aber standortspezifisch wesentlich länger sein (WIEDEMEIER et al. 1995: 2-35). TEUTSCH et al. (1997: 14f) fanden bei der Auswertung von 96 BTEX-Fällen eine mittlere Transportweite von 209 m und bei Benzol (27 Fälle) von 242 m. Die maximale Transportweite betrug für BTEX 1500 m und für Benzol 700 m.

Das natürliche Selbstreinigungsvermögen des Grundwassers kann unter bestimmten Voraussetzungen bei der Sanierung von Mineralölschäden genutzt werden. Es kann als Alternative und als Ergänzung zu ingenieurtechnischen Sanierungen eingesetzt werden. Das Selbstreinigungspotential kann jedoch nicht pauschal, sondern muß für jeden Standort gesondert ermittelt werden.

### **2.3 Vorteile der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung**

Mögliche Vorteile der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung gegenüber ingenieurtechnischen Sanierungen sind folgende (EPA 1995: IX-4, Abb. IX-2; WIEDEMEIER et al. 1995: 1-2f; EPA, OSWER 1997b: 7; NFESC 1998):

- (1) Die Mineralölkohlenwasserstoffe werden nicht in ein anderes Umweltmedium verlagert, sondern (im Idealfall) vollständig abgebaut, wobei einfache anorganische Verbindungen, insbesondere Kohlendioxid und Wasser, entstehen. Es werden keine Abfälle produziert, die entsorgt werden müßten.
- (2) Bei ingenieurtechnischen Sanierungen, insbesondere bei der Umlagerung des kontaminierten Bodens oder beim Abpumpen des verunreinigten Grundwassers, können Schadstoffe in die Luft entweichen<sup>8</sup>. Die Gefahr einer direkten Exposition von

---

<sup>8</sup> In der Praxis wird Gefahrenbeseitigung häufig durch Umlagerung der Böden vollzogen. Die schadstoffbelasteten Böden werden ausgegraben (HOLZWARTH et al. 1998: 88, RNr. 48) und anschließend deponiert oder verbrannt. Die Umlagerung wird zum Teil kritisiert (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1995, Nr. 1.1, Textziffer 19).

Arbeitern oder Anwohnern durch Freisetzung von Schadstoffen ist bei der Selbstreinigung wesentlich vermindert.

- (3) Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kann auch unter Gebäuden durchgeführt werden, ohne daß diese abgerissen werden müßten.
- (4) Sie kann, je nach Bedarf, auf der gesamten Fläche oder einer Teilfläche angewandt werden.
- (5) Überwachte Selbstreinigung kann mit aktiven Sanierungsverfahren kombiniert werden.
- (6) Selbstreinigung mit Langzeitüberwachung ist in vielen Fällen preisgünstiger als gegenwärtig verfügbare ingenieurtechnische Reinigungsverfahren (s. Kapitel 4).
- (7) Sie wird nicht durch die mangelnde Verfügbarkeit technischer Geräte (z. B. Transport-, Rüst-, Ausfall- und Wartungszeiten) begrenzt.
- (8) Die mobilsten und giftigsten Mineralölbestandteile werden in der Regel biologisch am schnellsten abgebaut (z. B. BTEX).
- (9) Die natürliche Lagerung des Bodens wird nicht gestört. Die Bodenmatrix mag zwar verändert werden, wird aber nicht zerstört. Wichtige Bodenfunktionen wie Fruchtbarkeit, kultur- und naturgeschichtliches Archiv werden so wenig wie möglich beeinträchtigt (vgl. § 1 Satz 3 BBodSchG).
- (10) Der mit aktiver Sanierung verbundene Verbrauch von Energie (z. B. zum Betreiben von Pumpen oder zum Abtransport des Bodenaushubs) und die damit verbundenen Emissionen werden vermieden.

Überwachte Selbstreinigung könnte zusammenfassend als "sanfte" oder "angepaßte" Technologie bezeichnet werden. Im Vergleich zu herkömmlichen ingenieurtechnischen Reinigungsverfahren stellt sie höhere Anforderungen an die Erkundung des Untergrundes.

#### 2.4 Nachteile der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung

Als mögliche Nachteile der überwachten Selbstreinigung werden folgende genannt (EPA 1995: IX-4, Abb. IX-2; WIEDEMEIER et al. 1995: 1-3; EPA, OSWER 1997b: 7f; NFESC 1998):

- (1) Überwachte Selbstreinigung ist nicht überall zur Sanierung von Boden- und Grundwasserunreinigungen geeignet. Die Standortbedingungen müssen für den mikrobiellen Abbau förderlich sein.
- (2) Wegen der Heterogenität des Untergrundes können die in situ Prozesse nicht so gut überwacht werden, wie dies bei ex situ Verfahren möglich ist, bei denen das kontaminierte Erdreich aus seiner ursprünglichen Lage entfernt und an einem anderen Ort behandelt wird. Bei einem sehr heterogen aufgebauten Aquifer ist Sanierung durch überwachte Selbstreinigung möglicherweise nicht anwendbar.
- (3) Bei hohen Grundwasserfließgeschwindigkeiten, wie sie in Kluft- und Karstgrundwasserleitern vorkommen, ist die überwachte Selbstreinigung nicht geeignet (CHO et al. 1997: 97).
- (4) Bei hohen Schadstoffkonzentrationen (größer als 2,0 bis 2,5 Mass.-% MKW) ist Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ungeeignet (EPA, OUST 1997b: 6; EPA et al. 1997: 4).
- (5) Als alleinige Maßnahme zur Gefahrenabwehr mag überwachte Selbstreinigung häufig nicht ausreichen. Vielmehr muß sie mit aktiven Maßnahmen verbunden werden.
- (6) Umwandlungsprodukte können toxischer sein als die Ausgangsverbindungen. Dies trifft insbesondere für den Abbau chlorierter Kohlenwasserstoffe zu.
- (7) Sanierung durch Selbstreinigung kann länger dauern als aktive Maßnahmen. Insbesondere höhermolekulare Mineralölverbindungen werden nur langsam abgebaut.
- (8) Die Untersuchung des Standortes ist aufwendiger als bei aktiven Sanierungsverfahren und kann länger dauern.
- (9) Die Heterogenität des Aquifers kann, wie auch bei aktiven in situ Sanierungsverfahren, die Standortcharakterisierung erschweren.

- (10) Die hydrogeologischen und geochemischen Bedingungen (z. B. Grundwasserfluß, pH-Wert) können sich innerhalb des für die Selbstreinigung benötigten langen Zeitraums ändern und den biologischen Abbau beeinträchtigen oder Schadstoffe remobilisieren. Es besteht die Gefahr, daß sich die Schadstofffahne weiter als berechnet ausbreitet und potentielle Rezeptoren, wie z. B. Wassergewinnungsanlagen, Quellschüttungen oder Nachbargrundstücke gefährdet. Um dies rechtzeitig zu erkennen, ist eine adäquate Langzeitüberwachung erforderlich.
- (11) Wegen der möglicherweise langen Sanierungszeit erfordert überwachte Selbstreinigung eine Verpflichtung zu langfristiger Überwachung. Hierfür müssen organisatorische Vorkehrungen getroffen werden. Die Finanzierung der Langzeitüberwachung ist sicherzustellen.
- (12) Auch sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen, insbesondere Nutzungsbeschränkungen, sind möglicherweise über lange Zeit erforderlich. Eine gewinnbringende Folgenutzung kann dadurch auf lange Zeit verhindert werden.
- (13) Es gibt möglicherweise Akzeptanzprobleme, so daß eine stärkere Öffentlichkeitsarbeit erforderlich ist.
- (14) Es besteht die Gefahr „daß sich Sanierungspflichtige angesichts hoher Behandlungskosten und leerer Kassen unter Hinweis auf ‚Selbstreinigungsprozesse‘ ihrer Verpflichtung entziehen“ (WIENBERG 1988: 1).

## **2.5 Vorbehalte gegen Sanierung durch überwachte Selbstreinigung**

In den USA gibt es erhebliche Bedenken gegen den Einsatz von Natural Attenuation zur Beseitigung von Mineralölkontaminationen. Sanierung durch überwachte Selbstreinigung wurde gar als „grobe Fahrlässigkeit“ bezeichnet (HART 1996: 400A; WIENBERG 1997: 55).

Wissenschaftler sind insbesondere über einige vereinfachende Annahmen in den Modellen, die zur Prognose des Rückhalte- und Abbauvermögens verwendet werden, besorgt. Sie befürchten darüberhinaus, daß bei Langzeitüberwachungen nicht immer die relevanten geochemischen Indikatoren gemessen werden. Diese Sorge wird verstärkt

durch unterschiedliche Anforderungen, die verschiedene technische Anleitungen an den Nachweis der natürlichen Selbstreinigung stellen. Das National Research Council<sup>9</sup> (NRC) hat daher eine zweijährige Studie über Selbstreinigung initiiert, die von namhaften Institutionen unterstützt wird<sup>10</sup> (RENNER 1998: 180A, 182A). Die Ergebnisse der Studie liegen noch nicht vor.

Sorgen bereitet auch eine unangemessene Anwendung der Modelle. So beklagt GLAZE (1998: 207A) in seinem Kommentar „Too little data, too many models“ („zu wenig Meßdaten, zu viele Modelle“), daß die Datenbasis für umweltrelevante Entscheidungen oft zu schmal sei. In den USA verlasse man sich viel zu stark auf Modelle. Datenerhebung ist teuer und wird wahrscheinlich als erstes aus dem Finanzierungsplan herausgestrichen. Stattdessen wird die Kunst der „Entscheidungsfindung bei Abwesenheit von Gewißheit“ gepflegt. Entscheidungen sind immer mit Unsicherheit verbunden. Die Frage ist, ob bei zu wenig Meßwerten überhaupt versucht werden sollte, eine Entscheidung zu treffen? Computerprogramme können beeindruckende Grafiken erzeugen, auch wenn diese kaum durch zugrundeliegende Meßdaten gestützt werden. Ob Modelle die Realität richtig abbilden, kann nur anhand von Meßwerten entschieden werden. Es ist besonders beunruhigend, wenn Modelle von Leuten benutzt werden, die die Randbedingungen und Grenzen der Modelle nicht verstehen.

Bei gering geneigter Grundwasseroberfläche und einer ungenügenden Zahl von Meßstellen ist es zum Beispiel schwierig, die Grundwasserfließrichtung genau zu bestimmen (TEUTSCH persönliche Mitteilung 1998). Eine falsche Fließrichtung oder falsch bestimmte Fließgeschwindigkeiten können zu groben Fehleinschätzungen der Gefährdung der Schutzgüter führen.

In einer persönlichen Mitteilung schrieb Carl OPPENHEIMER am 13. März 1998 aus den USA: „Ich glaube nicht an biologische Selbstreinigung basierend auf am Standort

---

<sup>9</sup> Das National Research Council ist ein Gremium der US-amerikanischen Akademie der Naturwissenschaften und der Akademie Ingenieurwissenschaften zur Beratung von Regierung und Öffentlichkeit (NRC 1997: VII).

<sup>10</sup> US-Bundesumweltbehörde, US-Armee, US-Marine, Nuclear Regulatory Commission, Chemical Manufacturers Association (CMA), American Petroleum Institute (API), Oxygenated Fuels Association.

schon (natürlich) vorhandenen Mikroorganismen. Das ist das Ergebnis meiner vierzig-jährigen Forschung in mikrobieller Ökologie“. Und weiter: „Ich glaube nicht, daß Sie viele wissenschaftliche Artikel über in situ Tankleck-Bioremediation finden werden. Die meisten dieser Kontaminationen wurden in der Vergangenheit auf Deponien abgelagert. Die Ablagerungskosten sind aber so stark angewachsen, daß andere Techniken wie Bioremediation interessant werden.“

Auch in Deutschland werden Bedenken vorgebracht. Nach WIENBERG (1998: 1) wurde das bereits Ende der sechziger Jahre entwickelte Konzept der Reaktordeponie (GOLWER & MATTHES 1969) zugunsten eines sicheren Einschlusses aufgegeben, da die im Untergrund ablaufenden Prozesse nicht hinreichend beherrschbar sind (WIENBERG 1998: 2-4). Die Wechselwirkungen beim natürlichen Abbau werden noch nicht ausreichend verstanden, um zuverlässige Prognosen über die voraussichtliche Dauer zu machen, in der sich ein belasteter Grundwasserleiter erholt hat (ROHNS 1997: 21).

## **2.6 Gefährdungsabschätzung und integrierte Entscheidungsfindung**

Die Gefährdungsabschätzung (risk assessment) ist ein zentraler Bestandteil der Zulassung der Selbstreinigung<sup>11</sup>. In einem quantitativen Modell werden Lage von Schadstoffherden und Schutzgütern<sup>12</sup>, Expositionswege sowie Transport und Abbau der Schadstoffe berücksichtigt. Die Gefährdungsabschätzung sollte aufgrund ausreichender Standortdaten erfolgen. Für die Gefährdungsabschätzung werden vielfach Computersimulationen eingesetzt.

Die amerikanische Diskussion über Grenzwerte, Gefährdungsabschätzung und Organisation von Entscheidungsfindungsprozessen im Umweltschutz kann hier nur ansatzweise wiedergegeben werden. Die gesetzliche Festsetzung von Grenzwerten für eine Vielzahl einzelner chemischer Verbindungen wird als heute nicht mehr ausreichend angesehen (Science Advisory Board 1998). Seit 1995 entwickelt das Science Advisory

---

<sup>11</sup> Siehe Anhang C sowie ASTM E 1739-95; CARACAS (1998).

<sup>12</sup> Der im englischen Original verwendete Begriff „potential receptors“ (potentielle Rezeptoren) wird mit „Schutzgüter“ übersetzt. Schutzgüter können zum Beispiel Trinkwassergewinnungsanlagen, Quellen oder unter Naturschutz stehende Feuchtgebiete sein.

Board der US-Bundesumweltbehörde EPA ein integratives Verfahren zur Entscheidungsfindung im Umweltschutz, das über eine rein naturwissenschaftlich-technische Gefährdungsabschätzung hinausgeht, Kosten-Nutzenanalysen umfaßt sowie die Öffentlichkeit stärker einbindet (COONEY 1998: 127A; EPA 1998b). Neben quantitativen werden zunehmend qualitative Instrumente mit dem Argument eingesetzt, daß Gefährdungsabschätzung ein Werkzeug zur Entscheidungsfindung, aber keine exakte Analyse eines meßbaren Risikos (POWER & MCCARTY 1998: 230A-231A) sei. Eine Synopse der Systeme zur Gefährdungsabschätzung und zum Umgang mit Umweltrisiken in den angelsächsischen Ländern und den Niederlanden geben POWER & MCCARTY (1998).

## 2.7 Abhängigkeit der Selbstreinigung von der Hydrogeologie

Bei geringer Permeabilität des Bodens können sich Grundwasser und Schadstoffe nur langsam ausbreiten. Diese Böden weisen in der Regel geringere Korngrößen und eine größere innere Oberfläche sowie höhere Gehalte an organischem Kohlenstoff auf, was zu einer höheren Sorption führt. Die Nachlieferung von Sauerstoff wird behindert und im Innern der Schadstofffahne entsteht eine sauerstofffreie Zone. Es kann sich eine stabile, stationäre Schadstofffahne ausbilden. Im Grundwasser gelöstes  $\text{Fe}^{2+}$  zeigt, daß  $\text{Fe}^{3+}$  mikrobiell reduziert wird (SALANITRO 1993: 106f; EPA 1995: IX-1).

In Böden mit hoher Permeabilität und geringem Sorptionsvermögen, zum Beispiel Sandböden, breiten sich die Schadstoffe recht schnell mit dem Grundwasser aus. Die hohe Durchlässigkeit ermöglicht eine rasche Nachlieferung von Sauerstoff, so daß die Schadstoffe aerob abgebaut werden. Der aerobe Abbau erfolgt rascher als der anaerobe und die Schadstofffahne schrumpft (SALANITRO 1993: 107).

Nach FRANZIUS (1995: 706) wird biologische in situ Sanierung bei Durchlässigkeitsbeiwerten  $K_f$  zwischen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  m/s für möglich gehalten.

Die Länge der Benzolfahne ist nach TEUTSCH et al. (1997: 18 [RICE et al. 1995a, b]), in 90 % der Fälle „weitgehend unabhängig von den geologischen und hydrogeologischen Bedingungen (Ausnahme Karstgebiete)<sup>13</sup>“.

---

<sup>13</sup> Unterirdische Teilstücke von oberirdischen Wasserläufen, wie sie im Karst häufig vorkommen,

Da Lockergesteine ein größeres Hohlraumvolumen als Festgesteine und dadurch größere Oberflächen für die Besiedlung von Mikroorganismen sowie Sorption und Ionenaustausch haben, ist ihr Reinigungsvermögen deutlich besser als das der Festgesteine (Kluftgrundwasserleiter) (HÖLTING 1996: 374).

Von 25 bei TEUTSCH et al. (1997: 22f) in Anhang A aufgeführten Benzolfahnen<sup>14</sup> waren 24 in Porengrundwasserleitern und nur eine im Kluftgrundwasserleiter ausgebildet. Die Benzolfahne im Kluftgrundwasserleiter reichte mit 2340 m neunmal so weit wie der Durchschnitt der 24 Benzolfahnen in Porengrundwasserleitern mit einer mittleren arithmetischen Fahnenlänge von 260 m. Auch die Fahnen der in die Untersuchung einbezogenen übrigen BTEX-Verbindungen (34 BTEX, 5 BTX, 6 Ethylbenzol, 11 Toluol, 8 o-, m-, p-Xylol, insgesamt 64 Fälle) waren in Porengrundwasserleitern ausgebildet. Nur in drei der 64 Fälle handelte es sich um einen gemischten Poren-/ Kluftgrundwasserleiter und in einigen anderen Fällen wurde die Zuordnung zu Porengrundwasserleitern mit einem Fragezeichen versehen (TEUTSCH et al. 1997: 22-35).

In vielen Karst- und Kluftgrundwasserleitern ist eine überwachte Selbstreinigung ungeeignet, da eine Gefährdung der Schutzgüter nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann (EPA, OSWER 1997b: 11f). In einer Internet-Diskussion über Bioremediation in Kluft- und Karstgrundwasserleitern (<http://biogroup.gzea.com>: Bioremediation in fractured bedrock?) schrieb SCHAFFNER am 11. September 1998: „Bioremediation in Kluft- und Karstgrundwasserleitern ist sehr viel problematischer als in Porengrundwasserleitern, da die abbauenden Mikroben vornehmlich sessil sind. Minimaler Kontakt zwischen den abbauenden Mikroben und gelösten Schadstoffen hat eine nachteilige Wirkung auf das biologische Abbaupotential.“

---

werden in Deutschland in der Hydrologie definitionsgemäß nicht zum Grundwasser gerechnet (DIN 4049, zitiert nach HÖLTING 1996: 12). Inwieweit sie im wasserrechtlichen Sinne zum Grundwasser oder zu oberirdischen Gewässern gehören (BENDER et al. 1995: 236, RNr. 149; § 1 WHG) kann hier nicht entschieden werden.

<sup>14</sup>TEUTSCH et al. (1997) geben in Tab. 2 (S. 15) als Grundgesamtheit 27, in Tab. 3 (S. 18) 28 Benzolfälle an, während im Anhang A (S. 22f) nur 25 Benzolfälle einzeln aufgeführt sind. Dementsprechend lassen sich auch die anderen statistischen Angaben für Benzol in Tab. 2 aus Anhang A nicht nachvollziehen.

## 2.8 Vergleich mit aktiven Sanierungsverfahren

Nach den vom Office of Underground Storage Tanks (OUST) der US-Bundesumweltbehörde aufgestellten Grundsätzen für die Sanierung von MKW-Kontaminationen stehen aktive Sanierungsmaßnahmen zunächst im Vordergrund: Der weitere Austritt von Mineralöl ist unverzüglich zu unterbinden (EPA, OUST 1997a). Das noch nicht in den Boden eingesickerte Öl sollte soweit wie möglich entfernt werden. Dasselbe fordert auch die technische Anleitung der US-Luftwaffe (WIEDEMEIER et al. 1995: 1-2; vgl. Kapitel 3.4.4).

Nach den Erkenntnissen aus der Literatur können zumindest Zweifel daran bestehen, ob die Wirksamkeit aktiver Sanierungsmaßnahmen in jedem Fall zur Gefahrenabwehr ausreicht. „Durch Dekontaminationsverfahren können Schadstoffe häufig nicht vollkommen beseitigt werden bzw. ihre Beseitigung ist oft nur mit unverhältnismäßigem Aufwand möglich. Zudem werden solche Maßnahmen häufig selbst zu Umweltbelastungen (insbesondere für die Luft und das Wasser) führen.“ (HOLZWARTH et al. 1998: 87, RNr. 47). Der natürliche Zustand des Grundwassers kann - wenn überhaupt - nur mit unverhältnismäßigem Aufwand erreicht werden (LAWA 1995: 80; s. auch Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1995: 71, Textziffer 122).

Auch in amerikanischen Veröffentlichungen sind gleichlautende Aussagen zu finden. Herkömmliche ex situ Sanierungsverfahren sind in den meisten Fällen nicht in der Lage, Grundwasser innerhalb eines angemessenen Zeitraums so zu reinigen, daß es den zur Abwehr von Gesundheitsgefahren festgesetzten Trinkwassergrenzwerten<sup>15</sup> genügt. Herkömmliche ex situ Verfahren zur Bodenreinigung konnten die von den Genehmigungsbehörden gesetzten Standards besser einhalten. Bei der Umlagerung des Bodens können jedoch Schadstoffe in die Luft entweichen und eine nicht immer hinnehmbare Gefahr für die Anwohner in der näheren Umgebung darstellen (NRC 1993: 1, 12). Auch WIEDEMEIER et al. (1995: 1-2) geben an, daß eine Bergung der mobilen, leichten, nichtwässrigen, flüssigen Phase von Mineralölkohlenwasserstoffen mit herkömmlichen

---

<sup>15</sup> Für Benzol gelten zum Beispiel Trinkwassergrenzwerte von 1 bis 5 ppm (MARENČIK 1991, zitiert in SALANITRO 1993: 105).

Verfahren in vielen Fällen nicht durchführbar ist. Häufig können weniger als 10 % geborgen werden.

Die wichtigsten Standardsanierungsverfahren sind Extraktionsverfahren (siehe Kapitel 1.3). Als Extraktionsmittel kommen Wasser (gezielte Durchspülung, pump-and-treat) oder Luft (Bodenluftabsaugung) in Frage (HOLZWARTH & SCHÖNDORF 1988: 2-8; NYER 1996b). Bei konstantem Spülvolumen je Zeit sinkt die ausgetragene Schadstoffmenge je Spülvolumen asymptotisch ab, bis eine Restkonzentration erreicht ist, die dann über längere Zeit konstant bleibt. Diese bekannte Erscheinung läßt sich recht einfach durch ein Zweikompartimentenmodell mit schnell- und langsamdränenden Poren<sup>16</sup> erklären (Abb. 13; NYER 1996; MADSEN 1997). Mit sinkender Konzentration der Schadstoffe im Extraktionsmittel steigen die Grenzkosten für die Beseitigung einer bestimmten Menge an Schadstoffen an. Ökonomisch kann es daher sinnvoll sein, zunächst die größere Schadstoffmenge durch Extraktion zu entfernen und die Restkontamination der Selbstreinigung des Aquifers zu überlassen (NYER 1996; vgl. Kapitel 5.2).

## **2.9 Abgrenzung zum stimulierten biologischen Abbau**

Die natürlich ablaufenden mikrobiellen Abbauprozesse können durch verschiedene Maßnahmen stimuliert werden (enhanced in situ bioremediation) (NRC 1993). Zu diesen Maßnahmen gehören Belüftung und Bewässerung. Durch Zusatz von Elektronenakzeptoren, Cosubstraten und Nährsalzen (Phosphor, Stickstoff) wird die Biodegradation gefördert. Hierbei handelt es sich um aktive Sanierungsmaßnahmen und nicht mehr um Sanierung durch überwachte Selbstreinigung.

## **2.10 Anwendung der überwachten Selbstreinigung auf chlorierte Lösungsmittel**

Die von der US-Luftwaffe und der US-Bundesumweltbehörde EPA gemeinsam entwickelte technische Anleitung zur Nutzbarmachung der Selbstreinigung zur Beseitigung von MKW-Schäden (WIEDEMEIER et al. 1995) ist so erfolgreich, daß sie auch für

---

<sup>16</sup> Langsamdränende Poren (enge Grobporen) haben einen Durchmesser von 10 bis 50 µm. Schnell-dränende Poren (weite Grobporen) haben einen Durchmesser von > 50 µm (SCHROEDER 1992: 57).

chlorierte Lösungsmittel verwendet wird (RENNER 1998: 180A), obwohl dieser Anwendungsbereich von den Autoren ausdrücklich ausgeschlossen wird (WIEDEMEIER et al. 1995: 1-1f).

Die Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde zur Selbstreinigung läßt eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung bei chlorierten Lösungsmitteln zu, schränkt jedoch ein, daß die für einen natürlichen Abbau erforderlichen hydrologischen und geochemischen Bedingungen möglicherweise nicht oft anzutreffen sind (EPA, OSWER 1997b: 5).

Die Anwendung von „natural attenuation“ auf chlorierte Lösungsmittel ist schwieriger als auf MKW, da die biologischen Stoffwechselwege komplizierter sind und sich von den MKW-Abbauprozessen radikal unterscheiden. Unter anaeroben Bedingungen nutzen Mikroorganismen chlorierte Lösungsmittel als Elektronenakzeptoren, sie atmen die Lösungsmittel genauso wie aerobe Organismen Sauerstoff atmen. Zum Abbau von chlorierten Lösungsmitteln werden somit zusätzlich Stoffe als Energiequelle (Cosubstrate) benötigt (RENNER 1998: 182A).

Beim biologischen Abbau können insbesondere bei chlorierten Lösungsmitteln Stoffe gebildet werden, die toxischer sind als die Ausgangsstoffe. Zum Beispiel kann Trichlorethen in Vinylchlorid umgewandelt werden (EPA, OSWER 1997b: 4).

US-Luftwaffe und EPA arbeiten an einer technischen Anleitung zur Selbstreinigung des Grundwassers von chlorierten Lösungsmitteln (RENNER 1998: 180A).

### **3 VORSCHRIFTEN ZUR ÜBERWACHTEN SELBSTREINIGUNG UND VERBREITUNG DES VERFAHRENS IN DEN USA**

#### **3.1 US-Bundesaltlastenverordnung NCP**

Die US-Bundesaltlastenverordnung NCP<sup>17</sup> erkennt an, daß überwachte Selbstreinigung eine nützliche Herangehensweise zur Grundwassersanierung sein kann. Standortuntersuchungen müssen zeigen, daß die Schadstoffe wirksam auf Konzentrationen vermindert werden, von denen keine Gefährdung der menschlichen Gesundheit oder der Umwelt ausgehen. Die Nutzung der Selbstreinigung wird empfohlen, wenn zu erwarten ist, daß die Sanierungsziele innerhalb eines angemessenen Zeitraums erreicht werden können.

An Standorten, an denen der biologische Abbau über Zwischenprodukte verläuft, die toxischer sind und langsamer abgebaut werden als die Ausgangsstoffe, ist Selbstreinigung möglicherweise ungeeignet (EPA, OSWER 1996b: 19).

#### **3.2 US-bundesstaatliche Regelungen**

Alle US-Bundesstaaten und der Bezirk der Bundeshauptstadt Washington lassen eine Sanierung durch Selbstreinigung in Kombination mit anderen Sanierungsmaßnahmen zu (MARTINSON 1998)<sup>18</sup>. In 44 von 50 Bundesstaaten ist eine Sanierung durch Selbstreinigung auch als alleinige Maßnahme zulässig. Die Sanierung von Benzin- und BTEX-Kontaminationen durch Selbstreinigung kann mit einer Ausnahme in allen Bundesstaaten und im Bezirk der Bundeshauptstadt genehmigt werden. Für die Sanierung von Verunreinigungen mit Diesel oder polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt es nur zwei Ausnahmen. Bei Anwesenheit von Kraftstoffzusätzen und MTB sind die Regelungen uneinheitlich.

---

<sup>17</sup> National Oil, Hazardous and Substances Pollution Contingency Plan, NCP (EPA, OSWER 1996b: vi); RUMMEL (1996: 291).

<sup>18</sup> Vgl. auch TEUTSCH et al. 1997: 20.

In fast allen Staaten ist eine Kontrolle der Quelle und eine Beseitigung der freien Phase erforderlich. Bis auf wenige Ausnahmen verlangen alle Bundesstaaten den Nachweis, daß die Schadstofffahne schrumpft oder sich nicht weiter ausdehnt und die Schadstoffkonzentrationen abnehmen. In vielen Fällen wird zusätzlich der Nachweis einer Selbstreinigung anhand von geochemischen Indikatoren gefordert.

### 3.3 Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde

#### 3.3.1 Anwendungsbereich

Der Entwurf der Verwaltungsvorschrift (directive) 9200.4-17 der US-Bundesumweltbehörde<sup>19</sup> (EPA, OSWER 1997b) legt die Richtlinien für den Gebrauch der überwachten Selbstreinigung bei der Sanierung von Altlasten fest, die durch Programme der US-Abfallbehörde geregelt werden. Dazu gehören Programme nach dem US-Bundesaltlastengesetz CERCLA<sup>20</sup>, dem US-Bundesabfallgesetz RCRA<sup>21</sup> sowie Programme der US-Behörde für Bodentanks<sup>22</sup> und der Behörde, die für die Sanierung von US-Bundeseinrichtungen zuständig ist<sup>23</sup> (EPA, OSWER 1997: 1).

Die Verwaltungsvorschrift gibt den Mitarbeitern der US-Bundesumweltbehörde Richtlinien für die Ermessensausübung an die Hand. Sie ersetzt weder bestehende Gesetze noch Verordnungen. Die Genehmigungsbehörden werden durch diese Verwaltungsvorschrift rechtlich nicht gebunden. Die Verwaltungsvorschrift mag im Einzelfall, abhängig von den Umständen, nicht anwendbar sein (EPA, OSWER 1997b: iii).

Der Entwurf der Verwaltungsvorschrift enthält keine detaillierten technischen Leitlinien zur Bewertung der überwachten Selbstreinigung als Sanierungsmaßnahme. Eine solche Leitlinie ist in Kapitel IX "Natural Attenuation" des Handbuchs EPA, OUST (1996)

---

<sup>19</sup> US-EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, OSWER; US-Abfallbehörde.

<sup>20</sup> Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act, CERCLA; allgemein auch als "Superfund" bezeichnet (RUMMEL 1996: 23).

<sup>21</sup> Resource Conservation and Recovery Act, RCRA (RUMMEL 1996: 22f).

<sup>22</sup> Office of Underground Storage Tanks, OUST.

<sup>23</sup> Federal Facilities Restoration and Reuse Office, FFRRO.

enthalten. Weitere technische Leitlinien werden zur Zeit erarbeitet (EPA, OSWER 1997b: 2).

Im folgenden wird die Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde zur Selbstreinigung zusammengefaßt (EPA, OSWER 1997b).

### **3.3.2 Ziele und Grundsätze**

Eine Sanierungsmaßnahme ist geeignet, wenn sie die menschliche Gesundheit und die Umwelt schützt und die Sanierungsziele in einem angemessenen Zeitraum erreichen kann (EPA, OSWER 1997: 10). Bei der Auswahl einer geeigneten Behandlungsfolge sollen folgende Grundsätze beachtet werden (EPA, OSWER 1997b):

- (1) Bei Anwesenheit von sehr giftigen oder sehr mobilen Schadstoffen, deren Ausbreitung durch Sicherungsmaßnahmen nicht zuverlässig verhindert werden kann, sollte eine Dekontamination durchgeführt werden. Dekontaminationsmaßnahmen haben Vorrang vor anderen Maßnahmen. Ist eine Dekontamination nicht möglich oder geht von der Altlast eine relativ geringe, langfristige Gefährdung aus, sind Sicherungsmaßnahmen zu treffen.
- (2) Die Nutzbarkeit des Grundwassers sollte in einem angemessenen Zeitraum wiederhergestellt werden. Ist dies nicht möglich, sollten geeignete Maßnahmen getroffen werden, um die weitere Ausbreitung der Schadstoffe und den Kontakt von Menschen mit den Schadstoffen zu verhindern.
- (3) Verunreinigter Boden sollte so saniert werden, daß ein hinreichender Schutz des Menschen und der Umwelt gewährleistet und eine weitere Gefährdung durch Verlagerung der Schadstoffe in andere Medien verhindert wird (EPA, OSWER 1997 9f).

### **3.3.3 Anwendbarkeit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung**

Die US-Bundesumweltbehörde EPA erkennt ausdrücklich an, daß überwachte Selbstreinigung ein geeignetes Verfahren zur Sanierung von Boden und Grundwasser sein kann (EPA, OSWER 1997: 8). Überwachte Selbstreinigung wird aber nicht als auf Er-

fahrungswerten beruhendes, vorgegebenes Standardsanierungsverfahren (presumptive remedy) anerkannt<sup>24</sup>.

In der Regel wird die überwachte Selbstreinigung als Teil einer Behandlungsfolge zusammen mit aktiven Sanierungsverfahren eingesetzt, zum Beispiel auf Teilflächen mit geringer Schadstoffkonzentration oder als Schönungsmaßnahme. Als alleinige Sanierungsmaßnahme sollte überwachte Selbstreinigung nur mit großer Vorsicht angewandt werden.

Am besten sind die Selbstreinigungsprozesse bei Mineralöl untersucht. Unter geeigneten Bedingungen werden BTEX verhältnismäßig rasch biologisch abgebaut. Der zurückbleibende Rest schwerflüchtiger und schwer wasserlöslicher Mineralölkohlenwasserstoffe kann aber weiterhin eine Gefahr darstellen, so daß die Selbstreinigung als alleinige Sanierungsmaßnahme in der Regel nicht ausreicht. Fast immer muß die Kontaminationsquelle beseitigt werden und es können sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen erforderlich werden. Sind biologisch schwer abbaubare Substanzen wie Methyl-*tertiär*-butylether (MTB) in gesundheitsschädlichen Konzentrationen vorhanden, sind in der Regel aktive Sanierungsmaßnahmen erforderlich.

Chlorierte Lösungsmittel wie Trichlorethen werden ebenfalls mikrobiell abgebaut, doch sind die für einen natürlichen Abbau erforderlichen hydrologischen und geochemischen Bedingungen möglicherweise nicht oft anzutreffen. Beim Abbau können Stoffe gebildet werden, die toxischer sind als die Ausgangsstoffe.

### **3.3.4 Kontrolle der Kontaminationsquelle**

Grundvoraussetzung für jede überwachte Selbstreinigung ist die Kontrolle der Kontaminationsquelle (EPA, OSWER 1997: 2, 8). Darunter ist wahrscheinlich die Beseitigung undichter Tanks und Fässer usw., möglicherweise auch das Abpumpen der öligen Phase zu verstehen.

---

<sup>24</sup> „Monitored natural attenuation should not be considered a default or presumptive remedy at any contaminated site.“

### **3.3.5 Standortuntersuchung**

Wie bei allen Sanierungsverfahren, sollte die Auswahl der überwachten Selbstreinigung durch eine eingehende Standortuntersuchung gestützt werden. Damit soll nachgewiesen werden, daß die geplante Maßnahme in der Lage ist, die von der Kontamination ausgehende Gefahr wirksam abzuwehren. Eine Verlagerung von Schadstoffen in andere Medien kann in der Regel nicht hingenommen werden (EPA, OSWER 1997).

Bekannt sein müssen Schadstoffquellen, Schadstoffmengen, Grundwasserflüsse, zeitliche und räumliche Verteilung der Schadstoffe zwischen Boden, Grundwasser und Bodenluft, die Geschwindigkeiten der mikrobiellen und abiotischen Umwandlungsprozesse sowie die zeitlichen Änderungen dieser Faktoren.

Zum Verständnis der dynamischen Wechselwirkungen ist in der Regel eine analytische oder numerische Simulation erforderlich, die auf einem detaillierten konzeptionellen Modell des Standortes beruht. Wegen der Komplexität natürlicher Systeme basieren Gedankenmodelle (conceptual model) notwendigerweise auf vereinfachten Annahmen, die möglicherweise die tatsächliche Dynamik nicht adäquat wiedergeben.

### **3.3.6 Standorte für überwachte Selbstreinigung**

Aus technischen oder ökonomischen Gründen ist überwachte Selbstreinigung möglicherweise an vielen Standorten nicht geeignet. So mag es in einigen komplexen geologischen Systemen wegen technischer Grenzen unmöglich sein, die Selbstreinigungsprozesse ausreichend zu beobachten und mit hoher Sicherheit eine Gefährdung potentieller Rezeptoren auszuschließen. Diese Situation ist in vielen Karst- und Kluftgrundwasserleitern anzutreffen. In anderen Fällen können die Kosten für eine ausreichende Überwachung höher sein als die Kosten für eine aktive Sanierung (EPA, OSWER 1997: 11f).

Standorte, an denen sich die Schadstofffahne deutlich ausbreitet oder eine nicht hinnehmbare Gefährdung von Rezeptoren besteht, sind für eine überwachte Selbstreinigung nicht geeignet. Überwachte Selbstreinigung eignet sich eher für solche Standorte, an denen sich die Schadstofffahne nicht weiter ausbreitet und keine im Abstrom gelegenen Trinkwasserbrunnen gefährdet werden können.

Die Auswirkung anderer Maßnahmen auf die Selbstreinigung ist zu beachten. Eine Bodenversiegelung kann die Transport- und Abbaugeschwindigkeiten der Schadstoffe verändern. Der cometabolische Abbau von chlorierten Lösungsmitteln kann durch Einbau von Barrieren unterbunden werden, weil dadurch die Nachlieferung von Primärsubstrat (organische Kohlenstoffverbindungen) verhindert wird.

### **3.3.7 Wirksamkeit der Selbstreinigung**

Die Wirksamkeit der Selbstreinigung ist nachzuweisen durch:

- (1) Nachweis einer zeitlichen Abnahme der Schadstoffmenge oder -konzentration. Eine Konzentrationsabnahme darf nicht allein auf Verdünnung beruhen.
- (2) Indirekte Bestimmung der Geschwindigkeiten der an der Selbstreinigung beteiligten Prozesse aus hydrogeologischen und geochemischen Daten.
- (3) Direkter Nachweis durch Feld- oder Laboruntersuchungen (Mikrokosmosstudien mit Bodenproben unter Feldbedingungen), daß ein Abbau möglich ist.

Mindestens eine der drei Arten der Beweisführung muß einen eindeutigen Nachweis der Selbstreinigung erbringen. Höhere Anforderungen an den Nachweis sind erforderlich für Schadstoffe, die nicht wie Mineralöl biologisch leicht abgebaut werden, insbesondere für solche, die zu giftigeren Verbindungen umgewandelt werden, oder wenn nur wenig historische Daten vorliegen (EPA, OSWER 1997: 12f).

### **3.3.8 Überwachung des Sanierungsfortschritts**

Der Fortschritt der Selbstreinigung ist zu überwachen. Der Überwachungsplan sollte Ort, Häufigkeit und Art der Probenahme und den erwarteten Sanierungsfortschritt festlegen. Alle Überwachungsprogramme sollten so angelegt sein, daß sie folgende Ziele erreichen (EPA, OSWER 1997: 8-18):

- (1) Es muß nachgewiesen werden, daß Selbstreinigung wie erwartet stattfindet.
- (2) Mögliche giftige Umwandlungsprodukte müssen erkannt werden können.
- (3) Die Ausbreitung der Schadstofffahne im Abstrom, zur Seite oder vertikal muß bestimmt werden können.

- (4) Schutzgüter im Abstrom dürfen nicht gefährdet werden.
- (5) Neue Verunreinigungen, die die Selbstreinigung beeinträchtigen, müssen entdeckt werden können.
- (6) Die Wirksamkeit sonstiger Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen ist nachzuweisen.
- (7) Hydrogeologische, geochemische, mikrobiologische und andere Veränderungen der Umweltbedingungen, die die Wirksamkeit der Selbstreinigung beeinträchtigen könnten, müssen entdeckt werden können.
- (8) Es ist nachzuweisen, daß die Sanierungsziele erreicht werden.

Die Überwachung sollte so lange fortgesetzt werden, bis die Sanierungsziele erreicht sind. In der Regel ist die Überwachung danach noch weitere ein bis drei Jahre fortzusetzen, um sicherzustellen, daß die Schadstoffkonzentrationen konstant unter den Sanierungszielwerten bleiben.

Die institutionelle und finanzielle Absicherung der Langzeitüberwachung ist nachzuweisen.

### **3.3.9 Ausweichmaßnahmen**

Wo es zweifelhaft ist, ob die Sanierungsziele allein durch Selbstreinigung erreicht werden können, sollten für den Notfall bereits vorab Ausweichmaßnahmen eingeplant werden. Es wird empfohlen, geeignete Kriterien festzulegen, nach denen entschieden wird, wann Ausweichmaßnahmen einzuleiten sind. Solche Kriterien können sein:

- (1) Die Schadstoffkonzentrationen steigen an bestimmten Meßpunkten an.
- (2) Schadstoffe werden in Vorwarnbrunnen außerhalb der ursprünglichen Schadstoff-fahne gefunden und weisen auf eine erneute Schadstoffausbreitung hin.
- (3) Die Schadstoffkonzentrationen sinken nicht schnell genug, um die Sanierungsziele einhalten zu können.
- (4) Änderung der Land- oder Grundwassernutzung.

Die US-Bundesumweltbehörde empfiehlt bei der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung, ein oder zwei Ausweichmaßnahmen mit einzuplanen. Das gilt insbesondere, wenn die Entscheidung für „natural attenuation“ aufgrund einer Vorhersage und nicht aufgrund beobachteter Schadstoffabnahme getroffen wurde (EPA, OSWER 1997: 19).

### **3.3.10 Angemessene Sanierungszeit**

Sanierungen, die ganz oder teilweise auf Selbstreinigung beruhen, benötigen in der Regel länger als aktive Sanierungsmaßnahmen. Die benötigte Zeit sollte aber nicht übermäßig lang sein, da sich in dieser Zeit die Umweltbedingungen und die Stabilität der Schadstofffahne verändern können (EPA, OSWER 1997: 16). „Angemessene Sanierungszeit“ wird nicht definiert.

## **3.4 Technische Anleitung der US-Luftwaffe**

### **3.4.1 Überblick über das Verfahren**

In den Vereinigten Staaten von Amerika gibt es zur Zeit mehr als ein halbes Dutzend technische Anleitungen oder Merkblätter zur Nutzbarmachung des Selbstreinigungspotentials von Boden und Grundwasser. Weitere technische Anleitungen werden entwickelt (RENNER 1998: 180A).

Die für die vorliegende Studie einschlägige technische Anleitung der US-Luftwaffe (WIEDEMEIER et al. 1995) sieht vor, daß zunächst die Kontaminationsquelle (Leck) beseitigt und der Kontaminationsherd (die mobile ölige Phase) soweit wie möglich abgepumpt wird. Die im Boden und Grundwasser verbleibende Restkontamination kann dann durch die Selbstreinigung des Grundwassers entfernt werden.

Von zentraler Bedeutung für die Zulassung von Selbstreinigung ist eine Gefährdungsschätzung (risk assessment)<sup>25</sup>. Hierbei ist nachzuweisen, daß eine Gefährdung der Schutzgüter nicht zu befürchten ist. Es ist zu zeigen, daß eine orale Aufnahme von oder

---

<sup>25</sup> Siehe Verfahrensschritte in Kapitel 3.4.8 und in Anhang B sowie RBCA in Anhang C.

Hautkontakt mit kontaminiertem Boden oder Grundwasser oder das Einatmen schädlicher Dämpfe (z. B. in Kellern) ausgeschlossen sind.

Zur Gefährdungsabschätzung wird ein Transportmodell erstellt, in dem die Lage der Schadstoffherde und der Rezeptoren, der Schadstofftransport und der Abbau der Schadstoffe berücksichtigt werden. Eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kann genehmigt werden, wenn eine Gefährdung der Schutzgüter nicht zu erwarten ist.

Zum Nachweis des erwartungsgemäßen Verlaufs ist der Sanierungsfortschritt langfristig zu überwachen. Dem Genehmigungsantrag sollte ein Langzeitüberwachungsplan beigelegt werden.

Um eine unerwartete, aber mögliche akute Gefährdung der Schutzgüter zu unterbinden, sind gegebenenfalls aktive Ausweichmaßnahmen zu ergreifen. Diese können bereits im voraus geplant und in den Überwachungsplan aufgenommen werden.

### **3.4.2 Anwendungsbereich der technischen Anleitung**

Der Anwendungsbereich der technische Anleitung ist auf Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) beschränkt, die als Heiz- und Kraftstoff verwendet werden (fuel hydrocarbons). Kontaminationen die chlorierte Lösungsmittel oder Metalle enthalten, werden ausdrücklich ausgeschlossen. Schmieröle und Schmierfette werden nicht erwähnt, doch ist davon auszugehen, daß sie ebenfalls ausgeschlossen sind (WIEDEMEIER et al. 1995: 1-1f).

### **3.4.3 Verfahrensauswahl**

Bei der Auswahl eines Verfahrens zur Sanierung von Grundwasserkontaminationen mit MKW prüft die US-Luftwaffe zunächst, ob eine überwachte Selbstreinigung ausreicht, die von der Kontamination ausgehende Gefährdung zu beseitigen. Wenn dies nicht möglich ist, werden andere Verfahren wie zum Beispiel die Einrichtung eines Spülkreislaufs (pump and treat) geprüft. Bei dieser Prüfung handelt es sich keinesfalls um eine vorweggenommene (presumptive) Entscheidung für Sanierung durch Selbstreinigung.

#### 3.4.4 Sofortmaßnahmen

Mineralölkohlenwasserstoffe gelangen als leichte ölige Phase (light nonaqueous-phase liquids) in den Untergrund. Auch nach längerer Zeit liegt die Hauptmasse der MKW in ölicher Phase und nicht im Grundwasser gelöst vor. Im typischen Fall enthält die ölige Phase 90 % des Benzols, 99 % des BTEX und 99,9 % der Gesamt-MKW (total petroleum hydrocarbons, TPH) [KENNEDY & HUTCHINS 1992].

Nach Beseitigung des Lecks sollte die ölige Phase soweit wie möglich abgepumpt und entfernt werden, um so die für die vollständige Reinigung erforderliche Zeit abzukürzen. An vielen Standorten ist eine vollständige Beseitigung der mobilen öligen Phase mit der zur Verfügung stehenden Technik noch nicht möglich. Mit allgemein angewandten Techniken können in der Regel weniger als 10 % der öligen Phase entfernt werden [BATTELLE 1995]. An zehn Standorten, für die historische Daten zur Grundwasserqualität verfügbar sind, nahmen Schadstoffkonzentration und -masse ab, obwohl eine Beseitigung der öligen Phase nicht erfolgreich war.

#### 3.4.5 Nachweis des Abbaus von Schadstoffen

Der Sanierungspflichtige muß den wissenschaftlichen Nachweis erbringen, daß die Abbauraten am Sanierungsstandort zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt ausreichen. Drei Arten der Beweisführung sind möglich (siehe Kapitel 3.3.7) :

- (1) Zum Nachweis einer historisch belegten Schadstoffminderung genügen statistisch abgesicherte, historische Trends der Schadstoffkonzentrationen. Eine andere Nachweismöglichkeit bieten Konzentrationsmessungen biologisch schwer abbaubarer (biologically recalcitrant) Tracersubstanzen, die im Treibstoff enthalten sind<sup>26</sup>. Dazu sind ergänzende hydrogeologische Daten erforderlich.
- (2) Bei der zweiten Art der Beweisführung werden auf Grundlage chemischer Analysen geochemische Massenbilanzen aufgestellt. Sie sollen zeigen, daß eine Konzentrationsabnahme von Schadstoffen und Elektronenakzeptoren unmittelbar mit einer

---

<sup>26</sup> BAEDECKER et al. (1993) verwendeten bei ihren Untersuchungen in Bemidji 1,2,3,4-Tetramethylbenzol als Tracersubstanz. Das Labor des Umweltbundesamtes Berlin hat Überlegungen angestellt, das biologisch nur schwer abbaubare MTB als Tracer einzusetzen (REPPE, mündl. Mitt. 1998).

Zunahme von Stoffwechselfolgeprodukten korreliert werden kann. Darüberhinaus kann der Nachweis geführt werden, daß die Konzentrationen der Elektronenakzeptoren im Grundwasser ausreichen, die gelösten Schadstoffe abzubauen. Modelle zur Beschreibung von Transport und Reaktionen der im Grundwasser gelösten Stoffe (Transport-Reaktions-Modelle) können die Massenbilanzen absichern.

- (3) Die dritte Nachweismethode ist der direkte mikrobiologische Beleg, daß autochthone Lebensgemeinschaften die Schadstoffe am Standort abbauen können.

Idealerweise sollten die ersten beiden Beweise herangezogen werden. Diese können durch mikrobiologische Laborstudien ergänzt werden<sup>27</sup>.

### 3.4.6 Standortdaten

Die Zusammenstellung ausreichender Standortdaten ist ein iterativer Vorgang und wichtiger Teil des Nachweises der Selbstreinigung. Ort und Ausdehnung des Kontaminationsherdes, in der Regel ölige Phasen (non-aqueous phase liquid, NAPL), sind zu beschreiben. Es wird zwischen mobiler und residualer öliger Phase unterschieden. Die mobile Phase kann der Schwerkraft folgend in die Grundwasserbrunnen einsickern, die immobile ölige Phase nicht. Weiter sollten ermittelt werden: Lage, Ausdehnung und Konzentration gelöster Schadstoffe, chemische Grundwasserkenndaten, Art und Verteilung geologischen Materials, hydraulische Leitfähigkeit, hydraulischer Gradient und mögliche Transportwege von Schadstoffen zu den Schutzgütern.

---

<sup>27</sup> Es gibt weitere Nachweisverfahren, die in der technischen Anleitung der US-Luftwaffe nicht erwähnt werden. Ein Hinweis, daß biologischer Abbau stattfindet, kann aus der Wanderung der einzelnen BTEX-Kohlenwasserstoffe gewonnen werden (EPA, OUST 1997b: 4). Die erwarteten relativen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der BTEX-Kohlenwasserstoffe beruhend auf ihren chemischen Eigenschaften sind:

Benzol > Toluol, o-Xylol > Ethylbenzol, m-Xylol, p-Xylol.

Falls die tatsächlich vorgefundenen Geschwindigkeiten nicht diesem Muster folgen, mag dafür Biodegradation verantwortlich sein.

Neuerdings werden auch molekularbiologische Verfahren verwendet, um die Anwesenheit schadstoffabbauender Mikroorganismen nachzuweisen: zum Beispiel Tests auf spezifische ribosomale Ribonukleinsäuren (rRNA), spezifische Enzyme (Dehydrogenasen), deren Gene (Methanmonooxygenase-Gen) oder deren Messenger-RNA (mRNA) (WIEDEMEIER et al. 1995: 2-25; HART 1996: 401A).

### 3.4.7 Modellbildung und Simulation

Die bei der Standorterkundung gesammelten Daten können zur Simulation von Advektion, Dispersion, Sorption und Biodegradation der Schadstoffe im Untergrund verwendet werden. Die Simulation hat drei Hauptziele:

- (1) Voraussage von Ausdehnung und Konzentrationen im Grundwasser gelöster Schadstoffe,
- (2) Abschätzung der Exposition der Schutzgüter im Abstrom durch Schadstoffkonzentrationen oberhalb gesetzlicher Grenzwerte und
- (3) Bereitstellung technischer Information für das Genehmigungsverfahren.

Die Ergebnisse der Modellsimulation können zur Analyse der Expositionswege verwendet werden.

### 3.4.8 Verfahrensschritte

Die technische Anleitung der US-Luftwaffe nennt acht Verfahrensschritte zur Implementierung einer Sanierung durch überwachte Selbstreinigung. Die Verfahrensschritte sind in Anhang B näher beschrieben.

- (1) Verfügbare Standortdaten zusammenstellen, sichten und daraus
- (2) ein vorläufiges hydrogeologisches Gedankenmodell zur Abschätzung des Selbstreinigungspotentials entwickeln.

Fällt die Entscheidung zugunsten der Sanierung durch Selbstreinigung aus, ist

- (3) der Standort im Hinblick auf Selbstreinigung genauer zu erkunden.
- (4) Auf der Grundlage der zusätzlichen Daten wird das vorläufige Gedankenmodell weiterentwickelt. Zur Vorbereitung der Modellsimulation werden verschiedene Standortparameter berechnet und Indikatoren für Selbstreinigung dokumentiert.
- (5) Transport, Abbau und Reaktionen gelöster Stoffe werden mit Hilfe analytischer oder numerischer Modelle simuliert und
- (6) mögliche Expositionswege untersucht.

Reicht eine überwachte Selbstreinigung aus, potentielle Rezeptoren zu schützen, ist

- (7) ein Langzeitüberwachungsplan zu entwickeln.
- (8) Die Genehmigung für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist von der zuständigen Behörde einzuholen.

Ist Selbstreinigung allein nicht hinreichend, sind andere, aktive Sanierungsverfahren zu untersuchen.

### **3.5 Vergleich der Verwaltungsvorschrift der US-Bundesumweltbehörde und der technischen Anleitung der US-Luftwaffe**

Zusammenfassend sollen die Verwaltungsvorschriften der US-Bundesumweltbehörde EPA zu Standardsanierungsverfahren (EPA, OSWER 1993b, 1996b, 1997a) und insbesondere zur überwachten Selbstreinigung (EPA, OSWER 1997b) mit der technischen Anleitung der US-Luftwaffe (WIEDEMEIER et al. 1995) verglichen werden.

Die Verwaltungsvorschrift zur Selbstreinigung macht ausdrücklich keine in die technischen Einzelheiten gehenden Vorgaben während die technische Anleitung die einzelnen Verfahrensschritte recht genau regelt.

Beide Regelwerke erkennen die überwachte Selbstreinigung als eine geeignete Vorgehensweise zur Abwehr von Gefahren an, die von Boden- und Grundwasserkontaminationen ausgehen.

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist jedoch kein Standardsanierungsverfahren (presumptive remedy) für das ein vereinfachtes Genehmigungsverfahren möglich ist. Die US-Luftwaffe prüft regelmäßig, ob die überwachte Selbstreinigung zur Gefahrenabwehr ausreicht. Erst wenn dies nicht der Fall ist, werden andere, aktive Sanierungsmaßnahmen auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Im Gegensatz dazu ist die Sanierung durch überwachte Selbstreinigung für die US-Bundesumweltbehörde kein Regelverfahren. Von den Standardsanierungsverfahren sollte nur bei Vorliegen ungewöhnlicher Umstände abgewichen werden. Die ungewöhnlichen Umstände können auch im Nachweis bedeutender Vorteile einer anderen Technologie bestehen.

Der Anwendungsbereich der technischen Anleitung der US-Luftwaffe ist streng auf Mineralölkohlenwasserstoffe beschränkt. Der Anwendungsbereich der EPA-Verwaltungsvorschrift erstreckt sich sowohl auf Mineralölkohlenwasserstoffe als auch auf chlorierte Lösungsmittel. Es wird jedoch angemerkt, daß die hydrologischen und geochemischen Bedingungen für einen natürlichen Abbau von chlorierten Lösungsmitteln möglicherweise nicht häufig anzutreffen sind.

Beide Normen fordern ausreichende Standortuntersuchungen, die in ihrem Umfang über das für andere Sanierungsverfahren erforderliche Maß hinausgehen. Die so ermittelten Daten fließen in ein konzeptionelles Gedankenmodell ein, das versucht, die im Aquifer stattfindenden Rückhalte- und Abbauvorgänge für eine Vorhersage hinreichend genau abzubilden.

Genehmigungsvoraussetzung für die überwachte Selbstreinigung ist der Nachweis, daß sie die menschliche Gesundheit und die Umwelt schützt. Hierzu sind drei Arten der Beweisführung möglich:

- (1) historisch belegte Abnahme der Schadstoffkonzentration,
- (2) Bestimmung der relativen Anteile und Geschwindigkeiten der Selbstreinigungsprozesse und
- (3) mikrobiologischer Nachweis des Schadstoffabbaus.

Die Anforderungen an einen Nachweis der natürlich stattfindenden Selbstreinigung sind nicht eindeutig. Die US-Bundesumweltbehörde fordert mindestens eine Art der Beweisführung. Für die US-Luftwaffe sind idealerweise die ersten beiden Nachweise zu führen.

Anmerkung: Abweichend davon sind nach RENNER (1998: 182A) die meisten mit Bioremediation befaßten Wissenschaftler der Auffassung, daß zum Nachweis der Selbstreinigung alle drei Beweismethoden ein positives Ergebnis liefern müssen.

In der Regel wird die überwachte Selbstreinigung in eine Folge unterschiedlicher Maßnahmen eingebunden. Grundvoraussetzung ist die Beseitigung der Schadstoffquelle (undichte Fässer, Tanks und Pipelines) und das Abpumpen der nichtwässrigen, öligen Phase. Die US-Luftwaffe schränkt jedoch ein, daß eine vollständige Beseitigung der

mobilen öligen Phase mit der heute zur Verfügung stehenden Technik noch nicht möglich ist.

Für Standorte, an denen Unsicherheit darüber besteht, ob Selbstreinigung die menschliche Gesundheit und die Umwelt hinreichend schützen kann, sehen beide Normen die Vorabplanung von Ausweichmaßnahmen vor.

Die EPA-Verwaltungsvorschrift fordert, daß die für die Selbstreinigung benötigte Sanierungszeit im Vergleich zu aktiven Maßnahmen nicht übermäßig lang sein darf. Es wird nicht definiert, was unter „übermäßig langer Sanierungszeit“ zu verstehen ist. Eine entsprechende Anforderung fehlt in der technischen Anleitung der US-Luftwaffe.

Beide Regelwerke sehen eine Langzeitüberwachung über die gesamte Sanierungszeit vor.

Die EPA-Verwaltungsvorschrift und der technischen Anleitung der US-Luftwaffe zur überwachten Selbstreinigung unterscheiden sich vor allem in der Gewichtung einzelner Aspekte. Der wesentliche Unterschied ist, daß sich die technische Anleitung der US-Luftwaffe auf die am besten untersuchten Mineralöle beschränkt, während die EPA-Verwaltungsvorschrift auch chlorierte Lösungsmittel in die Betrachtung einbezieht. Die als Handreichung für Genehmigungsbehörden gedachte EPA-Verwaltungsvorschrift ist vorsichtiger formuliert als die technische Anleitung der US-Luftwaffe, die den Standpunkt der Sanierungsverantwortlichen stärker berücksichtigt.

### **3.6 Verbreitung der überwachten Selbstreinigung in den USA**

Selbstreinigung wurde in den Vereinigten Staaten von Amerika bei der Reinigung von 28 % der 103 000 Boden- und 48 % der 19 200 Grundwasserkontaminationen durch undichte Tanks eingesetzt (Abb. 1 und 2; [TREMBLAY et al. 1995] NRC 1997: 37f; RENNER 1998: 181A). Bodentanks enthalten in der Regel Mineralölkohlenwasserstoffe, die meist leichter abgebaut werden als andere Schadstoffe. Weiterhin handelt es sich um verhältnismäßig kleine Sanierungsvorhaben (NRC 1997: 35f). Es ist anzunehmen, daß es sich überwiegend um Tanks von Privathaushalten und Tankstellen handelt. Der Berichtszeitraum, für den diese Daten erhoben wurden, ist nicht bekannt. Wieviele

von diesen Sanierungsvorhaben bereits erfolgreich abgeschlossen wurden, ist ebenfalls unbekannt. Im Einzelnen wurden folgende Verfahren eingesetzt (die Verfahren sind in Anhang A kurz beschrieben):

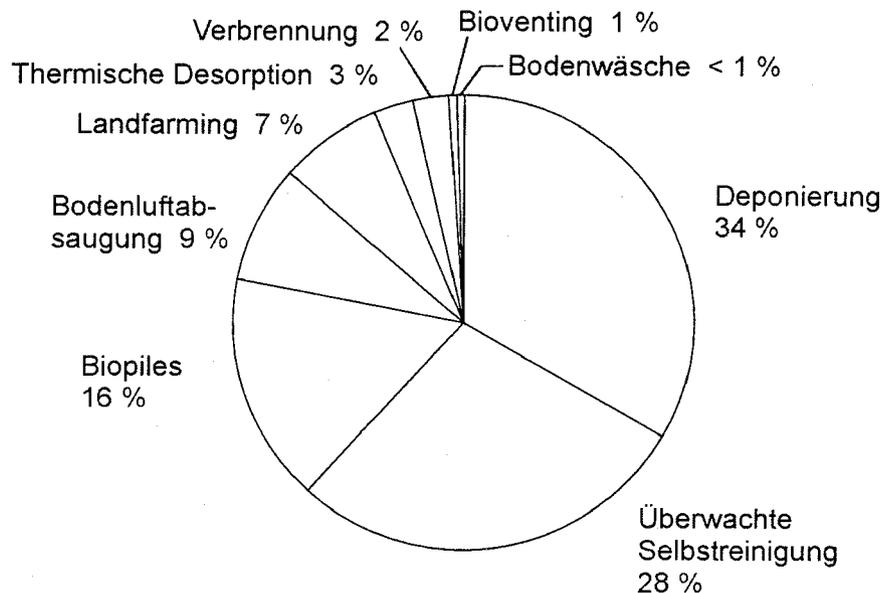


Abb. 1: Verfahren zur Sanierung von Böden an Tankstandorten (insgesamt ca. 103 000 Standorte)

(Quelle: NRC 1997: 37)

Bei der Bodensanierung wurde die Selbstreinigung bei mehr als einem Viertel (28 %) der Verfahren angewandt. Sie lag damit an zweiter Stelle hinter der Umlagerung und Deponierung des kontaminierten Erdreichs mit einem Drittel der Fälle (34 %). Ein weiteres Drittel (38 %) machten sieben Verfahren aus, davon fast die Hälfte (16 %) belüftete Kompostierung (Biopiles). Die Standardsanierungsverfahren Bodenluftabsaugung (9 %), thermische Desorption (3 %) und Verbrennung (2 %) wurden nur in zusammen 14 % aller Fälle genutzt. Bioventing (> 1 %) und Bodenwäsche (<1 %) können vernachlässigt werden.

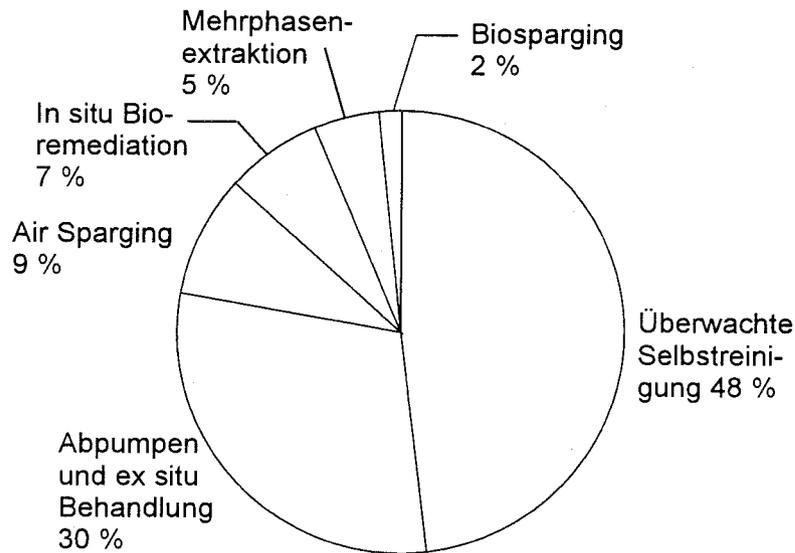


Abb. 2: Verfahren zur Sanierung von Grundwasser an Tankstandorten (insgesamt ca. 19 200 Standorte)  
(Quelle: NRC 1997: 38)

Bei der Grundwassersanierung wurde die überwachte Selbstreinigung bei fast der Hälfte der Verfahren (48 %) eingesetzt. An zweiter Stelle kam mit fast einem Drittel (30 %) das Standardsanierungsverfahren Abpumpen und ex situ Behandlung des Grundwassers. Erwähnenswert sind weiterhin Air Sparging (9 %), in situ Bioremediation (7 %) und das Standardsanierungsverfahren Mehrphasenextraktion (5 %)<sup>28</sup>.

Völlig anders sieht die Verteilung für Standorte aus, die unter das US-Bundesaltlastengesetz CERCLA fallen. Bei diesen sogenannten Superfund-Standorten handelt es sich um größere Sanierungsvorhaben (NRC 1997: 35f). Das Genehmigungsverfahren ist strenger als für die Sanierung von Kontaminationen, die durch undichte Bodentanks verursacht wurden.

An keinem von 690 Superfund-Standorten wurde der kontaminierte Boden der Selbstreinigung überlassen. Es wurden mehr als ein Dutzend verschiedene Sanierungsverfahren eingesetzt. Die wichtigsten waren Verfestigung und Stabilisierung (30 %), Verbren-

<sup>28</sup> Durch Rundungsfehler ergeben sich insgesamt 101 %.

nung (24 %), Bodenluftabsaugung (20 %), thermische Desorption (7 %), ex situ Bioremediation (6 %) und in situ Bioremediation (4 %) (NRC 1997: 36).

Bei der Grundwassersanierung wurde das Grundwasser an 93 % von 648 Superfund-Standorten abgepumpt und ex situ behandelt (NRC 1997: 37). An keinem der Superfund-Standorte wurde das Grundwasser durch Selbstreinigung saniert.

Alle Angaben für Superfund-Standorte beziehen sich auf die fiskalischen Jahre 1982 bis 1993 und zum Teil auf Planungen mit Stand August 1996.

### **3.7 Zusammenfassung: Sanierung durch überwachte Selbstreinigung in den USA**

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung wird in den USA bei mehr als einem Viertel der Boden- und fast der Hälfte aller Grundwasserverunreinigungen durch undichte Bodentanks eingesetzt. Hierbei handelt es sich um kleinere Schäden, die überwiegend durch die verhältnismäßig gut abbaubaren Mineralölkohlenwasserstoffe hervorgerufen wurden. Bei größeren Boden- und Grundwasserkontaminationen, die unter das US-Bundesaltlastengesetz CERCLA fallen, wurde die Sanierung durch überwachte Selbstreinigung bisher nicht eingesetzt.

Zulassungsvoraussetzung für eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist der Nachweis, daß Selbstreinigung zur Gefahrenabwehr ausreicht. Die Anforderungen an den Nachweis sind unterschiedlich. Bei zu geringen Anforderungen an die Beweisführung besteht die Gefahr, daß Sanierung durch überwachte Selbstreinigung an Standorten genutzt wird, die dafür ungeeignet sind, und das Verfahren in Mißkredit gebracht wird.

Die Abschätzung der gegenwärtigen und zukünftigen Gefährdung der Schutzgüter erfolgt auf Grundlage umfangreicher Standortdaten durch ein konzeptionelles Modell, in dem die Lage der Schadstoffherde und der Schutzgüter sowie die Rückhalte- und Abbauprozesse berücksichtigt werden.

Die Gefährdungsabschätzung ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da es sich

- (1) um mikrobiologische Vorgänge handelt,
- 2) der Aquifer heterogen aufgebaut ist und

- (3) die im Aquifer ablaufenden Prozesse nicht vollständig beobachtet und kontrolliert werden können.

Daher ist eine Langzeitüberwachung der Schadstoffkonzentrationen erforderlich, die ein oder mehrere Jahrzehnte dauern kann.

Es liegen einige Erfahrungen über den biologischen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen in Porengrundwasserleitern vor. Für Kluftgrundwasserleiter kann aufgrund der geringen Zahl der Beispiele keine Aussage gemacht werden. Karstgewässer sind offensichtlich für eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kaum geeignet.

WILSON faßte die Bedingungen für eine Sanierung durch Selbstreinigung wie folgt zusammen: „Selbstreinigung erfordert Zeit und Raum, so daß Standorte weit genug entfernt sein müssen von einem Schutzgut, das durch die Kontamination geschädigt werden könnte“ (RENNER 1998: 182A).

## 4 KOSTEN DER SANIERUNG

Die Kosten eines Sanierungsverfahrens sind ein wichtiges Auswahlkriterium (QUINTON et al. 1997: 7). Nach § 5 Abs. 2 BodSchV-E sind Dekontaminationsmaßnahmen zur Sanierung geeignet, wenn sie auf technisch und wirtschaftlich durchführbaren Verfahren beruhen, die ihre praktische Eignung zur umweltverträglichen Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe gesichert erscheinen lassen.

Eine verlässliche Abschätzung der Gesamtkosten für die Sanierung aller Altlasten in Deutschland ist zur Zeit nicht möglich (RUMMEL 1996: 16). Die Bundesvereinigung kommunaler Spitzenverbände schätzt alleine die Sanierungskosten militärischer Altlasten in den neuen Bundesländern auf 100 Milliarden DM. „Damit drängt sich die Frage auf, ob nicht wenigstens ein Teil dieser Gelder an anderer Stelle wirksamer im Umweltschutz investiert werden könnte“ (BENDER et al. 1995: 261, RNr. 22).

Informationen zu den Kosten verschiedener Sanierungsverfahren sind unter anderem zu finden in LANL (1996), in „Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide“ (FRTR 1997) und dem „Bioremediation in the Field Search System - Version 2.1“ (BFSS). Angaben zu den Kosten aus „Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide - Version 3“ sind im Anhang A zusammengefaßt.

Für die Berechnung der Preise wurde der Wechselkurs vom Frühjahr 1998 zugrundegelegt und aufgerundet: 1 US-Dollar = 1,80 DM. Da 1 Euro = 1,96 DM, kann näherungsweise 1 US-Dollar = 1 Euro gesetzt werden.

### 4.1 Kostenarten und Kostenrechnung

Für US-Bundeseinrichtungen wurde ein mehrstufiger Katalog (work breakdown table) der Kostenarten entwickelt (FRTR 1995). Es werden Kapitalkosten (capital costs, Investitionen) und Betriebskosten (operating costs) unterschieden (HENRIKSEN & BOOTH 1994: 15; LANL 1996: 10; NRC 1997: 260). Die Kostenarten werden von RUMMEL (1996: 141; [EPA 1988: 6-12]) wie folgt gekennzeichnet.

- (1) Kapitalkosten, inklusive der direkten und indirekten Kosten: Direkte Kosten sind die Kosten für Ausrüstung, Arbeit und Material zur Installation der Sanierungs-

maßnahmen. Indirekte Kosten sind die Kosten für Ingenieurleistungen, Finanz- und andere Dienstleistungen, die nicht Teil, aber notwendige Voraussetzung der Installation sind.

- (2) Die jährlichen Betriebs- und Instandhaltungskosten sind die nach der Installation anfallenden Kosten zur Aufrechterhaltung der Sanierung. Folgende Kosten sollten berücksichtigt werden: Arbeitsleistungen und Material für Betrieb und Instandhaltung, Hilfsstoffe und Energie, Rückstandsentsorgung, eingekaufte Dienstleistungen, Verwaltung, Versicherungen, Steuern, Lizenzgebühren, Instandhaltungsreserven und finanzielle Rückstellungen für Notmaßnahmen, Abschreibung der Geräte und regelmäßig wiederkehrende Standortüberwachung.
- (3) Kapital-, Betriebs- und Instandhaltungskosten werden auf den Gegenwartswert (net present value) diskontiert.

Für Deutschland hat BRACKE (1995) einen ähnlichen Katalog vorgelegt. Er hat ein Verfahren zur Ermittlung maßgeblicher Leistungen bei der Sanierung von Altlasten entwickelt, mit dem die Kosten verschiedener Sanierungsalternativen verglichen werden können.

Nicht sofort, sondern erst in späteren Jahren anfallende Kosten, z. B. für die Überwachung der Selbstreinigung, werden auf ihren heutigen Barwert (present worth) diskontiert. Dadurch wird berücksichtigt, daß das Geld für die erst in einigen Jahren fälligen Kosten in der Zwischenzeit Zinsen verdienen kann. Der unterstellte Zinssatz und die angenommene Inflationsrate sollten genannt werden, da sie großen Einfluß auf die Gesamtkosten der Sanierungsmaßnahme haben können. Je höher die reale Verzinsung (Differenz zwischen nominalem Zinssatz und Inflationsrate) ist, desto günstiger ist es, Kosten in die Zukunft zu verschieben ([LfU Baden-Württemberg 1987]; HENRIKSEN & BOOTH 1994: 17f; BRACKE 1995: 12f; NRC 1997: 262-267 mit Rechenbeispielen).

Es können auch Opportunitätskosten für entgangene Nutzungen des Grundstücks während der Sanierung in die Kalkulation einbezogen werden. Bei hoher Grundrente<sup>29</sup> sind

---

<sup>29</sup> Einkommen, das aus der Nutzung von Grund und Boden in der Form von Miete oder Pacht erzielt wird

solche Verfahren kostengünstiger, mit denen das Sanierungsziel in verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht werden kann, so daß eine frühzeitig Folgenutzung des Standorts möglich wird.

#### **4.2 Zum Verfahren des Kostenvergleichs**

Ein genauer Kostenvergleich für verschiedene Sanierungsalternativen ist oft schwierig bis unmöglich. Das National Research Council der USA (NRC 1997: 252f, 258f, 268f) nennt dafür folgende Gründe:

(1) Die Kosten des Sanierungsverfahrens hängen von den hydrogeologischen und geochemischen Standortbedingungen sowie von Art und Ausmaß der Kontamination ab. Dies gilt insbesondere für in situ Verfahren.

So schwankten die Kosten (Gesamtkosten ohne Kosten für Entwurf, Brunnen und Bodenluft- und Grundwasserbehandlung oder für Patente) für die Abtrennung von 1 kg Trichlorethen (TCE) durch Mehrphasenextraktion je nach Standort und TCE-Konzentration im Grundwasser um den Faktor 38 000 zwischen weniger als 4,00 DM/kg bis 83 700,00 DM/kg (1 US-Dollar = 1,80; EPA, OSWER 1997a: 1, Tab. Appendix A).

(2) Die Kosten werden in unterschiedlichen Maßeinheiten angegeben, die nicht direkt vergleichbar sind. Zum Beispiel werden die Dekontaminationskosten häufig je Volumen- oder Gewichtseinheit behandeltes Material oder entfernter Schadstoff berechnet. Kosten für Oberflächenabdichtungen werden auf die versiegelte Fläche bezogen. Kosten für Dichtungswände werden pro Wandfläche angegeben.

(3) Vielfach werden nicht alle Kostenarten in die Plankostenrechnung einbezogen. Kosten für Planung, Genehmigung und Baustelleneinrichtung werden oft vernachlässigt.

(4) Die Kosten werden unterschiedlich berechnet. So werden z. B. verschiedene Zinssätze und Inflationsraten angesetzt.

Privatwirtschaftlich organisierte Unternehmen setzen nach NRC (1997: 262-267) meist höhere reale Zinssätze an als Behörden. Unternehmen können darüberhinaus die Sanierungskosten steuermindernd geltend machen, während Behörden keine Steuern zahlen.

Je nach Art der Kostenberechnung können die Gesamtkosten unterschiedlich hoch sein und sich die Rangfolge verschiedener Sanierungsalternativen beim Kostenvergleich verschieben.

Dies soll an einem Rechenbeispiel erläutert werden. Es sei erwähnt, daß die absoluten Zahlen willkürlich gewählt wurden und nicht auf tatsächlichen Kostenkalkulationen beruhen. Die angenommenen Inflations-, Diskont- und Steuersätze mögen für Deutschland nicht typisch sein.

Die Kosten für überwachte Selbstreinigung betragen 300 000 US-Dollar Investitionen für Beobachtungsbrunnen sowie danach über 30 Jahre jährlich 100 000 US-Dollar. Für die stimulierte in situ Bioremediation müssen 750 000 US-Dollar für Ausrüstung und anschließend über 5 Jahre jährlich 200 000 US-Dollar aufgegeben werden. Daraus ergibt sich folgende Kostenkalkulation (Tab. 2).

Tab. 2: Hypothetische Kostenkalkulation für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung und stimulierte in situ Bioremediation bei unterschiedlichen Berechnungsverfahren, Angaben in US-Dollar

Kostenkalkulation	Überwachte Selbstreinigung (30 Jahre)	Stimulierte in situ Bioremediation (5 Jahre)
Staat: 3 % Inflation, 6 % Diskont, keine Steuern	\$ 2 340 000	\$ 1 695 000
Privatunternehmer: 3 % Inflation, 12 % Diskont, 38 % Steuern	\$ 895 000	\$ 993 000

(Quelle: NRC 1997: 266f)

Öffentlich-rechtliche Sanierungsverantwortliche würden bei dieser Berechnung eine schnelle Sanierung durch aktive Maßnahmen bevorzugen. Für Privatunternehmen wäre eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kostengünstiger.

Studien haben gezeigt, daß bei Sanierungen, die von der US-Bundesregierung oder den Bundesstaaten durchgeführt werden, die Kosten 20 bis 40 % höher liegen können als bei privatwirtschaftlichen Unternehmen ([DUVEL 1992] zitiert nach „Estimating cleanup costs“ UTTU, Dezember 1992: 9).

(5) Sanierungskosten werden häufig von Beratungsunternehmen für deren Kunden ermittelt und in der Regel nicht allgemein verfügbar gemacht. Werden die Kosten dennoch veröffentlicht, sind sie meist nicht weiter aufgeschlüsselt. Die US-Bundesregierung hat begonnen, Daten über die Sanierungskosten bei Bundeseinrichtungen zusam-

menzustellen und Richtlinien zur Kostenermittlung zu entwickeln. Diese Richtlinien wurden von der Privatwirtschaft aber nicht übernommen.

(6) Kostenvergleiche werden oft zu einem Zeitpunkt durchgeführt, wenn das neue Verfahren im Produktzyklus noch nicht ausgereift ist, während das Vergleichsverfahren bereits weitgehend Rationalisierungseffekte ausnutzt und daher verhältnismäßig preisgünstig ist (HENRIKSEN & BOOTH 1994: 18f).

Das NRC (1997: 268) faßt zusammen: Die gegenwärtig veröffentlichten Kosten für die Sanierung von Boden und Grundwasser erlauben weder einen Kostenvergleich zwischen verschiedenen zur Auswahl stehenden Verfahren noch können die Kosten von einem Standort auf einen anderen extrapoliert werden. Widersprüchliche Berechnungen und nicht genannte Annahmen können dazu führen, daß bestimmte Sanierungsoptionen unberechtigterweise nicht weiter geprüft werden. Es ist kaum möglich zu überprüfen, ob die genannten Kosten realistisch sind.

BRACKE (1995: 4) beschreibt die Schwierigkeiten bei der modellhaften Abschätzung der Leistungen und Kosten von Sanierungsmaßnahmen wie folgt: „Die Crux ... liegt in den betont individuellen Kontaminationsmustern unterschiedlicher Standorte, die immer wieder maßgeschneiderte Einzellösungen verlangen“. Auch ATLAS & CERNIGLIA (1995: 337) und FRANZIUS (1995: 705) betonen, daß die Kostenrechnung einzelfallbezogen durchzuführen sei.

### **4.3 Modellstandorte**

Um diese Schwierigkeiten beim Vergleich der Kosten verschiedener Standorte zu umgehen, können für den Kostenvergleich hypothetische Modellstandorte (templates) herangezogen werden. Die Modelle neigen dazu, die Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen für heterogene Altlastenstandorte zu überschätzen und die damit verbundenen Kosten zu unterschätzen. In den meisten Fällen kann aber die Größenordnung der zu erwartenden Kosten mit einer für einen Vergleich hinreichenden Genauigkeit ermittelt werden (NRC 1997: 254-256).

Die Kosten werden über die gesamte voraussichtliche Sanierungszeit (life-cycle costs) berechnet. Das Sanierungsziel ist zur Bestimmung des Endpunktes der Sanierung festzulegen und die Kosten der Sanierungsalternativen sind aufgrund des Erreichens desselben Endpunktes zu ermitteln (NRC 1997: 257).

Beschreibungen des Verfahrens sind bei HENRIKSEN & BOOTH (1994) und bei QUINTON et al. (1997) zu finden.

Für Mineralölkohlenwasserstoffe wurden keine Kostenvergleiche an Modellstandorten in der Literatur gefunden.

#### **4.4 Kostenvergleich für Perchlorethen an einem Modellstandort**

QUINTON et al. (1997) führen an einem hypothetischen Modellstandort einen Vergleich der Kosten fünf verschiedener Verfahren zur Sanierung einer Kontamination durch Perchlorethen (PCE) durch.

In einem homogenen Aquifer aus Sand mit einer Porosität von 0,25 beträgt die Grundwasserfließgeschwindigkeit 0,3 m/Tag. Das im Grundwasser gelöste PCE bildet eine Kontaminationsfahne von 300 m Länge, 120 m Breite und 20 m Mächtigkeit. Die durchschnittliche PCE-Konzentration ist 1 mg/l. Aus einer Residualphase von 3000 kg löst sich weiteres PCE über einen langen Zeitraum im Grundwasser (QUINTON et al. 1997: 8f)

Das Modell berücksichtigt folgende Kostenarten: Ingenieurleistungen, Modellierung, Geräte, Betrieb, Wartung und Überwachung. Die nominale Verzinsung wird mit 12 Prozent, die Inflationsrate mit 3 Prozent angenommen. Es wird ein Zeitraum von 30 Jahren betrachtet. Bei der angenommenen Verzinsung ändern sich die Gesamtkosten nach 30 Jahren nicht mehr wesentlich (QUINTON et al. 1997: 9, 16).

Folgende Sanierungsalternativen werden verglichen:

- (1) Durch Substratzugabe stimulierte anaerobe Bioremediation (substrate-enhanced anaerobic bioremediation; reduktive Dehalogenierung). Die Behandlung erfolgt in einer "Biobarriere" quer zum Grundwasserstrom 300 m im Abstrom der PCE-Veranschüttung.

- (2) Wie (1) aber Installation eines Spülkreislaufs in der Verschüttungszone.
- (3) Überwachte Selbstreinigung.
- (4) In situ Sanierung mit Hilfe einer durchlässigen reaktiven Barriere mit nullwertigem Eisen.
- (5) Abpumpen des Grundwassers und Behandlung des abgepumpten Grundwassers durch Luft-Stripping und Adsorption an Aktivkohlefilter (pump and treat, using air stripping and liquid-phase/vapor-phase carbon adsorption).

Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in Tab. 3 aufgelistet. Zur besseren Vergleichbarkeit sind zusätzlich die relativen Kosten angegeben, wobei die Kosten für das Standardsanierungsverfahren Abpumpen und Behandeln gleich 100 % gesetzt wurden.

Tab. 3: Modellrechnung, Kosten für 5 Verfahren zur Sanierung einer Grundwasserkontamination mit Perchlorethen (PCE), die Beträge wurden nach der Umrechnung in metrische (gesetzliche) SI-Einheiten und Deutsche Mark (1 US-Dollar = 1,80 DM) gerundet

Verfahren	(1) Bio- barriere	(2) Spül- kreislauf	(3) Selbst- reinigung	(4) Fe <sup>0</sup> - Barriere	(5) Pumpen u. Behandeln
Millionen DM gesamt	5,6	2,3	1,6	7,0	17,6
Kosten relativ	32 %	13 %	9 %	40 %	100 %
DM/m <sup>3</sup> behandelt	2,00	0,90	0,60	2,60	4,30
DM/kg PCE abgebaut	2065,-	875,-	595,-	2540,-	6350,-

(Quelle: QUINTON et al. 1997: 14)

Abpumpen und Behandlung des Grundwassers (5), war mit 9,8 Millionen US-Dollar (17,6 Millionen DM; 1 US-Dollar = 1,80 DM) die teuerste Alternative. Die durchlässige reaktive Barriere (4) war demgegenüber um 60 % kostengünstiger (3,9 Millionen US-Dollar, 7,0 Millionen DM). Noch preiswerter waren die Biobarriere (1) mit 3,1 Millionen US-Dollar (5,6 Millionen DM) und der Spülkreislauf (2) mit 1,3 Millionen US-Dollar (2,3 Millionen DM). Die eindeutig kostengünstigste Lösung war die überwachte Selbstreinigung (3) mit 0,89 Millionen US-Dollar (1,6 Millionen DM). Die Kosten betragen nur 9 % der Kosten für Abpumpen und ex situ Behandlung des Grundwassers.

Die Zusammensetzung der Kosten für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist in Tab. 4 aufgeführt. Baukosten und Kosten für Ingenieurleistungen machen nur 9 % der Gesamtkosten aus. Der Nachweis einer zur Gefahrenabwehr ausreichenden Selbstreinigung (Standorterkundung, Analysen, Modellrechnung) kosten 28 %. Fast zwei Drittel der Kosten (63 %) müssen für die Langzeitüberwachung ausgegeben werden.

Tab. 4: Zusammensetzung der Kosten für Sanierung durch überwachte Selbstreinigung, Modellrechnung Grundwasserkontamination mit Perchlorethen

Nachweis ausreichender Selbstreinigung	450 000 DM	28 %
Überwachungsbrunnen	140 000 DM	9 %
Überwachung	1 010 000 DM	63 %
Gesamtkosten überwachte Selbstreinigung	1 600 000 DM	100 %

(Quelle: QUINTON et al. 1997: 11)

#### 4.5 Kosten von in situ Maßnahmen

In situ Verfahren kommen ohne Materialentnahme aus und belassen das Erdreich in seiner natürlichen Lagerung (HOLZWARTH & SCHÖNDORF 1988: 2f). Kostenvorteile ergeben sich vor allem, wenn die Kontamination in größerer Tiefe liegt oder Gebäude auf der zu sanierenden Fläche stehen (FRÄNZLE 1991: 89).

Wenn zum Beispiel Öl noch nicht weit in den Boden eingedrungen ist, kann die Auskoffnung und Deponierung oder thermische Behandlung des belasteten Erdreichs eine preiswerte Sanierungsmöglichkeit sein (FRÄNZLE 1991: 86). Das gilt insbesondere für zähflüssige, höhersiedende Fraktionen wie Schmieröle.

Auf die mit Extraktionsdauer und fallender Konzentration sinkende Kostenwirksamkeit von Extraktionsverfahren wurde bereits in Kapitel 2.8 hingewiesen. In Kapitel 5.2 wurde auf die Überschätzung der Leistung von Extraktionsverfahren und die Unterschätzung der damit verbundenen Kosten hingewiesen.

Bei in situ Sanierungsmaßnahmen, z. B. Bodenluftabsaugung, ist es schwierig, mit Sicherheit im voraus zu sagen, ob die Sanierungsziele erreicht werden können. Die geringeren Kosten und die einfache Implementation der Bodenluftabsaugung machen die in

situ Verfahren aber zu interessanten Sanierungsalternativen, solange die menschliche Gesundheit und die Umwelt nicht gefährdet werden (EPA, OSWER 1993b: 8).

FRANZIUS (1995: 705) bewertet die Kosten von in situ Maßnahmen wie folgt: „In situ Bodenbehandlungsverfahren haben den Vorteil, daß der zu behandelnde Boden in seiner natürlichen Lagerung verbleibt und Ausbaggerung und nachfolgende Wiedereinfüllung daher nicht erforderlich sind. Da bei in situ Verfahren in der Regel auch keine kostenintensiven Investitionen in Anlagentechnik erforderlich sind, werden diese Verfahren im allgemeinen als im Vergleich zu on-site/off-site-Verfahren besonders preisgünstig angesehen. Dies ist sicherlich richtig für geeignete Bodenverhältnisse und bestimmte Schadstoffe. In der Regel muß die Kostensituation jedoch in jedem einzelnen Fall unterschiedlich bewertet werden ...“.

In situ Verfahren haben den Vorteil, daß gegenwärtige Nutzungen nur wenig gestört werden. So können in situ Maßnahmen zum Beispiel auch unter Gebäuden durchgeführt werden (siehe Kapitel 0 Ziffer (3)).

#### **4.6 Kosten der überwachten Selbstreinigung**

Generell wird davon ausgegangen, daß Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kostengünstiger ist als ingenieurtechnische Sanierungsmaßnahmen. Den höheren Kosten für Standorterkundung und Langzeitüberwachung stehen bedeutende Einsparungen gegenüber. Es entstehen weder Kosten für Erdbewegungen, für Ingenieurbauwerke (außer Überwachungsbrunnen) oder für Chemikalien noch für das Abpumpen und die ex situ Behandlung des Grundwassers (vergleiche Tab. 4).

Nach Angaben der US-Marine werden bei der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung je Standort Kosten in Höhe von 200 000 US-Dollar (360 000 DM; 1 US-Dollar = 1,80 DM) erwartet, während Abpumpen und ex situ Behandlung leicht mehrere Millionen US-Dollar kosten kann (NFESC 1998).

Die Verfahrenskosten für überwachte Selbstreinigung betragen nach Erfahrung der US-Luftwaffe in mehr als vierzig Fällen abhängig von den Standortbedingungen zwischen 100 000 und 175 000 US-Dollar (180 000 bis 315 000 DM) je Schadensfall. Darin ent-

halten sind Standortcharakterisierung (einschließlich Installation von Überwachungsbrunnen), chemische Analysen, numerische Modellierung, Erstellung eines Berichts mit vergleichender Analyse der Verfahrensoptionen sowie Verhandlungen mit den zuständigen Aufsichtsbehörden. Die für die Durchführung dieser technischen Anleitung zusätzlich erforderlichen chemischen Analysen erhöhen die Analysekosten im Vergleich zu herkömmlichen Sanierungsuntersuchungen um 10 bis 15 %. Diese bescheidene Investition kann helfen, beträchtliche Ausgaben für möglicherweise überflüssige Reinigungsmaßnahmen zu vermeiden (WIEDEMEIER et al 1995: 1-1).

Die Kosten für zwei abgeschlossene überwachte Selbstreinigungsverfahren von Mineralölkontaminationen, die in der Datenbank Bioremediation in the Field Search System (BFSS) aufgeführt sind, betragen DM 32 400 und 180 000 DM.

#### **4.7 Zusammenfassung: Kosten der Sanierung**

Sanierungskosten, insbesondere für in situ Maßnahmen, sind stark standortabhängig. Wichtige kostenbeeinflussende Faktoren sind Hydrogeologie, Art, Konzentration und Ausdehnung der Kontamination, die Folgenutzung und die in die Berechnung einfließenden Kostenarten sowie Inflations-, Zins- und Steuersätze. Ein Vergleich der Kosten unterschiedlicher Sanierungsverfahren an unterschiedlichen Standorten entspricht dem sprichwörtlichen Vergleich von Äpfeln und Birnen und hat kaum Aussagekraft. Die in Anhang A aufgeführten Kosten können nur mit großer Vorsicht auf andere Sanierungsvorhaben übertragen werden.

Kostenvergleiche für Modellstandorte können diesen Mangel zwar nicht beseitigen, aber verringern. Ein solcher Vergleich für eine leichtflüchtige organische Verbindung (Perchlorethen) zeigte einen deutlichen Kostenvorteil für die überwachte Selbstreinigung. Die Kosten für überwachte Selbstreinigung betragen nur ein Zehntel der Kosten für das Standardsanierungsverfahren des Abpumpens und der ex situ Behandlung des kontaminierten Grundwassers. Für Mineralölkohlenwasserstoffe konnten keine Modellstandortkostenvergleiche in der Literatur gefunden werden.

Die überwachte Selbstreinigung erfordert einen höheren Aufwand für Standortuntersuchungen, einen zusätzlichen Aufwand für Modellierung und einen wesentlich höheren

Aufwand für die Überwachung. Beim Modellstandort für Perchlorethen werden 63 % der Kosten für Sanierung durch Selbstreinigung für die Langzeitüberwachung aufgewendet. Für MKW-Altlasten ist eine vergleichbare Kostenstruktur zu erwarten.

Auf der anderen Seite entfallen bei der überwachten Selbstreinigung die Kosten für Ausgrabung und Umlagerung des kontaminierten Erdreichs bzw. Abpumpen des Grundwassers sowie die ex situ Behandlung. Außer den Überwachungsbrunnen müssen keine teuren Anlagen installiert werden. Wenn keine akute Gefährdung von der Altlast ausgeht, kann das Grundstück weiter genutzt werden. In situ Sanierung kann auch unter Gebäuden durchgeführt werden.

Kostenvorteile der überwachten Selbstreinigung sind insbesondere bei großflächigen Kontaminationen mit geringen Schadstoffkonzentrationen zu erwarten. Bei kleinvolumigen Verunreinigungen hoher Konzentration dürften aktive Maßnahmen kostengünstiger sein.

Eine höherwertige Folgenutzung des Standortes wird bei Sanierung durch überwachte Selbstreinigung womöglich über Jahrzehnte verhindert. Diese Opportunitätskosten sind von den hydrogeologischen Standortfaktoren und der Art der Kontamination unabhängig und müssen einzelfallbezogen ermittelt werden. Für Liegenschaften in Außenlage mit Folgenutzung Forstwirtschaft dürften die Opportunitätskosten gegen Null tendieren.

Die Finanzierungskosten sind für private und öffentlich-rechtliche Organisationen unterschiedlich. Privatunternehmen setzen (in den USA) höhere Zinssätze an und können Ausgaben steuermindernd geltend machen. Aufgrund der verschiedenen Berechnungsverfahren ist zu erwarten, daß in den USA längerdauernde Sanierungen durch Private tendenziell kostengünstiger abzuwickeln sind als durch die Öffentliche Hand.

Allgemein wird davon ausgegangen, daß überwachte Selbstreinigung ein im Vergleich zu aktiven Maßnahmen kostengünstiges Verfahren ist. Die Kostenberechnung ist aber für jeden Einzelfall gesondert durchzuführen.

## 5 ANWENDUNGSBEISPIELE FÜR ÜBERWACHTE SELBSTREINIGUNG

### 5.1 Bemidji, Minnesota (USA): Beispiel für die Erforschung der Selbstreinigungsprozesse im Boden und Grundwasser bei Mineralölverunreinigungen

#### 5.1.1 Einleitung

Bei einem Rohrleitungsbruch traten in der Nähe der Stadt Bemidji in einer abgelegenen Region in Minnesota (USA) im August 1979 1670 m<sup>3</sup> Rohöl aus (Abb. 3 und 5). Ein Teil der 410 m<sup>3</sup> Öl, über deren Verbleib nach Abschluß der Reinigungsarbeiten nichts bekannt war, schwimmt seither auf dem Grundwasser und gibt organische Schadstoffe an das Grundwasser ab (EGANHOUSE et al. 1993: 552).

Da die Grundwasservorräte in dieser dünn besiedelten Region nur wenig genutzt werden, wurde die Restkontamination nicht beseitigt. Alle zeitlichen Veränderungen der Verteilung von Mineralölbestandteilen können somit auf natürliche Vorgänge zurückgeführt werden. Das Öl bildet eine separate flüssige Phase (Abb. 3 Ölkörper) auf der Grundwasseroberfläche. Dämpfe mit leichtflüchtigen Rohölbestandteilen evaporieren in die wasserungesättigte Bodenzone. Gelöste Ölkomponenten bewegen sich im Grundwasser (MALLARD et al. 1993: 18f).

Acht Jahre nach dem Ölaustritt waren 200 m im Abstrom des Ölkörpers kaum noch Kontaminationsspuren nachweisbar (EGANHOUSE et al. 1993: 565f; Abb. 4: leichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff). BAEDECKER et al. (1993: 575) errechnen, daß das Grundwasser bei vorsichtigen Annahmen von 1979 bis 1987 mindestens 300 m weit geflossen ist. Bei einem Retardationsfaktor von 1,5 wären die Hauptbestandteile des leichtflüchtigen organischen Kohlenstoffs (Benzol, Toluol und Ethylbenzol) mindestens 200 m weit gewandert. Die Tatsache, daß 200 m im Abstrom allenfalls Spuren von Schadstoffen gefunden wurden, beweist, daß die Ausbreitung der Schadstoffe durch natürliche Prozesse begrenzt wurde.

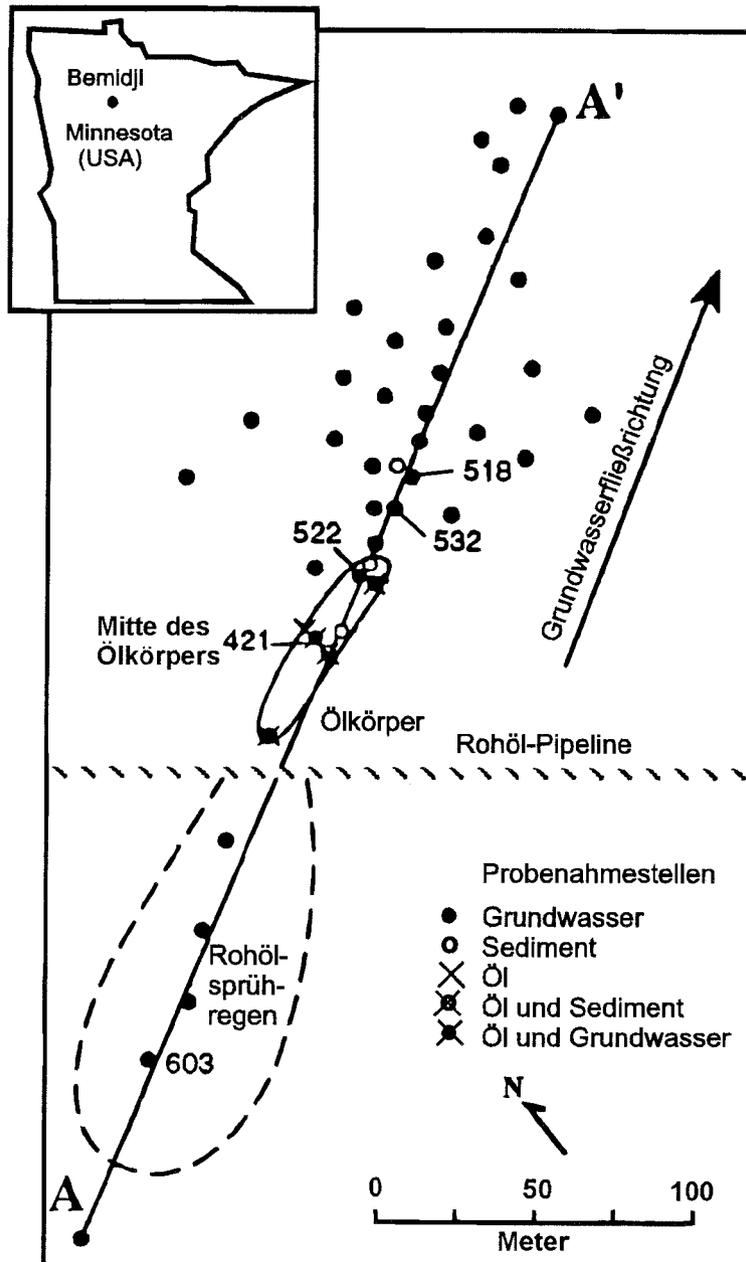


Abb. 3: Lage der Probenahmestellen auf der Untersuchungsfläche bei Bemidji (Minnesota), wo im August 1979 bei einem Pipelinebruch 1670 m<sup>3</sup> Rohöl austraten

(Quelle: EGANHOUSE et al. 1993: 552)

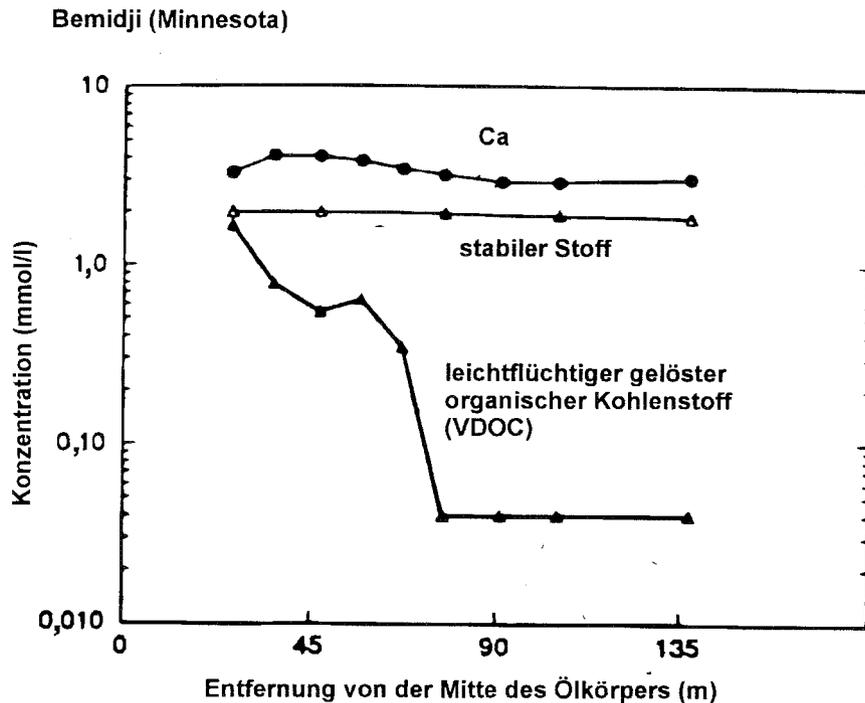


Abb. 4: Leichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff,  $\text{Ca}^{2+}$  und ein hypothetischer stabiler (engl. conservative) gelöster Stoff im Grundwasser über eine 111 m lange Fließstrecke, Konzentrationen (mmol/l)

(Quelle: BAEDECKER et al. 1993: 575)

Abb. 4 zeigt die Konzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  und leichtflüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen im Grundwasser. Der „stabile Stoff“ ist ein hypothetischer, abbaure-sistenter Stoff, der als Tracer eingesetzt wird. Das physikalisch-chemische Verhalten des Tracers im Aquifer ist definitionsgemäß ähnlich dem der leichtflüchtigen gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen.

Die Konzentration des leichtflüchtigen gelösten organischen Kohlenstoffs sinkt zwischen 26 m und 67 m im Abstrom der Ölkörpermitte um den Faktor vierzig. (Zu beachten ist die logarithmische Einteilung der Ordinate!) Entlang einer Fließstrecke von nur 41 m erreicht die Schadstoffkonzentration wieder die in unbelastetem Grundwasser im Anstrom der Altlast gefundene Hintergrundkonzentration von 0,04 mmol/l. Die Kalzium- und Tracerkonzentrationen bleiben dagegen mehr oder wenig konstant. Dispersion, Sorption und Verdünnung können somit nicht Hauptursache der Konzentrationsabnahme des leichtflüchtigen gelösten organischen Kohlenstoffs sein. Diese muß

andere Ursachen haben. Die deutliche Abnahme von gelöstem, leichtflüchtigem organischem Kohlenstoff im Grundwasser wird auf mikrobiellen Abbau zurückgeführt.

Bei der Bemidji Studie handelt es sich um das wahrscheinlich weltweit am besten dokumentierte Forschungsprojekt zur Untersuchung des natürlichen Abbaus von Mineralölkohlenwasserstoffen in der wassergesättigten und wasserungesättigten Bodenzone. Einen Überblick über die Veröffentlichungen geben BAEDECKER et al. (1996: 614). Eine Liste mit über hundert Publikationen ist vom U. S. Geological Survey im Internet verfügbar (<http://toxics.usgs.gov/toxics/bib/bib-bemidji.shtml>). Eine Auswertung der wichtigsten Veröffentlichungen zeigt, daß dieselben Daten mehrfach publiziert wurden.

### 5.1.2 Standortbeschreibung

Das Untersuchungsgebiet (47°34'26''N, 95°5'25''W) gehört zur Bagley Sandr-Ebene der naturräumlichen Provinz Bemidji. Die weitgehend flache Ebene ist durch Sölle (teilweise wassergefüllte Toteiskessel) und sandige Hügel unterbrochen (Abb. 5; BENNETT et al. 1993: 530).

Der etwa 20 m mächtige obere Aquifer aus pleistozänen Schmelzwasserablagerungen besteht aus schwach kalkhaltigem (moderately calcareous) schluffigem Sand und Kies. Darin eingelagert sind im Bereich der Grundwasseroberfläche (6 bis 10 m unter Geländeoberfläche; BAEDECKER et al. 1996: 615) dünne, diskontinuierliche Schichten schluffiger Seeablagerungen. Im Liegenden folgt Geschiebelehm unbekannter Mächtigkeit (BENNETT et al. 1993: 530).

Der Aquifer besteht zu etwa 60 % aus Quarz und zu ca. 30 % aus Feldspäten (18 % Plagioklas, 11 % Orthoklas), zu 5 % aus Karbonaten und zu weniger als 1 % aus Tonmineralen (BENNETT et al. 1993: 534, 537). Das Gestein enthält ca. 1,5 % Fe (BAEDECKER et al. 1993: 571).

Niederschlag fällt hauptsächlich in Herbststürmen. Im Sommer übersteigt die Evapotranspiration den Niederschlag. Die Grundwasserneubildungsrate wird auf 10 cm pro Jahr geschätzt, war im Untersuchungszeitraum aber vermutlich geringer, da die Grundwasseroberfläche langsam absank. Die Temperatur des nicht verschmutzten Grundwassers betrug 8 °C (BENNETT et al. 1993: 531).

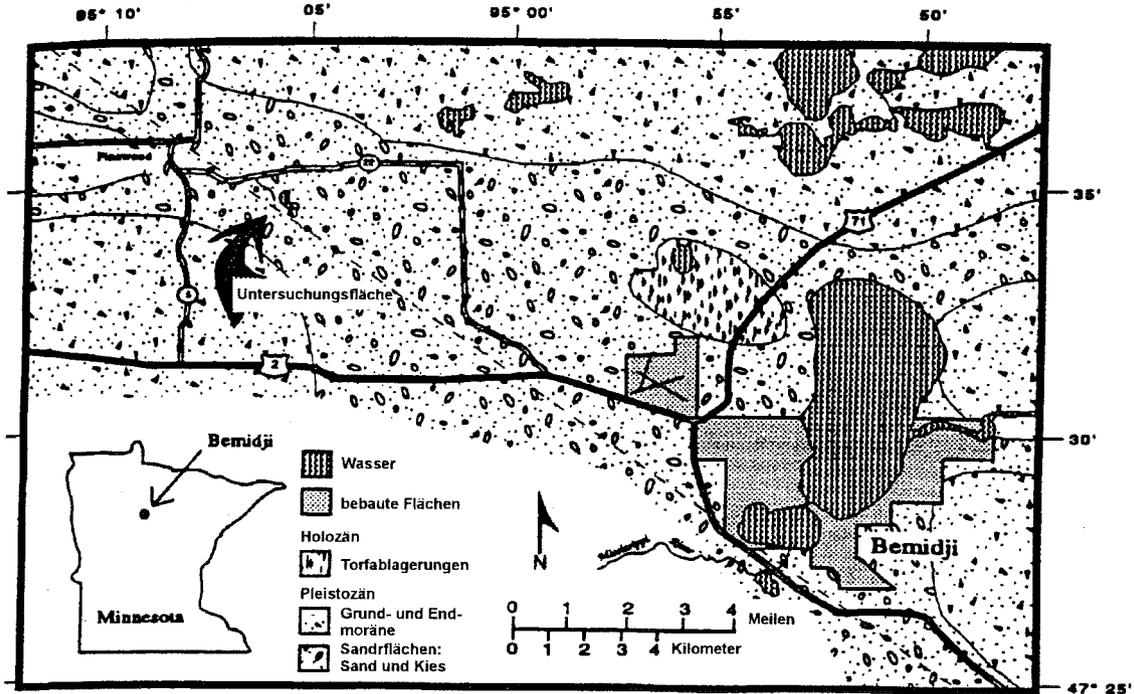


Abb. 5: Geomorphologische Situation in der Umgebung von Bemidji (Minnesota)  
(Quelle: BENNETT et al. 1993: 531)

Das Grundwasser fließt im wesentlichen horizontal in Richtung NE (Abb. 3). Der hydraulische Gradient ist ca. 0,03. Die durchschnittliche lineare Fließgeschwindigkeit des Grundwassers betrug 0,15 bis 0,5 m/Tag. In den Schlufflinsen betrug die Fließgeschwindigkeit nur 0,05 m/Tag (BENNETT et al. 1993: 532, 534, 535; BAEDECKER et al. 1993: 570f).

### 5.1.3 Rohrleitungsbruch

Im August 1979 traten insgesamt 1670 m<sup>3</sup> Rohöl aus (EGANHOUSE et al. 1993: 552). Ein Teil des Öls wurde nach SW als Sprühregen über die Bodenoberfläche verteilt. Diese im Grundwasseranstrom gelegene Fläche (Abb. 3; Abb. 6: Zone II) wies eine erhebliche Ölverunreinigung der wasserungesättigten Zone und hohe Kohlenstoffgehalte im Grundwasser auf, hatte aber keine auf der Grundwasseroberfläche schwimmende freie Ölphase (BENNETT et al. 1993: 531). Die Bodenoberfläche war ölfeucht und hydrophob. Nach Niederschlagsereignissen blieb das Wasser auf der Bodenoberfläche

in Pfützen stehen, was darauf hinweist, daß das Wasser nur sehr schlecht versickern konnte (BENNETT et al. 1993: 536f).

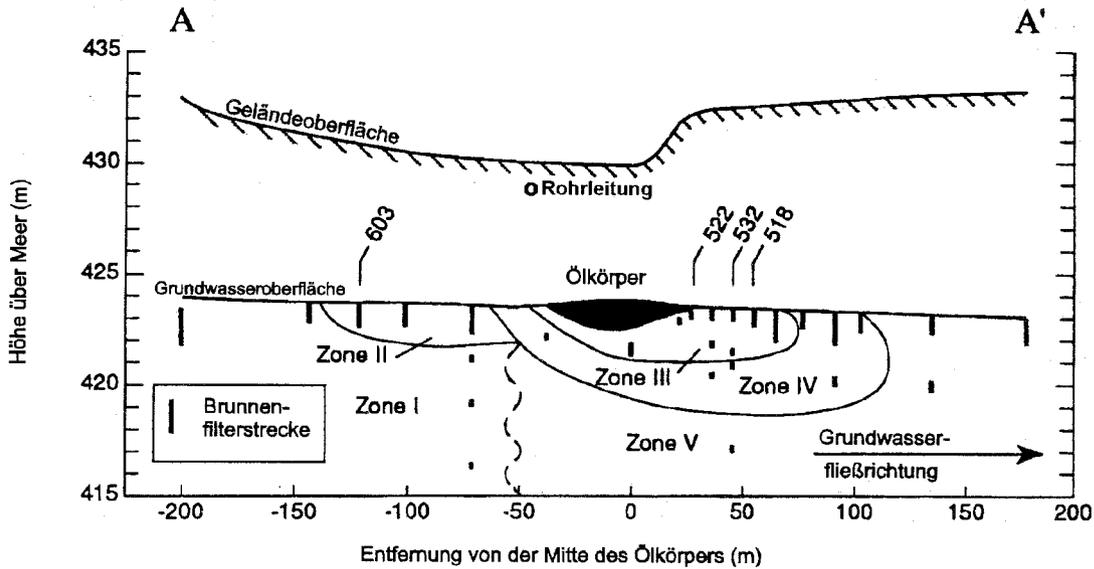


Abb. 6: Längsschnitt des Aquifers bei Bemidji (Minnesota), Nummer der Probenahmestellen, Filterstrecken der Beobachtungsbrunnen (vertikale Balken) und geochemische Zonen

- Zone I: Natürliches Grundwasser
- Zone II: Rohölsprühregen, oxisch
- Zone III: Anoxisch
- Zone IV: Suboxische Übergangszone
- Zone V: Reoxygenierung im Abstrom der Kontamination

(Quelle: EGANHOUSE et al. 1993: 553 ergänzt aus BAEDECKER et al. 1993: 573)

Die gebrochene Pipeline lag 1,5 bis 3 m unter Geländeoberfläche und ca. 5 m über der Grundwasseroberfläche (Abb. 6). Nach Abpumpen des flüssigen Rohöls wurde der verunreinigte Sandboden bis zur Tiefe der Rohrleitung ausgegraben, über mehrere Hektar Fläche dünn verteilt und zur Beseitigung der größten Kontamination abgebrannt. Die abgebrannte Fläche wurde später mit Kiefern bepflanzt und zu diesem Zeitpunkt möglicherweise gedüngt. Das ausgehobene Loch wurde mit sauberem Sand aus der Umgebung aufgefüllt (BENNETT et al. 1993: 531).

Weitere 80 bis 160 m<sup>3</sup> Rohöl sind durch die wasserungesättigte Zone hindurchgesickert und bilden unter der Pipeline einen in 6 bis 10 m Tiefe auf dem Grundwasser schwim-

menden, 1 bis 1,5 m mächtigen Ölkörper (BENNETT et al. 1993: 531), der sich bis 1990 auf eine Länge von 80 m in Fließrichtung des Grundwassers ausgebreitet hatte (Abb. 6; EGANHOUSE et al. 1993: 552).

Aus diesem Ölkörper lösen sich Kohlenwasserstoffe im Grundwasser (Abb. 11). Nur die obersten 5 bis 8 m des Grundwassers wurden durch Öl kontaminiert (BAEDECKER 1996: 615).

#### 5.1.4 Grundwasserzonen

Aufgrund anorganischer Parameter können im Aquifer am Standort Bemidji fünf hydro-geochemische Zonen unterschieden werden (Abb. 6; BAEDECKER et al. 1993; BENNETT et al. 1993; EGANHOUSE et al. 1993):

- Zone I: natürliches, sauerstoffhaltiges Grundwasser im Anstrom  
 Zone II: wenig belastetes, sauerstoffhaltiges Grundwasser im Bereich des Rohölsprühregens  
 Zone III: sauerstofffreies, anoxisches Grundwasser, unter dem Ölkörper  
 Zone IV: suboxische Übergangszone  
 Zone V: Reoxygenierung des Grundwasser im Abstrom der Kontamination.

Tab. 5: Grundwasserzonen im Aquifer bei Bemidji

Zone	Zone I	Zone II	Zone III	Zone IV	Zone V
Grundwasser	natürliches G.	Ölsprühregen	unter Ölkörper	Übergangszone	im Abstrom
pH	7,6	7,1	6,9	7,1	7,2
Milieu	oxisch	oxisch	anoxisch	suboxisch	Reoxygenierung
O <sub>2</sub>	0,27 mmol/l	0,22 mmol/l	< 0,01 mmol/l	0,04 mmol/l	0,07 mmol/l
pCO <sub>2</sub> (atm)*	10 <sup>-2,4</sup>	10 <sup>-2,4</sup> bis 10 <sup>-0,6</sup>	10 <sup>-1,0</sup> bis 10 <sup>-1,3</sup>	10 <sup>-1,3</sup> bis 10 <sup>-1,5</sup>	10 <sup>-1,5</sup> bis 10 <sup>-2,0</sup>
Temperatur	8,0 °C	9,7 °C	9,6 °C	8,9 °C	7,7 °C
gelöster org. Kohlenstoff**	0,15 mmol/l 2 bis 3 mg/l	1,0 mmol/l 16 mg/l	2,7 mmol/l 48 mg/l	0,9 mmol/l > 10 mg/l	0,3 mmol/l < 5 mg/l
spezifische Leitfähigkeit	300 µS	600 µS	700 µS	500 µS	420 µS
Alkalinität	3,6 mmol/l	7,4 mmol/l	10,6 mmol/l	7,6 mmol/l	6,1 mmol/l

(Quelle: BENNETT et al. 1993: 535, Tab. 3; EGANHOUSE et al. 1993: 557-559; vereinfacht).

\* CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtspartialdruck (vgl. BENNETT et al. 1993: 537)

\*\* Gelöster organischer Kohlenstoff (TDOC): 1 mol Kohlenstoff = 12 g. Eine Umrechnung ist hier nicht möglich, da die Angaben aus verschiedenen Quellen stammen. Die Angaben in mmol/l aus BENNETT et al. 1993 wurden gemittelt. Die Angaben in mg/l wurden EGANHOUSE et al 1993 entnommen.

Die wichtigsten Reaktionen, die die Wasserchemie des Aquifer bestimmen, sind der Abbau des Rohöls und anschließende Karbonatlösungs- und Karbonatfällungsreaktionen, Eisen-Redoxreaktionen und Silikatverwitterung.

#### **Zone I: natürliches, sauerstoffhaltiges Grundwasser im Anstrom**

Unbelastetes sauerstoffreiches Grundwasser wurde im Anstrom sowie seitlich und unterhalb der Schadstofffahne entnommen (Tab. 5). Der gelöste organische Kohlenstoff von 2 bis 3 mg/l ist biogen. Durch biologischen Abbau des organischen Kohlenstoffs wird CO<sub>2</sub> gebildet das mit Wasser zu HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> reagiert und Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> aus der Matrix des Aquifers herauslöst. Hydrogenkarbonat ist das einzige Anion, das in signifikanter Konzentration vorliegt. Das natürliche Grundwasser ist ein schwacher Kalzium-Magnesium-Säuerling.

#### **Zone II: wenig belastetes, sauerstoffhaltiges Grundwasser im Bereich des Rohölsprühregens**

Das unbelastete Grundwasser fließt südwestlich der Rohrbruchstelle unter den Bereich, der oberflächlich durch den Rohölsprühregen kontaminiert wurde. Aus dem Sprühregen sind die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre entwichen oder wurden abgebaut. Die nichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe wurden an der Oberfläche mikrobiell oder photochemisch zu stärker polaren und damit besser wasserlöslichen Produkten oxidiert und sind mit dem Sickerwasser ins Grundwasser transportiert worden (Abb. 7a: NVDOC). Dadurch steigt die Gesamtkonzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs auf das Fünf- bis Achtfache des Hintergrundwertes an. Der aerobe mikrobielle Abbau des organischen Kohlenstoffs führt zu einer geringfügigen Abnahme des Sauerstoffgehalts und zu einer Verzehnfachung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes und einer Abnahme des pH-Wertes. Es werden mehr Kalzium und Magnesium aus der Matrix gelöst. Die Ca<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen verdoppelt sich und die elektrische Leitfähigkeit steigt von 300 auf 600 µS an. Durch die biologische Oxidation des organischen Kohlenstoffs steigt die Temperatur des Grundwassers von 8 bis auf 9,7 °C (maximal 13,0 °C).

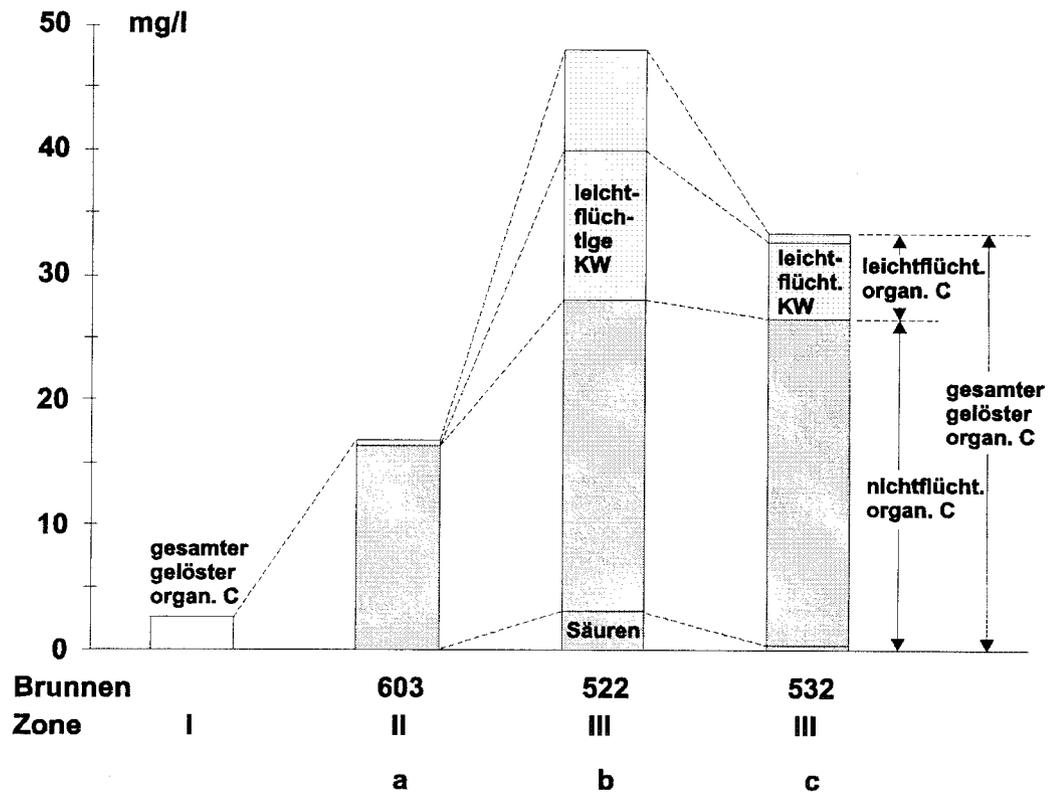


Abb. 7: Gelöster organischer Kohlenstoffs an der Grundwasseroberfläche in Zone I, II und III, Aquifer bei Bemidji (Minnesota) 1987

Zone I

Zone II (Brunnen 603)

Zone III an der vorderen Front des Ölkörpers (Brunnen 522)

Zone III 21 m im Abstrom der vorderen Ölkörperfront (Brunnen 532)

Gesamter gelöster organischer Kohlenstoff (TDOC)

Leichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff (VDOC, enthält leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe)

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (VHC, enthält BTEX: Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol)

Nichtflüchtiger gelöster organischer Kohlenstoff (NVDOC, enthält niedermolekulare organische Säuren)

Niedermolekulare organische Säuren

(Quelle: EGANHOUSE et al. 1993: 558-560, verändert)

### Zone III: sauerstofffreies, anoxisches Grundwasser

Aus der gering belasteten Zone II fließt das Grundwasser unter die auf der Grundwasser-oberfläche schwimmende ölige Phase. Nach 30 m hat sich die Wasserchemie deutlich geändert. Niedermolekulare, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, vor allem Benzol, lösen sich aus dem darüberliegenden Ölkörper im Grundwasser (Abb. 7b: leichtflüchtige KW) und werden zu organischen Säuren und Phenolen metabolisiert (Abb. 7b und 7c: nichtflüchtiger organischer C). Der gelöste Gesamtkohlenstoff verdreifachte sich auf 4 mmol/l (48 mg/l), das entspricht der zwanzigfachen Hintergrundkonzentration.

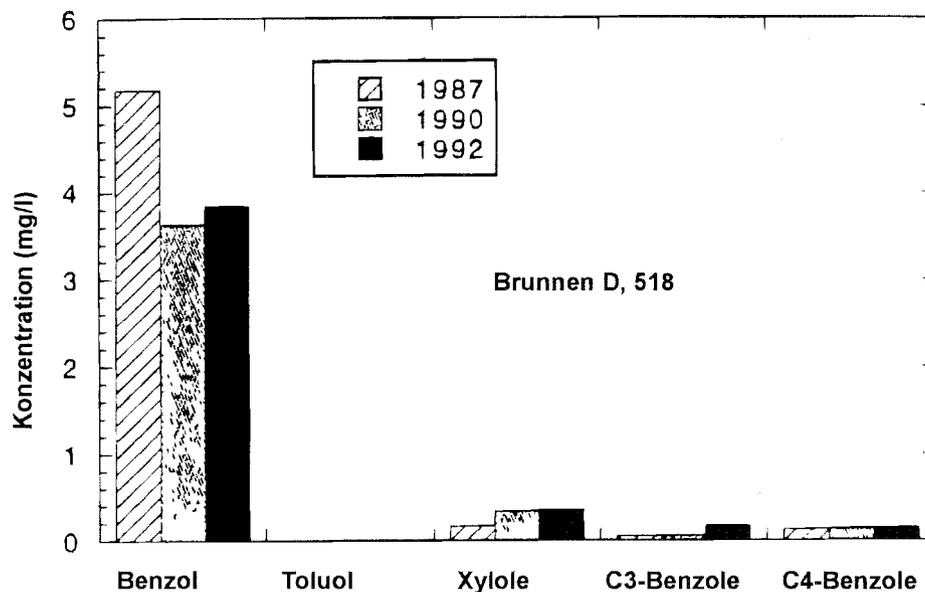


Abb. 8: Konzentrationen von Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, C3-Benzolen und C4-Benzolen (mg/l) in Brunnen 518, 56 m im Abstrom der Vorderfront des Ölkörpers, Bemidji (Minnesota), 1987, 1990 und 1992

(BAEDECKER et al. 1996: 618)

56 m unterhalb der Ölkörpermitte in Brunnen 518 war der dominierende Kohlenwasserstoff Benzol, dessen Konzentration von 1987 bis 1992 von über 5 mg/l auf weniger als 4 mg/l abnahm (Abb. 8). Die Konzentrationen der übrigen MKW waren wesentlich nied-

riger als die von Benzol, stiegen aber im selben Zeitraum an. Der Toluolgehalt betrug 0,007 mg/l oder weniger. Die Gehalte an Xylolen, C3- und C4-Benzolen betragen 0,35 mg/l oder weniger. Die US-bundesstaatlichen Trinkwassergrenzwerte wurden unterhalb von 137 m im Abstrom des Ölkörpers unterschritten (BAEDECKER 1996: 617f).

Wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, werden die Oberflächen von Quarz, Feldspat und Hornblende durch die organischen Säuren angeätzt.

Durch den mikrobiellen Abbau wird der Sauerstoff aufgezehrt und sinkt auf Werte unter 0,01 mmol/l. Die sauerstofffreie Zone reicht bis zu einer Tiefe von 2 bis 3 m unter der Grundwasseroberfläche und erstreckt sich vierzig bis fünfzig Meter im Abstrom des Ölkörpers.

Das Milieu wird stark reduzierend. Der pH-Wert sinkt unter 7,0. Durch mikrobielle Reduktion des schwer löslichen  $\text{Fe}^{3+}$  wird das im Wasser leichter lösliche  $\text{Fe}^{2+}$  gebildet. Die Konzentration des gelösten Eisen(II) vertausendfacht sich von  $< 1 \mu\text{mol/l}$  auf 1 mmol/l. Durch Reduktion von  $\text{Mn}^{4+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  erhöht sich der Gehalt an gelöstem Mangan(II) um das Dreißigfache von 0,5 auf 16  $\mu\text{mol/l}$ . Das Auftreten von Methan deutet auf Methanogenese hin. Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  spielen keine wesentliche Rolle, da diese beiden Anionen im natürlichen Grundwasser nur in geringen Konzentrationen vorkommen.

#### **Zonen IV und V: Reoxygenierung des belasteten Grundwassers**

Durch Infiltration von sauerstoffhaltigem Wasser und/oder Diffusion von Sauerstoff aus der Bodenluft erhöht sich in den Zonen IV und V der  $\text{O}_2$ -Gehalt des Grundwassers wieder und der pH-Wert steigt an.

Die organischen Verbindungen werden durch Mikroorganismen aerob abgebaut. Bis 80 m im Abstrom des Ölkörpers bleibt die Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff weiterhin über 10 mg/l. 200 m im Abstrom des Ölkörpers nähert sie sich an der Grundwasseroberfläche aber wieder dem Hintergrundwert des unbelasteten Grundwassers von 2 bis 3 mg/l. In größerer Tiefe reicht das verunreinigte Wasser weiter stromabwärts (Abb. 11).

Erhöhte Konzentrationen von gelösten anorganischen Spezies sind noch sehr viel weiter nachweisbar. So bleibt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration weiterhin hoch und nimmt nur durch Verdünnung mit unbelastetem Wasser ab. Im Gegensatz dazu wird  $\text{Fe}^{2+}$  rasch zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert und fällt aus. Mangan wird weiter transportiert als Eisen. Auch die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration nimmt wieder ab.

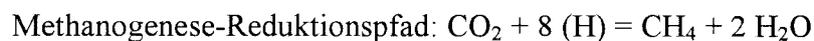
### 5.1.5 Fraktionierung stabiler Kohlenstoffisotope

Die Fraktionierung der stabilen Kohlenstoffisotope  $^{12}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}$  ist ein direkter Nachweis biologischer Aktivität (Abb. 9a, Abb. 9b). Bei enzymatisch katalysierten biochemischen Reaktionen wie Methanogenese wird bevorzugt das leichte  $^{12}\text{CO}_2$  umgesetzt. Andere Reaktionen wie die Lösung von Karbonaten oder der oxidative mikrobielle Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen führen nicht oder nur zu geringer Fraktionierung (BAEDECKER et al. 1993: 578).

Maßeinheit für das Isotopenverhältnis  $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ist der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der in Promille angegeben wird:

$$\delta^{13}\text{C} = R_{(\text{Probe})} : R_{(\text{Standard})} - 1$$

Bei der Reduktion von gelöstem  $\text{CO}_2$  wird  $\text{CH}_4$  gebildet (Methanogenese). Die Bakterien setzen bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  in Methan um, während das schwerere  $^{13}\text{C}$  im Grundwasser als gelöster anorganischer Kohlenstoff zurückbleibt und sich dort relativ anreichert. Dadurch steigt der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des gelösten anorganischen Kohlenstoffs an (vgl. Abb. 9a und 9b).



Zwischen 1985 und 1988 änderte sich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Abstrom des Ölkörpers deutlich (Abb. 10). Daraus wird ersichtlich, daß sich die Methanogenese weiter im Abstrom ausbreitete (BAEDECKER et al. 1993: 579f).

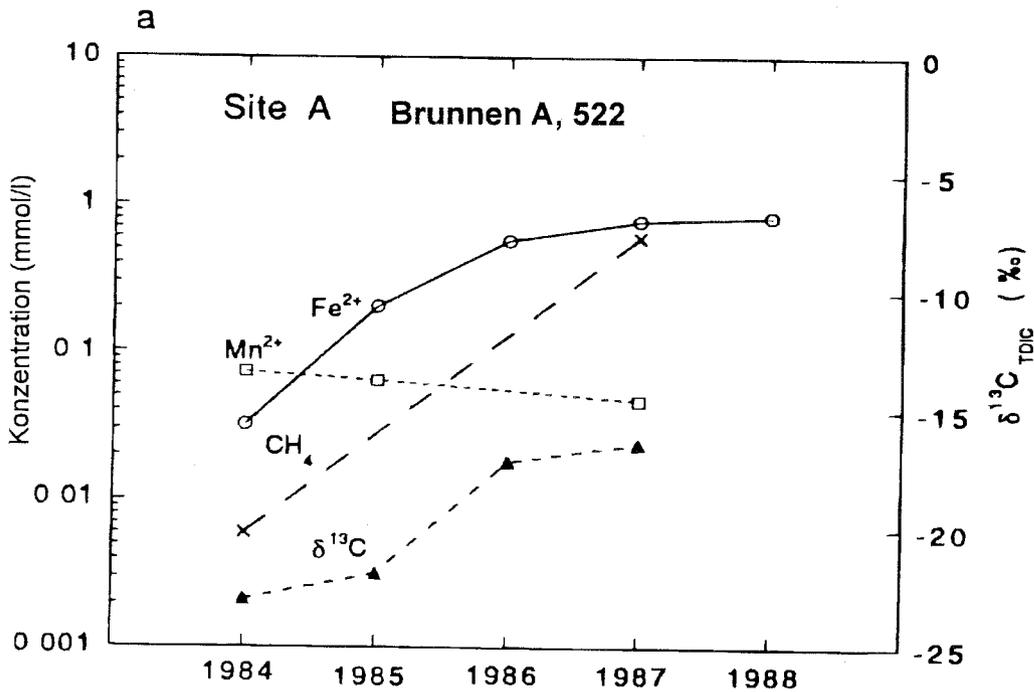


Abb. 9a: Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{CH}_4$  (mmol/l) und  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Grundwasser nahe der Front des Ölkörpers (Brunnen A, 522), Bemidji (Minnesota) von 1984 bis 1988

(Quelle: BAEDECKER et al. 1993: 577)

### 5.1.6 Ausbreitung und Entwicklung der Schadstoffahne

Die zeitliche Entwicklung der Chemie der Schadstoffahne wird in Abb. 3, Abb. 9a (Brunnen A, 522, 28 m im Abstrom der Ölkörpermitte) und Abb. 9b (Brunnen B 533a, 38 m im Abstrom der Ölkörpermitte) dargestellt (BENNETT 1993: 535; BAEDECKER et al. 1993: 573, 577f). Brunnen A konnte nur von 1984 bis 1987 beprobt werden, da nach 1987 im Brunnen Öl gefunden wurde und eine Entnahme von Wasserproben unter der Ölphase schwierig ist. Für Brunnen B, 10 m weiter im Abstrom, liegen Analyse-daten von 1984 bis 1992 vor.

Bemidji (Minnesota): Konzentrationen gelöstes Eisen, Mangan, Methan und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ‰ anorganischer Kohlenstoff

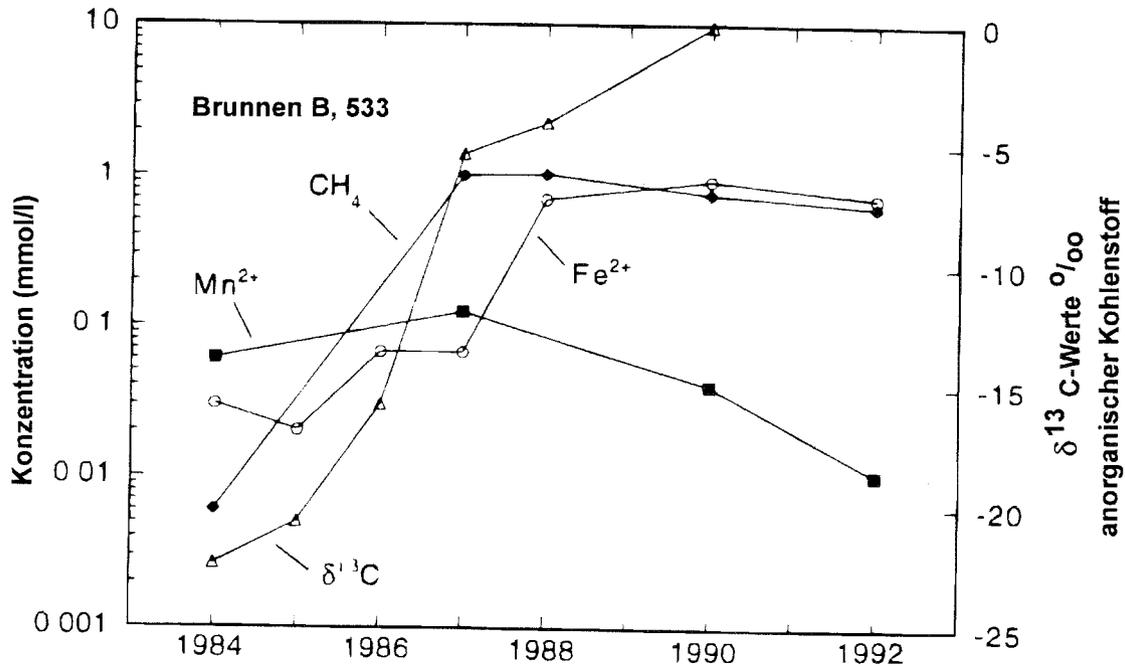


Abb. 9b: Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{CH}_4$  (mmol/l) und  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Grundwasser 10 m im Abstrom des Ölkörpers (Brunnen 533), Bemidji (Minnesota) von 1984 bis 1992

(Quelle: BAEDECKER et al. 1996: 617)

In beiden Brunnen wurde ein deutlicher Anstieg der Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{CH}_4$  beobachtet. In Brunnen B nahm die  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration von ca. 0,03 mmol/l um den Faktor 30 auf 0,92 mmol/l zu.  $\text{CH}_4$  stieg von der Nachweisgrenze (0,006 mmol/l) auf 1 mmol/l an. In den nachfolgenden Jahren (nicht dargestellt) haben die Konzentrationen von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{CH}_4$  geringfügig abgenommen.

Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration nahm in Brunnen A ab, in Brunnen B zunächst zu und nach 1987 ab. In Brunnen B nahm die  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration von 1984 von ca. 0,06 mmol/l bis 1987 auf 0,12 mmol/l zu und dann bis 1992 auf 0,01 mmol/l ab. Dies läßt sich so erklären, daß in Brunnen A bereits 1984 die überwiegende Menge reduzierbarer Manganminerale gelöst und als gelöstes  $\text{Mn}^{2+}$  mit dem Grundwasserstrom wegtransportiert wor-

den war und nur noch wenig Mangan neu in Lösung ging (BAEDECKER et al. 1993: 578). Derselbe Vorgang trat in Brunnen B erst nach 1987 ein.

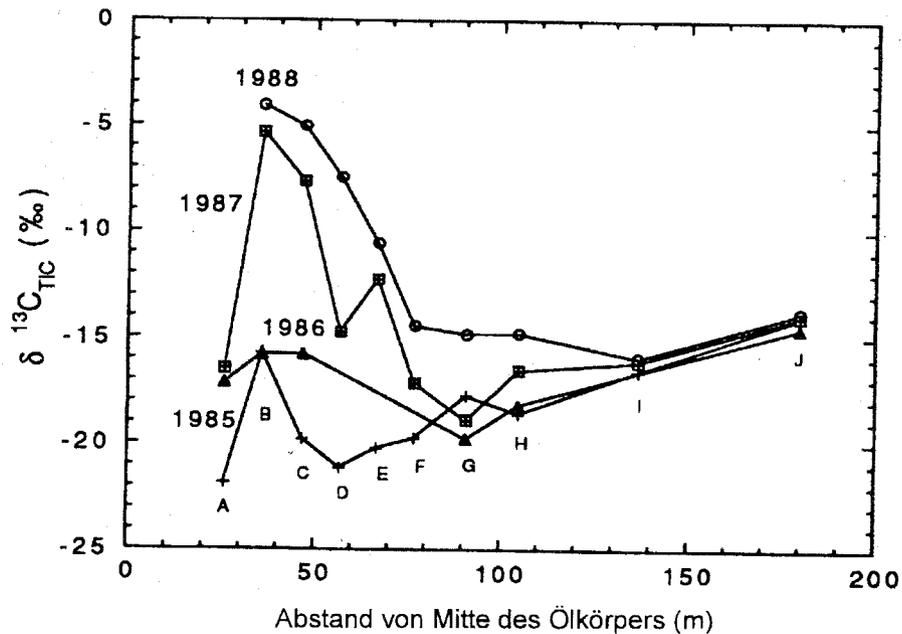


Abb. 10:  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (Promille relativ zum PDB-Standard) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TDIC) im Grundwasser 1985 bis 1988 im Abstrom der Ölkörpermitte, Bemidji (Minnesota)

(Quelle: BAEDECKER et al. 1993: 579)

Während die Manganreduktion im Laufe der Zeit an Bedeutung verloren hat, bleiben Eisenreduktion und Methanogenese weiterhin wichtige Reaktionen in Zone III (BAEDECKER 1996: 616f).

Eine Langzeitstudie zeigt, daß sich die Ausdehnung der Schadstofffahne von 1984 bis 1992 nur geringfügig geändert hat (vgl. Abb. 11). Ein Teil der Fahne ist mit der Zeit anoxisch geworden. Die Biodegradation der gelösten Kohlenwasserstoffe unter oxischen und anoxischen Bedingungen hat jedoch verhindert, daß sich Kohlenwasserstoffe weiter ausgebreitet haben. Unterhalb von 137 m im Abstrom des Ölkörpers wurden keine Kohlenwasserstoffkonzentrationen mehr gefunden, die über den US-bundesstaatlichen Grenzwerten lagen (BAEDECKER et al. 1996: 613). Obwohl sich die Grundwasserchemie und die biologischen Abbauprozesse mit der Zeit geändert haben, hat sich die kontaminierte Fläche nicht wesentlich ausgedehnt (MALLARD et al. 1993: 20). Das

heißt, die Geschwindigkeit mit der Kohlenwasserstoffe aus dem Ölkörper herausgelöst werden, ist in etwa dieselbe, mit der die Kohlenwasserstoffe mikrobiell abgebaut werden.

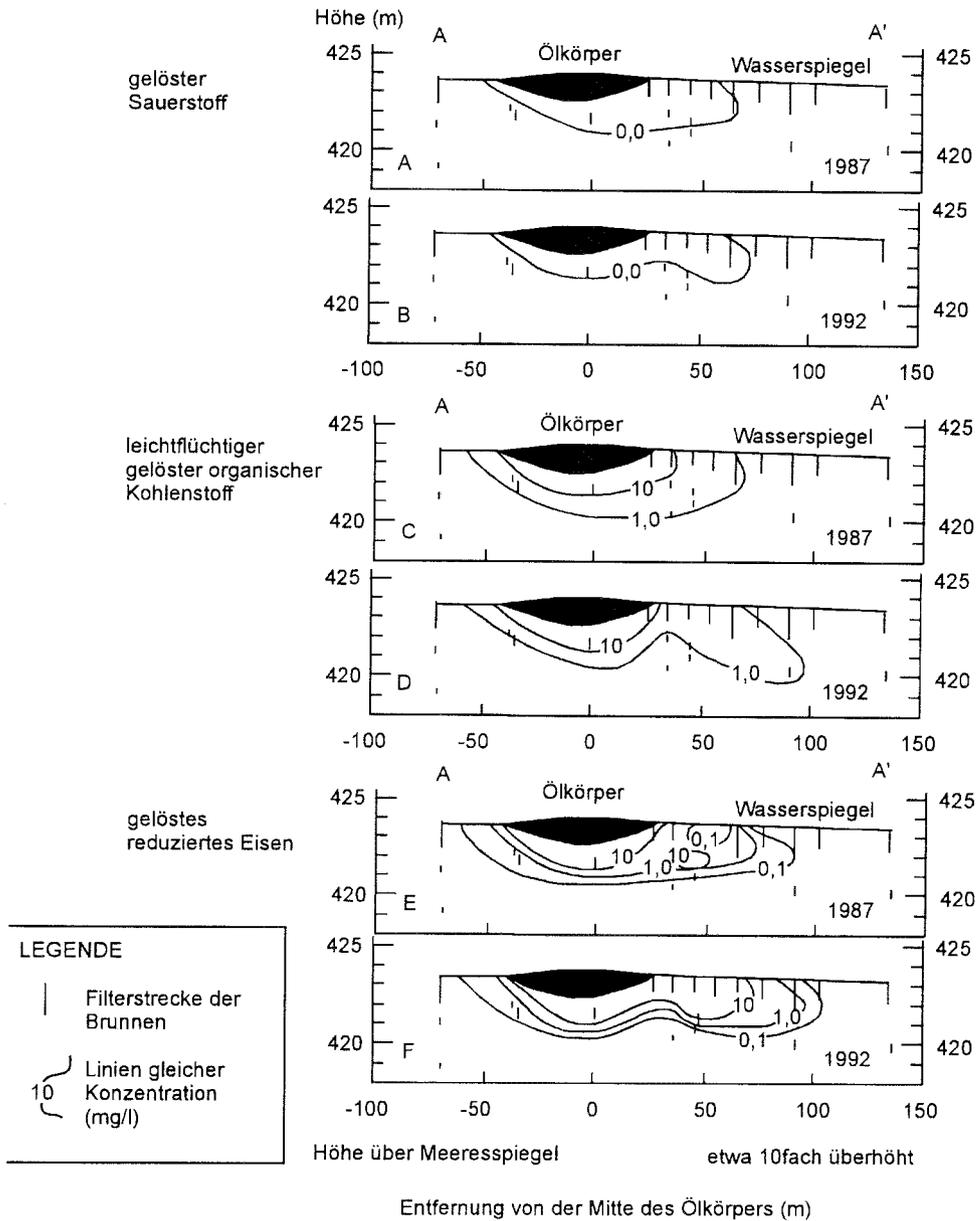


Abb. 11: Längsschnitt des Aquifers bei Bemidji (Minnesota): Entwicklung der Schadstofffahne von 1987 bis 1992, die Grundwasseroberfläche liegt 6 bis 10 m unter Geländeoberfläche: O<sub>2</sub>, leichtflüchtiger, gelöster organischer Kohlenstoff und gelöstes Fe(II)

(Quelle: BAEDECKER et al. 1996: 616)

### 5.1.7 Zusammenfassung

In dem mit Rohöl kontaminierten Aquifer bei Bemidji (Minnesota) lassen sich fünf hydrogeochemische Zonen abgrenzen. Sie sind das Ergebnis des Abbaus von Mineralölkohlenwasserstoffen und der Wechselwirkungen von Grundwasser und Aquifermatrix.

Ein Teil der Fahne ist mit der Zeit anoxisch geworden. In der anoxischen Zone finden verschiedene konkurrierende Oxidations-Reduktions-Prozesse statt. Die wichtigsten sind Reduktion von Mn(IV) und Fe(III) sowie Methanogenese.

Abbauwege und Konzentrationen einiger Verbindungen haben sich im Laufe der Zeit beträchtlich verändert. Die Verteilungen von  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{CH}_4$  sowie die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen, daß die Schadstoffahne stärker reduzierend wurde. Die wichtigsten Prozesse in der anoxischen Zone waren mikrobiologischer Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen, Lösung von Eisen- und Manganoxiden, Ausgasung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$ , Ausfällung eisenreicher Karbonate und Sorption kleiner Mengen  $\text{NH}_4^+$  (BAEDECKER et al. 1993: 584f).

Die Gesamtkonzentrationen des gelösten anorganischen und organischen Kohlenstoffs bleiben über 8 Jahre bemerkenswert konstant und die Schadstoffahne hat sich in ihrer Ausdehnung nur wenig verändert. Der wichtigste Prozeß, der die Ausbreitung der MKW-Schadstoffe verhindert, ist der mikrobiologische Abbau. Verdünnung und Sorption haben geringere Bedeutung (Abb. 11; BAEDECKER et al. 1993: 584; BAEDECKER et al. 1996: 616).

Mikrobieller Abbau und natürliche Rückhalteprozesse haben die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser auf der Untersuchungsfläche bei Bemidji soweit vermindert, daß sie innerhalb von 150 m im Abstrom des Rohölkörpers unterhalb der US-Trinkwassernorm lagen.

Die Ausdehnung der Schadstoffahne läßt sich mit einfach zu messenden Parametern wie pH-Wert, Leitfähigkeit und Konzentration an gelöstem Fe(II) im Grundwasser verfolgen.

## 5.2 Abfaldeponie Skrydstrup (Dänemark): Beispiel für Überschätzung der Extraktionsleistung von Spülkreisläufen

Bei der Extraktion von Schadstoffen zeichnet sich die erste Phase durch sehr hohe Austragungsraten und rasche Abnahme der Schadstoffgehalte im Extraktionsmittel aus. Die zweite Phase ist durch relativ konstante, geringe Austragungsraten gekennzeichnet (Abb. 12; HOLZWARTH & SCHÖNDORF 1988: 6-8). Dies läßt sich durch ein Zweikompartimentmodell des Bodens erklären. In der ersten Phase wird das verhältnismäßig leicht zugängliche Kompartiment (schnelldränende Poren) entleert. Dieses Kompartiment wird in der zweiten Phase aus dem schlechter zugänglichen Kompartiment (langsamdränende Poren) wiederaufgefüllt.

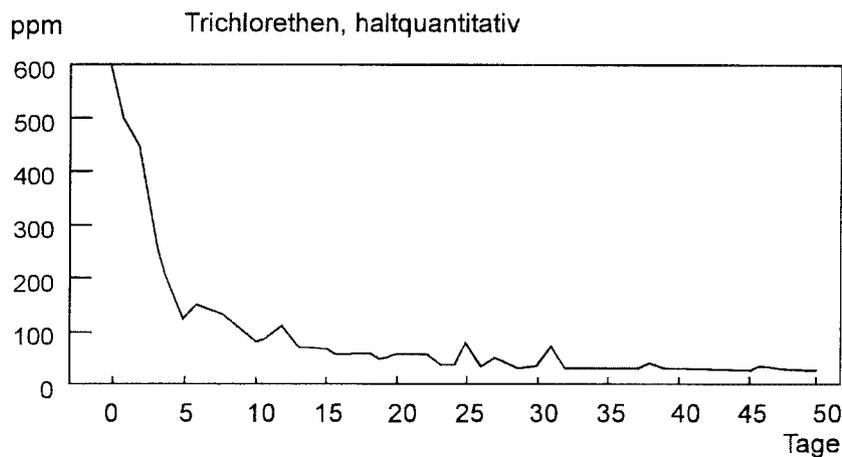


Abb. 12: Schadstoffaustrag aus einer Bodenluft-Absauganlage

Phase 1: rasche Abnahme des Schadstoffgehalts in der extrahierten Bodenluft

Phase 2: relativ konstante, geringe Austragungsraten

(Quelle: HOLZWARTH & SCHÖNDORF 1988: 7)

Falsche Modellvorstellungen (Einkompartimentmodell) führen zu der irrigen Extrapolation der anfänglich hohen Austragungsraten und zur Überschätzung der Sanierungsleistung von Extraktionsverfahren. Nach längerer Unterbrechung der Extraktion sind die Schadstoffkonzentrationen im Extraktionsmittel wieder ähnlich hoch wie zu Beginn der Sanierungsmaßnahme (Abb. 13).

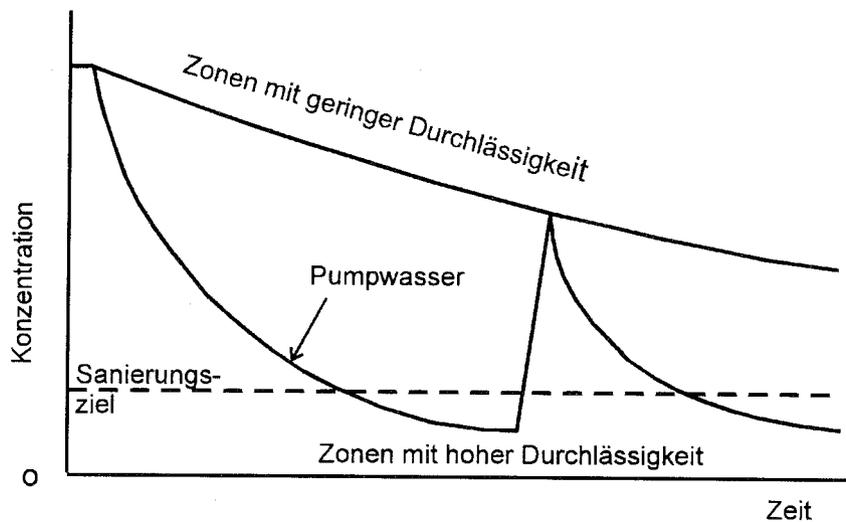


Abb. 13: Extraktion von Schadstoffen durch Abpumpen, schematische Darstellung der Konzentrationsabnahme als Funktion von Pumpperioden und Beobachtungspunkt

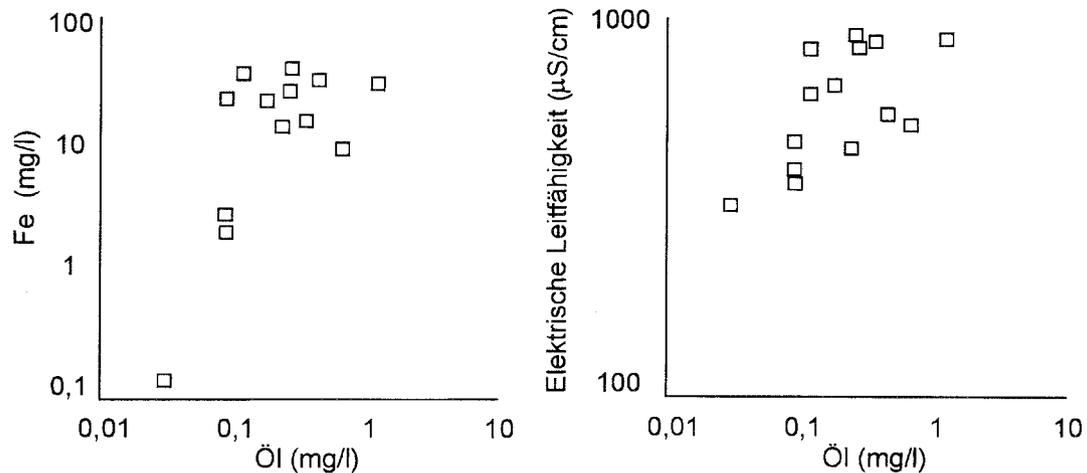
(Quelle: nach MADSEN 1997: 4, verändert)

Spülkreisläufe haben zwei Aufgaben: (1) die Ausbreitung der Schadstofffahne zu kontrollieren und (2) Schadstoffe aus dem Grundwasser zu entfernen. Während sich das erste Ziel in der Regel verwirklichen läßt, ist das zweite Ziel sehr viel schwerer zu erreichen. Bei der Abfalldeponie Skrydstrup in einem dänischen Sandrgebiet wurde der Spülkreislauf zur Extraktion chlorierter Kohlenwasserstoffe wegen Ineffektivität endgültig abgestellt. Seither verläßt man sich auf die überwachte Selbstreinigung (NILSSON et al. 1997; MADSEN 1995, 1997: 6).

### 5.3 Viestura Prospekts, Riga (Lettland): Beispiel für einfach zu messende Indikatoren für die Ausdehnung von MKW-Kontaminationen

BANKS et al. (1997) untersuchten die Verteilung von Mineralölkohlenwasserstoffen in einem flachen Aquifer aus quartären Sanden auf dem Gelände des ehemaligen militärischen Tanklagers Viestura Prospekts in Riga (Lettland). Die Mineralölkonzentration im Grundwasser korreliert positiv mit Gesamtionengehalt, Basengehalt (Alkalinität), elek-

trischer Leitfähigkeit und Eisen(II)gehalt im Wasser und negativ mit dem Gehalt an Sulfat- und Nitrat (Abb. 14).



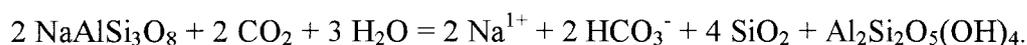
Reduktion von Eisen (matrixgebundenes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) fortgesetzt werden. Im Grundwasser gelöstes zweiwertiges Eisen ist möglicherweise ein zuverlässiger, leicht bestimmbarer Indikator für MKW-Verunreinigungen.

Das beim Abbau der Kohlenwasserstoffe gebildete Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) wird im Wasser gelöst und greift als Säure Karbonate und Feldspäte an. Diese Reaktionen setzen Basen, gelöstes  $\text{SiO}_2$  und Kationen frei und erhöhen die Alkalinität des Grundwassers.

Beispiel Calcit:



Beispiel Natriumfeldspat:



Die Ausbreitung der Schadstofffahne kann mit Hilfe geoelektrischer Verfahren wie der Bestimmung der vertikalen elektrischen Leitfähigkeit im Boden (VES, vertical electric sounding, Widerstands-Tiefensondierung) verfolgt werden. Bei hohen Mineralölkonzentrationen steigt die Leitfähigkeit im Boden an und dementsprechend sinkt der elektrische Widerstand. Geophysikalische Methoden können die Auswahl geeigneter Bohrstellen unterstützen. Die Zahl der erforderlichen Überwachungsbrunnen läßt sich dadurch verringern.

#### **5.4 Standorte der US-Luftwaffe: Beispiele für die Anwendung der technischen Anleitung der US-Luftwaffe**

Bis September 1995 wurde die technische Anleitung der US-Luftwaffe an vierzig Standorten vollständig oder teilweise implementiert. An 28 von 30 Standorten (93 %), bei denen die Sanierungsuntersuchung abgeschlossen wurde, wird erwartet, daß die Kontamination vor Erreichen der Schutzgüter Konzentrationen unterhalb der gesetzlichen Grenzwerte erreicht. Nur in zwei von 30 Fällen (7 %) wurde die Liegenschaftsgrenze überschritten oder wird eine solche Überschreitung vorausgesagt. An 20 Standorten, für die historische Daten verfügbar sind, nahmen Konzentration und Masse der Kontamination mit der Zeit ab (WIEDEMEIER et al. 1995: 1-5f).

#### **5.4.1 Hill Air Force Base, Utah (USA)**

Die BTEX-Kontamination des Grundwassers auf dem Gelände der Hill Air Force Base (Utah) am Standort 870 stammt von einem defekten Erdtank. Wahrscheinlich handelt es sich um verwitterten Düsentreibstoff JP-4. Die auf Grundlage umfangreicher Standortdaten durchgeführte Modellsimulation erbrachte folgende Ergebnisse:

In Szenario Hill-A wird der Schadstoffherd der öligen Phase nicht entfernt. Innerhalb von vier Jahren kommt die Front der Schadstofffahne zum Stehen und dehnt sich nicht weiter aus. Nach zehn Jahren wird ein geringfügiges Zurückweichen der Front vorausgesagt.

Szenario Hill-B geht von einer jährlichen Abnahme der BTEX-Konzentration im Schadstoffherd der öligen Phase von fünf Prozent aus. Die Abnahme ist Ergebnis der natürlichen Verwitterung und von aktiven Sanierungsmaßnahmen (Abpumpen und Belüftung). Nach zwanzig Jahren werden aus dem Schadstoffherd keine BTEX mehr an das Grundwasser abgegeben. Die Ausdehnung der Schadstofffahne ist in den ersten zwei Jahren vergleichbar mit Szenario Hill-A. Nach vier Jahren ist die Schadstofffront deutlich zurückgewichen und nach sieben Jahren beträgt die Fläche der Schadstofffahne voraussichtlich nur noch ein Zehntel der ursprünglichen Fläche.

Szenario Hill-C entspricht Hill-B, mit dem Unterschied einer fünfzehnprozentigen jährlichen Abnahme der BTEX-Konzentration in der öligen Phase. Nach der Voraussage ist die Schadstofffahne nach vier Jahren nicht mehr vorhanden.

Die Studie zeigt, daß augenblicklich und nach der Modellberechnung auch zukünftig keine signifikanten Gefährdungen der menschlichen Gesundheit oder der Umwelt zu erwarten sind. Als Maßnahmen werden vorgeschlagen: Beseitigung der mobilen öligen Phase, Belüftung (bioventing) sowie Selbstreinigung mit Langzeitüberwachung über mindestens dreizehn Jahre.

#### **5.4.2 Patrick Air Force Base, Florida (USA)**

Die BTEX-Grundwasserkontamination (Benzin) am Standort ST-29 auf dem Gelände der Patrick Air Force Base (Florida) südlich von Cape Canaveral stammt von einer

Tankstelle. Kontaminiert sind Boden (Bodenluft, nicht mobile ölige Phase) und Grundwasser (gelöste MKW). Eine mobile ölige Phase ist nicht vorhanden. Aufgrund der umfangreichen Standortdaten wurde eine Voraussage erstellt, nach der zur Zeit und in Zukunft keine bedeutsame Gefährdungen der menschlichen Gesundheit oder der Umwelt zu erwarten sind. Als Sanierungsmaßnahmen werden vorgeschlagen: Selbstreinigung mit Langzeitüberwachung des im Grundwasser gelösten BTEX über mindestens fünfzehn Jahre und Belüftung (bioventing), um die nichtmobile ölige Phase zu verringern.

### 5.5 Abgeschlossene Selbstreinigungsverfahren ohne aktive Maßnahmen

Die US-Bundesumweltbehörde hat eine Datenbank zur Information über Sanierungsprojekte (Bioremediation in the Field Search System, BFSS) erstellt. Von 473 Standorten erfüllen nur zwei folgende Auswahlkriterien: Sanierung von MKW-Kontaminationen durch überwachte Selbstreinigung (natural attenuation) vollständig abgeschlossen.

In Milford (Michigan) wurde ein mit Diesel aus einem undichten Tank verunreinigter Boden innerhalb von 18 Monaten durch autochthone aerobe Mikroorganismen vollständig gereinigt. Der Boden bestand aus 75 % Sand und 25 % gröberen Teilchen. Die Gesamtkosten beliefen sich auf 32 400 DM (1 US-Dollar = 1,80 DM, Stand: Frühjahr 1998).

Schadstoff	max. ursprüngl. Konz.	Sanierungsziel	min. erreichte Konz.	Zeit
Toluol im Boden	29 ppb	10 ppb	10 ppb	18 Monate
Xylol im Boden	26 ppb	10 ppb	10 ppb	18 Monate

In Harsen's Island Wildlife Area (Michigan) wurde eine Benzinverunreinigung des Grundwassers, die aus drei undichten Tanks stammte, innerhalb eines Jahres durch autochthone Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen saniert. Die Kosten betragen 180 000 DM.

Schadstoff	max. ursprüngl. Konz.	Sanierungsziel	min. erreichte Konz.	Zeit
Benzol im Grundwasser	120 ppb	1 ppb	keine Angaben	1 Jahr

### **5.6 Zusammenfassung: Beispiele für überwachte Selbstreinigung**

Das Beispiel Bemidji zeigt, daß Selbstreinigung auch bei größeren Mineralölkontaminationen in der Lage ist, die Schadstoffe innerhalb von nur 150 m soweit abzubauen, daß ihre Konzentration unterhalb der US-amerikanischen Trinkwassergrenzwerte liegen. Der Abbau erfolgte unter aeroben und unter anoxischen Bedingungen. Trotz einer Änderung der Grundwasserchemie breitete sich die Schadstoffahne nur geringfügig aus.

Das dänische Beispiel zeigt die technische und ökonomische Ineffizienz eines herkömmlichen Extraktionsverfahrens, so daß die Verantwortlichen auf Sanierung durch Selbstreinigung zurückgriffen.

Die geringe Zahl der dokumentierten Verfahren kann möglicherweise auch mit dem geringen Interesse von Ingenieurfirmen an einer Publikation begründet werden (BETTS 1998a: 269A).

## 6 GRENZEN DER ÜBERWACHTEN SELBSTREINIGUNG, AKTUELLES BEISPIEL: METHYL-*TERTIÄR*-BUTYLETHER (MTB)

*Tertiär*-Butylmethylether, meist Methyl-*tertiär*-butylether (MTB, engl. MTBE)<sup>30</sup> genannt, wird dem bleifreien Benzin zugesetzt, um die Oktanzahl zu erhöhen und die Qualität der Luft zu verbessern. Mehr als 30 % des Benzins, das 1995 in den USA verkauft wurde, enthielt MTB in Mengen von bis zu 15 Vol.-% (SQUILLACE et al. 1995; SQUILLACE et al. 1997a: 1836).

Seit 1992 gibt es in den USA Berichte über Gesundheitsbeschwerden, die von den Betroffenen mit der Verwendung von MTB als Benzinbeimengung in einen ursächlichen Zusammenhang gebracht werden. In den USA ist daraufhin eine Diskussion über MTB entstanden, die möglicherweise zu einer Neubewertung der Toxizität und des Einsatzes von MTB im Benzin führen wird (SQUILLACE et al. 1995).

Die Gefahr, daß MTB über den Boden ins Grundwasser und somit ins Trinkwasser gelangt, ist verhältnismäßig groß, da:

- (1) die Wasserlöslichkeit von MTB sehr viel größer ist als die Wasserlöslichkeit von herkömmlichem Benzin,
- (2) MTB nur schwach an die Boden- und Aquifermatrix sorbiert und somit kaum zurückgehalten wird und
- (3) MTB im Grundwasser kaum abgebaut wird (SQUILLACE et al. 1997a: 1836; SQUILLACE et al. 1997b).

Die Möglichkeit zur in situ Sanierung einer Mineralölkontamination durch natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse (natural attenuation) wird bei Anwesenheit von MTB grundsätzlich in Frage gestellt.

---

<sup>30</sup> Eine Recherche in der Umweltliteraturdatenbank des Umweltbundesamtes Berlin, in Current Contents und im Internet brachte mehrere hundert Verweise auf wissenschaftliche Veröffentlichungen, die sich mit MTB befassen. Aufgrund des kurzen Zeitraums, der für die Anfertigung dieser Literaturübersicht zur Verfügung stand, konnten nicht alle Schriften ausgewertet werden. Ausführliche Schriftenverzeichnisse sind bei SQUILLACE et al. 1996, 1997a und 1997b zu finden. Weitere Informationen zu MTB siehe NSTC (1996), OSTP (1997), EPA (1997c), MTBE and Water Quality Bibliography (1998), EPA (1998a). Aktuelle Information ist unter <http://www.epa.gov/swrust1/mtbe/index.htm> erhältlich. Anhang D enthält eine Zusammenstellung von chemischen und physikalischen Daten zu MTB.

## 6.1 MTB als Benzinkomponente in den USA

Die Beimengung von sauerstoffhaltigen Verbindungen (engl. oxygenates) wie Ethanol, Methanol und MTB verbessert die Klopfestigkeit (Oktanzahl) von Vergaserkraftstoff (Benzin, engl. gasoline) erheblich. Nach der gesetzlichen Beschränkung von Alkylbleiverbindungen und Benzol im Benzin hat insbesondere MTB stark an Bedeutung gewonnen (SCHOLZ et al. 1990: 547; GEMBICKI & OROSKAR & JOHNSON 1991: 593; HAN & CHANG 1994: 173f; CD RÖMPP Chemie Lexikon 1995, Stichwort: Antiklopfmittel).

Als sauerstoffhaltige Verbindung wird dem Benzin häufig MTB zugesetzt, da es preiswert ist, leicht hergestellt und durch bestehende Pipelines transportiert werden kann und sich unbeschränkt mit Benzin mischen läßt (SQUILLACE et al. 1995; SQUILLACE et al. 1996: 1721).

MTB werden weitere positive Eigenschaften zugeschrieben. Die Beimischung von MTB setzt den Dampfdruck des Benzins herab, so daß Verdunstungsverluste vermindert werden. Schädliche Emissionen im Abgas, wie Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und partikulärer Kohlenstoff, werden reduziert. Änderungen an den Motoren sind nicht erforderlich. Fahreigenschaften und Motorleistung werden durch Beimischung von bis zu 20 Vol.-% MTB nicht beeinträchtigt. MTB verträgt sich mit allen Materialien, die im Automobilbau eingesetzt werden (SCHOLZ et al. 1990: 548; HAN & CHANG 1994: 178).

Sauerstoffmangel führt zu unvollständiger Verbrennung und Bildung von Kohlenmonoxid (CO) (SCHÄDLICH & SCHUG 1991: 45). Durch sauerstoffhaltige Benzinbeimischungen, kann der CO-Gehalt im Abgas vermindert werden, wobei die Reduktion vom Sauerstoffgehalt (im Experiment zwischen 0,0 und 3,6 Gew.-% variiert) abhängt. Der CO-Gehalt ist aber unabhängig von der Art der sauerstoffhaltigen Verbindung (im Experiment Methanol sowie verschiedene Ether, darunter MTB; Abb. 15). Beimischungen von Ethanol oder MTB zum Benzin hatten in diesen Versuchen praktisch keine Auswirkungen auf die Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden (SCHÄDLICH und SCHUG 1991: 45f).

GUTTMANN & SCHUG (1990) untersuchten die Abgasemissionen von sieben in der Europäischen Gemeinschaft häufig gefahrenen PKW-Typen. Beimengung von MTB zum Benzin führte bei PKW ohne Katalysator und bei PKW mit Dreiwegekatalysator meist zu deutlichen Reduktionen der Kohlenmonoxidemission und teilweise zur Reduktion der Emission von Kohlenwasserstoffen. Für die Emission von nitrosen Gasen ( $\text{NO}_x$ ) ist keine eindeutige Aussage möglich.

Die von der EPA erwartete Reduktion der Gesamt-CO-Emission durch den Kfz-Verkehr in den USA um 10 bis 20 % wird von anderer Seite bestritten [Chem. Eng. News, 28 (Apr. 12, 1993)]; vielmehr wird die Emission von Formaldehyd erhöht (HAN & CHANG 1994: 197; EPA 1994a).

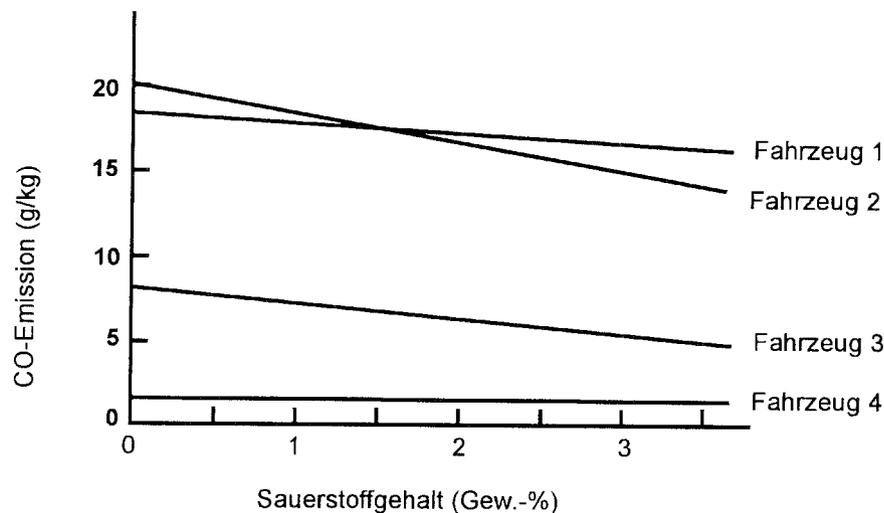


Abb. 15: CO-Emission als Funktion des Sauerstoffgehalts des Kraftstoffs bei Fahrzeugen mit verschiedenen Abgassystemen, FTP-Zyklus (Federal Test Procedure)

(Quelle: SCHÄDLICH & SCHUG 1991: 45 [GETHING et al. 1989])

Bei der Produktion von MTB wird zusätzliche Energie verbraucht, woraus sich ein erhöhter Schadstoffausstoß bei der Produktion von MTB-haltigem Benzin ergibt. Die Herstellung von Benzin ohne MTB ist umweltfreundlicher als die Herstellung von MTB-haltigem Benzin. In einem konkret durchgerechneten Beispiel (für Norwegen) betrug der Energiebedarf für die Herstellung von MTB-freiem Benzin 9 % des Energiegehaltes des fertigen Produkts. Für die Herstellung von Benzin mit 10 Gewichts-%

MTB mußte 12 % des Energiegehaltes des fertigen Produktes aufgewandt werden (FURUHOLT 1995: insbesondere S. 257).

In den USA begann die Produktion von MTB 1979, nachdem die US-Bundesumweltbehörde eine Beimischung von bis zu 7 Vol.-% MTB zum Benzin erlaubt hatte. Ab 1988 war eine Beimischung von bis zu 15 Vol.-% MTB (2,7 Gew.-% Sauerstoff) zulässig. Das 1990 novellierte US-Bundesluftreinhaltegesetz (Clean Air Act) schreibt vor, daß Benzin in Gebieten mit hoher Luftverschmutzung einen Mindestgehalt an Sauerstoff haben muß. In 39 Stadtgebieten, die den nationalen Kohlenmonoxidstandard überschreiten, das entspricht 30 % des US-amerikanischen Benzinmarktes, soll das Benzin ab 1992 in den Wintermonaten November bis Dezember mindestens 2,7 Gew.-% Sauerstoff enthalten. Ab Januar 1995 darf in neun Stadtgebieten mit den größten Ozonproblemen (etwa 20 % des US-Benzinmarktes) ganzjährig nur Benzin mit mindestens 2,0 Gew.-% Sauerstoff („reformulated gasoline“) verkauft werden (HAN & CHANG 1994: 179; KARAS & PIEL 1994: 871f). In Gebieten, in denen oxygeniertes Benzin verkauft wird, leben insgesamt 109 Millionen US-Bürger (SQUILLACE et al. 1996: 1721). Bürgerproteste, die Gesundheitsbeschwerden mit MTB in Verbindung bringen, haben zu Ausnahmen vom Verwendungsgebot für oxygeniertes Benzin geführt (HAN & CHANG 1994: 197). Eine Karte mit den Gebieten vermutlicher MTB-Verwendung ist bei SQUILLACE et al. (1995) zu finden.

Zwischen 1984 und 1994 nahm die Produktion von MTB in den USA jährlich um 26 % zu (MTBE and Water-Quality Bibliography 1997). 1994 wurden 6,2 Millionen Tonnen MTB hergestellt (SQUILLACE et al. 1996: 1721), 1995 bereits 8,0 Millionen Tonnen (Vorwort zur MTBE and Water-Quality Bibliography 1997). Mehr als 95 % der Produktion werden als Beimischung zum Benzin verbraucht, wobei die Nachfrage das Angebot übersteigt (SCHOLZ et al. 1990: 547). MTB steht an dritter Stelle in der Produktion aller organischen Chemikalien in den USA (VANCE 1998).

Tosco, die drittgrößte Raffinerie in Kalifornien, forderte im Oktober 1997, MTB nicht weiter im Benzin zu verwenden. Chevron und andere wandten sich im Dezember 1997 an den US Kongreß und die kalifornische Genehmigungsbehörde mit der Bitte, Benzin

ohne Sauerstoffzusatz produzieren zu dürfen. Alle sind über Haftungsfragen besorgt (VANCE 1998).

Der MTB-Verbrauch in Europa wurde für 1988 auf 1,7 Millionen Tonnen geschätzt (RIPPEN Handbuch der Umweltchemikalien: Stichwort Methyl-*tert.*-butylether 7. Erg. Lfg 8/90: S. 1). Die DGMK erstellte 1993 eine Marktübersicht über die Zusammensetzung von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen im gesamten Gebiet der Bundesrepublik Deutschland. Danach enthielt Ottomotorkraftstoff im Sommer 1992 zwischen 0,0 und 7,9, durchschnittlich 1,1 Vol.-% MTB (DGMK 1993: 8) und im Winter 1992/93 zwischen 0,0 und 4,1, durchschnittlich 0,5 Vol.-% MTB (DGMK 1993: 9). Daneben enthielt der Ottomotorkraftstoff noch weitere oxygenierte Verbindungen (Methanol und *tertiär*-Butanol) in geringeren Konzentrationen.

## 6.2 Toxikologie von MTB

Ursprünglich wurde angenommen, daß MTB nicht toxisch sei. Die Ungiftigkeit, die einfache Synthese und der geringe Preis sind die Hauptgründe dafür, daß MTB in der Novelle des Clean Air Act von 1990 als sauerstoffhaltige Benzinkomponente ausgewählt wurde. Aufgrund von Beschwerden aus der Öffentlichkeit in verschiedenen geographischen Regionen der USA wurden weitere Toxizitätsstudien begonnen (VANCE 1998).

In einer mehrseitigen zusammenfassenden Bewertung der noch unvollständigen Information kommt die U.S. Environmental Protection Agency zu der Einschätzung, daß MTB in der Umwelt für gesunde Menschen keine Gesundheitsgefährdung darstellt. Für eine empfängliche Teilpopulation mit erhöhter Sensibilität für Chemikalien können unter subarktischen Klimabedingungen von flüchtigen MTB-Emissionen akute Gesundheitsbeschwerden ausgehen. Informationen über chronische und subchronische Effekte beim Menschen fehlen. Auch die Angaben über Gentoxizität, Teratogenität und Neurotoxizität sind sehr beschränkt (EPA 1994a).

Die EPA klassifiziert MTB vorläufig als einen Stoff, der beim Menschen möglicherweise Krebs auslösen kann (SQUILLACE et al. 1995; SQUILLACE et al. 1997: 1836

[U.S. Environmental Protection Agency (1996): Drinking water regulations and health advisories. -Washington, D.C.).

Zu den Stoffwechsel- und Oxidationsprodukten von MTB gehören *tertiär*-Butylformiat und Formaldehyd, die beide von der EPA als mögliche Carcinogene eingestuft werden (VANCE 1998).

Weitere Informationen zur Toxizität von MTB siehe EPA (1994b), SQUILLACE et al. (1996: 1722f); EPA (1997b).

Die US-Bundesumweltbehörde hat in einem Empfehlungsentwurf, der an die Wasserversorger gerichtet ist, die maximale Konzentration von MTB im Trinkwasser auf 20 bis 200 µg/l festgelegt. Bei dieser Konzentration und einem lebenslangen Genuß des Trinkwassers werden keine gesundheitsschädlichen Effekte erwartet (karzinogene Effekte wurde in dieser Untersuchung nicht betrachtet!) (SQUILLACE et al. 1997: 1836). Aufgrund der niedrigen Geschmacks- und Geruchsschwelle wurde dieser Trinkwassergrenzwert auf 20 bis 40 µg/l herabgesetzt (EPA 1997a; SQUILLACE et al. 1997b; Environm. Sci. Technol. 1. Feb. 1998: 83A; SQUILLACE pers. Mitt. März 1998). MTB kann möglicherweise beim Menschen Krebs erzeugen. Die Umweltbehörde von Kalifornien hat daraufhin eine maximale Trinkwasserkonzentration von 14 ppb vorgeschlagen (DHS 1998a; LOVETT 1998: 304A).

Für die Akzeptanz von Gefahren durch die Bevölkerung ist die Wahrnehmbarkeit entscheidend. Die geringe Wahrnehmbarkeitsschwelle (15 bis 95 ppb Geruch und 39 bis 134 ppb Geschmack) des nach Terpentin riechenden MTB stellt daher das größte Problem dar (VANCE 1998). Einige Menschen schmecken MTB noch in einer Konzentration von 2 ppb im Trinkwasser (ASTSWMO 1998; DHS 1998a). Das Kalifornische Gesundheitsministerium schlug daraufhin im Juli 1998 eine maximale Konzentration von 5 ppm MTB vor (DHS 1998a). Wie die Beispiele zeigen, ist die Diskussion über sinnvolle MTB-Trinkwassergrenzwerte noch nicht abgeschlossen.

HOMMEL (seit 1983: Merkblatt 1064) stuft MTB als sehr gesundheitsgefährlich ein. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute der Augen und Atemwege. Sie wirken bei Einatmung stark narkotisch; bei hohen Konzentrationen kann schnell Bewußtlosigkeit ein-

treten. Kontakt mit der Flüssigkeit ruft Reizung der Augen und der Haut hervor. Die Flüssigkeit wird auch über die Haut aufgenommen. Es treten folgende Symptome auf: Brennen der Augen, der Nasen- und Rachenschleimhäute sowie der Haut, Reizhusten, Heiserkeit, Schwindel, Erregung, Schläfrigkeit, Bewußtlosigkeit, Atemstillstand.

Zu einer auffallend günstigeren Einschätzung kommen SCHOLZ et al. (1990: 543, 545, 548f). Danach ist MTB schwach narkotisch. Es reizt Haut und Augen, sensibilisiert die Haut aber nicht. Es wurden keine neurotoxischen Effekte (z. B. morphologische Veränderungen des Zentralnervensystems) beobachtet.

Die LD<sub>50</sub> betrug bei Ratten oral wie dermal 4 g kg<sup>-1</sup>, bei Kaninchen dermal 10 g kg<sup>-1</sup>, bei Inhalation durch Ratten (4 Stunden) 85 000 mg m<sup>-3</sup> (SCHOLZ et al. 1990: 548f; vgl. auch RIPPEN: 2).

Subchronische Inhalations- und Toxizitätsstudien an Nagern und Affen ließen keine Effekte erkennen. Der größte Teil des inhalierten MTB wird ohne Veränderung innerhalb von 6 Stunden wieder ausgeatmet. Es findet keine Bioakkumulation statt. Hauptmetaboliten sind *tertiär*-Butanol und Ameisensäure. Es wird angenommen, daß die effektlose Dosis im Bereich zwischen 100 und 300 ppm liegt (SCHOLZ et al. 1990: 549 [SAVOLAINEN et al. 1985]).

Weder in Bakterien noch in Säugerzellen erzeugt MTB irgendwelche mutagenen Effekte. Konzentrationen bis zu 2 500 ppm erzeugen im Inhalationstest weder bei Mäusen noch bei Ratten irgendwelche Mißbildungen der Neugeborenen oder beeinträchtigen die Fertilität der erwachsenen Tiere (SCHOLZ et al. 1990: 549).

Für MTB wurde weder ein MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) noch ein TLV-Wert (threshold limit value, der in den USA für Luftverunreinigungen geltende Schwellengrenzwert, vergleichbar der MAK) festgelegt (SCHOLZ et al. 1990: 549).

Erste Berichte über Gesundheitsbeschwerden, die mit MTB in der Luft in Verbindung gebracht werden, stammen von November 1992 aus Fairbanks, Alaska. Etwa 200 Bewohner berichteten über Probleme wie Kopfschmerz, Schwindel, Augenreizungen, Nasen- und Rachenbrennen, Verwirrung und Übelkeit. Ähnliche Gesundheitsbeschwerden

wurden in Anchorage (Alaska), Missoula (Montana), Milwaukee (Wisconsin) und New Jersey registriert (SQUILLACE et al. 1995).

JOSEPH (1997) vermutet aufgrund dieser und anderer epidemiologischer Hinweise eine neue, mit MTB-Emissionen zusammenhängende Krankheit, die tausende von Menschen betrifft, bisher aber weitgehend unbekannt und unerkannt ist. Die Symptome sind respiratorisch, neurologisch oder allergisch: Entzündungen der oberen Atemwege, deutlicher Anstieg der Asthmamortalität, sowie Kopfschmerz, Übelkeit, Sehstörungen und ein Gefühl der Leichtigkeit wie nach Genuß von Ethanol, das nach dem Tanken von MTB-haltigem Benzin zu schweren Autounfällen geführt haben soll.

Die Symptome bessern sich bei sonnigem Wetter und verschlechtern sich bei bedecktem Himmel. Regen und Wind bringen Besserung, sind aber nicht so wirksam wie Sonnenschein. Viele Betroffene berichten, daß die Symptome nachts schlimmer werden. Luftfilter, die organische Verbindungen einschließlich Formaldehyd zurückhalten, können die Symptome kontrollieren. Antihistamine bringen im allgemeinen keine Linderung der allergischen Reaktion (JOSEPH 1997).

Als auslösendes Agens vermutet JOSEPH (1997) MTB oder, wahrscheinlicher, ein luftgetragenes Folgeprodukt, das im Auspuffsystem der Fahrzeuge oder in der Atmosphäre gebildet wird. MTB (Methyl-*tertiär*-butylether) kann in der Atmosphäre durch Reaktion mit Hydroxylradikalen in Ameisensäure-*tertiär*-butylester (*tertiary* butyl formate, TBF) umgewandelt werden. Alternativ kann MTB mit Nitradikalen zum TBF reagieren. Dieser Weg wird vermutlich nur nachts besprochen (JOSEPH 1997 [WILSON & SPENGLER 1996]).

TBF ist ein bekannter Reizstoff und damit möglicher Auslöser der Atemwegserkrankungen. Bisher gibt es keine Studien über die Wirkung einer Langzeitexposition mit TBF. Es ist zu erwarten, daß die Wirkung von TBF ähnlich der anderer Formiate und Ameisensäure ist. Ameisensäure reizt die Schleimhäute der Atemwege und wirkt neurotoxisch [TEPHLY 1991].

Wahrscheinlicher ist die direkte Bildung von Ameisensäure (formic acid, FA) im Abgasstrom von Fahrzeugen, die MTB verbrennen. Dies ist bei teilweiser Oxidation von

MTB zu TBF und nachfolgender Pyrolyse von TBF zu Ameisensäure und Isobuten zu erwarten (JOSEPH 1997 [AMDUR 1960]).

Ein weiteres mögliches Nebenprodukt ist *tertiär*-Butylnitrit (*tertiary* butyl nitrite, TBN), das bekanntermaßen durch Sonnenlicht zerstört wird. *Tertiär*-Butylnitrit ist strukturell analog zu Amylnitrit (amyl nitrite; Pentylnitrit) eine Droge mit neurovasculären Wirkungen, die mißbräuchlich verwendet wird (JOSEPH 1997).

**Vorläufiges Fazit:** Das Wissen über die gesundheitlichen Auswirkungen der Verwendung von MTB-haltigem Benzin ist noch sehr lückenhaft (SQUILLACE et al. 1996: 1722). Hersteller von MTB und die US-Bundesumweltbehörde sind in ihren Bewertungen sehr zurückhaltend. Sie betrachten oft nur MTB selber, nicht aber die Folgeprodukte, die durch chemische Reaktionen von MTB in der Umwelt gebildet werden. JOSEPH (1997) führt verschiedene beobachtete Gesundheitsbeschwerden auf MTB oder seine Reaktionsprodukte zurück, wobei er sich des zum Teil noch hypothetischen Charakters seiner Theorien bewußt ist. In der öffentlichen politischen Auseinandersetzung werden diese Aussagen jedoch manchmal verkürzt dargestellt.

### 6.3 Verhalten von MTB in der Umwelt

Einen aktuellen Überblick über die Arbeiten zum Verhalten und Schicksal von MTB in der Umwelt geben SQUILLACE et al. (1997a, 1997b).

Quellen für MTB in der Umwelt sind (1) Industrieanlagen, in denen MTB produziert oder dem Benzin beigemischt wird, (2) Emissionen bei Lagerung, Distribution und Umfüllen von MTB-haltigem Benzin sowie (3) Verkleckerungen, Leckagen und Verflüchtigung beim Betanken von Fahrzeugen. Die industrielle Gesamtemission von MTB betrug 1992 in den USA in metrische Einheiten umgerechnet 1 360 t (0,03 % der gesamten Produktion), wovon 1 270 t in die Atmosphäre, 45 t in Oberflächengewässer und 31 t in den Untergrund entwichen. Nach dem Toxic Release Inventory der EPA für 1992 wurden 94 % der Gesamtemission in die Atmosphäre und 3,5 % in Oberflächengewässer entlassen sowie 2,5 % in Brunnen injiziert. Andere als industrielle Emissionen (z. B. Verdunstung beim Betanken von PKWs und aus Fahrzeugtanks) wurden nicht

quantifiziert, mögen aber ebenfalls groß sein (EPA 1994a; SQUILLACE et al. 1995; SQUILLACE et al. 1996: 1726f).

Das Verhalten von MTB in der Umwelt wird zum großen Teil durch seine Verteilung zwischen:

- (1) Wasser und Benzin,
- (2) Wasser und Luft (Luftfeuchtigkeit, Bodenluft) und
- (3) Wasser und Matrix von Boden- und Aquifer bestimmt (SQUILLACE et al. 1997a: 1837).

Es sind keine Prozesse bekannt, die MTB in der Umwelt anreichern können (SQUILLACE et al. 1997b). MTB hat vermutlich ein geringes Potential zur Bioakkumulation (Bionkonzentrationsfaktoren von 1,4 bis 3,7). Die akute Toxizität gegenüber aquatischen und terrestrischen Organismen ist gering, doch gibt es hierzu nur wenige Untersuchungen (EPA 1994a).

### **6.3.1 Verteilung von MTB zwischen Wasser und Benzin**

Aufgrund seines Dipolmoments ist MTB besser wasserlöslich als BTEX. Die Löslichkeit von reinem MTB in Wasser beträgt ca. 50 000 mg/l. Liegt MTB wie im Benzin in einer Mischung mit anderen organischen Verbindungen vor, die ein ähnliches Molekulargewicht von ca. 100 g/mol haben, dann muß die Löslichkeit mit dem Gewichtsanteil von MTB an der Mischung multipliziert werden. Bei 25 °C und 10 Gew.-% MTB ist die Löslichkeit ca. 5 000 mg/l, bei 15 Gew.-% MTB ca. 7 500 mg/l (SQUILLACE et al. 1997a: 1837).

Die Gleichgewichtskonzentration von 5000 bzw. 7500 mg MTB/l Wasser wird in der Natur nicht erreicht, da Wasser im Überschuß vorliegt. Durch Advektion von nicht kontaminiertem Wasser wird MTB ständig verdünnt. Die höchsten gemessenen MTB-Konzentrationen im Wasser betragen 200 mg/l (SQUILLACE et al. 1997a: 1837-1839).

Im Vergleich zu MTB ist die Löslichkeit von Benzol und Alkylbenzolen im Wasser gering. Sie beträgt für Benzol ca. 1790 mg/l, für Toluol 535 mg/l, für Ethylbenzol und die Xylole zwischen 146 und 175 mg/l. Die Gesamtlöslichkeit für Kohlenwasserstoffe

von nicht oxygeniertem Benzin liegt im typischen Fall bei 120 mg/l (SQUILLACE et al. 1997a: 1836). Die Wasserlöslichkeit der organischen Benzinbestandteile ist bei Benzin mit 10 Gew.-% MTB etwa 40 mal so groß wie bei herkömmlichem, nicht oxygeniertem Benzin.

Lösungsvermittlungseffekte werden ab einer Konzentration von 1 % (10 000 mg/l) Lösungsvermittler im Wasser erwartet. Die Konzentrationen von MTB liegen weit unter diesem Wert, so daß MTB nicht als Lösungsvermittler (cosolvent) agiert (SQUILLACE et al. 1997a: 1837-1839).

### 6.3.2 Verteilung von MTB zwischen Luft und Wasser

MTB ist flüchtig (Siedepunkt 55 °C, Dampfdruck ca. 20 kPa) und verdampft von der Boden- oder Wasseroberfläche vollständig (EPA 1994a).

Die dimensionslose Henry-Konstante  $H/RT$  (dimensionless Henry's Law constant) gibt die Verteilung eines Gases zwischen Luft und Wasser im Gleichgewicht an:

$$H/RT = c_{(\text{Luft})} : c_{(\text{Wasser})}$$

Verbindungen mit  $H/RT \geq 0,05$  sind aus Wasser leicht flüchtig. Bei 25 °C beträgt der  $H/RT$ -Wert für MTB 0,0216. Die  $H/RT$ -Werte für BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole) liegen zwischen 0,2084 und 0,383 also um eine Zehnerpotenz höher als für MTB. BTEX sind somit als leichtflüchtig einzustufen, während MTB weniger flüchtig ist. Die dimensionslose Henry-Konstante erklärt, warum MTB nur mit einigen Schwierigkeiten durch Belüftung aus dem Wasser entfernt werden kann (SQUILLACE et al. 1997a: 1838f).

### 6.3.3 Verteilung von MTB zwischen Wasser und Matrix des Untergrundes

Organische Verbindungen wie MTB und BTEX sorbieren an die Matrix des Bodens und des Aquifers. Die Sorptionsrate  $K_d$  kann aus dem auf organischem Kohlenstoff basierenden Verteilungskoeffizienten  $K_{oc}$  berechnet werden:

$$K_d = c_{\text{sorbiert}} : c_{\text{gelöst}}$$

$$K_d = \text{Gew.-% organischer Kohlenstoff} * K_{oc}$$

$$K_{oc}(\text{MTB}) = 11$$

$$K_{oc}(\text{Benzol}) = 80.$$

Bei einem Aquifer aus Sand mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 0,1 Gew.-% sorbieren schätzungswise 8 % des gesamten MTB bzw. 40 % des Benzols (SQUILLACE et al. 1997a: 1839f). Der R-Wert (retardation factor; Verzögerungsfaktor) gibt die Geschwindigkeit an, mit der sich ein mit dem Grundwasser transportierter Stoff im Vergleich zum Grundwasser bewegt.

Eine Verbindung, die nicht verzögert wird und sich mit derselben Geschwindigkeit fortbewegt wie das Grundwasser, hat den R-Wert von 1. Eine Verbindung, die sich mit der halben Geschwindigkeit des Grundwassers ausbreitet, hat den R-Wert von 2. Bei einer Injektionsstudie im Borden Aquifer in Ontario (Canada) wurden folgende R-Werte gemessen: MTB 1,0, Benzol 1,1, Ethylbenzol 1,5 und Xylole 1,5. Das bedeutet, daß MTB nicht, Benzol, Ethylbenzol und Xylole geringfügig zurückgehalten wurden (SQUILLACE et al. 1997a: 1840).

#### 6.3.4 MTB in der Luft

Bei Produktion, Transport, Betanken von Fahrzeugen usw. kann MTB unbeabsichtigt in die Atmosphäre entweichen. In den USA betrug die mittlere Konzentration von MTB in der Atmosphäre 1987-1988 schätzungswise  $< 0,2$  ppb (EPA 1994a). GROSJEAN et al. (1998) zeigten eine positive Korrelation des Gehaltes von MTB in der Atmosphäre der Innenstadt von Porto Alegre (Brasilien) mit den CO- und Ethin-Gehalten (Azetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), zwei Indikatoren für Kraftfahrzeugemissionen.

In der Luft neigt MTB dazu, sich im atmosphärischen Wasser einschließlich Niederschlag anzusammeln. Die Auswaschung von MTB aus der Gasphase durch Niederschlag kann jedoch von sich aus die MTB-Konzentration in der Gasphase nicht sehr vermindern (SQUILLACE et al. 1997a: 1836).

In der Atmosphäre reagiert MTB bereitwillig mit Hydroxylradikalen und wird so entfernt. Da MTB kein Licht mit einer Wellenlänge größer als 210 nm absorbiert, ist eine direkte Photolyse durch UV-Licht unwahrscheinlich. Auch die Reaktionen mit Ozon

und  $\text{NO}_3$ -Radikalen verlaufen so langsam, daß sie vernachlässigt werden können. Die Halbwertszeit für MTB in der Atmosphäre wurde auf 3,0 Tage für verschmutzte ( $10^6$  OH-Radikale/ $\text{cm}^3$ ) und 6,1 Tage für saubere Luft berechnet (EPA 1994a).

Das Hauptabbauprodukt von MTB in der Atmosphäre ist Ameisensäure-*tertiär*-butylester (*tertiary* butyl formate,  $\text{H-CO-O-C}(\text{CH}_3)_3$ ). Weitere Abbauprodukte sind Methylazetat (methyl acetate,  $\text{H}_3\text{C-CO-O-CH}_3$ ), Aceton ( $\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$ ), *tertiär*-Butanol ( $(\text{H}_3\text{C})_3\text{-C-OH}$ ), und Methanal (Formaldehyd,  $\text{H}_2\text{CO}$ ). Eine Modellrechnung zeigt, daß durch Niederschlag nur sehr wenig ( $< 1\%$ ) MTB aus der Atmosphäre entfernt wird (EPA 1994a; SQUILLACE et al. 1997a: 1840).

### 6.3.5 MTB in Oberflächengewässern und im Niederschlagswasser

Der Eintrag von MTB in Oberflächengewässern stammt aus dem Niederschlag, aus dem Grundwasser oder erfolgt direkt, zum Beispiel durch verschüttetes Benzin (SQUILLACE et al. 1997a: 1840f). Eine ausführliche Untersuchung des Eintrags aus der Atmosphäre ist in PANKOW et al. (1997) zu finden.

Nach einer anderen Untersuchung enthielten 6,9 % aller Proben des Niederschlagswassers nach heftigen Niederschlägen (storm water) aus 16 Städten und Stadtregionen MTB. Der Berichtswert (reporting level) für MTB lag für die meisten Niederschlagswerte bei  $1,0\ \mu\text{g/l}$  und es ist wahrscheinlich, daß weitere Proben MTB in Konzentrationen unter dem Berichtswert enthielten. Die maximale Konzentration lag bei  $8,7\ \mu\text{g/l}$ . Von den MTB-haltigen Niederschlagsproben wurden 83 % in den sechs Wintermonaten vom 1. Oktober bis 31. März gesammelt (DELZER et al. 1996; SQUILLACE et al. 1997a: 1836f).

Die Verdunstung von der Oberfläche fließenden Wassers wird durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der dieser Stoff aus dem Wasserkörper an die Wasser-Luft-Grenzfläche transportiert wird, und die Geschwindigkeit, mit der er aus der Wasser-Luft-Grenzfläche in den darüberliegenden Luftkörper übertritt. Der Transport im Wasserkörper wird im wesentlichen durch drei Faktoren bestimmt: Fließgeschwindigkeit des Wassers, Wassertiefe und Wassertemperatur. Der Transport in der Luft wird durch die Windge-

schwindigkeit und die Lufttemperatur bestimmt. Auch die dimensionslose Henrykonstante  $H/RT$ , eine Stoffkonstante, ist von Bedeutung (SQUILLACE et al. 1997a: 1840f).

Bei leichtflüchtigen Verbindungen ist die Gesamtverdunstung im wesentlichen eine Funktion der Geschwindigkeit, mit der die Verbindung aus dem tieferen Wasser an die Wasser-Luft-Grenzfläche gebracht wird. Abhängig von Temperatur, Wassertiefe und Fließgeschwindigkeit kann die Halbwertszeit für MTB in Fließgewässern zwischen Stunden und Monaten liegen (SQUILLACE et al. 1997a: 1840f).

Die Verdunstungshalbwertszeiten von MTB sind: 2,5 h (Bäche), 9,5 h (Flüsse) und 137 Tage (Seen) (EPA 1994a; genauere Berechnungen siehe PANKOW et al. 1996).

Die Halbwertszeiten für das leichter flüchtige Benzol sind sehr ähnlich wie für MTB. In flacheren Fließgewässern ist der Unterschied zwischen MTB und Benzol deutlicher ausgeprägt (SQUILLACE et al. 1997a: 1840f).

### **6.3.6 MTB im Grundwasser**

Verbindungen mit großer Wasserlöslichkeit, wie MTB, haben typischerweise eine geringe Sorptionsfähigkeit für die Matrix des Aquifers. Da sie wenig zurückgehalten werden, sind sie im Untergrund sehr mobil und wandern mit der Geschwindigkeit des Grundwassers an der Front der Schadstoffahne (VANCE 1998).

Vermutlich wird MTB im Wasser weder hydrolysiert noch photochemisch abgebaut. Da auch der aerobe und anaerobe Abbau gehemmt sind, ist MTB im Untergrund möglicherweise persistent (EPA 1994a; VANCE 1998).

Zu den punktförmigen MTB-Quellen, die das Grundwasser kontaminieren, gehören undichte Benzintanks. Daneben gibt es einen diffusen Eintrag aus der Atmosphäre, hauptsächlich über das Niederschlagswasser (SQUILLACE et al. 1997: 1841).

Die höchsten gefundenen Konzentrationen schwankten von 20 µg/l bis über 200 mg/l MTB im Grundwasser (EPA 1994a).

In Santa Monica (California) mußten mehrere Trinkwassergewinnungsbrunnen wegen übermäßiger Verunreinigung mit MTB (bis zu 600 ppm) abgeschaltet werden. Die hierdurch verursachten Kosten werden auf mindestens 2 Millionen US-Dollar (3,6 Millio-

nen DM; 1 US-Dollar = 1,80 DM, Stand: Frühjahr 1998) pro Jahr veranschlagt (U.S. Water News Online, July 1996). Auf Long Island (New York) mußte ein Trinkwasserbrunnen geschlossen werden, weil er durch BTEX- und MTB-Verunreinigungen gefährdet war (WEAVER et al. 1996).

Der U.S. Geological Survey führte 1993 bis 1994 Untersuchungen von oberflächennahen (shallow) Aquiferen auf 60 leichtflüchtige organische Verbindungen durch. 27 % von 210 Meßstellen in acht Stadtregionen<sup>31</sup> und 1,3 % von 524 Meßstellen in ländlichen Gebieten wiesen MTB-Gehalte auf. In den Stadtregionen waren Chloroform (Trichlormethan,  $\text{CHCl}_3$ ) mit 28 % und MTB mit 27 % die häufigsten gefundenen leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Die MTB-Konzentrationen schwankten zwischen 0,2  $\mu\text{g/l}$  (Berichtswert, reporting level) bis 23 000  $\mu\text{g/l}$  (in Denver) (SQUILLACE et al. 1995; SQUILLACE et al. 1996: 1725f; SQUILLACE et al. 1995).

### 6.3.7 Biodegradation

Die meisten Biodegradationsstudien zeigen, daß MTB biologisch nicht abgebaut wird. Offensichtlich kann der tertiäre Kohlenstoff nur schwer angegriffen werden. Auch die Etherbindung ist chemisch sehr stabil. Laborstudien (Mikrokosmosversuche) haben gezeigt, daß MTB weder unter denitrifizierenden, sulfatreduzierenden noch unter methanogenen oder aeroben Bedingungen abgebaut wird. In einigen wenigen Fällen wurde unter Feldbedingungen ein geringfügiger Abbau von MTB unter eng begrenzten Bedingungen beobachtet (MORMILE et al. 1994; YEH & NOVAK 1994; SQUILLACE et al. 1997a: 1841f). MTB-abbauende Bakterien wurden in Kläranlagen der chemischen Industrie gefunden (VANCE 1998). Im August 1998 will Joseph Salanitro den aeroben mikrobiellen Abbau von MTB in einem Feldversuch in Port Hueneme (Kalifornien) untersuchen. Bei Zugabe von Sauerstoff soll MTB von einem "Konsortium" von vier bis sechs Bakterienarten vollständig zu  $\text{CO}_2$  abgebaut werden. Es wird eine Abbaugeschwindigkeit vergleichbar BTEX erwartet (BETTS 1998b: 403A).

---

<sup>31</sup> Atlanta (Georgia), Connecticut Valley (New England), Albany (New York), Las Vegas (Nevada), Reno-Sparks (Nevada), Albuquerque (New Mexico), Denver (Colorado), Dallas-Fort Wroth (Texas).

BORDEN et al. (1997) stellten in einem mit Benzin, Diesel und MTB verunreinigten Aquifer (Porengrundwasserleiter) in North Carolina bei Anwesenheit von Sauerstoff, nicht aber bei Sauerstoffmangel einen Abbau von MTB fest. Nach drei Monaten war die ursprüngliche MTB-Konzentration von 2,1 mg/l auf 1,5 bis 1,0 mg/l gesunken. Aus nicht geklärten Gründen wurde MTB dann nicht weiter abgebaut (BORDEN et al. 1997: 1112f). Dieselbe Untersuchung zeigte ebenfalls, daß sich MTB im Grundwasser schnell ausbreitet (BORDEN et al. 1997: 1106).

Bedenken, daß MTB den biologischen Abbau von BTEX hemmt, konnten im allgemeinen nicht bestätigt werden (SQUILLACE et al. 1997a: 1842).

### **6.3.8 Sanierung punktförmiger MTB-Kontaminationen**

Die wichtigsten Sanierungsmaßnahmen in den USA sind (1) das Abpumpen des kontaminierten Wassers mit anschließender oberirdischer Weiterbehandlung (pump and treat) und (2) Bodenluftabsaugung (soil vapor extraction, SVE). Der bei diesen Maßnahmen in den Boden gelangende zusätzliche Sauerstoff fördert den biologischen Abbau der im Boden verbliebenen Restkontamination (SQUILLACE et al. 1997a: 1842).

Da MTB gut wasserlöslich ist und kaum sorbiert, ist für die Extraktion ein geringeres Spülvolumen erforderlich als für BTEX. In der Regel kommen jedoch beide Verunreinigungen zusammen vor.

Die Entfernung von MTB aus dem Spülwasser ist jedoch schwieriger. Die Reinigung durch Aktivkohlefilter ist teuer. Auch das Ausblasen (air stripping) ist wenig effektiv, da MTB eine niedrige Henry-Konstante aufweist. Durch Erwärmen des Wassers kann die Effektivität dieses Verfahrens möglicherweise verbessert werden (SQUILLACE et al. 1997a: 1842).

Die chemische Oxidation ist noch nicht hinreichend untersucht. Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) hydrolysiert MTB unter Bildung von *tertiär*-Butanol und etwas Azeton, wobei Eisen anwesend sein muß, das die Bildung von Hydroxylradikalen aus Wasserstoffperoxid katalysiert. Diese Reaktion hat keine weite Anwendbarkeit, da sie unter aeroben

Bedingungen und bei pH-Werten  $< 6,5$  nicht effektiv ist (SQUILLACE et al. 1997a: 1842).

Die Reinigung von MTB-kontaminiertem Wasser ist schätzungsweise dreißigmal so teuer wie die Reinigung von BTEX-kontaminiertem Wasser (VANCE 1998).

#### **6.4 Zusammenfassung und Fazit: Verhalten von MTB in der Umwelt**

Methyl-*tertiär*-butylether (MTB) ist eine preiswerte Alternative zu organischen Bleiverbindungen und BTEX, um die Oktanzahl von Benzin zu erhöhen. In den USA enthält 30 % des Benzins bis zu 15 Vol.-% MTB. In Deutschland enthielt Ottokraftstoff 1992/93 bis zu 7,9 Vol.-% MTB. Die Durchschnittswerte lagen aber deutlich niedriger, Sommer 1992: 1,1 Vol.-%, Winter 1992/93: 0,5 Vol.-%.

Die gesundheitlichen Auswirkungen der Beimengung von MTB zum Benzin können noch nicht abschließend beurteilt werden. Möglicherweise ruft MTB oder eines seiner Reaktionsprodukte bei sensiblen Menschen Gesundheitsbeschwerden hervor.

MTB in der Umwelt stammt aus punktförmigen und aus diffusen Quellen.

MTB ist sehr flüchtig. Es verdunstet vollständig von festen Oberflächen. Die Verdunstung von der Wasseroberfläche kann Stunden bis Tage dauern.

In der Atmosphäre wird MTB vor allem durch Reaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut, wobei *tertiär*-Butylformiat, ein möglicherweise krebserregender Stoff, gebildet wird. Die Halbwertszeit des MTB in der Luft beträgt einige Tage.

Wenn MTB-haltiges Benzin mit Wasser in Berührung kommt, lösen sich größere Mengen MTB im Wasser. Die gelöste Menge MTB kann mehr als eine Zehnerpotenz größer sein als die Menge Kohlenwasserstoffe (vor allem BTEX), die sich aus Benzin ohne sauerstoffhaltige Beimengungen im Wasser lösen.

Da MTB von der Matrix des Aquifers kaum zurückgehalten wird, breitet es sich mit derselben Geschwindigkeit aus wie das Grundwasser. Im Wasser wird es praktisch nicht abgebaut. Möglicherweise werden weitere Forschungen biologische Abbauewege von MTB aufzeigen.

In den USA mußten einige Trinkwasserbrunnen wegen Verunreinigung mit MTB geschlossen werden. Grundlage für die Festlegung der Empfehlungen für Trinkwassergrenzwerte ist die recht niedrige Geruchs- und Geschmacksschwelle für MTB. Diese liegt, soweit bekannt, deutlich unterhalb der gesundheitsschädlichen Konzentrationen.

Wegen der leichten Wasserlöslichkeit, der ungehinderten Ausbreitung mit dem Grundwasserstrom und der mangelnden Abbaubarkeit stellt die Anwesenheit von MTB in einer Benzinkontamination die Möglichkeit zur Sanierung durch Selbstreinigung grundsätzlich in Frage. Aktive Sanierungsmaßnahmen sind wenig effektiv und teuer.

## **7 RECHTSGRUNDLAGEN FÜR DIE SANIERUNG DURCH ÜBERWACHTE SELBSTREINIGUNG IN DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

Für das Schutzgut Boden begründet Art. 74 Abs. 1 Nr. 18 GG die konkurrierende Gesetzgebung. Mit Verabschiedung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) vom 17. März 1998 machte der Bund von seiner Gesetzgebungskompetenz Gebrauch. Die Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes wurde am 9. September 1998 vom Bundeskabinett beschlossen und dem Bundesrat zur Zustimmung zugeleitet (BodSchV-E).

Für das Schutzgut Wasser darf der Bund lediglich Rahmenvorschriften erlassen, die nur in Ausnahmefällen in Einzelheiten gehende oder unmittelbar geltende Regelungen enthalten dürfen (Art. 75 Abs. 1 Nr. 4 i.V.m. Abs. 2 GG). Neben dem Wasserhaushaltsgesetz (WHG) ist das Wasserrecht der Länder zu beachten.

### **7.1 Grundwassersanierung**

Da dem Bund im Wasserrecht die Kompetenz zu einer Vollregelung fehlt, begründet § 4 Abs. 3 Satz 1 BBodSchG nur dem Grunde nach eine Pflicht zur Sanierung verunreinigter Gewässer. Wegen der inhaltlich bei der Sanierung von Gewässern zu erfüllenden Maßstäbe verweist § 4 Abs. 3 BBodSchG auf die Anforderungen des Wasserrechts (HOLZWARTH et al. 1998: 156, RNr. 140).

Nach § 4 Abs. 3 Satz 1 BBodSchG sind alle in § 1 Abs. 1 WHG genannten Gewässer (oberirdische Gewässer, Küstengewässer, Grundwasser) zu sanieren, wenn sie durch schädliche Bodenveränderungen oder Altlasten verunreinigt wurden, unabhängig davon, ob für diese Gewässer förmliche Bewirtschaftungspläne nach § 36b WHG oder informelle Bewirtschaftungskonzepte bestehen oder nicht (HOLZWARTH et al. 1998: 158, RNr. 146f).

Die bei der Sanierung von Gewässern zu erfüllenden Maßstäbe werden weder durch das WHG noch durch das Wasserrecht der Länder gesetzlich konkretisiert (HOLZWARTH et al. 1998: 159, RNr. 148).

Die öffentliche Wasserversorgung ist ein allgemeines Rechtsgut, das im Rahmen des

Polizei- und Ordnungsrechts als Teil der öffentlichen Sicherheit vor Gefahren zu schützen und bei Beeinträchtigungen wiederherzustellen ist (HOLZWARTH et al. 1998: 156f, RNr. 142).

Polizeirechtliche Voraussetzung für eine behördliche Sanierungsverfügung ist das Vorliegen einer konkreten Gefahr, der mit der Sanierung begegnet werden soll. „Daher kann auch nicht die Herstellung eines wie auch immer bestimmten ursprünglichen Zustands, sondern nur die Beseitigung der Gefahr, also die Sanierung bis zum Erreichen entsprechender Werte verlangt werden. Dabei ist der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz zu beachten. Folglich muß auch nicht jede Altlast saniert werden. Für bloße Vorsorge ist in der Sanierungsverfügung kein Raum“ (BENDER et al. 1995: 288, RNr. 5/128; vgl. auch SALZWEDEL 1994 in LÜHR 1995: 59).

LÜHR (1995: 5) stellt eine erhebliche Änderung der Verwaltungspraxis bei der Behandlung von Altlastenverdachtsflächen fest: „War in der Vergangenheit ein nachgewiesenes Gefährdungspotential bereits ausreichend, um umfangreiche Sanierungsmaßnahmen auszulösen, so wurde insbesondere unter dem Einfluß der Treuhandanstalt die akute Gefahrenlage für die Schutzgüter unter Berücksichtigung des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes als Maßstab für eine Sanierungsentscheidung in den Vordergrund geholt.“

Maßstab für die Altlastensanierung ist das formelle bzw. informelle Bewirtschaftungskonzept der Wasserbehörde für das betroffene Gewässer. Dieses kann nicht im Wege der Auslegung des Gesetzes ermittelt werden kann (SALZWEDEL 1994 in LÜHR 1995: 53). „Art und Umfang sowie das Ziel der Sanierung sind von der zuständigen Behörde einzelfallbezogen unter Berücksichtigung des Schadstoffpotentials, der Schadstoffpfade, der Schutzgutexposition und der Durchführbarkeit einer konkreten Sanierung festzulegen“ (BENDER et al. 1995: 288, RNr. 5/129).

Bei einer Gefährdung des Wasserhaushalts kommt es im Gegensatz zur Bodensanierung nicht auf die Nutzung der betroffenen Grundstücke an, da die §§ 26 und 34 des WHG sowie die entsprechenden landesrechtlichen Bestimmungen nicht nach der Nutzung differenzieren (vgl. S. 70; HOLZWARTH et al. 1998: 123, RNr. 33).

Die Vollzugshinweise der Empfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für die Grundwassersanierung ([LAWA 1994] zitiert nach HOLZWARTH et al. 1998: 159, RNr. 149) enthalten keine stoffbezogenen Grenzwerte, sondern „Prüf- und Maßnahmen-schwellenwerte“ zur Orientierung der Behörden.

Ziel der Sanierung von Grundwasserschäden und Beseitigung von Gefahrenherden muß nach den von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser entwickelten Grundsätzen (LAWA 1994; Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1995: 72, Textziffer 128; LAWA 1995: 79) mindestens sein:

- (1) Gesundheitsgefahren weitestmöglich zu vermeiden,
- (2) stark ökotoxische Wirkungen und sonstige massive Umweltbeeinträchtigungen abzuwehren,
- (3) Nutzungen wieder zu ermöglichen und
- (4) wertvolle Schutzgüter in ihrem Bestand zu sichern und ihre Funktion wiederherzustellen.

Für die Dringlichkeit der Sanierungen ist eine Rangfolge festzulegen. „da die vorhandenen Mittel nicht für eine rasche und gleichzeitige Sanierung aller Fälle ausreichen“ (LAWA 1995: 79). Dabei sind unter anderem die erreichbare Wirkung und die Kosten sowie das Abbauverhalten der Stoffe zu berücksichtigen. „Maßnahmen zur Abwehr von Gefahren für die menschliche Gesundheit (Trinkwasser) besitzen dabei höchste Priorität“ (LAWA 1995: 79f).

„Im übrigen wird ohnehin vielfach nicht das Ziel eines natürlichen Zustandes des Grundwassers verfolgt, das - wenn überhaupt - nur mit unverhältnismäßigem Aufwand erreichbar wäre“ (LAWA 1995: 80; vgl. auch Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1995: 71, Textziffer 122).

## **7.2 Bodensanierung**

§ 4 Abs. 2 BBodSchG begründet die Pflicht zur Abwehr der von einem Grundstück drohenden Gefahr schädlicher Bodenveränderungen. Darüberhinaus besteht eine Pflicht zur

Sanierung von Boden, Altlasten und der durch Altlasten verursachten Gewässerverunreinigungen, so daß dauerhaft keine Gefahren, erheblichen Nachteile oder erheblichen Belästigungen entstehen (§ 4 Abs. 3 Satz 1 BBodSchG).

Das BBodSchG verwendet einen weiten Sanierungsbegriff, der neben Dekontaminations- auch Sicherungsmaßnahmen einschließt, die eine Ausbreitung der Schadstoffe langfristig verhindern (Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen 1995: 21f, Textziffer 20; § 2 Abs. 7, § 4 Abs. 3 Satz 2 BBodSchG). Im Gesetz wird kein Rangverhältnis der Sanierungsmaßnahmen festgelegt (HOLZWARTH et al. 1998: 89, RNr. 53).

Soweit eine Sanierung nicht möglich oder unzumutbar ist, sind sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen durchzuführen (§ 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG). Darunter sind insbesondere Maßnahmen zur Nutzungsbeschränkung zu verstehen (§ 2 Abs. 8 BBodSchG). Den sonstigen Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen nach § 2 Abs. 8 BBodSchG, die nicht als Sanierungsmaßnahmen bezeichnet werden, kommt im Gegensatz zu Dekontaminations- und Sicherungsmaßnahmen nur subsidiäre Bedeutung zu (HOLZWARTH et al. 1998: 90, RNr. 55).

Bei der Erfüllung der Sanierungspflicht sind die planungsrechtlich zulässige Nutzung des Grundstücks und das sich daraus ergebende Schutzbedürfnis zu beachten (§ 4 Abs. 4 BBodSchG). Diese Abstufung der im Einzelfall durchzuführenden Maßnahmen nach der Nutzung ist aufgrund des Grundsatzes der Verhältnismäßigkeit geboten: vom Sanierungspflichtigen darf nicht mehr als erforderlich verlangt werden. Soweit die öffentliche Hand zur Sanierung verpflichtet ist, dient diese Regelung dem effektiven Einsatz der begrenzten öffentlichen Mittel (HOLZWARTH et al. 1998: 34, RNr. 85).

### **7.3 Überwachte Selbstreinigung als sonstige Schutzmaßnahme**

Mikrobiologischer Schadstoffabbau in situ und Schadstoffretention sind, sofern sie ohne Eingriff des Menschen ablaufen, natürliche Prozesse, die nicht unter den Begriff „Maßnahme“ fallen. Als Maßnahmen, weil aktiv vom Menschen durchgeführt, sind allein die Überwachung der natürlich ablaufenden Prozesse und die in der Regel verhängten Zugangs- und Nutzungsbeschränkungen anzusehen. Für den Fall, daß die natürlichen Selbstreinigungsprozesse wider Erwarten nicht zur dauerhaften Gefahrenabwehr ausrei-

chen, kann dies durch die Überwachung frühzeitig erkannt und können aktive Maßnahmen zur Gefahrenabwehr ergriffen werden.

Die überwachte Selbstreinigung kann als sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahme im Sinne von § 2 Abs. 8 BBodSchG aufgefaßt werden. Darunter werden Maßnahmen verstanden, die keine Sanierungen sind, die aber geeignet sind, Gefahren, erhebliche Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit zu verhindern oder zu vermindern. Der BodSchV-E stellt keine weitergehenden Anforderungen an die Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen.

Überwachte Selbstreinigung ist somit nach § 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG den Sanierungsmaßnahmen in der Rangfolge nachgeordnet. Sie kommt nur in Betracht, soweit Sanierungsmaßnahmen nicht in der Lage sind, die Anforderungen zur Abwehr von Gefahren nach § 4 Abs. 3 Satz 1 und 2 zu erfüllen oder dies nicht zumutbar ist.

Es ist im Einzelfall in einer ersten Stufe zu prüfen, ob (aktive) Sanierungsmaßnahmen in der Lage sind, den Boden, Altlasten sowie die durch schädliche Bodenverunreinigungen oder Altlasten verursachten Verunreinigungen von Gewässern so zu sanieren, daß dauerhaft keine Gefahren, erheblichen Nachteile oder erheblichen Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit entstehen (§ 4 Abs. 3 Satz 1 BBodSchG). Es bestehen zumindest Zweifel daran, ob aktive Sanierungsmaßnahmen zur Gefahrenabwehr ausreichen (vgl. Kapitel 2.8).

Können (aktive) Sanierungsmaßnahmen die Gefahren ausreichend abwehren, so ist in der zweiten Stufe die Verhältnismäßigkeit der aktiven Sanierungsmaßnahme im Vergleich zu überwachter Selbstreinigung zu prüfen. Eine Maßnahme ist unzumutbar, wenn sie bei vergleichbarem Sanierungserfolg wesentlich teurer als andere Maßnahmen ist.

Bei der Verhältnismäßigkeitsprüfung sollte auch geprüft werden, welche Gefahren von der Sanierungsmaßnahme selbst ausgehen. Hierzu kann eine Ökobilanz aufgestellt werden, in der die ökologischen Vor- und Nachteile der Sanierungsalternativen über den gesamten Sanierungszeitraum betrachtet werden. Zu den ökologischen Vorteilen der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung vergleiche Kapitel 2.3 Ziffer (1), (2), (9) und (10).

#### **7.4 Überwachte Selbstreinigung als Dekontaminationsmaßnahme**

Nach einer anderen Auffassung könnten die natürlich ablaufenden Vorgänge der Verminderung von Schadstofffracht und Schadstoffausbreitung zusammen mit den Überwachungs- und Beschränkungsmaßnahmen als eine Einheit betrachtet werden. Nach dieser Auffassung wäre die überwachte Selbstreinigung dem Begriff Dekontaminationsmaßnahmen nach § 2 Abs. 7 Ziffer 1 BBodSchG unterzuordnen.

Nach § 5 Abs. 2 BodSchV-E sind Dekontaminationsmaßnahmen zur Sanierung geeignet, „wenn sie auf technisch und wirtschaftlich durchführbaren Verfahren beruhen, die ihre praktische Eignung zur umweltverträglichen Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe gesichert erscheinen lassen. Dabei sind auch die Folgen des Eingriffs insbesondere für Böden und Gewässer zu berücksichtigen. Geeignet sind auch andere Verfahren, wenn ihre Anwendung im Vergleich zu den in Satz 1 genannten Verfahren gleichwertige oder günstigere Auswirkungen hinsichtlich der Schadstoffminderung oder der Umwelt einschließlich der Kosten erwarten läßt“.

#### **7.5 Sicherungsmaßnahmen: Konflikt zum Entsiegelungsgebot**

Die gesetzlichen Anforderungen an Sicherungsmaßnahmen sind in § 5 Abs. 4 BodSchV-E festgelegt: „Sicherungsmaßnahmen sind zur Sanierung geeignet, wenn sie gewährleisten, daß durch die im Boden oder in Altlasten verbleibenden Schadstoffe langfristig keine Gefahren, erheblichen Nachteile oder erhebliche Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit entstehen. Hierbei ist das Gefahrenpotential der im Boden verbleibenden Schadstoffe und deren Umwandlungsprodukte zu berücksichtigen. Eine nachträgliche Wiederherstellung der Sicherungswirkung im Sinne von Satz 1 muß möglich sein“.

„Als Sicherungsmaßnahme kommt auch eine geeignete Abdeckung schädlich veränderter Böden oder Altlasten mit einer Bodenschicht oder eine Versiegelung in Betracht, insbesondere um einem Abtrag von schadstoffhaltigem Bodenmaterial durch Wasser- oder Winderosion oder der Verlagerung von Schadstoffen über das Sickerwasser zu begegnen“ (§ 5 Abs. 5 BodSchV-E). Diese untergesetzliche Regelung steht in Konflikt zu

der gesetzlichen Forderung nach Entsiegelung (§ 5 BBodSchG; vgl. z. B. auch § 43 Abs. 3 HWG).

### 7.6 Stand der Technik

„Stand der Technik“ wird in § 12 Abs. 3 KrW-/AbfG definiert als „Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen, der die praktische Eignung einer Maßnahme für eine umweltverträgliche Abfallbeseitigung gesichert erscheinen läßt.“ Entsprechende Legaldefinitionen sind in § 3 Abs. 6 BImSchG und § 3 Abs. 9 GefStoffV enthalten.

Diese Verfahren, Einrichtungen oder Betriebsweisen müssen noch nicht notwendigerweise allgemein anerkannt sein. Vorausgesetzt wird aber ein Entwicklungsstand, der die praktische Eignung im technischen Maßstab gesichert erscheinen läßt (BENDER et al. 1995: 346, RNr. 6/114). Eine Aufklärung der Wirkungszusammenhänge ist nicht erforderlich (BENDER et al. 1995: 443f, RNr. 7/134).

BBodSchG und BodSchV-E verwenden den Begriff „Stand der Technik“ nicht. Nach § 5 Abs. 2 BodSchV-E sind Dekontaminationsmaßnahmen zur Sanierung geeignet, „wenn sie auf technisch und wirtschaftlich durchführbaren Verfahren beruhen, die ihre praktische Eignung zur umweltverträglichen Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe gesichert erscheinen lassen. Auch für Sicherungsmaßnahmen gelten nach § 5 Abs. 4 BodSchV-E keine dem Stand der Technik entsprechenden Anforderungen.

Das Bodenschutzrecht stellt nicht auf Verfahren, sondern auf geeignete Maßnahmen ab. Die Eignung ist somit nicht generell, sondern im Einzelfall nachzuweisen.

Sanierung, Sicherung und sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen fallen unter das Gebot zur Gefahrenabwehr (§ 4 Abs. 3). Der Rechtsbegriff „Stand der Technik“ wird vor allem im Recht der technischen Sicherheit verwendet und ist eher der Umweltvorsorge zuzuordnen. Im Gegensatz zum BBodSchG, das auf eine Maßnahme im Einzelfall abstellt, stellen z. B. das BImSchG oder die GefStoffV auf den Stand der Technik ab.

### **7.7 Zusammenfassung: Sanierung durch überwachte Selbstreinigung nach BBodSchG**

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kann als sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahme nach § 2 Abs. 8 BBodSchG bzw. als Dekontaminationsmaßnahme nach § 2 Abs. 7 BodSchG aufgefaßt werden.

Überwachte Selbstreinigung ist ein in den Vereinigten Staaten von Amerika häufig eingesetztes Verfahren zur Sanierung von Mineralölverunreinigungen. Die Beispiele belegen, daß dieses Verfahren die gesetzlichen Anforderungen nach § 2 Abs. 7 und § 4 Abs. 3 und 4 BBodSchG i. V. m. § 5 Abs. 2 BodSchV-E erfüllen kann. Überwachte Selbstreinigung ist somit nach deutschem Recht genehmigungsfähig.

Maßstab für die Sanierung ist die Gefahrenabwehr. Dabei ist die Verhältnismäßigkeit insbesondere auch in Hinblick auf die Kosten der angeordneten Maßnahmen zu beachten. In vielen Fällen ist überwachte Selbstreinigung wirtschaftlicher als herkömmliche, aktive Sanierungsverfahren. Die Gefahr, daß bei der Umlagerung von Boden oder beim Abpumpen des Grundwassers Schadstoffe in die Atmosphäre entweichen, wird vermieden. Die natürliche Lagerung des Bodens wird nicht verändert.

Der Rechtsbegriff „Stand der Technik“ wird im Bodenschutzrecht nicht verwendet. Genehmigungsfähig sind nach BBodSchG Maßnahmen, nicht Verfahren.

Es ist im Einzelfall in einer Ermessensentscheidung zu prüfen, ob die überwachte Selbstreinigung zur Gefahrenabwehr geeignet ist. Wird das Verfahren als sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahme aufgefaßt, ist zusätzlich nachzuweisen, daß in der gesetzlichen Rangfolge vorgeordnete Sanierungsmaßnahmen ungeeignet oder unzumutbar sind. Eine Sanierungsmaßnahme kann auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht zumutbar sein.

Es ist verwaltungsverfahrenstechnisch sicherzustellen, daß die Sanierung durch überwachte Selbstreinigung nur an dafür geeigneten Standorten eingesetzt wird.

## 8 ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG UND EMPFEHLUNGEN

### 8.1 Wirksamkeit und Zuverlässigkeit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung

Wirksamkeit und Zuverlässigkeit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung hängen mehr noch als bei anderen in situ Verfahren von den Standortbedingungen ab. Eine Entscheidung für Sanierung durch Selbstreinigung stellt erhöhte Anforderungen an die Standorterkundung.

Die an der Selbstreinigung beteiligten natürlichen Prozesse sind nur teilweise bekannt. Die Standortbedingungen können, insbesondere bei heterogenen hydrogeologischen Verhältnissen, immer nur begrenzt erkundet werden. Bei der Modellierung dieser Prozesse müssen notwendigerweise vereinfachende Annahmen gemacht werden, so daß Voraussagen immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. In vielen Fällen sollten bereits im voraus Ausweichmaßnahmen geplant werden, die zum Einsatz kommen, falls die Selbstreinigungsprozesse entgegen den Berechnungen nicht zur Gefahrenabwehr ausreichen. Zwischen dem Reaktionsraum und den Schutzgütern ist ein genügend großer Sicherheitsabstand einzuhalten. Die Sanierung durch Selbstreinigung kann mehrere Jahrzehnte dauern und erfordert eine Langzeitüberwachung.

Für die Sanierung durch Selbstreinigung eignen sich insbesondere gut durchlässige, zum Beispiel sandige Substrate mit einer für einen vollständigen aeroben Abbau ausreichenden Sauerstoffversorgung. Mineralölkohlenwasserstoffe werden aerob verhältnismäßig gut abgebaut, so daß mit einer schrumpfenden Schadstofffahne zu rechnen ist.

Bei geringerer Permeabilität des Aquifers reicht die Grundwasserfließgeschwindigkeit möglicherweise nicht aus, den benötigten Sauerstoff in ausreichender Menge an den Ort des Schadstoffabbaus heranzutransportieren, so daß sich eine anoxische Zone ausbildet. Bei Anwesenheit von Nitrat, Sulfat, Eisen(III) oder anderen Elektronenakzeptoren können die Mineralölkohlenwasserstoffe anaerob abgebaut werden. Der anaerobe Abbau ist langsamer als der aerobe und es kann eine stabile Schadstofffahne entstehen.

Kluft- und Karstgrundwasserleiter sind nach heutigem Kenntnisstand für Sanierung durch Selbstreinigung ungeeignet.

In den USA gibt es umfangreiche Erfahrungen mit der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kleinerer Verunreinigungen, wie sie von undichten Mineralöltanks ausgehen. Bei großen Verunreinigungen wurde eine Sanierung durch Selbstreinigung als alleiniges Verfahren bisher, soweit bekannt, nicht angewendet. Bei hohen Schadstoffkonzentrationen (größer als 2,0 bis 2,5 Mass.-% Mineralölkohlenwasserstoffe) gilt Sanierung durch Selbstreinigung als ungeeignet. Das Beispiel Bemidji zeigt aber, daß Selbstreinigung auch bei großen Kontaminationen geeignet sein kann, das Grundwasser zu sanieren und die von der Altlast ausgehenden Gefahren wirksam abzuwehren. Bei Bemidji bildet eine Restkontamination von 80 bis 160 m<sup>3</sup> Rohöl einen auf dem Grundwasser schwimmenden 1 bis 1,5 m mächtigen Ölkörper mit einer Ausdehnung von 15 x 70 m<sup>2</sup>.

Voraussetzung für eine Sanierung durch Selbstreinigung ist die Kontrolle der Kontaminationsquelle (Beseitigung undichter Fässer, Tanks usw.). Die ausgeflossene nichtwäßrige Phase ist soweit wie möglich zu entfernen. Dadurch kann die für die Sanierung benötigte Zeit abgekürzt werden. Bei hohen Konzentrationen, insbesondere bei Anwesenheit von öliger Phase, kann die Selbstreinigung sehr lange dauern.

In der Regel empfiehlt sich eine Kombination von Selbstreinigung mit aktiven Sanierungsmaßnahmen. Selbstreinigung eignet sich besonders als Schönungsmaßnahme zur Beseitigung von Restkontaminationen und zur Sanierung von gering verschmutzten Teilflächen.

## **8.2 Wirksamkeit der Selbstreinigung in Abhängigkeit von der Art der Kontamination**

Sanierung durch Selbstreinigung eignet sich für niedermolekulare, leichtflüchtige Mineralölkohlenwasserstoffe, insbesondere für den Abbau von BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylolen). Höhermolekulare Mineralölkohlenwasserstoffe werden langsamer abgebaut, haben aber geringere Wasserlöslichkeit, verdampfen weniger leicht und sind im Aquifer weniger mobil.

Vergaserkraftstoff (Benzin) wird leichter abgebaut als Mitteldestillate (Kerosin, Diesel/Heizöl) und diese wiederum leichter als Schmieröle. Schmieröle sind zähflüssig und breiten sich im Boden nur wenig aus. Bei Schmierölen ist eine ex situ Behandlung möglicherweise kostengünstiger als Sanierung durch überwachte Selbstreinigung.

Die Anwesenheit von gut wasserlöslichen mobilen, aber schwer abbaubaren Verbindungen kann die Möglichkeit zur Sanierung durch Selbstreinigung grundsätzlich in Frage stellen. Zu diesen Verbindungen gehört Methyl-*tertiär*-butylether (MTB), der dem Benzin zugesetzt wird.

Halogenkohlenwasserstoffe werden ebenfalls biologisch abgebaut, doch erfolgt der Abbau über einen Mechanismus, der vom Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen verschieden ist. Die natürlichen Bedingungen für einen endogenen mikrobiellen Abbau von Halogenkohlenwasserstoffen sind möglicherweise nicht häufig zu finden. Die technische Anleitung der US-Luftwaffe ist ausdrücklich nicht auf Halogenkohlenwasserstoffe anwendbar.

### **8.3 Kosten der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung**

Die Grenzkosten für eine Extraktion steigen bei sinkenden Schadstoffkonzentrationen stark an. Bei dichten und heterogenen Substraten ist es überhaupt fraglich, ob die durch gesetzliche Grenzwerte vorgegebenen Sanierungsziele durch Extraktion erreicht werden können.

Bei Sanierung durch überwachte Selbstreinigungen sind die Kosten für die Sanierungsuntersuchung 10 bis 15 % höher als bei ingenieurtechnischen Maßnahmen. Dafür entfallen Kosten für Umlagerung, Extraktion, Chemikalien, Deponierung usw. Kosten entstehen vor allem für die Langzeitüberwachung der Selbstreinigungsprozesse.

Die Verfahrenskosten für überwachte Selbstreinigung von MKW-Schäden dürften bei 200 000 bis 400 000 DM je Standort liegen (1 US-Dollar = 1,80 DM).

Es ist zu erwarten, daß der Kostenvorteil einer Sanierung durch überwachte Selbstreinigung gegenüber aktiven Sanierungsverfahren mit sinkenden Schadstoffkonzentrationen

nen größer wird. Bei hohen Schadstoffkonzentrationen und kleinen Volumina sind aktive Sanierungsmaßnahmen möglicherweise kostengünstiger.

Die für die Sanierung benötigte Zeit kann ein entscheidender Faktor für die Auswahl von Sanierungsmaßnahmen sein. Sanierung durch überwachte Selbstreinigung benötigt voraussichtlich länger als aktive Sanierungsmaßnahmen zur Erreichung der Sanierungsziele. Dabei können Kosten für eine entgangene höherwertige Folgenutzung des zu sanierenden Grundstücks entstehen. Für die hier betrachteten ehemaligen militärischen Tanklager ist die zivile Folgenutzung meist Renaturierung und Eingliederung in die Forstwirtschaft, so daß nur ein geringer finanzieller Anreiz zu einer beschleunigten Sanierung besteht.

#### **8.4 Auswirkung von Sicherungsmaßnahmen auf die Selbstreinigung**

Die deutsche Mineralölindustrie hat ein Positionspapier zu Bodenverunreinigungen durch Mineralölprodukte veröffentlicht (ALFKE et al. 1996). Zur Abwehr der von Mineralölkontaminationen im Untergrund ausgehenden Gefährdung wird fast durchweg eine Sicherung durch Versiegelung der Bodenoberfläche vorgeschlagen (ALFKE et al. 1996: 343, 346). Eine solche Abdeckung und Versiegelung ist nach § 5 Abs. 5 BodSchV-E ausdrücklich erlaubt, auch wenn dies im Widerspruch zu dem Gebot zur Flächenentsiegelung nach § 5 BBodSchG steht (vgl. auch § 43 Abs. 3 HWG).

Versiegelungen des Bodens sind schädliche Bodenveränderungen im Sinne des BBodSchG. Sie stellen Beeinträchtigungen der natürlichen Bodenfunktionen dar und beeinträchtigen daneben die Funktion des Bodens als Archiv der Natur- und Kulturgeschichte (SCHLABACH 1998: 52).

Eine Flächenversiegelung verhindert den Zutritt von Sickerwasser und es ist zu erwarten, daß damit auch die Nachlieferung von Elektronenakzeptoren und die natürliche Selbstreinigung weitgehend unterbunden werden. Durch eine Versiegelung wird die Verunreinigung nicht beseitigt, sondern vielmehr konserviert. Ähnlich sind andere Sicherungsmaßnahmen zu beurteilen, wie die Konstruktion wasserdichter Wände, die im Boden bis zur wasserstauenden Schicht reichen und den Zu- und Abfluß von Grundwasser verhindern sollen.

Auch bei chlorierten Lösungsmitteln kann die Nachlieferung von Primärsubstrat, das für den cometabolischen Abbau benötigt wird, durch die Versiegelung und andere Sicherungsmaßnahmen unterbunden und der weitere Abbau verhindert werden (EPA, OSWER 1997b: 12).

Die US-Bundesumweltbehörde spricht sich gegen die Oberflächenversiegelung als alleinige Maßnahme zur Kontrolle der Ausbreitung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen aus. Oberflächenversiegelung kann aber die Wirksamkeit der Bodenluftabsaugung erhöhen, indem die Versickerung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen ins Grundwasser vermindert und die Reichweite von Absaugbrunnen vergrößert wird (EPA, OSWER 1993b: 8).

Bei fortgesetzter gewerblicher oder industrieller Flächennutzung mag eine Flächenversiegelung die preiswerteste Alternative sein, eine akute Gefährdung abzuwehren, die Bodenverunreinigung bleibt jedoch weiterhin bestehen. Ein Abbau der Schadstoffe durch Selbstreinigung wird verhindert. Bei einer zukünftigen Flächenumwidmung wird eine Dekontamination erforderlich sein.

### **8.5 Indikatoren zur Überwachung der Schadstoffahne**

Bei genauer Kenntnis des hydrochemischen Milieus im Abstrom der Altlast läßt sich das Meßprogramm für die Langzeitüberwachung auf wenige signifikante Parameter reduzieren. Dazu gehören verhältnismäßig einfach zu messende physikalisch-chemische und anorganische Parameter wie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential, gelöster Sauerstoff, Basengehalt (Alkalinität), Nitrat, Sulfat, Methan und Eisen(II) (vgl. Kapitel 11.3.2).

Mit Hilfe geoelektrischer Verfahren können die Ausdehnung der Schadstoffahne bestimmt und geeignete Orte für Meßpegel festgelegt werden (vgl. Kapitel 5.3).

## 8.6 Zusammenfassung und Empfehlungen

Sanierung von Mineralölkontaminationen von Boden und Grundwasser durch überwachte Selbstreinigung ist nach deutschem Recht zulässig. Je nachdem, ob sie als Dekontaminations- oder sonstige Schutzmaßnahme angesehen wird, ergeben sich unterschiedliche rechtliche Beweisanforderungen. In beiden Fällen ist in einer Einzelfallprüfung nachzuweisen, daß überwachte Selbstreinigung zur Gefahrenabwehr geeignet ist. Dekontaminationsmaßnahmen müssen auf technisch und wirtschaftlich durchführbaren Verfahren beruhen, die ihre praktische Eignung zur umweltverträglichen Beseitigung oder Verminderung von Schadstoffen gesichert erscheinen lassen. Bei sonstigen Schutzmaßnahmen ist nachzuweisen, daß (andere) Dekontaminations- und Sicherungsmaßnahmen im Sinne des BBodSchG ungeeignet oder, zum Beispiel wegen der Kosten, unzumutbar sind.

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung dürfte insbesondere an ehemaligen militärischen Tanklagerstandorten, die durch Mineralölkohlenwasserstoffe kontaminiert sind und aufgefördert werden sollen, eine technisch und wirtschaftlich sinnvolle Ergänzung oder Alternative zu aktiven Sanierungsmaßnahmen sein. Ein Vergleich der Kosten verschiedener Sanierungsalternativen ist einzelfallbezogen durchzuführen.

Voraussetzung für eine Sanierung durch überwachte Selbstreinigung ist der Nachweis, daß Selbstreinigung geeignet ist, eine Gefährdung der Schutzgüter auszuschließen. Dieser Nachweis kann durch historisch belegte Schadstoffabnahme sowie durch geochemische oder mikrobiologische Belege für einen Schadstoffabbau am Standort erbracht werden. Insbesondere bei größeren Schäden kann es erforderlich sein, die überwachte Selbstreinigung mit aktiven Maßnahmen zu kombinieren. Zumindest sollte die Schadstoffquelle beseitigt und die mobile ölige Phase soweit wie möglich entfernt werden. In jedem Fall ist eine Langzeitüberwachung der Selbstreinigungsprozesse erforderlich.

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kann eine geeignete Vorgehensweise bei Mineralölkontaminationen von Porengrundwasserleitern sein. Sie erscheint besonders geeignet bei durchlässigen Substraten mit einer für einen aeroben Abbau genügend großen Sauerstoffversorgung. Selbstreinigung kann auch bei weniger durchlässigen Sub-

straten und unter anoxischen Bedingungen zur Abwehr der von der Altlast ausgehenden Gefahren ausreichen. Unter anoxischen Bedingungen dauert der Abbau von Mineralöl erfahrungsgemäß länger als bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Sanierung durch Selbstreinigung sollte nur dort zugelassen werden, wo sich die Schadstoffe nicht weiter im Grundwasser ausbreiten. Kluft- und Karstgrundwasserleiter sind nach heutigem Kenntnisstand für Sanierung durch Selbstreinigung ungeeignet.

Oberflächenversiegelung und andere Sicherungsmaßnahmen, die den Wasser- oder Gasaustausch verhindern sollen, unterbinden die Selbstreinigung und konservieren die Altlast. Sie sind abzulehnen, wenn eine nachhaltige Sanierung angestrebt wird.

Anwesenheit von Methyl-*tertiär*-butylether (MTB) stellt die Möglichkeit einer Sanierung durch überwachte Selbstreinigung grundsätzlich in Frage.

Ein unzureichender Nachweis, daß Sanierung durch überwachte Selbstreinigung in der Lage ist, die von der Altlast ausgehenden Gefahren abzuwehren, kann das Verfahren in Mißkredit bringen. Zur Absicherung, Vereinheitlichung und Beschleunigung des Genehmigungsverfahrens und der technischen Implementation der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung erscheint eine bundeseinheitliche untergesetzliche Normierung sinnvoll.

Sanierung durch überwachte Selbstreinigung kann auch aus Gründen des Arbeitsschutzes und des Umweltschutzes eine sinnvolle Vorgehensweise zur Beseitigung von Altlasten sein.

## 9 SCHRIFTENVERZEICHNIS

Die im Text in runden Klammern genannten Schriften wurden im Original bearbeitet. Die in eckigen Klammern genannten Schriften lagen nicht im Original vor, sondern werden aus anderen Schriften zitiert.

- (1) ALFKE, G., & NEUMANN, J., & SCHEIDT, G., & SCHULTZE, J., & TRAUTWEIN, W.-P. (1996): Bodenverunreinigungen durch Mineralölprodukte. Positionspapier der Mineralölindustrie. - Erdöl, Erdgas, Kohle, 112 (9): 341-347; Hamburg, Wien (Urban).
- (2) AMDUR, M. O. (1960): The Response of Guinea Pigs to Inhalation of Formaldehyde and Formic Acid Alone and With a Sodium Chloride Aerosole. - Int. J. Air Pollut., 3: 201-220.
- (3) American Chemical Society (1996): Facts and Figures for the Chemical Industry, 1. Production by the U.S. Chemical Industry. - Chem. & Engineering News, June 24, 1996: 40-46. - [zitiert in: <http://www.sdc.usgs.gov/nawqa/vocns/mtbe/bib/nro2.html>]
- (4) American Petroleum Institute (1985): Laboratory Study on Solubilities of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater. - American Petroleum Institute, Publication Number 4395.
- (5) ASTM, E 1739-95, Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites. - 51 S.; West Conshohocken, Pa. (American Society for Testing and Materials).
- (6) ASTSWMO (1998): MSTSWMO MTBE Workgroup - Newsletter #3 - June 2, 1998. - (Association of State and Territorial Solid Waste Management Officials). - [<http://www.astswmo.org/Publications/ascii/mtbenew3.txt>]
- (7) ATLAS, R. M. (1984): Petroleum Microbiology. - New York (Macmillan).
- (8) ATLAS, R. M. T., & CERNIGLIA, C. E. (1995): Bioremediation of Petroleum Pollutants - Diversity and Environmental Aspects of Hydrocarbon Biodegradation. - Bioscience, 45 (5): 332-338; Washington, DC (Amer. Inst. Biol. Sci.).
- (9) BACHMANN, G., & BANNICK, C. G., & GIESE, E., & GLANTE, F., & KIENE, A., & KONIETZKA, R., & RÜCK, F., & SCHMIDT, S., & TERYTZE, K., & BORRIES, D. VON (1998): Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. - 121 S.; Berlin (Erich Schmidt).
- (10) BAEDECKER, M. J., & SIEGEL, D. I., & BENNETT, Ph., & COZZARELLI, I. M. (1989): The Fate and Effect of Crude Oil in a Shallow Aquifer. I. The Distribution of Chemical Species and Geochemical Facies. - U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program - Proceedings of the Technical Meeting,

- Phoenix, Arizona, September 26-30, 1988. - U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4220: 13-20.
- (11) BAEDECKER, M., & COZZARELLI, I. M., & EGANHOUSE, R. P., & SIEGEL, D. I., & BENNETT, Ph. C. (1993): Crude Oil in a Shallow Sand and Gravel Aquifer - III. Biogeochemical Reactions and Mass Balance Modelling in Anoxic Groundwater. - *Appl. Geochem.*, 8: 569-586; Oxford u. a. (Pergamon).
  - (12) BAEDECKER, M. J., & COZZARELLI, I. M., & BENNETT, Ph. C., & EGANHOUSE, R. P., & HULT, M. (1996): Evolution of the Contaminant Plume in an Aquifer Contaminated with Crude Oil, Bemidji, Minnesota. - In: MORGANWALP, D. W., & ARONSON, D. A. [Hrsg.]: USGS Toxic Substances Hydrology Program - Proceedings of the Technical Meeting, Colorado Springs, CO, Sept. 20-24, 1993. - USGS Water-Resources Investigations Report 94-4015, Bd. 1 von 2: 613-619; Tallahassee, FL.
  - (13) BAKER, K. H., & HERSON, D. S. [Hrsg.] (1994): Bioremediation. - XVI, 376 S.; New York u. a. (McGraw-Hill).
  - (14) BANKS, D., & BAULINS, L., & LACIS, A., & SICHOVS, G., & MISUND, A. (1997): How to Map Hydrocarbon Contamination of Groundwater Without Analysing for Organics. - In: NATO Advanced Research Workshop "Environmental Contamination and Remediation Practices at Former and Present Military Bases", October 12-17, 1997, Vilnius, Lithuania. - 16 S.
  - (15) BARKER, J. F., & WILSON, J. T. (1992): Natural Biological Attenuation of Aromatic Hydrocarbons Under Anaerobic Conditions. - In: Subsurface Restoration Conference-Proceedings of the Third International Conference on Ground Water Quality Research, Dallas, Texas, June 21-24, 1992: 57-58.
  - (16) BATTELLE (1995): Test Plan and Technical Protocol for Bioslurping, Rev. 2. - Brooks Air Force Base, San Antonio, Texas (US Air Force Center for Environmental Excellence).
  - (17) BBodSchG (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz - BBodSchG) vom 17. März 1998
  - (18) BENDER, B., & SPARWASSER, R., & ENGEL, R. (1995): Umweltrecht. Grundzüge des öffentlichen Umweltschutzrechts. - 3. Aufl., 659 S.; Heidelberg (Müller).
  - (19) BENNETT, P. C., & SIEGEL, D. I., & BAEDECKER, M. J., & HULT, M. F. (1993): Crude Oil in a Shallow Sand and Gravel Aquifer - I. Hydrogeology and Inorganic Geochemistry. - *Appl. Geochem.*, 8: 529-549; Oxford u. a. (Pergamon).
  - (20) BETTS, K. S. (1998a): New Cleanup Technologies Battle Credibility Gap. More Rigorous Testing Could Help Reinvigorate the Market for Innovative Technologies, Says a New Study. But Not Everyone Agrees that it is Practical. - *Environ. Sci. & Technol.*, June 1: 266A-270A; Washington, DC (American Chemical Society).

- (21) BETTS, K. S. (1998b): Field Trial for MTBE Bioremediation Method. - Environ. Sci. & Technol., Sept. 1: 403A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (22) BMU (1997): Ableitung von Bodenwerten. Bewertung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten (Stand 28.05.1997). - Bonn (Bundesministerium f. Umwelt, Naturschutz u. Reaktorsicherheit). - [<http://195.80.205.1/bmugesamtdaten/altlastenneu/t%5Fbodwer.htm>]
- (23) BodSchV-E (1998a): Entwurf Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BodSchV) vom 15. Juni 1998. - Bonn (Bundesministerium f. Umwelt, Naturschutz u. Reaktorsicherheit).
- (24) BodSchV-E (1998b): Entwurf Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BodSchV) beschlossen vom Bundeskabinett in seiner Sitzung vom 9. September 1998. - Bonn (Bundesministerium f. Umwelt, Naturschutz u. Reaktorsicherheit). - [[http://195.80.205.1/bmugesamtdaten/boden/t\\_bodsch.htm](http://195.80.205.1/bmugesamtdaten/boden/t_bodsch.htm)]
- (25) BORDEN, R. C., & DANIEL, R. A., & LEBRUN, L. E. IV, & DAVIS, Ch. W. (1997): Intrinsic Biodegradation of MTBE and BTEX in a Gasoline-Contaminated Aquifer. - Water Resources Research, 33 (5): 1105-1115.
- (26) BRACKE, R. (1995): Auswahlkriterien für Sanierungstechniken und Ermittlung maßgeblicher Leistungen bei der Sanierung von Altlasten. - Diss. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. - VII, 281 S.: 197-211; Aachen.
- (27) BRADY, P. V., & BORNS, D. J., & BRADY, M. V. (1997): Natural Attenuation CERCLA, RBCAs, and the Future of Environmental Remediation. - 299 S.
- (28) BURKHARDT, D., & BELLERT, F., & BEYER, J., & BONGARTZ, A., & ENGEL, H., & FORSTHOFER, K., & FRANZ, A., & GERDES, A., & HEINRICH, B., & HOPPE, Ch., & KOETHE, H., & MÜHLSTEIN, K., & MÜLLER, C., & SOHR, J. (1996): Vorgehensweise und methodische Instrumentarien bei der Untersuchung militärischer Liegenschaften. - Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Afallwirtschaft - Forschungsbericht 303 00 100, UBA-FB 96-069. - Texte 48/96 - 279 S.; Berlin (Umweltbundesamt).
- (29) CALAMUR, N., & CARRERA, M. E., & WILSAK, R. (1991): Butylenes. - In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Bd. 4: 701-735; New York u. a. (Wiley).
- (30) CARACAS (1998): International Workshop Risk Assessment Models and Risk Management for Contaminated Sites. - Bonn (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Berlin (Umweltbundesamt).
- (31) CD RÖMPP Chemie Lexikon (1995) - 9. Aufl. auf CD-ROM, Version 1.0; Stuttgart u. a. (Thieme).

- (32) CHAPELLE, F. (1993): *Ground-Water Microbiology and Geochemistry*. - 424 S.; New York u. a. (Wiley).
- (33) CHO, J. S., & WILSON, J. T., & WEAVER, J. W. (1997): Criteria for Selection of Intrinsic Bioremediation for Petroleum Hydrocarbon Plumes. - In: ALLEMAN, B. C., & LEESON, A. [Hrsg.]: *In Situ and On-Site Bioremediation*, Bd. 1: 97-102; (Battelle).
- (34) CLINE, P. V., & DELFINO, J. J., & RAO, P. S. C. (1991): Partitioning of Aromatic Constituents into Water from Gasoline and Other Complex Solvent Mixtures. - *Environ. Sci. & Technol.*, 25: 914-920; Washington, DC (American Chemical Society).
- (35) COONEY, C. M. (1998): SAB Project Pushes Integrated Approach to Risk-Based Decisions. - *Environ. Sci. & Technol.*, March 1: 127A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (36) COZZARELLI, I. M., & EGANHOUSE, R. P., & BAEDECKER, M. J. (1989): The Fate and Effect of Crude Oil in a Shallow Aquifer. II. Evidence of Anaerobic Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons. - U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program - Proceedings of the Technical Meeting, Phoenix, Arizona, September 26-30, 1988. - U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4220: 21-33.
- (37) COZZARELLI, I. M., & EGANHOUSE, R. P., & BAEDECKER, M. J. (1990): Transformation of Monoaromatic Hydrocarbons to Organic Acids in Anoxic Groundwater Environment. - *Environ. Geol. Water Sci.*, 16 (2): 135-141; New York (Springer).
- (38) CRAWFORD, R. L., & CRAWFORD, D. L. (1996): *Bioremediation: Principles and Applications*; Cambridge (Cambridge University Press).
- (39) *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (1978) - Hrsg.: C. WEAST. - 58. Aufl.; West Palm Beach, Florida (CRC Press).
- (40) DELZER, G. C., & ZOGORSKI, J. S., LOPES, T. J., & BOSSHART, R. L. (1996): Occurrence of the Gasoline Oxygenate MTBE and BTEX Compounds in Urban Stormwater in the United States, 1991-95. - *Water-Resources Investigations Report 96-4145: 6 S.*; (United States Geological Survey).
- (41) Department of Energy (1995): *In Situ Air Stripping using Horizontal Wells*. - [<http://www.em.doe.gov/plumesfa/intech/isasuhw/index.html>]
- (42) Department of the Army, Assistant Chief of Staff for Installation Management (1995): *Interim Army Policy on Natural Attenuation for Environmental Restoration*. Memorandum vom 12. Sept. 1995. - Washington, DC (600 Army Pentagon, Washington, DC 203 10-0600. - DAIM-ED-R (200-1c)). - [<http://denix.cecer.army.mil/denix/Public/Policy/Army/Intpol/envrest.html>]
- (43) *Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen* (1990): *Altlasten, Sondergutachten* Dezember 1989. - 304 S.; Stuttgart (Metzler-Poeschel).

- (44) Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1995): Altlasten II, Sondergutachten Februar 1995. - 285 S.; Stuttgart (Metzler-Poeschel).
- (45) DEUTSCH, W. J. (1997): Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination. - 224 S.
- (46) DGMK, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (1993): Forschungsbericht 409. Chemisch-physikalische Daten von Otto- und Dieselkraftstoffen. - DGMK Berichte, 119 S.; Hamburg (DGMK).
- (47) DHS (1998a): Drinking Water Standards for MTBE. Stand 21. Sept. 1998. - (California Department of Health Services, DHS). - [<http://www.dhs.cahwnet.gov/org/ps/ddwem/chemicals/MTBE/mtbestand.htm>]
- (48) DHS (1998b): Secondary Maximum Contaminant Level for Methyl *tert*-Butyl-Ether. Stand 6. Juli 1998- (California Department of Health Services, DHS). - [[http://www.dhs.cahwnet.gov/org/ps/ddwem/chemicals/MTBE/secondary%20mc l's.html](http://www.dhs.cahwnet.gov/org/ps/ddwem/chemicals/MTBE/secondary%20mc%20l's.html)]
- (49) DIERCKE Wörterbuch der Allgemeinen Geographie (1992) 2 Bde. - München (Deutscher Taschenbuchverlag), Braunschweig (Westermann Schulbuchverlag).
- (50) DUVEL, W. A. Jr. (1992): Controlling Environmental Cleanup Costs. - Hazardous Materials Control, March/April 1992.
- (51) EGANHOUSE, R. P., & BAEDECKER, M. J., & COZZARELLI, I. M., & AIKEN, G., & THORN, K. A. (1993): Crude Oil in a Shallow Sand and Gravel Aquifer - II. Organic Geochemistry. - Appl. Geochem., 8: 551-567; Oxford u. a. (Pergamon).
- (52) Environ. Sci. Technol., 1. Feb. 1998: 83A: Health Advirostry Set for Fuel Oxygenate MTBE.
- (53) EPA & Air Force, & Army, & Navy, & Coast Guard (1997): Commonly Asked Questions Regarding the Use of Natural Attenuation for Petroleum-Contaminated Sites at Federal Facilities. - Washington, DC (United States Environmental Protection Agency). - [<http://www.epa.gov/swerffrr/petrol.htm>]
- (54) EPA (1988): Guidance for Conducting Remedial Investigations and Feasibility Studies under CERCLA - EPA/540/G-89/004 - Washington, DC (U.S. Environmental Protection Agency).
- (55) EPA (1994a): Chemical Summary for Methyl-*tert*-Butyl Ether, prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency, August 1994. - EPA 749-F-94-017a. - [[http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/s\\_mtbe.txt](http://www.epa.gov/opptintr/chemfacts_mtbe.txt)]
- (56) EPA (1994b): Chemicals in the Environment: Methyl-*tert*-Butyl Ether (CAS No. 1634-04-4), prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. Environmental Protection Agency, August 1994. - OPPT Chemical Fact Sheet, EPA 749-F-94-017. - [[http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f\\_mtbe.txt](http://www.epa.gov/opptintr/chemfact/f_mtbe.txt)]

- (57) EPA (1995): How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: a Guide for Corrective Action Plan Reviewers. - EPA 510-B-95-007 - 422 S.; Washington, DC (United States Environmental Protection Agency).
- (58) EPA (1997): Terms of Environment. - Washington, D.C. (United States Environmental Protection Agency). - [<http://www.epa.gov/OCEPAterms/>]
- (59) EPA (1997a): EPA releases Drinking Water Advisory on MTBE. Presseerklärung vom 12. Dez. 1997. - Washington, DC (United States Environmental Protection Agency). - [<http://www.oxybusters.com/epadwrel.htm>]
- (60) EPA (1997b) Technology Transfer Network, United Air Toxics Website: Methyl *tert*-Butyl Ether. - (United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards). - [[wysiwyg://84/http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/methylte.html](http://www.epa.gov/ttn/uatw/hlthef/methylte.html)]
- (61) EPA (1997c): MTBE (Methyl *tertiary* Butyl Ether) - Internet links, Stand 18. Dez. 1997. - [<http://www.epa.gov/swerust1/mtbe/index.htm>]
- (62) EPA (1998a): Reformulated Gasoline, Reformulated Gasoline Regulations & Related Documents. - Internet links; Stand 4. Feb. 1998; U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation. - [<http://www.epa.gov/orcdizux/rfg.htm>]
- (63) EPA (1998b) Enviro-Newsbrief January 14, 1998. - [<http://www.epa.gov/epapages/natlibra/hqirc/enb/enb98/enb0114.htm>]
- (64) EPA Cracks Down on Underground Tanks. (1997) - Environ. Sci. & Technol., 31 (9): 402A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (65) EPA, OSWER (1993a): Presumptive Remedies: Policy and Procedures. Quick Reference Fact Sheet. - Directive 9355.0-47FS, EPA 540-F-93-047. - 10 S.; Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [<http://www.epa.gov/oerrpage/superfnd/web/oerr/techres/presump/pol.htm>]
- (66) EPA, OSWER (1993b): Presumptive Remedies: Site Characterization and Technology Selection for CERCLA Sites with Volatile Organic Compounds in Soils. Quick Reference Fact Sheet. - Directive 9355.0-48FS, EPA 540-F-93-048. - 26 S.; Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [<http://www.epa.gov/oerrpage/superfnd/web/oerr/techres/presump/index.htm>]
- (67) EPA, OSWER (1996a): Completed North American Innovative Remediation Technology Demonstration Projects. - EPA 542-B-96-002. - 35 S., Anhang; Washington, D. C. (United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response).
- (68) EPA, OSWER (1996b): Presumptive Response Strategy and Ex-Situ Treatment Technologies for Contaminated Ground Water at CERCLA Sites. Final Guidance. - Directive 9283.1-12, EPA 540/R-96/023. - 31 S.; Washington, D.C.

- (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [<http://www.epa.gov/oerrpage/superfnd/web/oerr/techres/presump/pol.htm>]
- (69) EPA, OSWER (1996d): Use of Risk-Based Decision-Making in UST Corrective Action Programs. OSWER Directive 9610.17, March 1, 1996. - Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response).- [HTML Faksimile <http://www.epa.gov/swrust1/directiv/od961017.htm>; Stand 30. Juni 1998]
- (70) EPA, OSWER (1997a): Presumptive Remedies: Supplemental Bulletin Multi-Phase Extraction (MPE) Technology for VOCs in Soil and Groundwater. Quick Reference Fact Sheet. - Directive 9355.0-68FS, EPA 540-F-97-004. - 11 S.; Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [<http://www.epa.gov/oerrpage/superfnd/web/oerr/techres/presump/index.htm>]
- (71) EPA, OSWER (1997b): Use of Monitored Natural Attenuation at Superfund, RCRA Corrective Action, and Underground Storage Tank Sites. OSWER Directive 9200, 4-17, November, 1997. - 25 S.; Washington, D.C. (United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [[http://www.epa.gov/swrust1/directiv/9200\\_417.htm](http://www.epa.gov/swrust1/directiv/9200_417.htm)]
- (72) EPA, OUST (1996): How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: a Guide for Corrective Action Plan Reviewers. - EPA 510-B-95-007 - Washington, D.C. (United States Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks). - [<http://www.epa.gov/swrust1/pubs/index.htm>]
- (73) EPA, OUST (1997a): Corrective Action Technologies. - Washington, DC (United States Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks). - [<http://www.epa.gov/swrust1/cat/cortech01.htm>]
- (74) EPA, OUST (1997b): Natural attenuation. - Washington, DC (United States Environmental Protection Agency, Office of Underground Storage Tanks). - [<http://www.epa.gov/swrust1/cat/natatt.htm>]
- (75) Estimating Cleanup Costs. - Underground Tank Technology Update, UTTU (1992), Bd. 6, Heft 6, Dezember 1992: 9-11. - Madison (Department of Engineering Professional Development, The College of Engineering, University of Wisconsin-Madison).
- (76) FLATHMAN, P. E., & JERGER, D. E., & EXNER, J. H. (1993): Bioremediation Field Experience. - 548 S.; Boca Raton (Lewis).
- (77) FORSTHOFER, K., & BONGARTZ, A., & ENGEL, H., & HEINRICH, B., & HINGST, G., & KARUTZ, J., & SPÄTE, A. (1995): Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Liegenschaften der Westgruppe der ehemals sowjetischen Truppen. - Texte 48/96 - 378 S.; Berlin (Umweltbundesamt).

- (78) FRANZIUS, V. (1995): Remediation of Soil and Land. - In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - 5 Aufl., Bd. B7: 695-707, 728; New York u.a. (Wiley).
- (79) FRÄNZLE, O. (1991): Mikrobielle Sanierung kontaminierter Böden und Lockergesteine. - Geogr. Rundschau 43 (2): 84-89; Braunschweig (Westermann).
- (80) FRFT, Federal Remediation Technologies Roundtable (1995): Guide to Documenting Cost and Performance for Remediation Projects. EPA-542-B-95-002. - Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, EPA).
- (81) FRTR, Federal Remediation Technologies Roundtable (1997): Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 3.0. - [[http://www.frtr.gov/matrix2/top\\_page.html](http://www.frtr.gov/matrix2/top_page.html)]
- (82) FURUHOLT, E. (1995): Life Cycle Assessment of Gasoline and Diesel. - Resources Conservation & Recycling, 14 (3-4): 251-263.
- (83) GEMBICKI, St. A., & OROSKAR, A. R., & JOHNSON, J. A. (1991): Adsorption, Liquid Separation. - In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Bd. 1: 573-600; New York u. a. (Wiley).
- (84) GETHING, J. A., & WELSTAND, J. S., & HORN, J. C. (1989) - SAE-Paper 890 216.
- (85) GLAZE, W. H. (1998): Too Little Data, Too Many Models. - Environ. Sci. & Technol., May 1: 207A. - Washington, DC (American Chemical Society).
- (86) Glossary of Bioremediation Terms. - Bioremediation in the Field Search System (BFSS), U.S. EPA.
- (87) GOLWER, A., & MATTHES, G. (1969): Qualitative Beeinträchtigung des Grundwasserdargebotes durch Abfallstoffe. - Dtsch. Gewässerkundl. Mitt., Sonderheft 1969: 51-55.
- (88) GOTTLIEB, K., & SCHÄDLICH, H.-K., & SCHUG, P. (1989): Erzeugung von oktanzahlsteigernden höheren Ethern und ihre anwendungstechnische Erprobung unter praxisnahen Bedingungen. - BMFT-Forschungsbericht 85034.
- (89) GROSJEAN, E., & GOSJEAN, D., & GUNAWARDENA, R., & RASMUSSEN, R. A. (1998): Ambient Concentrations of Ethanol and Methyl *tert*-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997. - Environ. Sci. Technol., 32 (6): 736-742.
- (90) GUTTMANN, H., & SCHUG, P. G. (1990): Results of Exhaust Emission Measurements with Oxygenated Motor Gasolines. - SAE-paper no. 900 274; 7 S.
- (91) HAN, S., & CHANG, C. D. (1994): Fuels, Synthetic (Liquid). - In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Bd. 12: 155-203; New York u. a. (Wiley).
- (92) HART, St. (1996): In Situ Bioremediation: Defining the Limits. New Approaches to Engineered and Intrinsic Bioremediation are being Developed and Field

- Tested. - Environ. Sci. & Technol., 30 (9): 398A-401A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (93) HEITMANN, W., & STREHLKE, G., & MAYER, D. (1987): Ethers, Aliphatic. - In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. Aufl., Bd. A 10: 23-34; Weinheim (VCH).
- (94) HENRIKSEN, A. D., & BOOTH, S. R. (1995): Evaluating the Cost-Effectiveness of New Environmental Technologies. - Remediation, 5 (1): 7-24.
- (95) HINCHEE, R. E., & ALLEMAN, B. C., & HOEPEL, R. E. & MILLER, R. N. (1994): Hydrocarbon Bioremediation. - 496 S.
- (96) HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. - 5. Aufl., 441 S.: 409-431; Stuttgart (Enke).
- (97) HOLZWARTH, F., & RADTKE, H., & HILGER, B. (1998): Bundes-Bodenschutzgesetz Handkommentar. - Bodenschutz und Altlasten Bd. 5 - 237 S.; Berlin (Erich Schmidt).
- (98) HOLZWARTH, W., & SCHÖNDORF, Th. (1988): Technische Lösung der Sanierung von Altlasten. - In: ROSENKRANZ, D., & BACHMANN, G., & EINSELE, G., & HARRESS, H. -M. [Hrsg.] (1988ff): Nr. 6005. - 21 S.; Berlin (Erich Schmidt).
- (99) HOMMEL, G. (seit 1983): Handbuch der gefährlichen Guter. - 2. Aufl., Loseblattsammlung; Berlin u. a. (Springer).
- (100) JOSEPH, P. M. (1997): Reformulated Gasoline: A Source of Illness? An Open Letter to Physicians. - [[http://www.oxybusters.com/mtbe\\_med.htm](http://www.oxybusters.com/mtbe_med.htm)]
- (101) JURCZYK, Nicole, & MARCUSSEN, Claire, & TUCKER, William (1995): Risk Assessment: A Tiered Approach. - The National Environmental Journal, 5 (5): 20-22.
- (102) KARAS, L., & PIEL, W. J. (1994): Ethers. - In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Aufl., Bd. 9: 860-876; New York u. a. (Wiley).
- (103) KENNEDY, L. G., & HUTCHINS, S. R. (1992): Applied Geologic, Microbiologic, and Engineering Constraints of In-Situ BTEX Bioremediation. - Remediation: 83-107.
- (104) KING, R. B., & LONG, G. M., & SHELDON, J. K. (1997): Practical Environmental Bioremediation. - 250 S.
- (105) KIRSCHNER, E. M. (1995): Production of Top 50 Chemicals Increased Substantially in 1994: Chem & Engineering News, 10. April, S. 16-18, 20. - [zitiert in <http://www.scr.usgs.gov/nawqa/vocns/mtbe/bib/intro2.html>]
- (106) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (1994): Empfehlungen für die Erkundung, Bewertung und Behandlung von Grundwasserschäden.
- (107) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (1995): Stellungnahme der LAWA-Arbeitsgruppen "Wasserrecht" und "Grundwasserschutz und Wasserversorgung" zum Gutachten von Professor Dr. Salzwedel zum Thema "Altlastensanierung"

- und Grundwasserschutz" vom 21.07.1994. - In: LÜHR, H.-P. [Hrsg.] (1995): Altlastenbehandlung: Rechtsgrundlagen der Gefahrenbeurteilung und deren praktische Umsetzung. - IWS-Schriftenreihe Bd. 21. - S. 71-80; Berlin (Erich Schmidt).
- (108) LANL, Los Alamos National Laboratory (1996): A Compendium of Cost Data for Environmental Remediation Technologies. LA-UR-96-2205. - 109 S. - [<http://lib-www.lanl.gov/la-pubs/00326055.pdf>]
- (109) LAWS, Elliott P. (1996): Memorandum vom 1. März 1996 zur OSWER Directive 9610.17: Use of Risk-Based Decision-Making in UST Corrective Action Programms. - Washington, D.C. (US-Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response). - [HTML Faksimile <http://www.epa.gov/swerst1/directiv/od961017.htm>]
- (110) LfU Baden-Württemberg (1987): Altlastenhandbuch - Teil II, Untersuchungsgrundlagen. - Hrsg.: Ministerium f. Ernährung, Landwirtschaft und Forsten Baden-Württemberg; EM-17-87; Karlsruhe.
- (111) LOVETT, R. D. (1998): Drinking Water. California Proposes Tighter MTBE Standard. - Environ. Sci. & Technol., July 1: 304A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (112) LOVLEY, D. R., & BAEDECKER, M. J., & LONEGRAN, D. J., & COZZARELLI, I. M., & PHILLIPS, E. J. P., & SIEGEL, D. I. (1989): Oxidation of Aromatic Contaminants Coupled to Microbial Iron Reduction. - Nature, 339: 297-300 ; London.
- (113) LOVLEY, D. R., & CHAPPELLE, F. H., & WOODWARD, J. C. (1994): Use of Dissolved H<sub>2</sub> Concentrations to Determine Distribution of Microbially Catalyzed Redox Reactions in Anoxic Groundwater. - Environ. Sci. & Technol., 28 (7): 1205-1210; Washington, DC (American Chemical Society).
- (114) LÜHR, H.-P. [Hrsg.] (1995): Altlastenbehandlung: Rechtsgrundlagen der Gefahrenbeurteilung und deren praktische Umsetzung. - IWS-Schriftenreihe Bd. 21. - Berlin (Erich Schmidt).
- (115) MADSEN, B. (1995): Clean-Up of Contaminated Aquifers - A Well Preserved Illusion? - In: GSI 150th Anniversary Environmental Geology Symposium. Dublin, October 1995: The Role of Geology and Hydrogeology in Environmental Protection. - Geological Survey of Ireland.
- (116) MADSEN, B. (1997): Groundwater Contamination Clean Up - Reality or Illusion? - In: NATO Advanced Research Workshop "Environmental Contamination and Remediation Practices at Former and Present Military Bases" October 12-17, 1997, Vilnius, Lithuania.
- (117) MALLARD, G. E., & BAEDECKER, M. J., & ESSAID, H. I., & EGANHOUSE, R. P. (1993): Hydrocarbon Transport and Degradation in Ground Water. - Geotimes, December 1993: 18-20.

- (118) MARECNCIK, J. (1991): State-By-State Summary of Cleanup Standards. - *Soils*, 23: 14-51.
- (119) MARTINSON, M. (1998): 1998 National RNA Survey Spreadsheet. - *Underground Tank Technology Update*, Jul/Aug 1998: 8-13; Madison (Department of Engineering Professional Development, The College of Engineering, University of Wisconsin-Madison).
- (120) MCSLARROW, K.yle E. (1987): The Department of Defence Environmental Cleanup Program: Application of State Standards to Federal Facilities after SARA, 17 *Environmental Law Reporter* 1020.
- (121) MILLER, R. N. (1990): A Field-Scale Investigation of Enhanced Petroleum Hydrocarbon Biodegradation in the Vadose Zone at Tyndall Air Force Base, Florida. - In: *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference: NWWA/API*, S. 339-351.
- (122) MORMILE, M., & LIU, Sh., & SUFLITA, J. M. (1994): Anaerobic Biodegradation of Gasoline Oxygenates: Extrapolation of Information to Multiple Sites and Redox Conditions. - *Environ. Sci. Technol.*, 28 (9): 1727-1732.
- (123) MTBE and Water-Quality Bibliography (1997). - Stand 12. Jan. 1998; NAWQA VOC National Synthesis Team. - [<http://wwwsd.cr.usgs.gov/nawqa/vocns/mtbe/bib/>]
- (124) NFESC Environmental Department (1998): Intrinsic Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons. - (Naval Facilities Engineering Service Center). - [<http://www.nfesc.navy.mil/enviro/ps/projects/bioreml.htm>]
- (125) NILSSON, B., & MADSEN, B., & AAMAND, J., & REFSGAARD, A. (1997): Natural Attenuation of Dissolved Chlorinated Solvents at the Skrydstrup Site, Denmark. - In: *Symposia S10. 1997 Annual Meeting Committee Symposium: The Anatomy and Attenuation of Chlorinated Solvent Plumes in Granular Aquifers*. GSA Annual Meeting, Salt Lake City, Utah, October 20-23, 1997.
- (126) NRC, National Research Council (1993): *In Situ Bioremediation. When Does It Work?* - 207 S.; Washington, D.C. (National Academy Press).
- (127) NRC, National Research Council (1997): *Innovations in Ground Water and Soil Cleanup. From Concept to Commercialization*. - XVIII, 292 S.; Washington, D.C. (National Academy Press).
- (128) NSTC (1996): *Interagency Assessment of Potential Health Risks Associated with Oxygenated Gasoline*. - (National Science and Technology Council, Committee on Environment and Natural Resources, Integrated Oxygenated Fuels Assessment Steering Committee). - [<http://www1.whitehouse.gov/WH/EOP/OSTP/NSTC/html/MTBE/mtbe-top.html>]
- (129) NYER, E. K. (1996): Practical Remediation Technologies. - *Ground Water Monitoring & Remediation*, 16 (4, Fall): 54-57.

- (130) NYER, E. K.; & DUFFIN, M. E. (1997): The State of the Art of Bioremediation. - *Ground Water Monitoring & Remediation*, 17 (2, Spring): 64-69.
- (131) OSTP (1997): Interagency Assessment of Oxygenated Fuels. - (The White House Office of Science and Technology Policy). - [<http://www.epa.gov/omswww/consumer/fuels/mtbe/mtbe.htm>]
- (132) PANKOW, J. F., & RATHBUN, R. E., & ZOGORSKI, J. S. (1996): Calculated Volatilization Rates of Fuel Oxygenate Compounds and other Gasoline-Related Compounds from Rivers and Streams. - *Chemosphere*, 33 (5): 921-937.
- (133) PANKOW, J. F., & THOMSON, N. R., & JOHNSON, R. L., & BAEHR, A. L., & ZOGORSKI, J. S. (1997): The Urban Atmosphere as a Non-Point Source for the Transport of MTBE and other Volatile Organic Compounds (VOCs) to Shallow Groundwater. - *Environ. Sci. Technol.*, 31 (10): 2821-2828.
- (134) POWER, M., & MCCARTY, L. S. (1998): A Comparative Analysis of Environmental Risk Assessment/Risk Management Frameworks. - *Environ. Sci. & Technol.*, May 1: 224A bis 231A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (135) QUINTON, G. E., & BUCHANAN, R. J. Jr., ELLIS, D. E., & SHOEMAKER, St. H. (1997): A Method to Compare Groundwater Cleanup technologies. - *Remediation* (Autumn 1997): 7-16; (Wiley).
- (136) RENNER, R. (1998): Intrinsic Remediation Under the Microscope. Concerns About the Use of "Natural Attenuation" have led to a Major Review of the Method's Effectiveness. - *Environ. Sci. & Technol.*, April 1: 180A-182A; Washington, DC (American Chemical Society).
- (137) RICE, D. W., & GROSE, R. D., & MICHAELSEN, J. C., & DOOHER, B. P., & MACQUEEN, D. H., & CULLEN, S. J., & KASTENBERG, W. E., & EVERETT, L. G., & MARINO, M. A. (1995a): California Leaking Underground Fuel Tanks (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); California, USA.
- (138) RICE, D. W., & DOOHER, B. P., & CULLEN, S. J., & EVERETT, L. G., & KASTENBERG, W. E., & GROSE, R. D., & MARINO, M. A. (1995b): Recommendations to Improve the Cleanup Process for California's Leaking Underground Fuel Tanks (LUFTs). - Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Environmental Protection Department/Environmental Restoration Division, Report submitted to the California State Water Resources Control Board and the Senate Bill 1764 Leaking Underground Fuel Tank Advisory Committee (UCRL-AR-121762; October 16, 1995); California, USA.
- (139) RIPPEN Handbuch der Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften. - Loseblattsammlung, 7 Bd., 41. Ergänzungslieferung 1997.

- (140) ROHNS, H.-P. (1997): Natural Attenuation oder National Attenuation? - Terra-Tech 4/1997: 21-22.
- (141) RÖMPP Chemie Lexikon (1992) - Stuttgart u.a. (Thieme).
- (142) ROSENBERG, E., & RON, E. Z. (1996): Bioremediation of Petroleum Contamination. - In: CRAWFORD, R. L., & CRAWFORD, D. L. (1996): Bioremediation: Principles and Applications. - In: Biotechnology Research Series, 6: 100-124; Cambridge (Cambridge University Press).
- (143) ROSENKRANZ, D., & BACHMANN, G., & EINSELE, G., & HARRESS, H.-M. [Hrsg.] (1988ff): Bodenschutz. Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser. - Berlin (Erich Schmidt). - [Loseblattsammlung]
- (144) RUMMEL, U. D. (1996): Inhaltliche Anforderungen an Maßnahmen zur Altlastensanierung. Eine vergleichende Darstellung des US-amerikanischen und deutschen Rechts. - Frankfurter Schriften zum Umweltrecht, 12: 303 S.; Baden-Baden (Nomos).
- (145) SALANITRO, J. P. (1993): An Industry's Perspective on Intrinsic Bioremediation. - In: NRC: In Situ Bioremediation - When Does It Work?: 104-109; Washington, D.C. (National Academy Press).
- (146) SALZWEDEL, J. (1994): Altlastensanierung und Grundwasserschutz - Rechtsgutachten - In: LÜHR, Hans-Peter [Hrsg.] (1995): Altlastenbehandlung: Rechtsgrundlagen der Gefahrenbeurteilung und deren praktische Umsetzung. - IWS-Schriftenreihe Bd. 21. - Berlin (Erich Schmidt): S. 27-70.
- (147) SAVOLAINEN, H. et al. (1985): Arch. Toxicol., 57: 285-288.
- (148) SCHÄDLICH, K., & SCHUG, P. (1991): Octane Enhancers. - In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. Aufl., Bd. A 18: 37-49; Weinheim (VCH).
- (149) SCHAEFER, K. W., & BOEREN, F., & BOURTSEV, S., & CAROLL, M., & CHRISTANSEN, J., & DELOUW, P., & ERRINGTON, M., & FARKAS, J., & GHINAN, M., & HIJAZI, N., & JETER, J., & KRZYSZTOF, W., & KÜR TEN, M., & MCGLONE, J., & MICHALSKA, G., & MIVAL, K., & VINOT, K., & WOOD, G. (1997): Internationale Erfahrungen der Herangehensweise an die Erfassung, Erkundung, Bewertung und Sanierung Militärischer Altlasten. - Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Afallwirtschaft - Forschungsbericht 103 40 120/01, UBA-FB 97-012. - Texte 4/97 - 2 Bde., 742 S.; Berlin (Umweltbundesamt).
- (150) SCHLABACH, E. (1998): Bodenversiegelung und BBodSchG. - Bodenschutz, 3 (2): 52-53; Berlin (Erich Schmidt).
- (151) SCHOLZ, B., & BUTZERT, H., NEUMEISTER, J., NIERLICH, F. (1990): Methyl *Tert*-Butyl Ether. - In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5. Aufl., Bd. A 16: 543-550; Weinheim (VCH).
- (152) SCHROEDER, D. (1992): Bodenkunde in Stichworten. - 175 S.; Berlin, Stuttgart (Hirt).

- (153) Science Advisory Board (SAB) of the U.S. Environmental Protection Agency (1998): Sustaining the Web of Life: Integrated Environmental Decisionmaking in the 21st Century. IRP Overview Document - Entwurf, Version 8 vom 6. April 1998; 62 S.
- (154) SMITH, J. H., & HARPER, J. C., & JABER, H. (1981): Analysis and Environmental Fate of Air Force Distillate and High Density Fuels. - Report No. ESL-TR-81-54; Tyndall Air Force Base, Florida, Engineering and Services Laboratory.
- (155) SOESILO, J. A., & WILSON, St. R. (1997): Site Remediation Planning and Management. - 409 S.; Boca Raton u. a. (Lewis).
- (156) SQUILLACE, P. J., & POPE, D. A., & PRICE, C. V. (1995): Occurrence of the Gasoline Additive MTBE in Shallow Ground Water in Urban and Agricultural Areas. - U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-114-95. - U.S. Geological Survey, National Water-Quality Assessment (NAWQA) Programm. - [<http://www.srd.cr.usgs.gov/nawqa/pubs/factsheet/fs114.95/fact.html>]
- (157) SQUILLACE, P. J., & ZOGORSKI, J. S., & WILBER, W. G., & PRICE, C. V. (1996): Preliminary Assessment of the Occurrence and Possible Sources of MTBE in Groundwater in the United States, 1993-1994. - Environ. Sci. Technol., 30 (5): 1721-1730.
- (158) SQUILLACE, P. J., & PANKOW, J. F., & KORTE, N. E., & ZOGORSKI, J. S. (1997a): Review of the Environmental Behavior and the Fate of Methyl *tert*-Butyl Ether. - Environ. Toxicol. & Chem., 16 (9): 1836-1844.
- (159) SQUILLACE, P. J., & PANKOW, J. F., & KORTE, N. E., & ZOGORSKI, J. S. (1997b): Environmental Behavior and Fate of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE). - (U.S. Geological Survey - National Water Quality Assessment Program, NAWQA): 6 S.
- (160) STANLEY, C. (1998): Experiences with Risk-Based Corrective Action (RBCA) in the United States. - In: CARACAS, Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union, funded by EC-DG XII under the "Environment and Climate Programme", co-ordinated by the German Umweltbundesamt. International Workshop Risk Assessment Models and Risk Management for Contaminated Sites Proceedings. 23 and 24 April 1998, Berlin, Germany: 167-173; Bonn (Bundesminister für Umweltschutz, Naturschutz und Reaktorsicherheit), Berlin (Umweltbundesamt).
- (161) TEPHLY, T. R. (1991): The Toxicity of Methanol. - Life Sci., 48: 1031-1041.
- (162) TEUTSCH, G., & GRATHWOHL, P., & SCHIEDEK, Th. (1997): Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. - Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 35/97. - 51 S.; Karlsruhe (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
- (163) TREMBLAY, D., & TULIS, D., & KOSTECKI, & EWALD, K. (1995): Innovation Skyrockets at 50,000 LUST Sites. - Soil and Groundwater Cleanup 1995 (Dec.): 6-13.

- (164) U.S. Water News Online, July 1996: Santa Monica Water Supply Threatened by MTBE. - [<http://www.uswaternews.com/archive/96/quality/smonica.html>]
- (165) Umweltbundesamt (1997): Umweltforschungsplan 1997 - FKZ 203 40 831 „Entscheidungsgrundlagen für Sicherungs- und Sanierungskonzepte für Militärische Altlasten" I / Militärische Tanklager. Leistungsbeschreibung. - [unveröffentlicht]
- (166) VANCE, D. B. (1998): MTBE - Reality and Consequences. - [<http://www.flash.net/~nm2the4/MTBE.htm>]
- (167) WEAVER, J. W., & HAAS, J. E., & WILSON, J. T. (1996): Analysis of the Gasoline Spill at East Patchogue, New York. - Proceedings of the American Society of Civil Engineers Conference on Non-aqueous Phase Liquids in the Subsurface Environment: Assessment and Remediation. November 12-14, 1996, Washington, D.C. - [<http://www.epa.gov/ada/patchogue.html>]
- (168) WEXLER, E. J. (1992): Analytical Solutions for One-, Two-, and Three-Dimensional Solute Transport in Groundwater Systems with Uniform Flow. - In: Techniques of Water-Sources Investigations of the U. S. Geological Survey, Applications of Hydraulics, Chapter B7.
- (169) WIEDEMEIER, T. H., & WILSON, J. T., & KAMPBELL, D. H., & MILLER, R. N., & HANSEN, J. E. (1995): Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater. 2 Bde. - San Antonio, Texas (Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE), Technology Transfer Division, Brooks Air Force Base).
- (170) WIENBERG, R. (1997): Nichtstun und beobachten - eine alternative Grundwasser-Sanierungstechnik? - Editorial, Altlasten-Spektrum, 6 (2): 55-56.
- (171) WIENBERG, R. (1998): Zum Konzept des qualifizierten Nichtstun bei der Altlastensanierung. - Vortragsskript zur Plenumsdiskussion "Nichtstun im Vertrauen auf die Natur - Natural Attenuation und Selbstreinigungspotential als Alternative zur Sanierungstechnik" am 18. 2. 1998 auf der Fachtagung "Sanierung kontaminierter Standorte und Bodenschutz '98", Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz Berlin, FGU. - 8 S. - [Typoskript]
- (172) WILLEY, L. M., & KHARAKA, Y. K., & PRESSER, T. S., & RAPP, J. B., & BARNES, I. (1975): Short Chain Aliphatic Acid Anions in Oil Field Waters and their Contribution to the Measured Alkalinity. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 1707-1711.
- (173) WILSON, R., & SPENGLER, J. D. (1996): Particles in our Air: Concentrations and Health Effects. - S. 88- 91; Cambridge, MA (Harvard Univ. Press).
- (174) YEH, C. K., & NOVAK, J. T. (1994): Anaerobic Biodegradation of Gasoline Oxygenates in Soils. - *Water Environment Research*, 66 (5): 744-752.

## 10 ANHANG A: VERFÜGBARE SANIERUNGSVERFAHREN

Die Tabelle wurde im wesentlichen auf Grundlage von FRTR (1997) erstellt.

Entwicklungsstand des Verfahrens (Status):

- L Laborphase: die zugrundeliegende Tabelle enthielt keine Verfahren in der Laborphase.
- P Pilotanlage: Feld- oder Laborstudien zur Feinabstimmung des Verfahrens werden durchgeführt (Pilot scale: studies conducted in the field or the laboratory to fine-tune the design of the technology).
- V Anlage im Vollbetrieb: Verfahren wurde zur Sanierung von Altlasten eingesetzt (Full scale: technology has been used in real site remediation).
- H Häufig benutztes Sanierungsverfahren
- \* Standardsanierungsverfahren (presumptive remedy) für leichtflüchtige organische Verbindungen (EPA, OSWER 1993b, 1997a) und kontaminiertes Grundwasser (EPA, OSWER 1996b).

Wirkung des Sanierungsverfahrens auf die Schadstoffklasse Kraft- und Brennstoffe (Mineralölkohlenwasserstoffe einschließlich BTEX und PAKs)

- 0 keine Wirkung zu erwarten
- 1 geringe Wirkung oder nicht Ziel des Verfahrens
- 2 nur für bestimmte Schadstoffe der Klasse wirksam
- 3 Sanierung dieser Schadstoffklasse ist Ziel des Verfahrens.

**Kosten:** Gesamtkosten für Entwurf, Konstruktion und laufende Kosten für Betrieb und Wartung, ohne An- und Abtransport, Vor- und Nachbehandlung. Für ex situ Behandlung von Böden, Sedimenten und Schlämmen werden Ausgrabungskosten von 100 DM je Tonne (55 US-Dollar) angesetzt. Für ex situ Wasserbehandlung werden Kosten für das Abpumpen von 0,13 DM je 1000 l (0,07 US-Dollar) angenommen (1 US-Dollar = 1,80 DM). N: Verfahren für diese Schadstoffklasse nicht anwendbar.

	↑	±	↓	S
Boden	> 600 DM/t	200 - 600 DM/t	< 200 DM/t	schadstoffabhängig
Wasser	> 4,75 DM/1000 l	1,50 - 4,75 DM/1000 l	< 1,50 DM/1000 l	
Luft/ Gas	> 20 DM/kg	6 - 20 DM/kg	< 6 DM/kg	

(Quelle: FRTR 1997)

Englische Bezeichnung	Kurzbeschreibung	Kosten
-----------------------	------------------	--------

### Böden, Sedimente und Schlämme

In situ biologische Behandlung		
1. Bioventing	zur Beschleunigung des biologischen Abbaus wird in der ungesättigten Bodenzone Luft eingeblasen oder abgesogen	V H 3 ↓ Betrieb 18 bis 126 DM je m <sup>3</sup>
2. Enhanced Bioremediation	stimulierte Selbstreinigung durch Zugabe von Nährstoffen, Sauerstoff oder oberflächenaktiven Substanzen wird der biologische Abbau stimuliert (stimulierte in situ Bioremediation)	V H 3 S 54 bis 180 DM je m <sup>3</sup>
3. Land Treatment	der Boden wird zur Belüftung mit landwirtschaftlichen Maschinen bearbeitet	V 3 S 54 bis 126 DM je m <sup>3</sup> ; Labor 45 000 bis 90 000 DM; Vorversuche 180 000
4. Natural Attenuation	Natürliche Selbstreinigung: die Schadstoffkonzentration im Grundwasser wird durch natürliche Prozesse wie Verdünnung, Dispersion, Verdampfung, biologischer Abbau, Adsorption und chemische Reaktionen vermindert	V 2 S Überwachung der Selbstreinigung
5. Phytoremediation	mit Hilfe von Pflanzen werden Schadstoffe entfernt, stabilisiert oder zerstört	P 3 ↓ Blei bis 0,5 m Tiefe: 270 000 bis 450 000 DM je ha

In situ physikalische/chemische Behandlung		
6. Electrokinetic Separation	Metalle und polare organische Schadstoffe werden durch elektrochemische Prozesse entfernt; für Böden mit geringer Permeabilität	V 0 ± 90 DM je m <sup>3</sup> und mehr

7.	Fracturing	in Böden und Sedimenten mit geringer Permeabilität kann die Wirksamkeit von in situ und Extraktionsverfahren durch Bildung von Klüften erhöht werden	V	1	±	Pneumatic fracturing 16 bis 24 DM je Tonne; Lasagna 200 bis 360 DM je Tonne
8.	Soil Flushing	Bodenwäsche: der Grundwasserspiegel wird durch Injektion von Wasser angehoben, um Schadstoffe aus der ungesättigten Bodenzone auszuwaschen	V	1	↑	60 bis 600 DM je m <sup>3</sup> abhängig von ober- flächenaktiver Substanz
9.	Soil Vapor Extraction	Bodenluftabsaugung: leichtflüchtige Verbindungen werden zusammen mit der Bodenluft abgesogen	V	* 3	↓	18 bis 90 DM je m <sup>3</sup> ; Vorversuche 18 000 bis 180 000 DM
10.	Solidification/ Stabilization	Verfestigung/Stabilisierung der Schadstoffe in situ	V	0	±	90 bis 600 DM je m <sup>3</sup> je nach Tiefe

#### In situ thermische Behandlung

11.	Thermally Enhanced Soil Vapor Extraction	durch Erhöhung der Temperatur werden halbflüchtige Schadstoffe verdampft und können mit der Bodenluft abgesogen werden	P	3	↓	thermisch beschleunigte Bodenluftabsaugung: 54 bis 234 DM je m <sup>3</sup>
-----	--	--	---	---	---	---

#### Ex situ biologische Behandlung (Voraussetzung: Material wird ausgehoben)

12.	Biopiles	Belüftete Kompostierung	V	H 3	↓	250 bis 470 DM je m <sup>3</sup>
13.	Composting	Kompostierung	V	H 3	↓	450 bis 700 DM je m <sup>3</sup>
14.	Fungal Bioremediation	Biologischer Abbau durch Pilze	V	2	↓	180 DM je m <sup>3</sup>
15.	Landfarming	der kontaminierte Boden wird ausgehoben, auf einer Unterlage ausgebreitet und zur Belüftung regelmäßig bearbeitet	V	H 3	↓	Labor 45 000 bis 90 000 DM; Vorversuche: 180 000 bis 900 000 DM; Betrieb: weniger als 180 DM je m <sup>3</sup>
16.	Slurry Phase Bio- logical Treatment	Biologischer Abbau in einer halbflüssigen Bodenaufschlämmung	V	H 3	±	230 bis 360 DM je m <sup>3</sup>

<b>Ex situ physikalische/chemische Behandlung (Voraussetzung: Material wird ausgehoben)</b>						
17.	Chemical Extraction	Lösungsmittelextraktion	V	1	↑	200 bis 800 DM je Tonne
18.	Chemical Reduction/Oxidation	chemische Reduktion/Oxidation der Schadstoffe zu ungiftigen oder weniger giftigen, weniger mobilen oder inerten Produkten	V	1	±	350 bis 1200 DM je m <sup>3</sup>
19.	Dehalogenation	Dehalogenierung	V	0	↑	400 bis 1000 DM je Tonne (ohne Ausbaggung, Abfallentsorgung und Analysen)
20.	Separation	chemische oder physikalisch Abtrennung der Schadstoffe	V	3	±	keine Angaben
21.	Soil Washing	Bodenwäsche: Bodenteilchen geringer Korngröße werden mit den anhaftenden Schadstoffen durch Wasser ausgeschwemmt	V	3	±	DM 350 je Tonne einschließlich Ausbaggern
22.	Soil Vapor Extraction	Bodenluftabsaugung	V H	1	↓	weniger als 200 DM je Tonne einschließlich Ausbaggern, ohne Abgas- und Abwasserbehandlung
23.	Solar Detoxification	photochemische oder thermische Zerstörung der Schadstoffe durch UV-Strahlung des Sonnenlichtes	P	3	↓	keine Angaben
24.	Solidification/Stabilization	Schadstoffe werden physikalisch gebunden oder eingeschlossen, oder durch chemische Reaktionen immobilisiert	V	0	±	180 DM je Tonne einschließlich Ausbaggern

<b>Ex situ thermische Behandlung (Voraussetzung: Materials wird ausgehoben)</b>						
25.	Hot Gas Decontamination	Schadstoffe werden durch Erhitzen verdampft und die Abgase verbrannt	P	0	↓	keine Angaben
26.	Incineration	Schadstoffe werden bei 870 bis 1200 °C verbrannt	V H *	3	↑	400 bis 2 000 DM/t PCB und Dioxine: 3.000 bis 12.000 DM/t

27.	Open Burn/ Open Detonation	Verbrennung/Detonation von Explosivstoffen und Munition	V	0	↓	keine Angaben
28.	Pyrolysis	Pyrolyse: Hitzebehandlung unter Ausschluß von Sauerstoff	V	1	↑	600 DM je Tonne
29.	Thermal Desorption	Thermische Desorption: Wasser und organische Schadstoffe werden durch Erhitzen verdampft	V	H * 3	±	80 bis 600 DM je Tonne

#### Sicherungsverfahren

30.	Landfill Cap	Deponieabdeckung		1	↓	im allg. die kostengünstigste Lösung 800 bis 1.000 DM je ha
31.	Landfill Cap Enhancements	Auffangen des Regenwassers, Bepflanzung der Deponieabdeckung und ähnliches		1	↓	keine Angaben

#### Andere Behandlungsverfahren

32.	Excavation, Retrieval, and Off-Site Disposal	Auskoffnung und Deponierung		1	↑	540 bis 920 DM je Tonne
-----	--	-----------------------------	--	---	---	-------------------------

#### Grundwasser, Oberflächengewässer und Eluat

#### In situ biologische Behandlung

33.	Co-metabolic Treatment	Injektion von Primärsubstrat (z.B. Toluol, Methan), um den co-metabolischen Abbau zu stimulieren	P	2	S	Kosten für Primärsubstrat können hoch sein
34.	Enhanced Biodegradation	Stimulation des biologischen Abbaus durch Erhöhung der Konzentrationen von Elektronenakzeptoren (Sauerstoff, Nitrat und andere) und Nährstoffen im Grundwasser	V	3	S	18 bis 36 DM je 1000 Liter
35.	Natural Attenuation	natürliche Selbstreinigung durch Verdünnung, Verflüchtigung, biologischen Abbau, Adsorption an die Aquifermatrix und chemische Reaktionen	V	2	S	Standortuntersuchung, Modellierung und Langzeitüberwachung

36.	Phytoremediation	Einsatz von Pflanzen, um Schadstoffe zu entfernen, umzulagern, zu stabilisieren oder abzubauen	P	1	↓	1000 DM je ha
<b>In situ physikalische/chemische Behandlung</b>						
37.	Aeration	Belüftung	V	3	↓	ein Fall: 33 000 DM je m <sup>3</sup> Boden (sic!)
38.	Air Sparging	Luftinjektion in wassergesättigte Matrix zur Entfernung der Schadstoffe durch Verflüchtigung	V H	3	↓	0,67 bis 1,56 Millionen DM je ha
39.	Bioslurping	Kombination von Bioventing und „vacuum-enhanced free-product recovery“	V H	3	↓	voll betriebsfähige Anlage: ca. 225 000 DM
40.	Directional Wells	Horizontal- und Schrägbrunnen	V	1	N	110 bis 600 DM je m
41.	Dual Phase Extraction	gleichzeitige Entfernung von Grundwasser, öliger Phase und Bodenluft durch Hochvakuum	V H	* 3	±	900 bis 7 200 DM monatlich; in der Regel kostengünstiger als andere Verfahren
42.	Fluid/Vapor Extraction	Wie „dual phase extraction“	V H	* 3	±	630 DM je kg Schadstoff extrahiert
43.	Hot Water or Steam Flushing/ Stripping	Wasserdampf wird in den Aquifer injiziert und nimmt flüchtige Schadstoffe mit, die abgesogen werden	P	3	±	abhängig von Bodentyp 230 bis 700 DM je m <sup>3</sup> bei 70 % Effizienz
44.	Hydrofracturing	Aufbrechen von verfestigten Sedimenten durch Injektion von Wasser unter Druck zu Erhöhung der Permeabilität	P	1	±	1 800 bis 2 700 DM je Brechung
45.	In-Well Air Stripping	Luft-Stripping durch einen zweifach verfilterten Brunnen	P	3	±	keine Angaben
46.	Passive/Reactive Treatment Walls	das Grundwasser wird beim Durchströmen von im Aquifer konstruierten Barrieren gereinigt	V	1	N	noch nicht verfügbar

<b>Ex situ biologische Behandlung (Voraussetzung: Abpumpen des Grundwassers)</b>			
47. Bioreactors	Grundwasser wird ex situ mikrobiell gereinigt	V * 3	↓ abhängig von Schadstoffkonzentration; oft kostengünstiger als Aktivkohleadsorption
48. Constructed Wetlands	Abbau und Filtration von Schadstoffen in künstlich angelegten Feuchtgebieten	V 1	± Verfahren nicht für Kraft- und Brennstoffe

<b>Ex situ physikalische/chemische Behandlung (Voraussetzung: Abpumpen des Grundwassers)</b>			
49. Adsorption/Absorption	Schadstoffe werden aus dem Wasser heraus sorbiert	P 0	↑ Kosten nur für Schwermetalle verfügbar
50. Air Stripping	Luft-Stripping: leichtflüchtige organische Verbindungen werden durch Erhöhung der Grenzfläche Wasser-Luft aus dem abgepumpten Grundwasser entfernt	V H * 1	↓ 63 DM je kg (Department of Energy 1995)
51. Granulated Activated Carbon (GAC)/Liquid Phase Carbon Adsorption	gelöste organische Schadstoffe werden an Aktivkohle sorbiert	V H * 1	S abhängig von Schadstoffkonzentrationen
52. Ion Exchange	Eisen wird durch Ionenaustausch aus der wässrigen Phase entfernt.	V 0	↓ 0,15 bis 0,38 DM je 1000 l Wasser
53. Precipitation/Coagulation/Flocculation	Fällung, Koagulation und Ausflockung von gelösten Schadstoffen; der gebildete Feststoff wird durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt	V 0	↓ Anlage mit 75 bis 250 l/min Durchfluß: 150 000 - 210 000 DM; Arbeit, Chemikalien: 0,15 - 0,33 DM/1000 l bei 100 mg Eisen/l
54. Separation	physikalische oder chemische Abtrennung der Schadstoffe	V 3	↑ 0,65 - 2,20 DM/1000 l

55.	Sprinkler Irrigation	schadstoffhaltiges Wasser wird durch eine herkömmliche Sprinkleranlage verdüst, die im Wasser enthaltenen leichtflüchtigen organischen Verbindungen entweichen in die Atmosphäre	V	3	↓	keine Angaben
56.	UV Oxidation	Oxidation der Schadstoffe durch UV-Licht, Ozon oder Wasserstoffperoxid	V	* 3	±	0,06 bis 5,40 DM je 1000 l Wasser

### Sicherungsverfahren

57.	Deep Well Injection	Verpressung flüssiger Abfälle in Tiefbrunnen.	V	1	↓	keine Angaben
58.	Ground Water Pumping	Abpumpen des Grundwassers	V	1	↑	keine Angaben
59.	Slurry Walls	Barriere aus Bentonit	V	1	↓	1 000 bis 1 350 DM/m <sup>2</sup>

### Abluft- und Abgasbehandlung

60.	Biofiltration	mit organischen Schadstoffen beladene Luft wird durch den Boden geleitet, wo die Schadstoffe biologisch abgebaut werden	V	3	↓	schätzungsweise 9 bis 18 DM je kg Schadstoff
61.	High Energy Destruction	Zerstörung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen durch elektrische Hochspannung bei Raumtemperatur	P	3	±	40 DM je kg Schadstoff
62.	Membrane Separation	Abtrennung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen aus der Luft mit Hilfe einer Membran	P	1	±	Angaben nicht verwertbar
63.	Oxidation	thermische oder katalytische Oxidation organischer Verbindungen	V	3	↓	Angaben nicht verwertbar
64.	Vapor Phase Carbon Adsorption	Abgase werden durch Aktivkohle geleitet, die organische Schadstoffe adsorbiert	V	3	↓	Angaben nicht verwertbar

## **11 ANHANG B: VERFAHRENSSCHRITTE NACH TECHNISCHER ANLEITUNG DER US-LUFTWAFFE**

Die technische Anleitung der US-Luftwaffe nennt acht Verfahrensschritte zur Implementierung der Sanierung durch überwachte Selbstreinigung (WIEDEMEIER et al. 1995), die hier näher beschrieben werden.

### **11.1 Zusammenstellung verfügbarer Standortdaten**

Die Zusammenstellung der verfügbaren Standortdaten erlaubt eine erste, vorläufige Abschätzung, ob Selbstreinigung ausreicht, die von der Kontamination ausgehende Gefährdung hinreichend einzudämmen.

Es werden geologische, hydrogeologische, hydraulische, und geochemische Daten zum Aquifer benötigt, insbesondere Lithologie und Stratigraphie, Bodenart (Korngrößenzusammensetzung: Sand, Schluff, Ton) der einzelnen Schichten, hydraulische Gradienten, Grundwassergleichenkarten, Einspeisungs-, Transfergebiete, Quellen und Grundwasserentnahmestellen.

### **11.2 Vorläufiges hydrogeologisches Gedankenmodell**

Ein Gedankenmodell (konzeptionelles Modell) ist eine dreidimensionale Repräsentation des Grundwasserfluß- und Schadstofftransportsystems, das auf verfügbaren geologischen, hydrologischen, klimatologischen und analytischen Daten für den Standort beruht. Das vorläufige Gedankenmodell dient dazu, die optimale Lage zusätzlicher Meßpunkte zu bestimmen und ein numerisches Grundwasserfluß- und Schadstofftransportmodell zu entwickeln.

Für die Analyse des Expositionsweges werden weiter folgende Daten erhoben:

- (1) bevorzugte Grundwasserflußrichtungen und Quellen,
- (2) Flächennutzung und Grundwasserbrunnen,

- (3) gesetzliche Grenzwerte,
- (4) geplante Flächennutzungen.

Das gedankliche Modell über die im Untergrund ablaufenden Prozesse erlaubt es abzuschätzen, ob Selbstreinigung ausreicht, die Sanierungsziele zu erreichen. Insbesondere wird klar, welche zusätzliche Information benötigt wird und wo zusätzliche Meßstellen eingerichtet werden sollten.

### 11.3 Standorterkundung im Hinblick auf Selbstreinigung

Es werden Art und Ausdehnung der Boden- und Grundwasserkontamination in ihrer dreidimensionalen Verteilung ermittelt.

#### 11.3.1 Bodenuntersuchungen

Neben den **Bodenarten** (Korngrößenzusammensetzung: Sand, Schluff, Ton) sind folgende chemische Parameter im Boden zu bestimmen:

Verteilung und Konzentrationen der **gesamten extrahierbaren Kohlenwasserstoffe** (total extractable hydrocarbons) und der **leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe** (total volatile hydrocarbons) werden benötigt, um die Ausdehnung der öligen Phase zu bestimmen und die Menge MKW zu berechnen, die daraus ins Grundwasser übergehen.

Gesetzlich wird die Bestimmung der an die Bodenmatrix gebundenen und in öliger Phase befindlichen **aromatischen MKW**, insbesondere **BTEX**, gefordert.

Zur Berechnung von Sorption und Retardation wasserlöslicher Stoffe wird der **Gesamtkohlenstoffgehalt** (total organic carbon) benötigt. Er sollte in unbelasteten Teilen derjenigen Aquiferschichten gemessen werden, in denen der Hauptschadstofftransport erwartet wird.

Weiterhin ist die **Bodenfeuchte** zu bestimmen.

### 11.3.2 Grundwasseruntersuchungen

Der biologische Abbau von MKW führt zu meßbaren Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers. Zum Nachweis der Selbstreinigung ist die Bestimmung einiger chemischer Grundwasserparameter erforderlich. Chemische Grundwasseranalysen sollen andererseits die dreidimensionale Verteilung der im Grundwasser gelösten Schadstoffe dokumentieren.

Die Anzahl der Grundwassermeßstellen hängt von den Standortbedingungen und der Größe der Schadstofffahne ab. Es sollten mindestens eine Meßstelle im Anstrom, zwei in der Schadstofffahne und drei in unterschiedlichen Entfernungen im Abstrom plaziert werden. Um die vertikale Ausdehnung der Schadstofffahne bestimmen zu können, sind an jeder Meßstelle mehrere Bohrungen erforderlich, die in unterschiedlicher Tiefe verfiltert sind. Die Filterstrecke sollte jeweils maximal 1,5 m betragen.

Zur Ermittlung von Art, Konzentration und Verteilung der MKW im Aquifer werden **flüchtige, extrahierbare** und **aromatische Kohlenwasserstoffe** bestimmt. Es sollten zumindest **BTEX** und **Trimethylbenzol** gemessen werden, die in der Regel Gegenstand behördlicher Genehmigungen sind. **Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe** sollten nur gemessen werden, wenn dies von den Behörden verlangt wird.

**Gelöster Sauerstoff** ist der energetisch bevorzugte Elektronenakzeptor für den biologischen MKW-Abbau. Beim aeroben Abbau werden pro 1,0 mg/l gelöstem Sauerstoff ca. 0,32 mg/l BTEX mineralisiert. Obligate Anaerobier tolerieren maximal 0,5 mg/l O<sub>2</sub>.

**Nitrat** kann nach Verbrauch des Sauerstoffs als Elektronenakzeptor dienen. Bei der Denitrifikation werden je 1,0 mg/l Nitrat ca. 0,21 mg/l BTEX aufgezehrt.

In einigen Fällen wird Eisen(III) als Elektronenakzeptor zu wasserlöslichem **Eisen(II)** reduziert. Der Abbau von 1 mg/l BTEX erzeugt ca. 21,8 mg/l Eisen(II).

**Sulfat** kann nach Verbrauch von Sauerstoff, Nitrat und bioverfügbarem Eisen(III) mikrobiell zu Sulfid reduziert werden, wobei für jede 0,1 mg/l Sulfat 0,21 mg/l BTEX abgebaut werden.

Methanogenese findet im allgemeinen erst nach Verbrauch der anderen Elektronenakzeptoren statt. Bei der Methanogenese dienen Kohlendioxid oder Essigsäure als Elektronenakzeptoren. Da **Methan** in den Mineralöltreibstoffen nicht enthalten ist, ist es ein Indikator für Biodegradation. Beim mikrobiellen Abbau von 1,0 mg/l BTEX werden ca. 0,78 mg/l Methan gebildet.

Die **Alkalinität** ist ein Maß für das Säurebindungsvermögen und ist für die Pufferung des Grundwasser-pH-Wertes von Bedeutung. Sie ergibt sich aus der Anwesenheit von Hydroxiden, Karbonaten und Hydrogenkarbonaten von Kalzium, Magnesium, Natrium, Kalium und Ammonium, die durch Karbonatverwitterung des Gesteins gebildet werden. Das hierfür erforderliche CO<sub>2</sub> stammt aus der Luft oder aus der mikrobiellen Atmung.

MKW-kontaminierte Standorte weisen im allgemeinen eine gegenüber dem Hintergrund erhöhte Alkalinität auf. Die Zunahme der Alkalinität ist am stärksten bei aerober Atmung, Denitrifikation sowie bei Eisen- und Sulfatreduktion. Bei der Methanogenese ist die Zunahme der Alkalinität geringer. WILLEY et al. [1975] zeigten, daß kurzkettige, aliphatische Fettsäuren, die beim Abbau von MKW gebildet werden, zur Alkalinität des Grundwassers beitragen können. Bei der Bildung von 1,0 mg/l Alkalinität werden ca. 0,13 mg/l BTEX abgebaut.

Das **Redoxpotential** ist ein Maß für die Oxidationskraft einer Lösung. Da Oxidation die Abgabe von Elektronen ist, ist das Redoxpotential ein Maß für die Fähigkeit, Elektronen aufzunehmen. Das Redoxpotential des mit MKW kontaminierten Grundwassers wird in der Regel durch biologische Prozesse bestimmt. Die Kenntnis des Redoxpotentials ist auch deshalb wichtig, weil einige mikrobiologische Prozesse nur innerhalb eines bestimmten Redoxbereichs ablaufen. Das Redoxpotential des Grundwassers liegt im allgemeinen zwischen - 400 und +800 mV. Abb. 16 zeigt typische Redoxbedingungen und die dabei genutzten Elektronenakzeptoren. Das Redoxpotential kann im Gelände genutzt werden, um die Ausdehnung der Kontamination zu bestimmen.

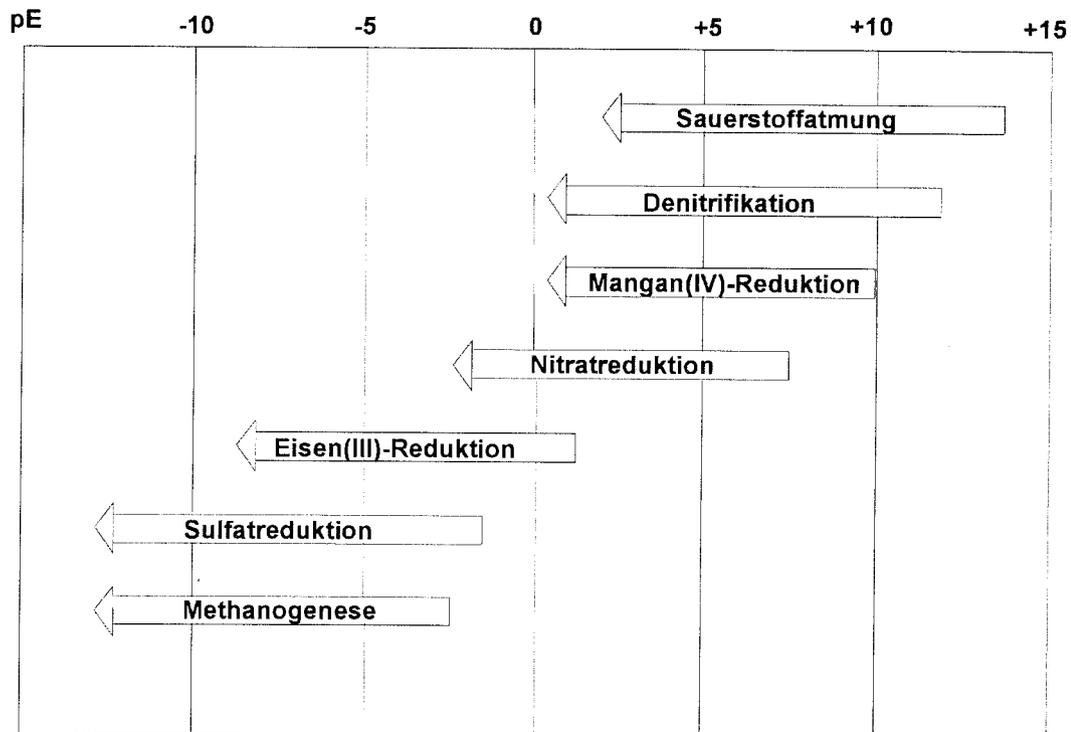


Abb. 16: Zu erwartende Abfolge der mikrobiell vermittelten Redoxreaktionen: bei Anwesenheit der benötigten Elektronenakzeptoren und Mikroorganismen laufen diese Redoxreaktionen in der angegebenen Reihenfolge nacheinander ab

(Quelle: WIEDEMEIER et al. 1995: B5-14)

Der **pH-Wert** des Grundwassers beeinflusst die Aktivität der Mikroorganismen. Das gilt insbesondere für die Methanogenese. MKW-abbauende Mikroorganismen bevorzugen einen Bereich von pH 6 bis pH 8.

Die **Temperatur** des Grundwassers beeinflusst die Löslichkeit insbesondere von Sauerstoff. Mit steigender Temperatur sinkt die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser. Bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 °C verdoppelt sich zwischen 5 und 25 °C die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus von MKW. Bei Temperaturen unter 5 °C wird die Biodegradation gehemmt.

Die **elektrische Leitfähigkeit** hängt direkt von der Ionenkonzentration im Grundwasser ab. Elektrische Leitfähigkeit und **Chloridkonzentration** werden benutzt, um die Identität eines

Grundwasserkörpers zu überprüfen. Weisen zwei Grundwasserproben sehr verschiedene elektrische Leitfähigkeitswerte oder Chloridkonzentrationen auf, ist das ein Hinweis, daß sie verschiedenen hydrogeologischen Zonen entstammen.

### 11.3.3 Abschätzung der Aquiferparameter

Die **hydraulische Leitfähigkeit** ist wahrscheinlich die wichtigste Größe zur Beschreibung des Flüssigkeitstransports im Untergrund. Von ihr hängen direkt die Fließgeschwindigkeiten von Grundwasser und gelösten Stoffen ab. Variationen der hydraulischen Leitfähigkeit beeinflussen den Transport, das Schicksal und die Ausbreitungswege der Schadstoffe. Die hydraulische Leitfähigkeit kann durch Pumpversuche oder durch Slug-Tests ermittelt werden.

Der **hydraulische Gradient** wird zur Bestimmung der Grundwasserfließrichtung gemessen. Jahreszeitliche Veränderungen von hydraulischem Gradient und Grundwasserfließrichtung können einen beträchtlichen Einfluß auf den Schadstofftransport ausüben. Zumindest ein Jahr lang sollten Messungen vierteljährlich durchgeführt werden.

Verdünnung, Sorption und hydrodynamische Dispersion führen zu einer scheinbaren Abnahme der Gesamtmenge an Schadstoffen. Um die tatsächliche Massenverminderung aus den beobachteten Schadstoffkonzentrationen ableiten zu können, müssen Verdünnung, Sorption und hydrodynamische Dispersion unabhängig abgeschätzt werden. Die Korrektur erfolgt über die Bestimmung der Konzentration eines **Tracers**, der mindestens so sorptiv ist wie BTEX aber unter anaeroben Bedingungen biologisch schwer abbaubar ist. Zwei mögliche Tracersubstanzen, die in Kohlenwasserstoffahnen vorkommen, sind Tri- und Tetramethylbenzol.

Die gemessene Schadstoffkonzentration kann durch **Infiltration** von unbelastetem Wasser erniedrigt werden. Eine zweite mögliche Fehlerquelle ist eine zu große vertikale Filterstrecke, wodurch belastetes und unbelastetes Grundwasser gemischt werden. Die vertikale Filterstrecke sollte kleiner als 1,5 m sein.

Die Ausbreitung von Schadstoffen kann durch **Sorption** retardiert werden. Gelöster Sauerstoff und andere Elektronenakzeptoren werden dagegen nicht retardiert. Durch die verlangsamte Wanderung der Schadstoffe können verbrauchte Elektronenakzeptoren durch Zustrom ergänzt werden.

**Hydrodynamische Dispersion** führt zu einer Vermischung von belastetem und unbelastetem Grundwasser. Die so zur Verfügung stehende größere Menge an Elektronenakzeptoren fördert die Biodegradation der Schadstoffe.

#### 11.3.4 Nachweis der biologischen Aktivität

Der mikrobielle Abbau von MKW im Aquifer gehört zum gesicherten Bestand der Wissenschaft (siehe Fallbeispiel Bemidji). Zum Nachweis, daß die autochthone Mikroflora fähig ist, die MKW-Kontamination an dem untersuchten Standort abzubauen, können optional folgende Tests durchgeführt werden.

Der **Feld-Dehydrogenasetest** ist eine qualitative Nachweismethode für aerobe und nitratreduzierende Bakterien. Ist der Test positiv, sind ausreichend MKW-abbauende Mikroorganismen vorhanden. Der Test macht keine Aussage über die Anwesenheit von sulfat- und eisen(III)reduzierenden oder über methanogene Mikroorganismen. Auch bei negativem Test kann ein hinreichender anaerober Abbau gegeben sein.

Falls ein zusätzlicher Nachweis für Biodegradation gefordert wird, kann er durch **Mikrokosmosstudien** erbracht werden. Hierzu wird der biologische Abbau unter möglichst feldnahen Bedingungen im Labor untersucht. Mikrokosmosstudien sind die einzige Möglichkeit zur unzweideutigen Bestimmung von Massenbilanzen. Die Ergebnisse von Mikrokosmosstudien sind auch von Entscheidungsträgern ohne große technische Kenntnisse leicht zu interpretieren. Mikrokosmosstudien werden allerdings sehr stark durch die Art der untersuchten Probe, die Probenahme, die Laborbedingungen und die Dauer der Versuche beeinflusst. Da sie teuer und zeitaufwendig sind, sollten sie nur in den Fällen durchgeführt werden, bei denen erhebliche Zweifel an der Biodegradation von Mineralölkohlenwasserstoffen bestehen. Die Abbauraten, die in Mikrokosmosstudien gemessen werden, sind oft

sehr viel höher als die im Gelände bestimmten Abbauraten. Mikrokosmosstudien eignen sich zum Nachweis, daß biologischer Abbau stattfindet, für quantitative Aussagen sind sie weniger geeignet.

Beim biologischen Abbau von BTEX werden **leichtflüchtige Fettsäuren** (volatile fatty acids) gebildet, die gaschromatographisch nachgewiesen werden können. Dieser Nachweis ist nur erforderlich, wenn erheblicher Zweifel an der Biodegradation von MKW besteht.

#### 11.4 Weiterentwicklung des Gedankenmodells

Das dreidimensionale hydrogeologische Gedankenmodell über die im Aquifer ablaufenden Prozesse wird auf Grundlage der neu gewonnenen Daten weiterentwickelt. Zu diesem Zweck werden die geologischen Daten zusammengestellt, hydrogeologische Schnitte, Grundwassergleichenkarten und Isolinienkarten für Schadstoffe, Elektronenakzeptoren, metabolische Folgeprodukte und Gesamtalkalinität erstellt.

Als Vorbereitung auf die Modellsimulation müssen verschiedene Parameter berechnet werden, darunter Retardation (Sorption) von Schadstoffen, Verteilung der Schadstoffe zwischen öligem und wässriger Phase, Grundwasserfließgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten für den biologischen Abbau.

#### 11.5 Modellsimulation

Transport, Abbau und Reaktionen gelöster Stoffe werden mit Hilfe analytischer oder numerischer Modelle simuliert.

Bei der Simulation der Selbstreinigung werden die im Aquifer ablaufenden physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge von Advektion, Dispersion, Sorption (Retardation) und Biodegradation nachgebildet. Die Ergebnisse der Simulation können nur so gut sein, wie die **Daten**, auf denen der Simulationslauf beruht. Es stehen verschiedene Computermodelle zur Verfügung, die verwendet werden können.

**Analytische Modelle** sind in einfachen Fällen geeignet, wenn nur wenige Felddaten vorliegen. Sie eignen sich am besten zur Abschätzung der Größenordnung der Selbstreinigung. Bei heterogenem Aquifer sind sie ungeeignet. In diesem Fall können **numerische Modelle** eingesetzt werden, die eine komplexere Realität abzubilden vermögen andererseits aber mehr Eingabedaten benötigen.

### 11.6 Mögliche Expositionswege

Nach Bestimmung der Selbstreinigungsraten und der Voraussage zukünftiger Ausdehnung und Konzentration der Schadstoffe sollten alle Informationen zur Abschätzung der Gefährdung potentieller Rezeptoren zusammengefaßt werden. Da die Ergebnisse der Modellsimulation für die Gefährdungsabschätzung entscheidend wichtig sind, sind die Eingabeparameter so zu wählen, daß die Gefährdung eher über- als unterschätzt wird.

### 11.7 Langzeitüberwachungsplan

Für die Langzeitüberwachung (long-term monitoring) der Selbstreinigung und der Ausbreitung der Schadstofffahne werden Grundwassermeßstellen ausgewählt und ein Probe- und Analysenplan ausgearbeitet.

Der Langzeitüberwachungsplan enthält zwei Arten von Meßstellen: (1) zur Beobachtung der Schadstofffahne und (2) zur Beweissicherung, daß der vorgesehene Reaktionsraum nicht überschritten wird (point-of-compliance). Ein Verlassen des Reaktionsraumes kann auf diese Weise frühzeitig erkannt und geeignete Sicherungsmaßnahmen eingeleitet werden.

Es sind mindestens folgende Meßstellen einzurichten:

- (1) eine in unbelastetem Grundwasser im Anstrom des Schadens,
- (2) eine im Schadstoffherd (ölige Phase),
- (3) eine in der anaeroben Zone im Abstrom des Schadstoffherdes,
- (4) eine in der aeroben Zone an der Peripherie der Schadstofffahne,

- (5) eine im Abstrom der Schadstofffahne, wo die MKW-Konzentrationen unterhalb der festgelegten Grenzwerte liegen und lösliche Elektronenakzeptoren im Vergleich zu unbelastetem Grundwasser verbraucht sind, sowie
- (6) drei Brunnen zur Beweissicherung.

Die Beweissicherungsmeßstellen werden 150 m im Abstrom der Vorderfront der Schadstofffahne niedergebracht oder in der Entfernung, die das Grundwasser innerhalb von zwei Jahren zurücklegt, wobei der größere Abstand gewählt wird. Ist die Liegenschaftsgrenze weniger als 150 m von der Schadstofffront entfernt, sind die Meßstellen oberstromig in der Nähe der Grenze zu plazieren.

An den Meßstellen zur Überwachung der Schadstofffahne sollten BTEX, gelöster Sauerstoff, Nitrat, Eisen(II), Sulfat und Methan gemessen werden. An den Beweissicherungsbrunnen sollten nur BTEX, gelöster Sauerstoff sowie weitere nach den Gesetzen der einzelnen US-Bundesstaaten vorgeschriebene Parameter bestimmt werden. Bei jeder Meßserie müssen ebenfalls die Höhe des Grundwasserspiegels und die Mächtigkeit der öligen Phase ermittelt werden. Es wird empfohlen, die Messungen im ersten Jahr vierteljährlich durchzuführen. In den Folgejahren kann die Zahl der Messungen auf eine pro Jahr verringert werden, sie wird in der Jahreszeit mit der größten Ausdehnung der Schadstofffahne durchgeführt.

### **11.8 Behördliche Genehmigung**

Bei den Verhandlungen zwischen den Sanierungsverantwortlichen und den Genehmigungsbehörden sollten alle zusammengestellten Informationen vorgelegt werden. Sie dienen dem Nachweis, daß auch bei Verzicht auf aktive Sanierungsmaßnahmen eine Gefährdung potentieller Rezeptoren nach bestem Wissen auszuschließen ist.

## 12 ANHANG C: RISK-BASED CORRECTIVE ACTION (RBCA)

### 12.1 Einleitung

In den achtziger Jahren übernahmen viele US-Behörden die für andere Zwecke entwickelten Grenzwerte und wandten sie auf kontaminierte Tankstandorte an. Dadurch konnte rasch mit der Altlastensanierung begonnen werden. Es zeigte sich aber, daß die einheitliche Anwendung dieser Bodenwerte ohne Berücksichtigung der tatsächlichen Gefährdung ineffizient ist.

Mit Mineralöl verunreinigte Altlasten unterscheiden sich stark in den natürlichen Standortbedingungen, im Ausmaß der Kontamination und der davon ausgehenden Gefährdung. Neben großen Mineralölschäden (militärische Tanklager, Pipelinebrüche) gibt es viele kleine Kontaminationen (z. B. undichte Öltanks). Die Schäden stellen unterschiedliche Anforderungen an Standorterkundung, Gefährdungsabschätzung sowie an behördliche Überwachung und Maßnahmen zur Gefahrenabwehr.

Einige US-Bundesstaaten sowie die American Society for Testing and Materials (ASTM) haben Verfahren zur Gefährdungsabschätzung und zur Ableitung von standortspezifischen Sanierungszielen und Maßnahmen entwickelt. Diese gefährdungsbezogenen Maßnahmen werden als "risk-based corrective action" (RBCA) bezeichnet (EPA, OSWER 1996d; NRC 1997: 20).

RBCA versucht, die praktische Durchführung der Gefährdungsabschätzung zu vereinheitlichen. Die verfügbaren Ressourcen können auf die Altlasten konzentriert werden, von denen die größte Gefährdung der menschlichen Gesundheit und/oder der Umwelt ausgeht. RBCA ist ein Werkzeug, um die Dringlichkeit und den Umfang der Maßnahmen zu bestimmen (SOESILO & WILSON 1997: 108).

## 12.2 ASTM, E 1739-95

Die Vorgehensweise bei RBCA soll am Beispiel der ASTM-Norm E 1739-95 aufgezeigt werden. Der „Leitfaden für gefährdungsbezogene Maßnahmen an mineralölkontaminierten Standorten“ ist eine detaillierte Beschreibung eines mehrstufigen Verwaltungsverfahrens zur Gefährdungsabschätzung und zur Ableitung von Sanierungszielen und Maßnahmen zur Gefahrenabwehr (Abb. 17). Er kann als ein möglicher Ausgangspunkt für die Entwicklung eigener Verfahren der US-Bundesstaaten dienen (EPA, OSWER 1996d).

In einer ersten Standortbewertung werden relevante Schadstoffe (chemicals of concern), Kontaminationsquelle(n), aktuelle und potentielle Exposition sowie Expositionswege identifiziert.

Auf der Grundlage dieser Daten wird die Dringlichkeit von Sofortmaßnahmen ermittelt. Sofortmaßnahmen werden zeitgleich mit der weiteren Standortbewertung durchgeführt.

- (1) In der ersten Stufe (tier 1) der Gefährdungsabschätzung wird eine Vergleichstabelle mit schadstoffspezifischen Prüfwerten (risk-based screening levels, RBSL) erstellt. Bei der Festlegung der Prüfwerte wird unterstellt, daß sich Expositionsort und Ort der Gefahrenbeurteilung (point of compliance, POC) in unmittelbarer Nähe der höchsten Schadstoffkonzentration befinden.
- (2) Liegen die Schadstoffkonzentrationen am Standort unterhalb der Prüfwerte, sind keine weiteren Maßnahmen erforderlich (außer, möglicherweise, eine weitere Überwachung der Altlast). Überschreitet die Konzentration eines Schadstoffes den Prüfwert, wird entschieden, ob eine Sanierung in Höhe der Prüfwerte praktikabel ist oder eine weitergehende Gefährdungsabschätzung durchgeführt werden soll.
- (3) In der weitergehenden zweiten Stufe der Gefährdungsabschätzung (tier 2) werden mit Hilfe vereinfachter Ausbreitungsmodelle standortspezifische Sanierungszielwerte (site-specific target levels, SSTL) und Orte der Gefährdungsabschätzung abgeleitet. Für die

vereinfachten Ausbreitungsmodelle müssen zusätzliche Standortdaten als Eingangsparameter erhoben werden

- (4) Liegen die Schadstoffkonzentrationen am Ort der Gefahrenbeurteilung unterhalb der standortspezifischen Sanierungszielwerte, ist der Gefahrenverdacht ausgeräumt. Es sind, mit Ausnahme einer möglichen Überwachung, keine weiteren Maßnahmen erforderlich. Bei Überschreitung eines standortspezifischen Sanierungszielwertes ist eine weitere Gefährdungsabschätzung mit Hilfe komplexer Ausbreitungsmodelle notwendig. Alternativ können Maßnahmen zur Erreichung der standortspezifischen Sanierungszielwerte ergriffen werden.
- (5) In der dritten Stufe der Gefährdungsabschätzung (tier 3) werden komplexe Ausbreitungsmodelle verwendet, die sehr viel mehr Eingabeparameter benötigen. Der Aufwand für die Datenerhebung kann dadurch deutlich steigen.
- (6) Liegen die Schadstoffkonzentrationen unterhalb der in der dritten Stufe ermittelten standortspezifischen Sanierungszielwerte, sind abgesehen von einer möglichen Überwachung der Altlast, keine weiteren Maßnahmen erforderlich. Andernfalls sind geeignete Gefahrenabwehrmaßnahmen zu ergreifen.
- (7) Konnte der Gefahrenverdacht nicht ausgeräumt werden, sind geeignete Maßnahmen zur Gefahrenabwehr erforderlich. Dies können sein: Dekontamination, Sicherungsmaßnahmen oder sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen.
- (8) Falls erforderlich, wird die Altlast weiter überwacht.

Stufe 1 stellt die geringsten Anforderungen an die Gefahrenabschätzung, da nur wenige Standortdaten erforderlich sind. Die Durchführung einer Standortbewertung der Stufe 1 kostet in der Regel 3.000 bis 5.000 US-Dollar (5.400 bis 9.000 DM; 1 US-Dollar = 1,80, Stand: Frühjahr 1998) (SOESILO & WILSON 1997: 107).

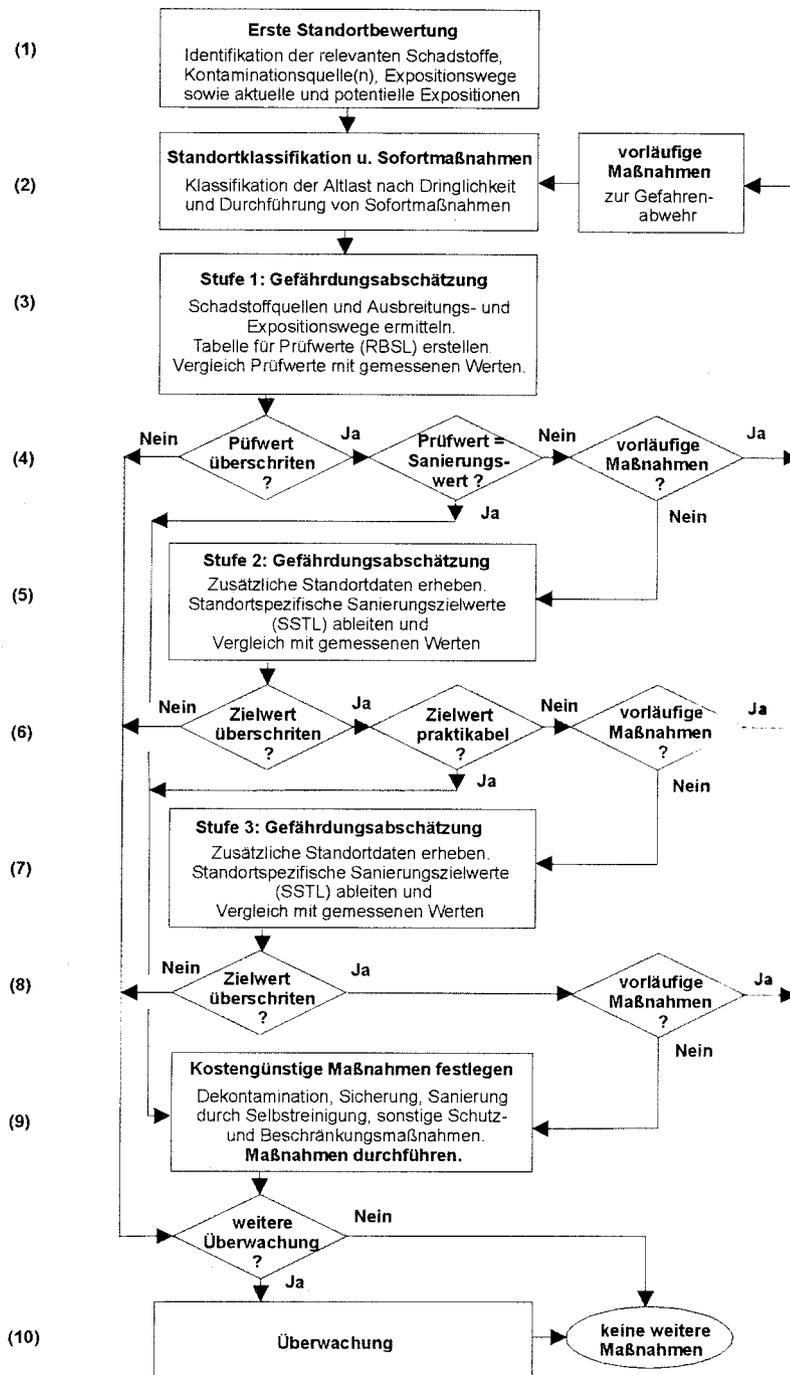


Abb. 17: Gefährdungsbezogene Maßnahmen (ASTM, E 1739-95)

Eine Standortbewertung der Stufe 2 kostet dagegen zwischen 6.000 und 10.000 US-Dollar (10.800 bis 18.000 DM). Zu den Standorten, die auf der zweiten Stufe bewertet werden, gehören typischerweise Altlasten mit freiem Produkt (freie ölige Phase).

Altlasten, die nach Stufe 3 bewertet werden, enthalten im allgemeinen Schadstoffe verschiedener Stoffklassen. Für statistische Auswertungen und Expositionsszenarien werden große Datenbestände benötigt. Die dritte Stufe stellt andererseits aber die geringsten Anforderungen an Sanierungsalternativen (SOESILO & WILSON 1997: 107; STANLEY 1998: 169).

### 12.3 Stellungnahmen

Die US-Bundesumweltbehörde EPA befürwortet die Anwendung von RBCA an mineralölkontaminierten Öltankstandorten und empfiehlt den ASTM- Leitfaden E 1739-95<sup>32</sup> (LAWS 1996). RBCA ist ein wissenschaftlich begründetes, effektives Verwaltungsverfahren zur rechtzeitigen Bearbeitung einer großen Zahl von Altlasten, das bei effizienter Verwendung vorhandener öffentlicher und privater Hilfsmittel menschliche Gesundheit und Umwelt schützt. Kostensenkung ist ein wichtiges, aber nicht das oberste Ziel. „Bei sehr gefährlichen Altlasten, die nur 20 bis 30 % aller Standorte ausmachen, können gefährdungsbezogene Sanierungen teurer sein als solche, für die Sanierungsziele auf andere Weise ermittelt wurden“ (EPA, OSWER 1996d).

Das National Research Council kommentiert den ASTM-Standard wie folgt: Der Mangel an verfügbaren, kostengünstigen Sanierungstechnologien hat den politischen Druck erhöht, Altlastensanierung auf die Standorte zu beschränken, von denen eine unmittelbare Gefährdung der menschlichen Gesundheit ausgeht. Der ASTM-Standard ist wegen der Unsicherheit der benutzten Methoden zur Gefährdungsabschätzung umstritten, wird aber von vielen US-Bundesstaaten an mineralölkontaminierten Tankstandorten verwendet. Es gibt eine

---

<sup>32</sup> Der bei EPA, OSWER (1996d) zitierte Standard ASTM ES 38-94 erhielt in der Auflage 1995 die neue Bezeichnung E 1739-95 (ASTM, E 1739-95: 1, Fußnote 1)

starke Lobby, vergleichbare Verfahren auch für größere Altlasten zu entwickeln, die durch US-Bundesprogramme (z. B. nach dem US-Bundesabfallgesetz CERCLA) reguliert werden. Fände RBCA eine weite Anwendung bei allen Arten von Altlasten, könnte an vielen Standorten auf aktive Maßnahmen verzichtet werden und an anderen Standorten wären die Sanierungszielwerte weniger strikt (NRC 1997: 19f, 48).

Stünde dagegen ein preisgünstiges Sanierungsverfahren zur Verfügung, würde verstärkt von diesem Verfahren Gebrauch gemacht, denn solange Schadstoffe im Boden verbleiben, haften die Verantwortlichen für einen möglichen Austritt der Schadstoffe. Eine Abschätzung der Gefahr einer Schadstoffausbreitung ist mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, so daß die Gesamtkosten einer Langzeithaftung nur schwer zu ermitteln sind. Darüberhinaus können die langfristigen Kosten für Schutzmaßnahmen (z. B. Einzäunung des Geländes) hoch sein. Kosten entstehen auch durch den verminderten Marktwert der belasteten Grundstücke, die möglicherweise schwer verkäuflich sind. Eventuell werden Anwohner nicht hinnehmen, daß Schadstoffe im Boden verbleiben (NRC 1997: 20).

Voraussetzung für eine Sanierungsverfügung nach deutschem Recht ist das Vorliegen einer konkreten Gefahr (BENDER et al. 1995: 288, RNr. 5/128). Somit ist RBCA grundsätzlich mit dem deutschen Recht, insbesondere dem BBodSchG und dem BodSchV-E vereinbar.

Sind keine Bodenwerte festgelegt, müssen diese während der Gefährdungsabschätzung abgeleitet werden (§ 4 Abs. 1 S. 2 BodSchV-E). Mit ASTM E 1739-95 vergleichbare Verfahren werden auch in Deutschland entwickelt (BMU 1997; BACHMANN et al. 1998). Aufgrund des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes sind auch normativ festgelegte Bodenwerte im Rahmen der Abwägung grundsätzlich überprüfbar. Dies ergibt sich unter anderem auch aus den Formulierungen von § 8 Abs. 1 Nr. 2 BBodSchG und § 4 Abs. 1 S. 1 BodSchV-E. Die Notwendigkeit einer solchen Überprüfung kann sich insbesondere aus neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen ergeben.

### 13 ANHANG D: CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE DATEN ZU MTB

Methyl-*tertiär*-butylether (MTB) ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem, diethyletherähnlichem (terpentinähnlichem) Geruch, die in Wasser etwas, in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. MTB wird zu den leichtflüchtigen organischen Verbindungen gerechnet. MTB wird als Antiklopffmittel verwendet und ist ein gutes Lösungsmittel für die Chromatographie (CD RÖMPP Chemie Lexikon 1995).

MTB wird in einer exothermen Reaktion aus Isobuten und einem Überschuß an Methanol mit sauren Ionenaustauscherharzen als Katalysator gewonnen (SCHOLZ et al. 1990: 544-546; CALAMUR et al. 1991: 729; SCHÄDLICH & SCHUG 1991: 44; HAN & CHANG 1994: 178).

Die chemischen und physikalischen Daten wurden aus verschiedenen Quellen zusammengestellt, wobei kleinere Abweichungen in den Angaben auftreten können (CRC Handbook of Chemistry and Physics 1978: C-299, Nr. e460; HOMMEL seit 1983: Merkblatt 1604; HEITMANN & STREHLKE & MAYER 1987: 25; SCHOLZ et al. 1990; SCHÄDLICH & SCHUG 1991: 44; KARAS & PIEL 1994: 861-863; EPA 1994a; CD RÖMPP Chemie Lexikon 1995; SQUILLACE et al. 1996; SQUILLACE et al. 1997a: 1838) . Bei größeren Abweichungen werden die Referenzen genannt. Die angegebenen Werte wurden nicht überprüft.

IUPAC-Name	<i>tertiär</i> -Butylmethylether
Synonyme	Methyl- <i>tertiär</i> -butylether (MTB), 2-Methoxy-2-methylpropan
englisch	<i>tert(iary)</i> -butyl methyl ether, methyl <i>tert(iary)</i> -butyl ether (MTBE), 2-methoxy-2-methyl-propane
CAS-Nummer	1634-04-4

Strukturformel	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\    \\  \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\    \\  \text{H}_3\text{C}  \end{array}  $	
Summenformel	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	
Molekulargewicht	88,15	
Zusammensetzung	Kohlenstoff	68,13 Gew.-%
	Wasserstoff	13,72 Gew.-%
	Sauerstoff	18,15 Gew.-%
rel. Dichte bei 20 °C (im Vergleich zu Wasser bei 4 °C)	0,7406	
Dampfdichte (Luft = 1)	3,1	(EPA 1994a)
Schmelzpunkt	-108,6 °C	
Siedepunkt	53,6 bis 55,3 °C	
kritischer Punkt: Temperatur	224,0 °C,	Druck 3,43 MPa
Dipolmoment (25-50 °C)	4,7 10 <sup>-30</sup> C m	
Brechungsindex (bei 20 °C)	1,3690 bis 1,3692	
Dielektrizitätskonstante	4,5	
Viskosität (bei 20 °C)	0,35 bis 0,36 mPa s	
Oberflächenspannung bei 20 °C	20 mN m <sup>-1</sup>	
	bei 25 °C	18,3 mN m <sup>-1</sup>
Spezifische Wärme bei 20 °C	2,18 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	
Verdunstungswärme am Siedepunkt	337 kJ kg <sup>-1</sup>	
Bildungswärme bei 25 °C	-314 kJ mol <sup>-1</sup>	
Verbrennungswärme	-3362 kJ mol <sup>-1</sup>	
	-35 MJ kg <sup>-1</sup>	

Verteilung Luft/Wasser Henry-Koeffizient  $H=c_{(\text{Luft})}/c_{(\text{Wasser})}$

bei 25 °C	$5,5 \cdot 10^{-4} \text{ atm m}^3/\text{mol}$	(EPA 1994a)
	$5,28 \cdot 10^{-4} \text{ bis } 3 \cdot 10^{-3} \text{ atm m}^3/\text{mol}$	(SQUILLACE et al. 1997a: 1838)
	59 bis 305 Pa m <sup>3</sup> /mol	(SQUILLACE et al. 1996: 1722)

Es wird allgemein angenommen, daß der Henry-Koeffizient kleiner als 100 Pa m<sup>3</sup>/mol ist (SQUILLACE et al. 1997a: 1722).

Dimensionslose Henry-Konstante H/RT

0,024	bei 25 °C, berechnet (RIPPEN 97: 2)
0,0216	(SQUILLACE et al. 1997a: 1838f)

Dampfdruck

bei 20 °C	ca. 268 mbar	(Dichteverhältnis Luft = 1)
bei 25 °C	32 700 bis 33 500 Pa	(SQUILLACE et al. 1996: 1722)
bei 25 °C	245 bis 251 mm Hg	(SQUILLACE et al. 1997a: 1838)

Wasserlöslichkeit

	48 g/l	(RIPPEN 1997: 2)
bei 25 °C	51,26 g/l	(EPA 1994a)
bei 25 °C	23,2 bis 54,4 g/l	(SQUILLACE et al. 1996: 1722)
	43,000 bis 54,300 g/l	(SQUILLACE et al. 1997a: 1838)

Methyl-*tertiär*-butylether ist mit allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und allen Kohlenwasserstoffen unbegrenzt mischbar (SCHOLZ et al. 1990: 543).

Verteilungskoeffizient Octanol/Wasser:

$K_{ow}$	0,94 - 1,16	(SQUILLACE et al. 1996: 1722)
----------	-------------	-------------------------------

Auf organischem Kohlenstoff basierender Verteilungskoeffizient:

$K_{oc}$	12,3	(EPA 1994a)
$K_{oc}$	11,0	(SQUILLACE et al. 1997a: 1838 [Tab. 1])

log K<sub>oc</sub> 1,24

(EPA 1994a)

log K<sub>oc</sub> 1,05

(SQUILLACE et al. 1997a: 1838 [Tab. 1])

Tab. 6: MTB, Dampfdruck, Dichte und Mischbarkeit mit Wasser

Temperatur	Dampfdruck	Dichte	Mischbarkeit Wasser in MTB	Mischbarkeit MTB in Wasser	Literaturquelle
°C	kPa	g cm <sup>-3</sup>	Gew.-%	Gew.-%	
0	10,8	0,7613	1,19	7,3	SCHOLZ et al. 1990: 544
10	17,4	0,7510	1,22	5,0	SCHOLZ et al. 1990: 544
12	-	0,7489	-	-	SCHOLZ et al. 1990: 544
15	-	0,7458	-	-	SCHOLZ et al. 1990: 544
20	26,8	0,7407	1,28	3,3	SCHOLZ et al. 1990: 544
20	27	0,7406	1,4	4,8	KARAS & PIEL 1994: 863
30	40,6	0,7304	1,36	2,2	SCHOLZ et al. 1990: 544
40	60,5	-	1,47	1,5	SCHOLZ et al. 1990: 544

Flammpunkt (Abel-Pensky) -28 °C bis -30 °C

Zündfähiges Gemisch 1,65 bis 8,4 Vol.-%

Zündtemperatur 460 °C (DIN 51 794)

Autoignition Temperature 426 °C (KARAS &amp; PIEL 1994)

Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) ist MTB leichtentzündlich und wird in die Gefahrenklasse entzündbare flüssige Stoffe eingeordnet.

Lagerung und Transport von MTB siehe SCHOLZ et al. (1990: 547).

Fisch Anreicherungsfaktor gemessen < 2  
geschätzt < 4 (EPA 1994a)

Geruchsschwelle 0,32 bis 0,47 mg m<sup>-3</sup> (EPA 1994a)  
39 bis 134 ppm (VANCE 1998)  
empfindliche Personen 2 ppb (ASTSWMO 1998; DHS 1998a)

Geschmacksschwelle 15 bis 95 ppm (VANCE 1998)  
empfindliche Personen 21 ppb (ASTSWMO 1998; DHS 1998a)

Umrechnungsfaktoren 1 ppm = 3,605 mg m<sup>-3</sup>  
1 mg m<sup>-3</sup> = 0,277 ppm (EPA 1994a)