

# Konzepte zur Grundwasserreinigung\*

FRANK-DIETER KOPINKE \*\*, KATRIN MACKENZIE, ROBERT KÖHLER, ANETT GEORGI, HOLGER WEIB UND ULF ROLAND

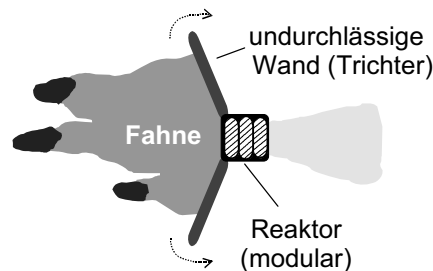
Die Kontamination von Grundwasserleitern ist, anders als die Verschmutzung von Oberflächengewässern, für die meisten Menschen nicht wahrnehmbar. Dieser Umstand führt allerdings, zumindest in Deutschland, nicht zu einem verminderten Problembewusstsein, weil Trink- und Grundwasser im öffentlichen Bewusstsein eng miteinander verbunden sind. Die Sanierung von eingetretenen Grundwasserschäden zielt generell auf ein vernachlässigbar geringes oder tolerierbares Restrisiko für Schutzgüter. Sanierungsziele sollten immer unter Berücksichtigung der Angemessenheit des Aufwandes und der Umweltbilanz von Sanierungsmaßnahmen festgelegt werden. Ansonsten läuft man Gefahr, dass technischer Umwelt-

schutz gut gemeint, aber letztlich gegen die Umwelt gerichtet ist.

Dieser Beitrag befasst sich mit dem Selbstreinigungspotenzial kontaminierter Grundwasserleiter, behandelt passive Reinigungswände sowie aktive Sanierungsverfahren.

Concepts for Groundwater Purification

Contamination of water-bearing strata is, in contrast to the contamination of surface waters, for most people not noticeable. However this does not lead, at least in Germany, to reduced awareness about the problem, as drinking water and groundwater are closely connected in the public's mind. The cleanup of contaminated groundwater is generally aimed at a negligibly low or tolerable remaining risk for the subjects of the protection. The goals of the cleanup should always be considered in the light of the appropriateness of the time and effort involved and the environmental balance of cleanup measures. Otherwise there is the danger that technical environmental protection however well meant is directed against the environment, because the associated use of resources is greater than that for the protection or regeneration at which it is targeted. Different cleanup concepts are represented in the order of decreasing intensity of the technical measures.



## 1 Grundwasser als Ressource: Sanierungsziele

Der weitaus größte Teil der nutzbaren Süßwasservorräte dieses Planeten ist Grundwasser ( $8 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$ ). Ein Vergleich mit dem Durchsatz im meteorologisch-hydrologischen Wasserkreislauf von  $0,048 \cdot 10^{15} \text{ m}^3$  pro Jahr macht die Zeitskala in der Größenordnung von Jahrhunderten zur Bildung und Auffüllung der globalen Grundwasservorräte deutlich. Der Anteil von Grundwasser zur Deckung des Trinkwasserbedarfs ist von Land zu Land sehr unterschiedlich (z. B. nur 2 % in Kanada, aber 80 % in der Schweiz). In Deutschland beträgt er rund 65 %, wobei Deutschland zu jenen Ländern mit einem ausreichenden Wasserdargebot zählt ( $164 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  pro Jahr). Im Unterschied zu anderen Rohstoffen wird Was-

ser nicht verbraucht, sondern nur gebraucht. Grundwasser wird im Kreislauf des Wassers ständig neu gebildet und ist insofern eine *erneuerbare Ressource*. Gleichzeitig ist es sehr empfindlich gegen Verschmutzung. Bereits kleinste Mengen an Verunreinigungen können große Grundwasserressourcen über lange Zeiträume unbrauchbar machen. Insofern besitzt es auch Eigenschaften einer *nicht-erneuerbaren* (oder nur langsam erneuerbaren) *Ressource*.

Schadstoffgrenzwerte für die Trinkwassernutzung liegen sehr niedrig, für viele organische Verbindungen im unteren ppb-Bereich. So würde 1 L Benzol ausreichen, um  $10^5$  bis  $10^6 \text{ m}^3$  Wasser (je nach verwendetem Grenzwert) zu vergiften. 1 L Methyl-tertiär-butylether (MTBE), ein nahezu ungiftiger Stoff, würde wegen seiner niedrigen Wahrnehmungsschwelle (15 – 40 ppb Geruch, 40 – 140 ppb Geschmack) noch  $10^4 \text{ m}^3$  Wasser ungenießbar machen<sup>1)</sup>. Beide Stoffe sind Bestandteile von Vergaserkraftstoffen und werden auf diesem Wege ubiquitär. In Deutschland werden jährlich 30 Mio. t Vergaserkraftstoffe produziert und ver-

\* Eine gekürzte Fassung dieses Beitrages wurde in dem Buch „Technikgestaltung für eine nachhaltige Entwicklung“ (Hrsg.: A. GRUNWALD), edition sigma, Berlin 2002 veröffentlicht.

\*\* F.-D. KOPINKE (Korrespondenzautor), K. MACKENZIE, R. KÖHLER, A. GEORGI, H. WEIB, U. ROLAND, UFZ – Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany.

1) Eine Zusammenstellung der Abkürzungen und Formelzeichen befindet sich am Schluss des Beitrags.

braucht. Rechnen wir mit einem mittleren Benzolgehalt von 1 % und verwenden den Grenzwert laut Trinkwasserverordnung von 1 µg/L, ergibt sich ein Schadstoffinventar, das das gesamte Wasserdargebot der nächsten 2000 Jahre in Deutschland unzulässig belasten würde. Anders ausgedrückt: Bereits 0,05 % der im Vergaserkraftstoff enthaltenen Benzolmenge würden, gleichmäßig verteilt auf unsere jährliche Niederschlagsmenge, diese als Trinkwasser entwerten.

Etwa zwei Drittel der oberflächennahen Grundwasserleiter in Deutschland gelten bereits heute als „anthropogen beeinflusst“, d. h. sie weisen Spuren anthropogen verursachter Belastungen auf. Dabei ist die Industrie nur zu einem geringen Anteil (< 5 %) direkt an der Grundwasserbelastung beteiligt. Die größten Anteile steuern die Landwirtschaft (Überdüngung, Biozide), häusliche Abwässer (undichte Abwasserkanäle) und der Verkehr bei. Zu einer langfristig unumkehrbaren Entwertung von Grundwasservorräten kann deren Versalzung durch künstliche Bewässerung führen.

Die Kontamination von Grundwasserleitern ist, anders als die Verschmutzung von Oberflächengewässern, für die meisten Menschen nicht wahrnehmbar. Dieser Umstand führt allerdings, zumindest in Deutschland, nicht zu einem verminderten Problembewusstsein, weil Trink- und Grundwasser im öffentlichen Bewusstsein eng miteinander verbunden sind.

Die Sanierung von eingetretenen Grundwasserschäden zielt generell auf ein vernachlässigbar geringes oder tolerierbares Restrisiko für Schutzgüter. Oberstes Schutzgut ist immer die Gesundheit von Menschen, daneben die von Tieren und Pflanzen. Ein Maßstab für zu unterschreitende Restkontaminationen kann die natürliche oder bereits anthropogen beeinflusste *Hintergrundbelastung* sein. Der Umkehrschluss, wenn keine konkreten Schutzgüter betroffen sind, bestehe keine Sanierungsnotwendigkeit, ist jedoch problematisch.

Wie ist in diesem Zusammenhang ein Fremdstoff wie MTBE zu bewerten? Er ist in signifikantem Umfang ins Grundwasser gelangt, mobil und weitgehend persistent gegen mikrobiellen Abbau. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand besitzt er jedoch keine toxikologisch relevanten Eigenschaften. Sanierungsziele sollten immer unter Berücksichtigung der Angemessenheit des Aufwandes und der Umweltbilanz von Sanierungsmaßnahmen festgelegt werden. Ansonsten läuft man Gefahr, dass technischer Umweltschutz gut gemeint, aber letztlich gegen die Umwelt gerichtet ist, weil der damit verbundene Verbrauch an Ressourcen größer ist als jene, auf deren Schutz oder Regenerierung er gerichtet ist.

## 2 Kontaminiertes Grundwasser und Grundwasserleiter – Stand der Technik für die Entfernung von CKW

### 2.1 Übersicht

Allgemein kann man Schadstoffeinträge ins Grundwasser als *diffus* oder als *punktuell* klassifizieren. Diffuse Schadstoffeinträge, z. B. aus der Landwirtschaft, führen zu flä-

chenhaften Kontaminationen. Punktuelle Schadstoffeinträge, z. B. aus Industrie oder Verkehr, führen zu räumlich begrenzten Kontaminationen, von denen aus sich so genannte Schadstofffahnen im Aquifer ausbreiten können. Großräumige Grundwasserverschmutzungen sind nach heutigem Stand mit technischen Mitteln nicht sanierbar. Die praktisch verfügbaren Optionen sind eine Nutzungsbeschränkung und ggf. eine Gefahrenabwehr durch hydraulische Maßnahmen für ausgewählte Schutzgüter (z. B. Wohngebiete).

Wenn sich aus einem punktuellen Schadstoffeintrag wie z. B. der Leckage eines Untergrundtanks eine flächenhafte Grundwasserkontamination ausgebildet hat, hat man die Wahl zwischen einer Sanierung der Schadstoffquelle und Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung. Grundsätzlich sollte die Quellsanierung Vorrang besitzen, um die Hauptmenge an Schadstoffen zu entfernen und so ihren Nachschub in die Abstromfahne zu unterbrechen. Häufig ist dies aber aus vielerlei Gründen nicht möglich. Deshalb besitzen technische Maßnahmen zur Fahnenbegrenzung eine hohe praktische Relevanz.

Es ist nicht möglich, im Rahmen dieses Beitrags einen vollständigen Überblick über Grundwasserreinigungstechnologien zu geben. Stattdessen sollen aktuelle Probleme und Trends an einer konkreten Schadstoffklasse aufgezeigt werden. Es sei deshalb zunächst die Frage nach der Häufigkeit gestellt, mit der bestimmte Stoffgruppen als Kontaminanten im Grundwasser auftreten. Nach einer Studie von TEUTSCH und GRATHWOHL [1] spielen sowohl in Deutschland als auch in den USA Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) die mit Abstand wichtigste Rolle. 11 der 15 häufigsten Schadstoffe im Abstrom von Altlastenstandorten in Deutschland sind CKW, allen voran Tri- und Tetrachlorethen. Daneben sind BTEX-Aromaten und Phenole signifikante, wenngleich weit weniger häufige Grundwasserkontaminanten. In jüngster Zeit ist MTBE als anthropogener Fremdstoff aus dem Kraftstoffsektor hinzugekommen. Wegen ihrer nach Häufigkeit und Gefahrenpotenzial dominanten Rolle als Schadstoffe in Industrieländern wird die folgende Diskussion auf die Gruppe der CKW fokussiert. Die Darstellung der verschiedenen Sanierungskonzepte erfolgt in der Reihenfolge abnehmender Intensität der technischen Maßnahmen, beginnend mit dem konventionellen Pump & Treat-Konzept (P&T) und durchströmten Reinigungswänden (Permeable Reaktive Barriers) bis hin zum Konzept des natürlichen Abbaus und Rückhalts (Natural Attenuation), s. Tab. 1.

### 2.2 Aktive In-situ- und Pump & Treat-Verfahren

Als Pump & Treat werden Maßnahmen bezeichnet, die darauf beruhen, dass Grundwasser aus einem Aquifer gepumpt und oberirdisch behandelt wird. Das gereinigte Wasser wird entweder in eine Kläranlage, einen Vorfluter oder an anderer Stelle zurück in den Aquifer geleitet. Dabei steht das gesamte Spektrum der physikalischen, chemischen und biologischen Verfahren zur Abwasserreinigung zur Verfügung. Rein hydraulische P&T-Maßnahmen sind meist ausreichend

Tabelle 1.  
Moderne Grundwasserreinigungstechnologien (Auswahl).

Technologien (gebräuchliche englische Bezeichnung)	Kurzbeschreibung
<b>Pump &amp; Treat</b>	
<i>In situ</i> Bioremediation	Zuführung von Nährstoffen und Elektronendonatoren oder -akzeptoren, ggf. spezialisierten Mikroorganismen, um den mikrobiellen Abbau von Schadstoffen zu stimulieren
Pulsed or variable pumping	Variation der Pumprate, um die langsame Mobilisierung von Schadstoffen besser auszunutzen
<b>Thermally Enhanced Techniques</b>	
Steam-enhanced extraction Hot air injection	Mobilisierung und Strippung von flüchtigen Schadstoffen durch Injektion von Dampf oder heißer Luft in die gesättigte oder ungesättigte Zone
<i>In situ</i> thermal desorption + soil vapour extraction#	Erwärmung von Boden oder Aquifer mit verschiedenen Methoden (Thermolanzten, elektrische Widerstandsheizung, dielektrische Erwärmung) zur beschleunigten Mobilisierung und Verdampfung von Schadstoffen
Thermally enhanced hydrolysis and oxidation	Erwärmung von Boden oder Aquifer zur chemischen Umwandlung von Schadstoffen
Thermally enhanced biodegradation	Moderate Erwärmung von Boden oder Aquifer mit dem Ziel, optimale Temperaturen (30 – 40 °C, für thermophile Mikroorganismen 50 – 70 °C) für den mikrobiellen Schadstoffabbau einzustellen
Soil flushing	Spülung des Aquifers mit Tensiden, Mikremulsionen oder Kosolventien
<i>In situ</i> chemical treatment	Injektion von Chemikalien (z. B. Oxidationsmitteln wie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KMnO <sub>4</sub> ) zur chemischen Umwandlung von Schadstoffen
<b>Permeable Reactive Barriers</b>	
Sorption barriers	Rückhaltung von Schadstoffe durch Sorption (z. B. an Aktivkohle, Torf etc.)
Reactive barriers	Chemischen Reaktion der Schadstoffe beim Passieren der Barriere (z. B. Dechlorierung von CKW an Fe <sup>0</sup> ) oder Anreicherung des Grundwassers mit einem Reagenz (z. B. O <sub>2</sub> aus ORC)
<b>Funnel &amp; Gate</b>	
wie PRB, aber mit undurchlässigen Leitwänden (Funnel) statt durchlässigen Barrieren und Behandlung des fokussierten Grundwasserstroms in einer durchlässigen, reaktiven Zone oder einem Reaktor (Gate), s. Abb. 1	
<b>weitere In-situ-Technologien</b>	
Physical or chemical containment	Einschluss der Schadstoffe durch Trennwände oder chemische In-situ-Immobilisierung
Soil vapor extraction (SVE), Airsparging, Bioventing	Strippung von flüchtigen Schadstoffen durch Luftspülung; Durchspülung der gesättigten und ungesättigten Zone mit Luft, um den aeroben mikrobiellen Abbau von Schadstoffen zu stimulieren
Intrinsic bioremediation	Mikrobieller Abbau von Schadstoffen ohne oder mit geringer Einflussnahme

für eine Gefahrenabwehr, haben sich jedoch als wenig effektiv für eine Quellensanierung erwiesen.

Die wesentlichen Ursachen dafür sind die oft geringen Löslichkeiten der Schadstoffe im Wasser, das Vorhandensein einer residualen Schadstoffphase (als LNAPL oder DNAPL) sowie die Heterogenität des Untergrunds, die zu einer sehr ungleichmäßigen Durchströmung führt. Hinzu kommt eine sehr langsame Rückdiffusion von Schadstoffen aus Reservoirs in porösen Gesteinen, Tonlinsen, Huminstoffen u. a., in die einzudringen sie meist mehrere Jahre Zeit hatten. Jeder dieser Faktoren kann zu langen Sanierungszeiten von mehreren Jahrzehnten führen, deren Ende

nicht vorhersagbar ist. Die Folge sind potenziell hohe Sanierungskosten.

Eine Kennzahl, nach der die Intensität der P&T-Behandlung bewertet werden kann, ist das Verhältnis von gepumptem Wasservolumen pro Zeiteinheit und dem angenommenen Porenvolumen der kontaminierten Zone. Sie entspricht der Anzahl von „Waschstufen“, denen das kontaminierte Aquifervolumen jährlich unterzogen wird, und liegt typischerweise im unteren einstelligen Bereich. In Laborversuchen kann man ermitteln, wie viele Waschstufen unter idealen Bedingungen erforderlich wären, um eine 90 oder 99%ige Schadstoffentfernung aus originalem Aquifermaterial allein durch Spülen mit Wasser zu erreichen. Diese Stufenzahl kann leicht Werte von 10<sup>2</sup> bis 10<sup>3</sup> oder darüber erreichen. Daher kann eine Quellensanierung allein durch konventionelle P&T-Maßnahmen extrem lange Betriebszeiten von vielen Dekaden erfordern. Neue P&T-Technologien spülen Hilfsstoffe (z. B. Nährstoffe, Tenside oder Oxidationsmittel) in den Aquifer ein, um die Reinigungsprozesse zu beschleunigen. Allerdings können auch sie nicht die aus komplexen geologischen und hydraulischen Bedingungen resultierenden Probleme lösen.

P&T-Verfahren werden häufig, wohl zu Unrecht, als „Technologie von gestern“ angesehen. Sie werden insbesondere dort angewendet, wo der Schadensherd nicht lokalisierbar, nicht zugänglich (z. B. unter überbauten Flächen) oder zu groß ist, um ausgegraben zu werden. Die Mehrzahl aller in Betrieb befindlichen Grundwasserreinigungsanlagen in Europa und Nordamerika arbeitet nach dem P&T-Prinzip. Sie bilden nach wie vor das Rückgrat der Grundwasser-sanierung in der Praxis.

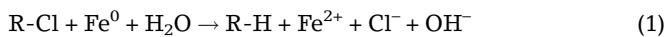
### 2.3 Passive In-situ-Verfahren

Eine Alternative und sinnvolle Ergänzung zu P&T-Verfahren stellen passive Reinigungswände dar. Sie werden in situ im Abstrom von Schadensherden quer zur Grundwasserfließrichtung eingebaut und sind so konzipiert, dass die Abreinigung durch chemische Reaktionen oder Immobilisierung der gelösten Schadstoffe ohne externe Energiezufuhr über Jahre hinweg funktioniert. Dieses Konzept ist häufig auch für stark heterogene Aquifere geeignet und nicht nur wirtschaftlich, sondern auch aus psychologischer Sicht attraktiv, da die Maßnahme klar definiert und abgeschlossen ist.

Den offensichtlichen Vorteilen passiver In-situ-Technologien stehen jedoch Grenzen und Nachteile gegenüber:

- Es wird nur die Schadstoffausbreitung unterbunden, nicht die Schadstoffquelle selbst saniert. Das Grundwasser durchströmt die Barriere mit seiner natürlichen Fließgeschwindigkeit, die meist sehr gering ist (0,03 bis 0,3 m pro Tag), so dass die pro Zeiteinheit gereinigte Wassermenge im Allgemeinen geringer ist als bei aktiven P&T-Verfahren.
- Die Auswahl an geeigneten Reagenzien und Sorbenzien ist sehr begrenzt. Neben Eisen und Aktivkohle stehen kaum praktisch erprobte Materialien zur Verfügung.
- Die Barriere ist nach ihrer Installation wenig flexibel und kann nur mit großem Aufwand an sich ändernde Bedingungen (z. B. die Grundwasserfließgeschwindigkeit) angepasst werden.
- Eine Prognose über die Langzeitwirksamkeit der Maßnahmen wie Verbrauch oder Desaktivierung von Reagenzien ist mit großen Risiken behaftet. Die ersten Eisenwände sind erst Mitte der 90er Jahre installiert worden.

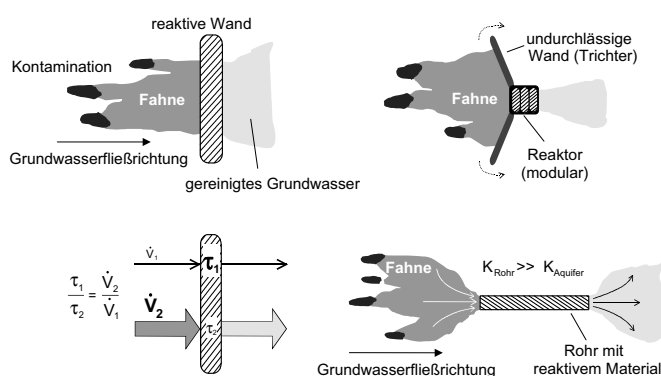
Ohne die (Wieder-)Entdeckung von metallischem Eisen ( $\text{Fe}^0$ ) als kostengünstiges und umweltfreundliches Reduktionsmittel hätten PRB sicher niemals die enorme Aufmerksamkeit erfahren, die ihnen seit Veröffentlichung der ersten Arbeiten von R. W. GILLHAM von der Universität Waterloo (Ontario, Kanada) Anfang der 90er Jahre zuteil geworden ist. Der Abbau von CKW verläuft an Eisen als reduktive Hydrodechlorierung gemäß



Viele aliphatische CKW reagieren an  $\text{Fe}^0$  mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von Stunden (bezogen auf eine spezifische Fe-Oberfläche von  $1 \text{ m}^2$  pro mL Wasser), darunter die häufigsten Schadstoffe Tri- und Tetrachlorethen.  $\text{Fe}^0$  versagt als Reduktionsmittel für einige CKW, darunter Methylchlorid und aromatische CKW. Es gibt allerdings bisher keine Alternativen mit einem ähnlich breiten Anwendungspotenzial.

Reinigungswände können mit einer variablen Geometrie so konstruiert werden, dass der kontaminierte Grundwasserstrom möglichst vollständig erfasst wird (s. Abb. 1).

Abbildung 1.  
Anordnungen für permeable Reinigungswände und Funnel & Gate-Systeme.



Bei allen PRB muss die Dicke so dimensioniert werden, dass auch in Bereichen mit hohem Grundwasserdurchfluss die Schadstoffe noch vollständig eliminiert werden. Dies hat aber zur Folge, dass in Bereichen mit geringerem Durchfluss das Reinigungspotenzial der Barriere überdimensioniert ist.

Funnel & Gate-Systeme bieten für die Installation von reaktiven Zonen oder Reaktoren einen weit größeren Spielraum als PRB. Hierbei wird der Grundwasserstrom durch Leitwände (Funnel) auf ein Tor (Gate) hin fokussiert. Im Gate wird der Schadstoff entfernt. Die Adsorbentien oder Reagenzien im Gate können mit jenen in einer PRB identisch sein. Durch die kompaktere Bauweise eines Gates im Vergleich zu einer Reinigungswand können jedoch auch technisch anspruchsvollere, semi-passive Reinigungstechnologien angewandt werden.

Ein Beispiel dafür ist die Palladium-katalysierte Hydrodechlorierung von CKW, die um Größenordnungen schneller verläuft als die Reaktion mit  $\text{Fe}^0$  und neben aliphatischen auch aromatische CKW dechloriert. Die Reaktion benötigt Wasserstoff als Reduktionsmittel (Gl. (1)), der auf elegante Weise durch elektrochemische Zersetzung von Grundwasser in situ erzeugt werden kann [2]. Diese und andere Randbedingungen wie z. B. die Inhibierung des Aufwachsens von Biofilmen sind nur in einem überwachten Reaktorsystem zu realisieren. Die Voraussetzungen dafür bietet, im Unterschied zu PRB, das F&G-Konzept.

Allerdings müssen die hydraulischen Verhältnisse um das Bauwerk der Forderung  $K_{\text{Funnel}} \ll K_{\text{Aquifer}} < K_{\text{Gate}}$  ( $K$  = hydraulische Leitfähigkeit) angepasst werden. Diese Forderung bereitet gerade bei großmaßstäblichen Bauwerken erhebliche ingenieurtechnische Schwierigkeiten. Insbesondere eine Umströmung der äußeren Funnelbereiche nach Aufstauung des Grundwassers vor dem Trichter ist schwer zu vermeiden. Weiterhin bedeutet eine F&G-Anlage einen weit schwerwiegenderen Eingriff in die Hydraulik eines Grundwasserleiters als eine PRB. Eine Alternative zum klassischen F&G-Konzept ist ein „Gate ohne Funnel“ (s. Abb. 1). Die Funktion des (reaktiven) Gates übernehmen dabei parallel zum Grundwasserfluss horizontal verlegte Reaktorröhren. Unter der Bedingung  $K_{\text{Rohr}} \gg K_{\text{Aquifer}}$  wird das Grundwasser überwiegend durch die Röhren fließen.

## 2.4 Natürlicher Rückhalt und Abbau

Die Begriffe „Natürlicher Rückhalt“ (Natural Attenuation, NA) und „Natürlicher Abbau“ (Intrinsic Bioremediation) von Schadstoffen erleben seit Mitte der 90er Jahre eine starke Renaissance. Häufig werden beide Begriffe unter NA zusammengefasst. NA beruht auf der Beobachtung, dass Schadstofffahnen in kontaminierten Aquiferen in aller Regel nur eine begrenzte Ausdehnung erreichen und die meisten Schadstoffe langfristig auch ohne aktive Sanierungsmaßnahmen „verschwinden“ [1, 3].

Die Ausbreitung von Schadstoffen in Grundwasser-aquiferen wird allgemein durch folgende Prozesse gesteuert: Freisetzung und Auflösung, Advektion, Dispersion, Diffusion, Sorption, Verflüchtigung und biotischer oder ab-

Tabelle 2.  
**Charakteristische Fahnenlängen von Schadstoffklassen in kontaminierten Grundwasseraquiferen (Ergebnisse einer statistischen Auswertung auf der Basis von mehr als 250 dokumentierten Schadensfällen nach [1]).**

Schadstoffklasse	Mittlere Transportweite <sup>1)</sup> [m]	Maximale Transportweite <sup>1)</sup> [m]
Aliphatische CKW	1540	< 2100 (10 000) <sup>2)</sup>
Phenole	420	< 600 (1600)
Benzol	240	< 375 (700)
PAK (überwiegend Naphthalin)	280	< 300 (800)
Sonstige organ. Schadstoffe	890	< 1300 (3000)

1) Werte beziehen sich auf 75 % der publizierten Fälle;

2) Zahlen in Klammern: Maximalwerte aus allen Daten.

iotischer Abbau einschließlich der Bildung gebundener Rückstände. Durch Überlagerung dieser Prozesse bildet sich im Abstrombereich eines Schadensherdes eine Schadstofffahne aus, in deren Randbereichen es durch Vermischung mit unkontaminiertem Grundwasser und durch Grundwasserneubildung zu einer Verdünnung der Kontamination kommt, die letztlich zu einem Unterschreiten der analytischen Nachweisgrenze des Schadstoffs führt. Werden die Geschwindigkeiten von Nachlieferung und „Verbrauch“ des Schadstoffes gleich, kommt die Ausbreitung der Fahne zum Stillstand – sie wird stationär. Befindet sich eine stationäre Fahne außerhalb eines Aquifernutzungsbereiches (z. B. mit Wasserentnahme), stellt sich die Frage nach der Notwendigkeit einer aktiven Sanierungsmaßnahme. In diesem Zusammenhang wird der kontaminierte Bereich gelegentlich als „Opferstrecke“ oder „Reaktionsraum“ bezeichnet. Typische Fahnenlängen für die am häufigsten auftretenden Schadstoffe liegen im Bereich einiger hundert bis etwa 1500 m [1]. Tab. 2 gibt Auskunft über mittlere und maximale Transportweiten unterschiedlicher Stoffgruppen. Bei der Auswertung wurden bewusst jene 25 % mit den längsten Transportweiten ausgespart, um standortspezifische Sondersituationen nicht überzubewerten.

Die schlecht abbaubaren und gut wasserlöslichen CKW werden also am weitesten im Grundwasser transportiert, während für das biologisch leichter abbaubare Benzol deutlich kürzere Reichweiten gefunden werden. In einer anderen, auf mehr als 1000 dokumentierten Fällen basierenden Studie zur Länge von Benzolfahnen in Kalifornien [4] wurde gezeigt, dass diese in 90 % der Fälle nur eine durchschnittliche Länge von rund 100 m erreichen (Abstand der 10-ppb-Isolinie von der Schadstoffquelle).

Das Konzept, aktive Sanierungsmaßnahmen durch Rückgriff auf das Selbstreinigungspotenzial von Böden und Aquiferen zu ersetzen, erscheint ökologisch und volkswirtschaftlich sinnvoll, weil Ressourcen gespart werden können. Zum Stillstand einer Schadstofffahne tragen jedoch nicht nur Abbauvorgänge bei, sondern über Verdünnung und Verflüchtigung auch Prozesse, die keine Verringerung der *Schadstofffracht* bewirken. Nur Abbauprozesse tragen tatsächlich zu einer Reduzierung der Schadstoffmenge bei. In anderen Bereichen des Umweltschutzes gilt der Grundsatz, dass Verdünnung kein erlaubtes Mittel für die

Unterschreitung von Grenzwerten ist („Dilution of pollution is no solution.“). Der daraus resultierende Konflikt ist grundsätzlicher Natur. Er führt zu der Frage nach der naturwissenschaftlichen Begründung von Grenzwerten. Wären diese hinreichend sicher begründet, sollte ihre Unterschreitung, unabhängig vom Weg dahin, als Ergebnis akzeptiert werden. Tatsächlich aber basieren Grenzwerte auf dem aktuellen Wissensstand über Risiken. Bisher nicht erkannte Risiken können nicht a priori ausgeschlossen werden. Diese Überlegung führt zu dem Grundsatz, die Belastung von Umweltkompartimenten durch anthropogene Fremdstoffe so gering wie möglich zu halten.

Um NA als legitime Alternative zu aktiven Sanierungsmaßnahmen zu akzeptieren, könnte man zusätzliche Beweise für einen tatsächlichen Schadstoffabbau fordern. Glücklicherweise bietet die moderne *Isotopenanalytik* dafür einen eleganten Weg. Grundlage ist der kinetische Isotopeneffekt, wonach verschiedene Isotopomere ein und derselben Verbindung (z. B. für Toluol  $^{12}\text{C}_6\text{H}_5^{12}\text{CH}_3$  und  $^{12}\text{C}_6\text{H}_5^{13}\text{CH}_3$ ) unterschiedlich schnell reagieren. Als Folge ändert sich die Isotopenzusammensetzung der Ausgangsverbindung im Laufe einer chemischen Umsetzung in charakteristischer Weise. Sie ändert sich hingegen nicht oder nur vernachlässigbar als Folge von rein physikalischen Vorgängen wie Sorption oder Verdünnung. Im Allgemeinen reichern sich die schweren Isotope in der unumgesetzten Stofffraktion an. Sie wird „isotopisch schwerer“ als die Ausgangsverbindung. Die Isotopensignatur entlang einer Schadstofffahne kann so Auskunft geben, durch welche Prozesse eine Konzentrationsabnahme verursacht wird und ob tatsächlich ein *Schadstoffabbau* stattfindet [5].

Unter natürlichen Bedingungen kommt dem *biologischen* Abbau von organischen Schadstoffen die mit Abstand größte Bedeutung zu. Mikroorganismen sind fast immer in genügender Zahl vorhanden. Ihr Abbaupotenzial hat sich im Laufe der Zeit an die am Standort vorliegenden Schadstoffe angepasst. Trotzdem verläuft der spontane Schadstoffabbau häufig sehr langsam. Die Ursachen dafür liegen meist im Aquifermilieu, z. B. im Fehlen geeigneter Elektronenakzeptoren für einen oxidativen Abbau, insbesondere im Fehlen von molekularem Sauerstoff und Nitrat. An dieser Stelle geht das passive NA-Konzept fließend in ein aktives Sanierungskonzept über, in das Konzept des unterstützten natürlichen Abbaus (Enhanced NA, ENA). Durch begrenzt invasive Maßnahmen (z. B. Belüftung des Aquifers, Zusatz von Nitrat, Nährstoffen oder Co-substraten) sollen Engpässe im natürlichen Abbauprozess überwunden werden.

Eine andere Form der Unterstützung natürlicher Rückhaltevorgänge ist die Einbringung von Sorbenzien in den Aquifer. Organische Schadstoffe sorbieren bevorzugt an boden- und sedimentorganisches Material, z. B. Huminstoffe. Ihre Wanderungsgeschwindigkeit hängt deshalb stark vom Gehalt an organischem Material, ausgedrückt als organischer Kohlenstoff (OC) in einem Aquifer, ab: Je höher dieser ist, umso langsamer wandern sie. Der OC-Gehalt natürlicher Aquifere kann sehr niedrig sein (< 0,1 Ma.-%). Durch Einbringen und Immobilisierung von Huminstoffen können künstliche Sorptionsbarrieren im Aquifer aufgebaut

werden, die den Schadstofftransport stark verzögern. Wegen der Ähnlichkeit zu natürlichen Verhältnissen und Vorgängen könnte man einen derartigen Eingriff sowohl als ENA-Maßnahme als auch als permeable Barriere einordnen. Kohlestämmige Huminstoffe sind durch alkalische Extraktion von Braunkohlen kostengünstig und im technischen Maßstab gewinnbar. Sie sind terrestrischen Huminstoffen, z. B. aus Torflagerstätten, chemisch sehr ähnlich und können deshalb als Naturstoffe statt als Chemikalien angesehen werden. Ihr Potenzial als umweltfreundliches Sorbens oder Reagenz, z. B. als Komplexbildner oder Redoxkatalysator, ist bisher kaum erschlossen. Hier werden in der Zukunft gute Chancen gesehen, Huminstoffe verstärkt für In-situ-Sanierungsmaßnahmen einzusetzen.

NA- und ENA-Konzepte wirken über lange Zeiträume. Sie erfordern in jedem Fall eine qualifizierte analytische Begleitung. Daraus ist der Begriff „Monitored NA“ (MNA) entstanden.

Aus der Sicht des Schadenseigners ist das NA-Konzept in seinen verschiedenen Versionen meist sehr attraktiv, weil es mit deutlich geringeren Kosten verbunden ist als aktive Sanierungsmaßnahmen. Das Risiko eines Versagens wird in eine ferne Zukunft verlagert und möglicherweise der Allgemeinheit aufgebürdet. Ein sinnvoller Weg, diese Risiken zu teilen, ist die Bildung von finanziellen Rückstellungen durch den Schadenseigner während der Laufzeit von NA-Maßnahmen. Sollten sich nach einem Zeitraum von 5 oder 10 Jahren die erwarteten Erfolge nicht zeigen, könnte bei der dann notwendigen aktiven Sanierung auf diesen Kapitalstock zurückgegriffen werden.

Die grundsätzlichen Bewertungen von NA-Konzepten gehen auch heute noch weit auseinander. Sie reichen vom „kontrollierten Nichtstun“ bis zur „kostengünstigen Sanierungsmethode“. Insbesondere ist es umstritten, ob vor Akzeptanz von NA zur Fahnenbegrenzung die Kontaminationsquelle entfernt werden muss oder ebenfalls der NA überlassen werden kann.

## 2.5 Beispiel eines neuen Kombinationsverfahrens

Es gibt keine „Universalverfahren“, die alle Klassen von Schadstoffen effizient und sicher eliminieren können. Am ehesten trifft dies noch für aggressive Oxidationsverfahren zu, wenn man ausschließlich organische Schadstoffe betrachtet.

Eine Alternative sind modular aufgebaute Kombinationsverfahren, die dem Grundsatz einer *stoffspezifischen Behandlung* entsprechen, d. h. flexibel den Kontaminanten und der Grundwasserchemie des jeweiligen Standorts angepasst werden. Dieses Konzept soll am Beispiel eines hoch kontaminierten Grundwassers aus der Region Bitterfeld dargestellt werden.

Nach Einstellung der mit dem Bergbau verbundenen großräumigen und dem Wegfall industrieller Wasserhaltungsmaßnahmen kommt es gegenwärtig in der gesamten Region zu einem Anstieg des Grundwasserstandes. Um Siedlungsgebiete zu schützen, ist auch weiterhin eine örtlich begrenzte Wasserhaltung in erheblichem Umfang

Tabelle 3.  
Schadstoffzusammensetzung eines Grundwassers am Standort Bitterfeld.

Schadstoff	Konzentration [mg/L]	Henry-Koeffizient <sup>1)</sup> $K_H^{20^\circ\text{C}}$ [-]
Chlorethen (Vinylchlorid)	5	2,3
cis-Dichlorethen	20	0,17
Trichlorethen	35	0,4
Tetrachlorethen	15	0,7
1,1,2,2-Tetrachlorethan	80	0,014
Chlorbenzol	1	0,14
Schwefelwasserstoff	0,1	0,35

1)  $K_H$  ist das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen eines Stoffes in der Gasphase und in der Wasserphase.

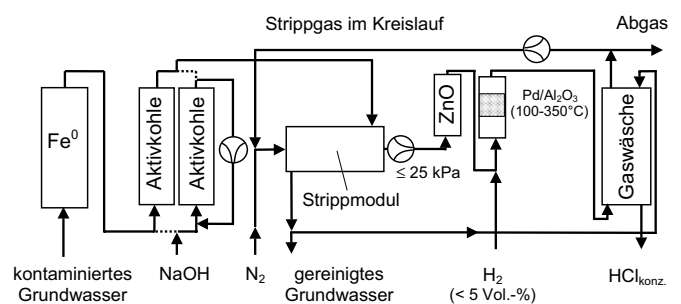
(> 30 m<sup>3</sup>/h) notwendig. Das abgepumpte Grundwasser ist jedoch so stark mit CKW kontaminiert (s. Tab. 3), dass es nicht ohne Vorbehandlung in die kommunale Kläranlage eingeleitet werden kann.

Zunächst lag der Gedanke nahe, in Analogie zu reaktiven Wänden die aliphatischen CKW mit Fe<sup>0</sup> zu dechlorieren. Vorversuche mit Originalgrundwasser und einfache verfahrenstechnische Abschätzungen zeigten jedoch, dass für einen Volumenstrom von 30 m<sup>3</sup>/h und einen 95%-igen Umsatz der Hauptkomponenten ein Reaktorvolumen von mehr als 10 000 m<sup>3</sup> erforderlich wäre.

Nach dem Stand der Technik kommen weiterhin Adsorptions- und Strippverfahren oder eine Kombination von beiden in Betracht. Das vorliegende CKW-Gemisch weist ein sehr breites Spektrum an Stoffeigenschaften auf, die eine chemisch-physikalische Vorreinigung erschweren. Adsorption allein scheidet aus, weil Vinylchlorid durch keines der technisch verfügbaren Adsorbentien hinreichend zurückgehalten wird. Eine Strippung stößt auf die Schwierigkeit, dass Tetrachlorethan nur eine sehr geringe Flüchtigkeit, ausgedrückt durch seinen niedrigen Henry-Koeffizienten, besitzt. Hinzu kommt, dass die Strippung des anaeroben Grundwassers mit Luft zur Ausfällung von Eisenpräzipitaten führen würde, die abgetrennt und kostenintensiv entsorgt werden müssten.

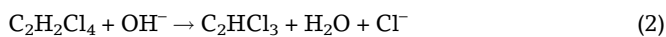
Unter Berücksichtigung all dieser Aspekte wurde am UFZ – UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH eine Verfahrenskombination entwickelt, die in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Die wesentlichen Schritte sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Abbildung 2.  
Verfahrensschema für die Behandlung eines komplex mit CKW belasteten Grundwassers (Zusammensetzung s. Tab. 3).



Das aus dem Aquifer gepumpte Grundwasser durchströmt zunächst einen mit Schwammeisengranulat gefüllten Reaktor. An der Eisenoberfläche werden Schwefelverbindungen gebunden. Die Eisenkorrosion erzeugt gelösten Wasserstoff. Die Verweilzeit in dieser Stufe ist jedoch viel zu kurz, um einen signifikanten Beitrag zum CKW-Abbau zu leisten.

Danach durchströmt das Grundwasser alternativ eine von zwei Aktivkohlesäulen. Diese dienen vor allem einer Rückhaltung des schwer strippbaren Tetrachlorethans. Bei dessen Durchbruch am Säulenausgang wird auf die zweite Aktivkohlesäule umgeschaltet. Gleichzeitig wird die beladene Säule mit Natronlauge in einem internen Kreislauf gespült. Unter diesen Bedingungen läuft eine partielle Dehydrochlorierung des Tetrachlorethans ab gemäß der Reaktion



Das Reaktionsprodukt Trichlorethen ist um den Faktor 30 stärker flüchtig als das Ausgangsprodukt, was seine problemlose Strippung in die Gasphase ermöglicht. Das Hydrolysat wird während der Regenerierung durch Strippung von den flüchtigen CKW befreit (nicht im Schema eingezeichnet). Die Funktion der Aktivkohlestufe ist somit nicht die eines einfachen Adsorbers, sondern eine Kombination aus Adsorber und chemischem Reaktor. Die Aktivkohle katalysiert gleichzeitig die Hydrolyse von Tetrachlorethan.

Alle anderen CKW werden durch Vakuumstrippung aus der Wasser- in die Gasphase überführt. Dabei werden sie um zwei bis drei Größenordnungen (auf Massstrombasis) aufkonzentriert. Als Strippapparat wird ein neuartiges Hohlfasermembran-Modul verwendet. Es gestattet, mit einem extrem niedrigen Stripppgas/Wasser-Verhältnis von ca. 3 alle CKW zu mehr als 99 % aus dem Grundwasser zu entfernen. In konventionellen Normaldruckstrippkolonnen sind dafür Verhältnisse von 50 bis 100 erforderlich. Durch Verwendung von Stickstoff als Stripppgas anstelle der sonst üblichen Luft wird der anaerobe Zustand des Grundwassers aufrechterhalten. Die aufwändige Enteisungsstufe kann deshalb vollständig eingespart werden.

Nach Passieren eines kleinen, mit Zinkoxid gefüllten Absorbers zur Entfernung von gestrippten Schwefelverbindungen und Zumischung von Wasserstoff durchströmt das mit CKW beladene Stripppgas einen Festbettreaktor, in dem die CKW bei 200 bis 300 °C über einem Katalysator (Pd auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) gemäß der Reaktion



vollständig hydrodechloriert werden.

Die Reaktion verläuft außerordentlich schnell (Verweilzeit am Katalysator < 1 s). Als Reaktionsprodukte entstehen ausschließlich Ethan und Chlorwasserstoff. Letzterer wird mit gereinigtem Grundwasser ausgewaschen und steht als konzentrierte Salzsäure für eine anlageninterne Nutzung oder als Verkaufsprodukt zur Verfügung. Das Stripppgas kann mehrfach rezirkuliert, in die Atmosphäre entlassen oder verbrannt werden.

Das Verfahren, das bereits im Pilotmaßstab erfolgreich erprobt wurde, hinterlässt keinerlei toxischen Nebenprodukte oder Rückstände. Die Wahl der reduktiven Dechlorierung an Stelle einer oxidativen Zerstörung der CKW vermeidet das Risiko der Neubildung von toxischen Verbindungen. Die einzelnen Verfahrensstufen sind optimal an die Spezifik des zu behandelnden Grundwassers angepasst. Allerdings sind der technische und der Entwicklungsaufwand relativ hoch. Ein solches Verfahren hat dann gute Chancen, vom Markt akzeptiert zu werden, wenn vorhandene und bewährte Technologien versagen.

### 3 Bewertung von Sanierungsverfahren und Kostenanalyse

Kombinationsverfahren bieten die Möglichkeit, Stärken und Schwächen der einzelnen Verfahrensstufen so zu kombinieren, dass sie sich optimal ergänzen. Optimal ist ein Kombinationsverfahren dann, wenn es sowohl *hohe Frachten* effizient abreinigen als auch *niedrige Restkonzentrationen* erreichen kann. Für bestimmte Reinigungsschritte kann die Schadstofffracht kostenbestimmend sein, z. B. durch die Verbräuche an Adsorptions- oder Oxidationsmitteln, die proportional zur Schadstoffmenge anwachsen. Bei anderen Verfahrensstufen bestimmt der geforderte Reinigungsgrad den technischen Aufwand wie bei Strippverfahren, bei denen hohe Schadstoffkonzentrationen bzw. -frachten unter bestimmten Umständen sogar vorteilhaft sein können, weil sie eine Reinigung der Stripppgase durch *autotherme* katalytische Oxidation ermöglichen. Niedrige geforderte Restkonzentrationen im gereinigten Wasser verlangen hingegen lange Stripppkolonnen und ein hohes Stripppgas/Wasser-Verhältnis, was wiederum zu stark verdünnten Stripppgasen führt.

Bei Adsorptionsverfahren sind die Verhältnisse in der Regel umgekehrt. Eine Aktivkohlesäule liefert weitgehend unabhängig von der Zulaufkonzentration bis kurz vor dem Schadstoffdurchbruch niedrige Ablaufkonzentrationen. Die Verfahrenskosten werden nicht von der geforderten Restkonzentration, sondern von der Schadstofffracht bestimmt, weil die benötigte Aktivkohlemenge proportional zur Schadstofffracht anwächst. Möglichkeiten zur Kostenreduzierung bestehen hier darin, eine Stripppstufe oder billige Adsorbentien (z. B. Braunkohle) vorzuschalten, um so die Kapazität des teuren Adsorbers Aktivkohle zu schonen. Dieses Prinzip kann man als Kombination von Hochlast- und Niedrigkonzentrations-Stufen in einem Verfahren verallgemeinern.

Allgemein wird der Erfolg einer Reinigungstechnologie nach der effizienten Entfernung eines oder mehrerer Schadstoffe bewertet. Diese werden nach standardisierten analytischen Methoden gemessen. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass man mit Standardverfahren v. a. jene Schadstoffe findet, nach denen man sucht. Es gibt Beispiele dafür, dass hochkontaminierte Grundwässer vollständig von den Hauptkontaminanten gereinigt wurden, ihre Toxizität jedoch unverändert hoch blieb. In diesen Fällen hat man wohl die mengenmäßigen Hauptkontaminanten, nicht aber die

„Wirkstoffe“ entfernt. Aus den genannten Gründen sollte für eine Bewertung von Reinigungstechnologien die chemische Analytik durch die Messung von *Toxizitätsparametern* ergänzt, aber nicht ersetzt werden.

Sanierungsverfahren werden letztlich nach ihrem Kosten-Nutzen-Verhältnis bewertet. Die folgenden Ausführungen stützen sich auf aktuelle Erhebungen der US-EPA (Environmental Protection Agency) [6 – 8], in denen 48 in den letzten Jahren realisierte Grundwassersanierungsprojekte (32 P&T, 16 PRB) in den USA analysiert wurden. Darin werden Kapitalkosten und jährliche Betriebskosten getrennt aufgeführt. Beide zusammen ergeben die Gesamtkosten der Maßnahme (total life-cycle costs). Der geplante Betriebszeitraum bestimmt wesentlich die Höhe der Gesamtkosten. Gerade bei der Prognose der erforderlichen Betriebsdauer bestehen große Unsicherheiten.

Die mittleren Kosten für P&T-Systeme betragen nach dieser Analyse 9,2 US\$ pro m<sup>3</sup> Betriebskosten plus weitere 7,4 US\$ pro m<sup>3</sup> Kapitalkosten bei einer angenommenen Betriebsdauer von 10 Jahren. Die Zusammenstellung zeigt eine hohe Variabilität in den Kosten, die vor allem von den standortspezifischen Bedingungen bestimmt werden. Für komplexe gemischte Kontaminationen sind meist aufwändige kombinierte, oberirdische Behandlungsverfahren erforderlich. Das Spektrum an mit PRB zu entfernenden Schadstoffen ist nach wie vor sehr begrenzt. Die meisten PRB enthalten Fe<sup>0</sup> als reaktives Material. Weniger verbreitet sind Aktivkohle, Kalkstein, Torf oder andere bioverfügbare organische Substrate und Sauerstoff liefernde Reagenzien (Oxygen Releasing Compounds, ORC).

Die enorme Schwankungsbreite der Kostenangaben wird deutlich durch Hinzufügen der Mittelwerte für die kostengünstigsten 25 % bzw. 50 % der Anlagen; sie betragen (1,1 + 0,6) US\$ pro m<sup>3</sup> bzw. (4,2 + 2,1) US\$ pro m<sup>3</sup>. Daraus ist zu ersehen, dass die Mittelwerte relativ stark durch hohe Kosten für einen kleinen Anteil sehr aufwändiger Anlagen geprägt werden.

Diese Angaben für P&T-Anlagen sind nicht direkt mit solchen für PRB vergleichbar, weil der Grundwasserfluss durch PRB nicht bekannt ist oder nicht erfasst wurde. Generell kann man wohl davon ausgehen, dass die spezifischen Investitionskosten von PRB deutlich höher sind als jene für P&T-Anlagen, mit steigender Betriebszeit aber deren Betriebskosten überwiegen. Die verfügbaren Daten weisen eine starke Degression der spezifischen Behandlungskosten mit zunehmender Anlagengröße aus. P&T-Anlagen sind im Mittel für höhere Grundwasserdurchsätze (Mittelwert 450 000 m<sup>3</sup> pro Jahr, Median 110 000 m<sup>3</sup> pro Jahr) ausgelegt als PRB. Die Datenlage gestattet insgesamt keinen wirklich aussagekräftigen Vergleich auf der Basis von spezifischen Behandlungskosten.

#### 4 Trends bei Entwicklung und Erprobung von In-situ-Verfahren

Eine aktuelle Trendanalyse für innovative abiotische Technologien zur In-situ-Sanierung von CKW-Kontaminationen in den USA auf der Basis von 210 Fallstudien (Pilot- bis

Full-Scale-Maßstab) hat, neben den bereits besprochenen PRB, drei Technologien als besonders aussichtsreich herausgestellt [9]:

- In-situ-Flushing (47 Fälle),
- In-situ chemische Oxidation (68 Fälle),
- thermisch unterstützte Verfahren (36 Fälle) und
- permeable reaktive Barrieren (59 Fälle).

Gegenwärtig ist weltweit keine wirklich neue, technologierelevante Entwicklungslinie zu erkennen [10], der Fortschritt besteht in einer Verbesserung bekannter Verfahrensprinzipien und deren intensiver Erprobung im Feldmaßstab.

Für die In-situ-Wäsche werden Tenside (50 %), gereinigtes Wasser ohne chemische Zusätze (19 %) und wassermischbare Kosolventien (15 %) bevorzugt. Daneben spielen spezielle Zusätze wie Polymere, Elektrolyte, Komplexbildner und andere eine Rolle (12 %). Typischerweise werden Injektions- und Extraktionsbrunnen verwendet, häufig als Brunnengalerien mit bis zu 100 Einzelbrunnen. Die kontaminierten Bereiche werden sequenziell gespült, am Ende steht meist eine Spülung mit reinem Wasser. Tensid- oder Lösungsmittelreste, die im Aquifer verbleiben, müssen selbstverständlich nicht-toxisch und biologisch gut abbaubar sein.

Bemerkenswert ist die starke Zunahme von Projekten, in denen In-situ-Oxidationsverfahren angewendet werden. Bevorzugte Oxidationsmittel sind dabei Wasserstoffperoxid (32 %, meist als modifiziertes Fenton-Reagenz) und Permanganat (31 %, als KMnO<sub>4</sub> oder NaMnO<sub>4</sub>), Ozon (22 %) und Persulfat (7 %). Alle Reagenzien wirken äußerst aggressiv und könnten als Kontrapunkt zu einer „weichen“, auf minimale Invasion bedachten Sanierungstechnologie eingestuft werden. Offenbar scheint der schnelle und zuverlässige Sanierungserfolg das entscheidende Kriterium für die Auswahl dieser Verfahren zu sein. Die Oxidation von organischen Schadstoffen mit starken Oxidationsmitteln wird überwiegend in der gesättigten Zone angewendet. Ein kritischer Faktor ist die limitierte hydraulische Leitfähigkeit in der Behandlungszone ( $K_{\text{Aquifer}} > 10^{-4}$  m/s). Das Verfahren basiert auf einem relativ schnellen Kontakt zwischen Oxidationsmittel und Schadstoffen. Um eine bessere Zugänglichkeit der Schadstoffe zu erreichen, kann der Injektion des Oxidationsmittels auch eine Auflockerung des Aquifermaterials (Fracturing) durch Druckwellen vorgeschaltet werden.

Bei den thermisch unterstützten Methoden dominieren Verfahren auf der Basis von niederfrequentem Wechselstrom (44 %, mit 50 bzw. 60 Hz als 3- oder 6-Phasen-Widerstandsheizung), Radiowellen (11 %, hochfrequente elektromagnetische Strahlung im MHz-Bereich) und Dampfinjektion (39 %). Die Erwärmung ist meist mit einer Bodenluftabsaugung gekoppelt. Während die Injektion von Wärmeträgern wie Dampf oder Heißluft an eine hinreichende hydraulische Durchlässigkeit des zu erwärmenden Mediums gebunden ist, können die elektrischen Heizmethoden auch auf bindige Böden einschließlich stark heterogener Formationen (z. B. Einschluss von Tonlinsen) angewendet werden. Das Strippmedium Wasserdampf wird dabei direkt im Porenraum der Feststoffphase erzeugt und transportiert auf diese Weise sehr effektiv den flüchtigen Schadstoff aus

dem bindigen Bereich heraus. Mobilisierung bedeutet zunächst nur Schadstoffverlagerung. Daneben laufen mit steigender Temperatur verstärkt chemische Reaktionen ab (für CKW Hydrolyse und Oxidation), die bereits in situ zu einer Schadstoffeliminierung beitragen.

Die *Temperatur* ist ein Schlüsselparameter für viele physikalische, chemische und mikrobielle Vorgänge, der ihre Geschwindigkeit und die Konkurrenz zwischen ihnen entscheidend beeinflusst. Dies erklärt das anhaltend große Interesse, das Verfahrenselemente zur In-situ-Steuerung der Temperatur trotz des damit verbundenen hohen Energieeinsatzes finden. Die Erwärmung und teilweise Verdampfung von Wasser ist bekanntlich ein sehr energieintensiver Prozess, dessen thermodynamische Grenzen auch durch fortschrittliche Verfahrenstechnik nicht übersprungen werden können. Offenbar überwiegen in vielen Fällen die Vorteile einer technisch einfachen, zuverlässigen und schnell wirkenden Technologie (Thermally Enhanced Technologies) den Nachteil eines hohen spezifischen Energieverbrauchs. Diese Einschätzung wiegt umso schwerer, wenn man berücksichtigt, dass die Erwärmung z. T. durch Einsatz des edlen Energieträgers elektrischer Strom erreicht wird.

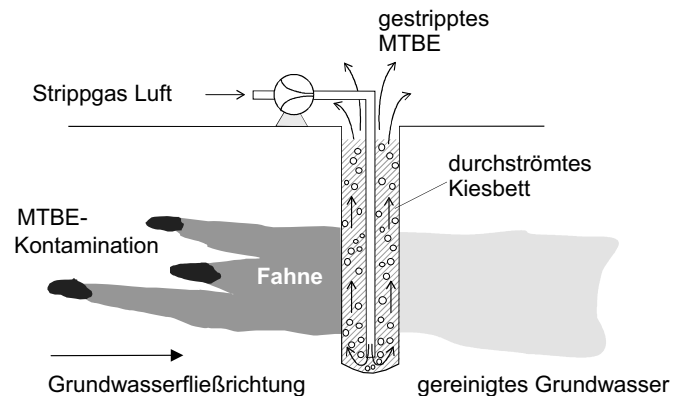
In PRB dominiert nach wie vor  $\text{Fe}^0$  als Reagenz (56 %), z. T. im Gemisch mit Sand oder Kies (24 %). Daneben spielen andere Materialien (Aktivkohle (5 %), Zeolithe und Tensid-modifizierte Zeolithe (5 %) sowie biologisch aktive Materialien (8 %)) eine untergeordnete Rolle. PRB werden überwiegend als Schlitzwände bis zu einer Tiefe von ca. 15 m installiert. Größere Tiefen sind technisch möglich, allerdings deutlich teurer.

Neben der Entwicklung hochleistungsfähiger, meist relativ aufwändiger Reinigungstechnologien kann man einen Trend hin zu *Einfachtechnologien* beobachten, die mit einem minimalen, eben noch angemessenen technischen Aufwand auszukommen versuchen. Der Vorteil solcher Verfahren liegt neben niedrigen Kosten auch in der Erfahrung, dass einfache Technologien meist zuverlässiger arbeiten als hochtechnisierte Verfahren.

Ein Beispiel für eine solche Einfachtechnologie ist die In-situ-Strippung von MTBE-kontaminiertem Grundwasser mit Luft in einer mit Kies gefüllten, permeablen Schlitzwand [11]. Die Installationskosten für eine 9 m lange Barriere betragen nur 5000 US\$, die jährlichen Betriebskosten (Luftkompressor) liegen bei ca. 180 US\$. Das Stripppgas wird nicht erfasst und gereinigt, weil die Schadstofffracht sehr gering ist, s. Abb. 3.

Erfahrungen aus eigenen und in der Literatur [12, 13] beschriebenen Feldversuchen lassen sich in der Aussage zusammenfassen, dass häufig dann, wenn chemisch-katalytische Prozesse unter milden Bedingungen mit mikrobiellen Prozessen konkurrieren, letztere die Oberhand behalten. Ein Beispiel dafür ist die reduktive Dechlorierung von CKW an Palladium-Katalysatoren. Die Reaktion verläuft selbst unter den ungünstigen Reaktionsbedingungen in einem Grundwasserleiter ( $T \approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für nahezu alle CKW schnell und problemlos [14 – 16]. Als Reduktionsmittel wird Wasserstoff benötigt. Molekularer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) stimuliert jedoch auch die mikrobielle Sulfatreduktion nach

Abbildung 3.  
Einfachtechnologie zur In-situ-Strippung von MTBE aus einem kontaminierten Grundwasser (nach [11]).



$$\dot{V}_{\text{Luft}} : \dot{V}_{\text{GW}} \approx 50 \dots 100$$



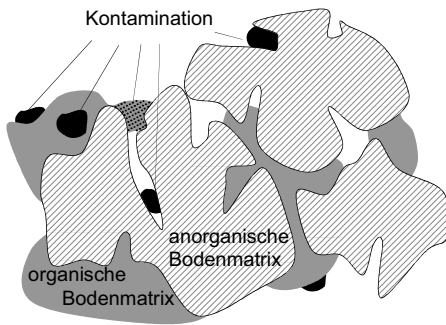
Das Reaktionsprodukt Sulfid ist ein starkes Katalysatortgift und bringt die katalytische Dechlorierung nach kurzer Zeit vollständig zum Erliegen. Erst unter aggressiven Bedingungen (Einsatz von Bakteriziden, starken Oxidationsmitteln, hohen Temperaturen) können sich die chemischen Verfahren durchsetzen. Es gibt auch Gründe zu hinterfragen, ob das Reaktionsgeschehen in Eisenbarrieren, dem populärsten Beispiel für eine chemische Beeinflussung des Grundwasseraquifers, rein abiotischer Natur ist. Beobachtungen aus Feldversuchen liefern klare Hinweise dafür, dass mikrobielle Prozesse beteiligt sind oder gar die Hauptarbeit leisten [13].

## 5 Ausblick

Bereits in den 90er Jahren wurde im Zusammenhang mit der Finanzierung des Superfund-Programms im US-Kongress intensiv darüber debattiert, woran die Ziele für eine Grundwassersanierung ausgerichtet werden sollten [17]. Spätestens bei der Rechtfertigung der entstehenden Sanierungskosten ist die Frage zu beantworten: „How clean?“. Für die große Mehrzahl der kontaminierten Standorte gilt: Technologien nach dem Stand der Technik können Trinkwasserqualität („health-based“-Standards) *nicht* wieder erreichen – *nicht* mit vertretbarem Aufwand, *nicht* heute und wohl kaum in absehbarer Zukunft.

Was in der Theorie und im Laborexperiment funktioniert, funktioniert selten ähnlich problemlos unter realen Bedingungen. Böden und Aquifere sind in aller Regel heterogen und komplex zusammengesetzt. Sie besitzen ein hohes Aufnahme- und Rückhaltevermögen für viele organische und anorganische Verbindungen. Was einerseits ihre Ausbreitung verlangsamt, verhindert andererseits ihre schnelle und vollständige Entfernung. Hinzu kommt das komplexe Phänomen der „Desorptionshysterese“: Ein Schadstoff wird langsamer freigesetzt als aufgenommen. Bestimmte Schadstofffraktionen sind im Aquifer geschützt (sequestriert) und für Waschvorgänge oder chemischen und mikrobiellen Angriff nicht mehr zugänglich (s. Abb. 4).

Abbildung 4.  
Speziation von Schadstoffen in Böden und Aquiferen.



Je länger eine Kontamination besteht, umso größer ist die Tendenz zur Ausbildung gebundener oder sequestrierter Fraktionen. Das Kernproblem, das gelegentlich auch als „Clean-up-Dilemma“ bezeichnet wird, ist in wesentlichen Punkten ein makro- und mikrogeologisches Problem.

Ein drastisches Beispiel für die Hartnäckigkeit, mit der sich auch einfache chemische Verbindungen in Böden und Aquiferen verstecken können, ist die Beobachtung von STEINBERG et al. [18], wonach 1,2-Dibromethan, eine flüchtige und moderat wasserlösliche Verbindung, 19 Jahre nach ihrer letztmaligen Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel noch immer in signifikanten Konzentrationen (200 ng/g) in einem landwirtschaftlich genutzten Oberboden nachgewiesen werden konnte. Die Halbwertszeit seiner Auswaschung in einer Boden/Wasser-Suspension unter Laborbedingungen (25 °C) betrug 2 bis 3 Dekaden. Erst durch Pulverisieren des Bodenmaterials in einer Kugelmühle konnte eine teilweise Desorption des Dibromethans erreicht werden. Die Autoren vermuten einen Einschluss in Intrapartikelmikroporen als Ursache der extrem langsamen Freisetzung. Frisch zugesetztes Dibromethan konnte hingegen schnell aus dem gleichen Boden entfernt werden.

Es ist auch die Frage stellen, ob die verbleibende Belastung des Grundwassers oder des gesamten Aquifers das Kriterium für den Erfolg einer Sanierungsmaßnahme sein soll. Das Grundwasser enthält die mobile Schadstofffraktion, der Aquifer die Summe von mobiler und immobil Fraktion. Von der immobil Fraktion, z. B. von Schwermetallen in sulfidischer Form, geht so lange keine Gefahr aus, solange sie immobil bleibt. Dies für lange Zeiträume vorherzusagen, ist jedoch riskant. Änderungen im Wassermilieu (pH-Wert, Redoxpotenzial) oder die Erschöpfung von Sorptionsbarrieren (Schadstoffdurchbruch) könnten zu einer späteren Schadstoffmobilisierung führen.

Die unbefriedigende Sicherheit von Langzeitprognosen ist ein generelles Problem der Umweltforschung. Es ist für viele Prozesse nach wie vor nicht möglich, die Langzeitwirkung von bestimmten Maßnahmen (z. B. einer PRB) sicher vorherzusagen. Es fehlen Möglichkeiten und Erfahrungen, komplexe natürliche Vorgänge wie z. B. die Ausbildung von Mikrobiozönosen in Reinigungswänden mit Hilfe von Zeitraffern unter Laborbedingungen zu simulieren.

Häufig findet man eine Unterscheidung in konventionelle und innovative Sanierungstechnologien (z. B. P&T versus PRB) was nicht missverstanden werden sollte

als rückschrittlich und fortschrittlich oder als weniger und mehr leistungsfähig, sondern eher als erprobt und noch in Entwicklung befindlich. Es ist unstrittig, dass innovative Sanierungstechnologien ein höheres Misserfolgsrisiko aufweisen als etablierte Verfahren. Beispiele dafür, dass sich innovative Techniken in der Sanierungspraxis bisher nicht durchsetzen konnten, sind die Anwendung von Power-Ultraschall (unselektiv, sehr hoher Energieeinsatz) und elektrochemischen Methoden (Probleme mit der Stabilität von Anoden, unerwünschte Oxidation von Chlorid zu Chlor). Um das Risiko nicht allein den Beteiligten aufzubürden, sollte die Erprobung innovativer Technologien im technischen Maßstab verstärkt von der öffentlichen Hand unterstützt werden.

Eine denkbare Alternative zur aufwändigen und selten vollständigen Grundwasseraquifersanierung wäre es, einen höheren technischen Aufwand für die Reinigung von belastetem Grundwasser erst bei dessen Nutzung in Kauf zu nehmen. Aus dem Vergleich der Kosten für die Reinigung von kontaminiertem Grundwasser (s. o., mittels P&T-Verfahren in den USA durchschnittlich 16,6 US\$ pro m<sup>3</sup>) mit dem Preis für Trinkwasser (in Deutschland ca. 2 Euro pro m<sup>3</sup> beim Verbraucher) ergeben sich kaum ökonomische Argumente für eine Grundwasserbehandlung.

Dem steht entgegen, dass belastetes Grundwasser auch ohne den Umweg über eine wirtschaftliche Nutzung in Oberflächengewässer, z. B. Flüsse, gelangt und dort ökologische Schäden verursachen kann. Das Ausmaß einer solchen Gefährdung ist im Einzelfall schwer abzuschätzen. Wenn man jedoch das Verdünnungs- und Reinigungspotenzial von Fließgewässern viel höher einschätzt als jenes von Grundwasserleitern, könnte man den kontrollierten Eintrag von kontaminiertem Grundwasser in Fließgewässer als Bestandteil von NA-Konzepten interpretieren. Im Grunde richten sich bis zu 80 % aller sekundären (end-of-pipe-) Umweltschutzmaßnahmen gegen die Umwelt, weil sie zu kompliziert und mit zu hohem Ressourcenverbrauch verbunden sind [19].

Vorbeugender Grundwasserschutz ist unbestritten aus ökologischer und volkswirtschaftlicher Sicht die beste Strategie. Trinkwasser ist ein Naturprodukt. Wir verstoßen nicht gegen Regeln der Nachhaltigkeit, wenn wir große Mengen an Grundwasser zur Nutzung entnehmen. Wir belasten aber zukünftige Generationen, wenn wir Grundwasserleiter verschmutzen. Die Pflicht zum verantwortungsvollen Umgang mit der Naturressource Grundwasser sollten wir als Generationenvertrag begreifen und festschreiben. Alle guten Absichten können jedoch bestehende Grundwasserschäden (Altlasten) nicht ungeschehen machen und, realistisch betrachtet, das Entstehen zukünftiger Belastungen nicht vollständig ausschließen.

Eingegangen am 12. Februar 2003 [K 3200]

### Formelzeichen und Abkürzungen

$K_i$	hydraulische Leitfähigkeit des Mediums $i$
$K_H$	Henry-Koeffizient

T	Temperatur
BTEX	Benzol, Ethylbenzol, Toluol und Xylole
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
DNAPL	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
ENA	Enhanced Natural Attenuation
EPA	Environmental Protection Agency
F&G	Funnel & Gate
LNAPL	Light Non-Aqueous Phase Liquids
MNA	Monitored Natural Attenuation
MTBE	Methyl-tertiär-butylether
NA	Natural Attenuation
OC	Organic Carbon, Maßzahl für den Gehalt an organischem Material
ORC	Oxygen Releasing Compounds
PRB	Permeable Reactive Barrier
P&T	Pump & Treat
SVE	Soil Vapor Extraction

### Literatur

- [1] G. Teutsch, P. Grathwohl, Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, *Technischer Bericht LAG 11/97*, LFU Baden-Württemberg **1997**.
- [2] W. W. McNab, R. Ruiz, *Chemosphere* **1998**, *37*, 925.
- [3] U. Förstner, *Vom Wasser* **1998**, *91*, 325.
- [4] D. W. Rice, California Leaking Underground Fuel Tank (LUFT) Historical Case Analysis, *Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-AR-122207*, Livermore **1995**.
- [5] H. H. Richnow, R. U. Meckenstock, *TerraTech* **1999**, *5*, 38.
- [6] Groundwater Pump and Treat Systems: Summary of Selected Cost and Performance Information at Superfund-financed Sites, *EPA-Report 542-R-01-021a*, EPA, Washington, Nov. **2001**.
- [7] Cost Analyses for Selected Groundwater Cleanup Projects: Pump & Treat Systems and Permeable Reactive Barriers, *EPA-Report 542-R-00-013*, EPA, Washington, Febr. **2001**.
- [8] Remediation Technology Cost Compendium – Year 2000, *EPA-542-R-01-009*, EPA, Washington, Sept. **2001**.
- [9] D. S. Kaback, D. S. Roote, B. Bosilovich, E. Berkey, F. G. Pohland, J. Kim (Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Univ. Pittsburgh, PA, www.gwrtac.org), Trends in Applying Innovative In Situ Chlorinated Solvents Remediation Technologies, *Proc. 3rd Internat. Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, May 20-23, **2002**.
- [10] *Proc. 3rd Internat. Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, May 20-23, **2002**.
- [11] B. M. Thomson, D. J. Finfrock, C. P. McHaley, *J. Environ. Sci. Health* **1999**, *A34*, 263.
- [12] J. Lecloux, *Catalysis Today* **1999**, *53*, 23.
- [13] S. Yabusaki, K. Centrell, B. Sass, C. Steefel, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1493.
- [14] Y. I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 309.
- [15] K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* **2002**, *48*, 1047.
- [16] F. J. Urbano, J. M. Marinas, *J. Molecular Catal. A: Chemical* **2001**, *173*, 329.
- [17] J. A. Macdonald, M. C. Kavanaugh, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 362A.
- [18] S. M. Steinberg, J. J. Pignatello, B. L. Sawhney, *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 1201.
- [19] Ökobilanzen können ökologische Fehlplanungen verhindern, *VDI-Nachrichten*, *4. 7.* **1997**.