

Texte

49
04

ISSN
0722-186X

Langzeituntersuchungen zu den
Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung
natürlicher Selbstreinigungsprozesse
für ausgewählte Schadstoffe
am Beispiel kontaminierter
militärischer Liegenschaften

Umwelt
Bundes
Amt 

Für Mensch und Umwelt

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 298 76 712/02
UBA-FB 000287



**Langzeituntersuchungen zu den
Möglichkeiten und Grenzen
der Nutzung natürlicher
Selbstreinigungsprozesse für
ausgewählte Schadstoffe
am Beispiel kontaminierter
militärischer Liegenschaften**

von

**Dipl.-Geol. Klaudia Hettwer; Prof. Dr. Jürgen Warrelmann;
Prof. Dr. Wolfgang Heyser**

Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Universität
Bremen

**Dipl.-Geol. Peter Martus; Dipl.-Geol. Simone Gaab;
Prof. Dr. Wilhelm Püttmann**

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main

Uwe Drewes

alphacon GmbH, Ganderkesee

Dipl.-Ing. Ulrich Walter

SYNCOM, Ganderkesee

Dipl.-Geol. Dieter Vehlhaber

Büro für Umweltgeologie, Hude

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese Publikation ist auch als Download unter
<http://www.umweltbundesamt.de>
verfügbar.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie 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 4.3 (W)
Barbara Kabardin

Berlin, Dezember 2004

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften – Literaturstudie (Teilschritt 1)		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dipl.-Geol. Klaudia Hettwer; Prof. Dr. Jürgen Warrelmann; Prof. Dr. Wolfgang Heyser; Dipl.-Geol. Peter Martus; Dipl.-Geol. Simone Gaab; Prof. Dr. W. Püttmann; Uwe Drewes; Dipl.-Ing. Ulrich Walter; Dipl.-Geol. Dieter Vehlhaber		8. Abschlussdatum Oktober 2004
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Zentrum für Umweltforschung und -technologie, Universität Bremen; Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt a. M.; alphacon GmbH, Ganderkesee; Syncom; Ganderkesee; Büro für Umweltgeologie, Hude		9. Veröffentlichungsdatum
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22 14191 Berlin		10. UFOPLAN-Nr. FKZ 298 76 712 / 02
		11. Seitenzahl 106 + 31 S. Anhang
		12. Literaturangaben 297
		13. Tabellen und Diagramme 9 Tab., 1 Tab. im Anhang
		14. Abbildungen 9 Abb.
15. Zusätzliche Angaben		
16. Zusammenfassung Im FuE-Vorhaben werden die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse in der wasserungesättigten Bodenzone für die ausgewählten Schadstoffe MKW und BTEX am Beispiel ehemals militärisch genutzter Liegenschaften untersucht. Auf der Grundlage einer umfangreichen Literatur-Recherche wurde ein allgemeiner Kriterien- und Parameterkatalog zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone erstellt und eine Bewertung der insgesamt 40 verschiedenen Parameter (Kontaminanten, hydrogeologische Parameter, Bodenparameter, physiko-chemische und biologische Parameter, Elektronenakzeptoren, Nährstoffe etc.) bezüglich ihrer grundlegenden Funktionen und Auswirkungen für 'Natural Attenuation' vorgenommen.		
17. Schlagwörter Natural Attenuation; natürliche Selbstreinigungsprozesse; Abbau- und Rückhalteprozesse; ungesättigte Bodenzone; (Schlüssel-) Parameter; MKW; BTEX; Tanklager; militärisch genutzte Liegenschaften; Monitoring		
18. Preis	19.	20.

Berichts-Kennblatt 06/2000

Report Cover Sheet

1. Report No UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Long-term Investigations of Natural Degradation and Sorption Processes of Selected Contaminants on the Example of Contaminated Military Sites - Literature Screening (Step 1)		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Dipl.-Geol. Klaudia Hettwer; Prof. Dr. Jürgen Warrelmann; Prof. Dr. Wolfgang Heyser; Dipl.-Geol. Peter Martus; Dipl.-Geol. Simone Gaab; Prof. Dr. W. Püttmann; Uwe Drewes; Dipl.-Ing. Ulrich Walter; Dipl.-Geol. Dieter Vehlhaber	8. Report Date October 2004	
6. Performing Organisation (Name, Address) Zentrum für Umweltforschung und -technologie, Universität Bremen Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt a. M.; alphacon GmbH, Ganderkesee; Syncom; Ganderkesee; Büro für Umweltgeologie, Hude	9. Publication Date	
	10. UFOPLAN-Ref. No. FKZ 298 76 712 / 02	
	11. No. of Pages 106 + 31 p. Appendix	
	12. No. of Reference 297	
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt Postfach 33 00 22 14191 Berlin	13. No. of Tables, Diagrams 9 Tabl., 1 Tabl. (Appendix)	
	14. No. of Figures 9 Fig.	
	15. Supplementary Notes	
16. Abstract The potentials and limitations of natural degradation and sorption processes of the contaminants petroleum hydrocarbons and BTEX in the vadose zone are investigated during the research and development project on the example of former military sites. The publication comprises the extensive screening of literature to identify criterias and parameters for the detection of 'Natural Attenuation'-processes in the unsaturated zone. About 40 parameters (contaminants, hydrogeological parameters, soil parameters, physical-chemical and biological parameters, electron acceptors, nutrients, etc.) were evaluated for their basic functions and effects on 'Natural Attenuation'.		
17. Keywords Natural Attenuation; natural degradation and sorption processes; unsaturated zone; vadose zone; (key-) parameters; petroleum hydrocarbons; BTEX; underground storage tank site (UST); military site; monitoring		
18. Price	19.	20.

Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften

Literaturstudie (Teilschritt 1)

*Dipl.-Geol. Klaudia Hettwer; Prof. Dr. Jürgen Warrelmann; Prof. Dr. Wolfgang Heyser
Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Universität Bremen*

*Dipl.-Geol. Peter Martus; Dipl.-Geol. Simone Gaab; Prof. Dr. Wilhelm Püttmann
Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main*

*Uwe Drewes
alphacon GmbH, Ganderkesee*

*Dipl.-Ing. Ulrich Walter
SYNCOM, Ganderkesee*

*Dipl.-Geol. Dieter Vehlhaber
Büro für Umweltgeologie, Hude*

Im Auftrag des Umweltbundesamtes
Oktober 2004

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	8
Abstract.....	8
Vorbemerkung	9
1 Einleitung.....	10
2 Kriterien-/Parameterkatalog zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse.....	12
2.1 Literaturrecherche	12
2.2 Ergebnisse der Recherche.....	15
2.2.1 Übersicht der Kriterien/Parameter mit einem Einfluss auf Selbstreinigungsprozesse.....	16
2.2.2 Einfluss der Kriterien/Parameter auf den natürlichen Abbau/Rückhalt von MKW und BTEX.....	20
2.2.3 Einzelbetrachtung der Kriterien/Parameter	20
2.2.3.1 Kontaminanten/ Metabolite.....	21
2.2.3.1.1 Mineralöl-Kohlenwasserstoffe	22
2.2.3.1.2 BTEX.....	25
2.2.3.1.3 Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination	26
2.2.3.1.4 Metabolite	30
2.2.3.1.5 Begleitkontaminationen.....	32
2.2.3.2 Hydrogeologische Standortparameter	32
2.2.3.2.1 Grundwasser-Flurabstand / Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone	33
2.2.3.2.2 Sickerwasserrate	34
2.2.3.2.3 Grundwasserneubildungsrate	37
2.2.3.2.4 Kapillarkraft	37
2.2.3.3 Bodenparameter	39
2.2.3.3.1 Bodenart / Korngrößenverteilung.....	40
2.2.3.3.2 Schichtaufbau, -mächtigkeit	41
2.2.3.3.3 Gefüge	43
2.2.3.3.4 Porenanteil (Porosität, Porengrößenverteilung, Lagerungsdichte)	43
2.2.3.3.5 Durchlässigkeitsbeiwert	46
2.2.3.3.6 Humusgehalt.....	47
2.2.3.3.7 Tonmineralgehalt	49
2.2.3.3.8 Gehalt an Fe-, Al-, Mn-Oxiden	50

2.2.3.3.9	Kationenaustauschkapazität	50
2.2.3.3.10	Salinität	51
2.2.3.3.11	Wassergehalt	52
2.2.3.4	Physiko-chemische Parameter	54
2.2.3.4.1	Temperatur	55
2.2.3.4.2	Luftdruck	57
2.2.3.4.3	Niederschlagsmenge	57
2.2.3.4.4	Leitfähigkeit.....	58
2.2.3.4.5	pH-Wert und Pufferkapazität.....	59
2.2.3.4.6	Redoxpotential	60
2.2.3.4.7	Sauerstoff.....	61
2.2.3.4.8	Kohlendioxid	64
2.2.3.4.9	Nitrat	65
2.2.3.4.10	Eisen	67
2.2.3.4.11	Sulfat.....	68
2.2.3.4.12	Stickstoffquellen/ Ammonium.....	69
2.2.3.4.13	Phosphor/ Phosphat	71
2.2.3.4.14	TOC / DOC	71
2.2.3.4.15	Molekularer Wasserstoff	73
2.2.3.4.16	Schwefelwasserstoff	73
2.2.3.4.17	Methan	74
2.2.3.5	Biologische Parameter	75
2.2.3.5.1	Bakterienzellzahl/ mikrobielle Biomasse	75
2.2.3.5.2	Bodenatmung.....	76
2.2.3.5.3	Dehydrogenase-Aktivität.....	77
2.2.3.5.4	Potentielle Nitrifikation	78
2.3	Wertigkeit und Auswahl der Parameter	79
3	Zusammenfassung/ Summary	83
4	Literaturverzeichnis.....	86
	Abkürzungen	104
	Indexverzeichnis	105
 Anhang		
A 2-1:	Einfluss der Kriterien/ Parameter auf den natürlichen Abbau/Rückhalt von MKW und BTEX (tabellarische Übersicht)	31 S.

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 2.1: Verwendete Datenbanken für die Literaturrecherche	13
Tab. 2.2: Schlüsselbegriffe und Zusatzstichworte für die Abfrage der Datenbanken BIOSIS, GEOBASE, GEOREF und SCIN	14
Tab. 2.3: Kombinierte Suchbegriffe für die Abfrage der kostenpflichtigen Datenbanken	14
Tab. 2.4 : Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse.....	17
Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung).....	18
Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung).....	19
Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung).....	20
Tab. 2.5: Halbwertszeiten (nach HOWARD et al. 1991) und Biokonzentrationsfaktor (nach KOCH 1995) für Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-/m-/p-Xylol, Styrol und Trimethylbenzole.....	26
Tab. 2.6: Zusammenstellung der Kontaminanten 'Alkylbenzole' und ihrer Metabolite (nach KOCH 1995).....	31
Tab. 2.7: Zusammenhang zwischen Saugspannung und Porenraumgliederung, - funktion (nach KUNTZE et al. 1994).....	38
Tab. 2.8: Schwankungsbereiche von Bodendichte, Porenvolumen und Porenziffer verschiedener Bodenarten mit Kohlenstoff-Gehalten < 2 % (nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998)	44
Tab. 2.9: Bewertungskatalog der Parameter mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse	81

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb.: 2.1: Mikrobieller Abbau von Aliphaten (aus LFU 1991)	23
Abb. 2.2: Sauerstoffverbrauch (g/kg) während der Biodegradation von "California crude oil" (2 %, 5%, 10%) in 'Texas-Sand' (HUESEMANN & MOORE 1994).	24
Abb. 2.3: Sauerstoffverbrauch bei der Biodegradation von "California crude oil" und "Michigan crude oil" (5 %) in Texas Sand (HUESEMANN & MOORE 1994)	28
Abb. 2.4: Rekonstruktion der unverwitterten Dieselölkompontenten (nach Ashley et al. 1994)	29
Abb. 2.5: Sickerwasser (S_w) in Abhängigkeit vom Niederschlag (N) bei verschiedenen Boden- und Bewuchsarten (aus DYCK & CHARDABELLAS 1963, zit. in HÖLTING 1996)	35
Abb. 2.6: Durchlässigkeitsbeiwerte von Lockergesteinen (aus LFU 1991)	47
Abb. 2.7: Stöchiometrische Bilanz beim Abbau von Benzol unter Verbrauch verschiedener Elektronenakzeptoren (nach WIEDEMEIER et al. 1995a)	55
Abb. 2.8: Redoxpotential verschiedener Elektronenakzeptoren bei pH = 7, T = 25°C (aus WIEDEMEIER et al. 1995b)	61
Abb. 2.9: Tiefenabhängige Verteilung des Wassergehaltes, der Sauerstoff- und Benzolkonzentrationen (HERS et al. 2000)	63

Kurzfassung

Im FuE-Vorhaben werden die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse in der wasserungesättigten Bodenzone für die ausgewählten Schadstoffe MKW und BTEX am Beispiel ehemals militärisch genutzter Liegenschaften untersucht.

Auf der Grundlage einer umfangreichen Literatur-Recherche wurde ein allgemeiner Kriterien- und Parameterkatalog zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone erstellt und eine Bewertung der insgesamt 40 verschiedenen Parameter (Kontaminanten, hydrogeologische Parameter, Bodenparameter, physiko-chemische und biologische Parameter, Elektronenakzeptoren, Nährstoffe etc.) bezüglich ihrer grundlegenden Funktionen und Auswirkungen für 'Natural Attenuation' vorgenommen.

Schlagwörter: Natural Attenuation; natürliche Selbstreinigungsprozesse; Abbau- und Rückhalteprozesse; ungesättigte Bodenzone; (Schlüssel-) Parameter; MKW; BTEX; Tanklager; militärisch genutzte Liegenschaften; Monitoring

Abstract

The potentials and limitations of natural degradation and sorption processes of the contaminants petroleum hydrocarbons and BTEX in the vadose zone are investigated during the research and development project on the example of former military sites.

The publication comprises the extensive screening of literature to identify criterias and parameters for the detection of 'Natural Attenuation'- processes in the unsaturated zone. About 40 parameters (contaminants, hydrogeological parameters, soil parameters, physical-chemical and biological parameters, electron acceptors, nutrients, etc.) were evaluated for their basic functions and effects on 'Natural Attenuation'.

Keywords: Natural Attenuation; natural degradation and sorption processes; unsaturated zone; vadose zone; (key-) parameters; petroleum hydrocarbons; BTEX; underground storage tank site (UST); military site; monitoring

Vorbemerkung

Bei der folgenden Veröffentlichung handelt es sich um eine gekürzte und aktualisierte Version des Berichtes zum ersten Teilschritt des FuE-Vorhabens FKZ 298 76 712 / 02 mit dem Thema ‚Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften‘.

Der Schwerpunkt der Veröffentlichung wurde auf die Erkenntnisse gelegt, die sich aus der thematischen Literatur-Recherche und der Erstellung eines allgemeinen Kriterien- und Parameterkataloges zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone ergeben haben. Das für den Modellstandort Tanklager Schäferhof-Süd bei Nienburg/Weser auf Grundlage der vorliegenden Recherche erarbeitete Untersuchungskonzept sowie die konkreten Ergebnisse aus den Bodenuntersuchungen und dem Bodenluft-, Sickerwasser- und Grundwasser-Monitoring werden nicht dargestellt.

Mit Abschluss des zweiten Teilschrittes des Projektes ist eine weitere Veröffentlichung geplant, die sich mit der Umsetzung des Untersuchungskonzepts am Tanklager Schäferhof-Süd beschäftigen wird. Schwerpunkt soll dabei die Auswertung und Beurteilung der Ergebnisse hinsichtlich des natürlichen Selbstreinigungspotenzials MKW- und BTEX-kontaminierter Böden sowie der verwendeten Methoden sein.

1 Einleitung

Der vorliegende Bericht enthält die Ergebnisse einer Literaturrecherche, die im ersten Teilschritt des FuE-Vorhabens FKZ 298 76 712/ 02 mit dem Thema ‚Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften‘ durchgeführt wurde.

Forschungsnehmer des Vorhabens waren/sind:

- Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Universität Bremen
- Johann Wolfgang Goethe - Universität, Frankfurt/M.
- Umweltschutz Nord GmbH & Co., Ganderkesee (bis August 2003)
- alphacon GmbH, Ganderkesee

Das FuE-Vorhaben wird in zwei Teilschritten durchgeführt. Der erste Teilschritt umfasste die vorbereitenden Arbeiten für das Vorhaben. Dazu gehören

- die Erstellung eines Kriterien- / Parameterkataloges zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone, basierend auf einer Recherche der einschlägigen nationalen und internationalen Fachliteratur
- die Prüfung der vorliegenden Daten des Untersuchungsstandortes Tanklager Schäferhof-Süd, insbesondere bezüglich der Belastungssituation mit den prioritären Schadstoffen MKW und BTEX
- die Ermittlung und Behebung von Vorhaben-relevanten Kenntnislücken
- die nähere Eingrenzung des Testfeldes und die Identifizierung eines unkontaminierten bzw. gering kontaminierten Vergleichsareals
- die Aufstellung eines detaillierten Untersuchungskonzeptes, bestehend aus Probennahmeplänen, Analysenplänen und Hinweisen zu Verfahrensanweisungen. Besondere Bedeutung kommt der Qualitätssicherung der einzelnen Verfahrensschritte und Methoden zu.

Im zweiten Teilschritt wird das Untersuchungskonzept am Standort Tanklager Schäferhof-Süd umgesetzt. Die Feldarbeiten umfassen:

- umfangreiche Bodenuntersuchungen in 10 Bohrarealen mit Linerbohrungen bis 6 m u. GOK (Start- und Abschlussbeprobung)
- ein vierteljährliches Bodenluft-Monitoring an 3 Bodenluftpegeln in 3-4 m u. GOK
- ein vierteljährliches/halbjährliches Sickerwasser-Monitoring an 7 Messstellen (Edelstahlsaugkerzen in 2 bzw. 4 m u. GOK)

- ein vierteljährliches Grundwasser-Monitoring an 5 Messstellengruppen (Ausbautiefen: 4-7 m bzw. 9-10 m u. GOK)
- kontinuierliche Messung von Klimadaten und Bodentemperaturen (Sonden in 0,5 m – 3,5 m u. GOK)

Das Ziel des 2. Teilschrittes besteht in der Erarbeitung der Grundlage für eine geeignete, gegebenenfalls verallgemeinerungsfähige Herangehensweise (Handlungsempfehlung) zur Beurteilung des Selbstreinigungspotenzials von Böden im ungesättigten Bereich im Hinblick auf eine gezielte, kontrollierte Nutzung von standortspezifischen Selbstreinigungsprozessen zur Schadstoffverminderung und zur Wiederherstellung der natürlichen Bodenfunktionen.

Die Untersuchung von Selbstreinigungsprozessen auf dem Modellstandort hinsichtlich prioritärer Schadstoffgruppen (MKW, BTEX), die auf Grund ihrer Verbreitung standortübergreifende Bedeutung besitzen, liefert dafür die erforderlichen Daten und bildet somit die fachliche Grundlage.

2 Kriterien-/Parameterkatalog zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse

2.1 Literaturrecherche

Zur Erstellung des Kriterien-/Parameterkataloges zur Identifizierung natürlicher Selbstreinigungsprozesse in der **ungesättigten Bodenzone** wurde eine **Literaturrecherche** durchgeführt. Der Schwerpunkt der Recherche lag bei Veröffentlichungen zu Untersuchungen der natürlichen Selbstreinigung von MKW- und BTEX- Kontaminationen in wasserungesättigten Böden. Literaturstudien mit dem Schwerpunkt natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse im Grundwasser wurden bereits von TEUTSCH et al. (1997) und MARTUS & PÜTTMANN (2003) vorgelegt. Ein breiteres Spektrum an Bodenkontaminanten werteten TERYTZE et al. (2000) in ihrer Literaturstudie zum Einfluss von Bodenparametern auf den mikrobiellen Abbau aus.

Für die nachträgliche Veröffentlichung der Literatur-Studie wurde die ursprünglich im März 2001 durchgeführte Recherche bis zum August 2004 aktualisiert.

Datenbanken und Schlüsselbegriffe

Für die Recherche wurden zunächst die kostenfreien Datenbanken der Staats- und Universitätsbibliothek Bremen (BIOSIS, GEOBASE, GEOREF, SCIENCE CITATION INDEX) abgefragt (Tab. 2.1). Mit Auswahl der genannten Datenbanken ist ein breites Spektrum renommierter Zeitschriften aus den Fachgebieten Biologie, Biochemie, Biotechnologie, Geologie, Geochemie, Mineralogie, Umwelt und allgemein Naturwissenschaften abgedeckt.

Die Suchstrategie basierte auf der Auswahl von Schlüsselbegriffen (Tab. 2.2), die bei zu hoher Trefferzahl durch Kombination mit Zusatzstichworten in einer Suchmatrix eingeschränkt wurde. Bis zu einer Datenmenge von 100 Literaturziten wurden anhand der Titel bzw. Kurzfassungen die für die Recherche relevanten Quellen direkt ausgewählt. Literaturquellen aus dem Bereich der **gesättigten Bodenzone** oder aktiver Sanierungsverfahren wurden berücksichtigt, wenn sie Rückschlüsse auf 'Natural Attenuation' in der ungesättigten Bodenzone zulassen oder zur Charakterisierung des Standortes von Relevanz sind. Auf eine Abfrage deutschsprachiger Schlüsselbegriffe konnte in den Datenbanken BIOSIS, GEOBASE, GEOREF und SCIN verzichtet werden, da alle Titelangaben, Kurzfassungen und Schlagworte in der englischen Übersetzung vorliegen.

Die weitere Recherche konzentrierte sich nach einer ersten Übersichtsabfrage der insgesamt über 70 zur Verfügung stehenden kostenpflichtigen Literaturdatenbanken des Services 'DataStar' auf die in Tab. 2.1 aufgelisteten naturwissenschaftlichen Datenbanken.

Aufgrund der hohen Datenmenge einer Vorab-Recherche beschränkte sich die eigentliche Recherche auf die in Tab. 2.3 aufgelisteten kombinierten Suchbegriffe, wobei doppelte sowie bereits aus kostenfreien Datenbanken vorliegende Literaturzitate herausgefiltert wurden. Für die Datenbanken UFORDAT und ULIDAT wurden deutschsprachige Schlüsselbegriffe berücksichtigt.

Tab. 2.1: Verwendete Datenbanken für die Literaturrecherche

Literatur-Datenbanken		Zeitraum
BIOSIS	Biological Abstracts	01/1991- 08/2004
GEOBASE		01/1980-08/2004
GEOREF		01/1980-08/2004
SCIN	Science Citation Index	1994-08/2004
BIOL	Biosis Previews	1993 - 2001
BIYY	Biosis Previews	1970 - 1992
CBIB	C. Contents: Bibliographic	1995 – 2001
CHEM	Chemical Abstracts	1987 - 2001
COMP	EI Compendex (R)	1976 - 2001
ELBI	Elsevier Biobase	1994 – 2001
ENVN	Enviroline	1971 - 01/2001
NTIS	Nat. Tech. Inf. Serv.	1992 - 2001
NTZZ	Nat. Tech. Inf. Serv.	1970 - 2001
PASC	Pascal	1984 – 03/2001
POLL	Pollution Abstracts	1970 - 2001
SCIN	Science Cit. Index	1996 - 03/2001
SCZZ	Science Cit. Index	1980 - 03/2001
TOXL	Toxline	1985 – 12/2000
UFORDAT	Forschungsdatenbank/ UBA	1974 - 2001
ULIDAT	Umweltliteraturdatenbank/ UBA	1976 - 001

Tab. 2.2: Schlüsselbegriffe und Zusatzstichworte für die Abfrage der Datenbanken BIOSIS, GEOBASE, GEOREF und SCIN

Schlüsselbegriffe

natural attenuation	bioremediation
biological attenuation	bioventing
bioattenuation	unsaturated zone
biodegradation	vadose zone
biological degradation	seepage water
degradation	

Zusatzstichworte:

unsaturated zone	electron(-) acceptor
vadose zone	oxygen
monitoring	nitrate
hydrocarbons	sulfate
TPH (total organic carbon)	(an)aerobic
BTEX	modeling
petroleum	leachate
fuel	migration
oil	

Tab. 2.3: Kombinierte Suchbegriffe für die Abfrage der kostenpflichtigen Datenbanken

Kombinierte Suchbegriffe:

'bio-, natural, biological attenuation / unsaturated, vadose zone'
'biodegradation, biological degradation / unsaturated, vadose zone'
'bioremediation / unsaturated, vadose zone'
'Selbstreinigung, biologischer Abbau / ungesättigte Bodenzone'

Literatur- / Zeitschriftensuche:

Die in der Recherche ermittelten Literaturzitate wurden im GBV-Gesamtkatalog (Verbundsystem der norddeutschen Universitätsbibliotheken) auf ihre Verfügbarkeit als vollständige Veröffentlichung überprüft. Die entsprechenden Zeitschriften und Serien konnten über die Staats- und Universitätsbibliothek Bremen, die Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen, die Universitätsbibliothek/ Technische Informationsbibliothek Hannover und die Universitätsbibliothek der TU Hamburg-Harburg bezogen werden.

2.2 Ergebnisse der Recherche

Mit der durchgeführten Literaturrecherche sollten insbesondere die Parameter, die Einfluss auf natürliche Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse beim Abbau von MKW und BTEX in der **ungesättigten Bodenzone** nehmen, evaluiert werden.

Zu Selbstreinigungsprozessen von Schadstoffahnen im Grundwasser liegen eine Vielzahl von Untersuchungen und Erkenntnissen insbesondere aus den USA vor (siehe auch TEUTSCH et al. 1997, MARTUS & PÜTTMANN 2003). In der ungesättigten Bodenzone bezieht sich der Kenntnisstand zu 'Natural Attenuation' meist auf Labor- und Feldexperimente, deren Übertragbarkeit auf natürliche Bedingungen nicht geklärt ist.

Laborexperimente können Hinweise auf das Abbauverhalten von Schadstoffen und den Einfluss verschiedener Parameter geben, aufgrund der Komplexität und Variabilität der beeinflussenden Faktoren im Freiland jedoch keine allgemein gültigen Aussagen liefern. Andererseits ermöglichen sie, die Effekte einzelner chemischer, physikalischer und biologischer Parameter unabhängig voneinander zu quantifizieren.

Feldversuche, insbesondere Langzeituntersuchungen bieten die Möglichkeit, das Abbauverhalten unter natürlichen, standortspezifischen Bedingungen zu erforschen. Experimente auf kontaminierten Standorten werden aber häufig mit der Zielsetzung eines möglichst effektiven Abbaus der Schadstoffe und der Optimierung aktiver Sanierungsverfahren durchgeführt.

Kritisch zu betrachten sind die z.T. extrem hohen, für die meisten Schadensfälle unrealistischen MKW-Konzentrationen, mit denen bei der Dotierung von Böden gearbeitet wird. Gleiches gilt für die Variation bestimmter Parameter bis zu unverhältnismäßig hohen Gehalten z.B. der Nährstoffversorgung im Boden oder der Sauerstoffgehalte in der Bodenluft. Der Vergleich der Ergebnisse verschiedener Studien oder auch innerhalb einer Versuchsreihe ist aufgrund variierender Randbedingungen nur eingeschränkt möglich.

Die Vorgehensweisen bei der Entnahme von Bodenproben und die analytische Bestimmung von Kontaminanten und Parametern orientieren sich z.T. an standardisierten Methoden (z.B. US EPA). Auf die Anwendung normierter Methoden wird in den Literaturquellen selten verwiesen.

Für den Nachweis von 'Natural Attenuation' im Grundwasser stehen verschiedene Richtlinien und Dokumente (US EPA 1997, ASTM 1998a, 1998b) sowie technische Protokolle WIEDEMEIER et al (1995b) zu Verfügung. Für die ungesättigte Bodenzone liegen, abgesehen von den in US EPA-Studien beschriebenen allgemeinen Anforderungen an Standortcharakteristika, keine konkreten Konzepte über den Nachweis von 'Natural Attenuation' vor.

2.2.1 Übersicht der Kriterien/Parameter mit einem Einfluss auf Selbstreinigungsprozesse

Eine Übersicht der Veröffentlichungen, die sich mit den verschiedenen Parametern beschäftigen, die einen Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse nehmen, wurde in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Literaturquellen, die einzelne Parameter zwar benennen, die Effekte auf 'Natural Attenuation' aber nicht näher beschreiben oder sich ausschließlich auf Selbstreinigungsprozesse im Grundwasser beziehen, sind gesondert gekennzeichnet (*).

Tab. 2.4 : Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse

Einteilung	Einzelparameter	Bedeutung für Selbstreinigungsprozesse	Literaturquellen
Kontamin./ Metabolite	Kohlenwasserstoffe (KW)	Charakterisierung der Belastungssituation	Balcells (1999)*, Fogel & Findlay (1997)*, Grathwohl & Klenk (1999), Huesemann & Moore (1994), Joseph et al. (1994), Malina & Grotenhuis (2000), Neumann-Hensel (1999), Schoefs et. al. (2003), Widrig & Manning (1995)
	KW-Identifizierung	Charakterisierung d. stofflichen Zusammensetzung und metabolischer Umsetzungen	McMillen et al. (1995a/b) , Moyer et al. (1995)
	Kettenlänge	Charakterisierung der KW	Höhener et al. (2003), Huesemann (1995b), Jarsö et al. (1994), Saberiyen et al. (1995), Stout et al. (1998)
	n-Alkane	Charakterisierung / Austrag flüchtiger Einzelkomponenten	Ashley et al. (1994)
	BTEX	Charakterisierung der Belastungssituation	Allen-King et al. (1994a), Allen-King et al. (1994b), Allen-King et al. (1996), Balcells (1999)*, Baud-Grasset et al. (2000)*, Christensen et al. (2000)*, Davis & Madsen (1996), Kao & Wang (2001)*, Malina & Grotenhuis (2000), Rahman et al. (2004)*, Stauffer et al. (1998)*, Swanson (1999)*, Wiedemeier et al. (1999)*, Yang et al. (1995)*
	d C ¹³	Charakterisierung des biologischen Abbaus	Baedecker et al. (1993)*, Findlay & Fogel (1997a) , Libelo et al. (1998)*, Stauffer et al. (1998)*, Van de Velde (1995)
	Metabolite	Charakterisierung des biologischen Abbaus	Neumann-Hensel (1999), Totsche & Kögel-Knabner (2000)
	Begleitkontaminationen	Charakterisierung der Belastungssituation	keine Daten
Hydrogeol. Standort-parameter	GW-Flurabstand / Mächtigkeit d. ungesättigten Bodenzone	Einfluß auf Ausdehnung und Austrag der Kontamination	Davis et al. (2003), Kuhlmeier & Barone (1985)
	Sickerwasserrate/ GW-Neubildungsrate	Einfluß auf Kontaminationsverteilung und -austrag	Connor (1997), Klenk & Grathwohl (2000), Pfeifer et al. (1999)
	Kapillarkraft	Einfluß auf Verteilung der Kontamination im Boden	Gidda et al. (1999), Holden et al. (1995), Joseph et al. (1994), Katzenbach et al.(2000), Rainwater et al. (1989 zit. in Barr 1998)
Boden-parameter	Bodenart/ Korngrößenverteilung	Beeinflussung von Schadstoffsorption und -transport, Bioverfügbarkeit	Berry & Burton (1997), Carberry (1998), Davis & Madsen (1996), Fine & Yaron (1993), Huesemann & Moore (1994), Huesemann (1995a), Jarsö et al. (1994), Joseph et al. (1994), Laubacher et al. (1997), Leeder-Kamanda (2001), Merkel & Leeder (1999), Song et al. (1990)
	Schichtenaufbau, -mächtigkeit	Einfluß auf Schadstoff-verteilung und -ausbreitung	Day (2001), Höhener et al. (2003), Jin et al. (1994), Kuhlmeier & Barone (1985), Totsche et al. (2003)
	Gefüge	Einfluß auf Schadstoff-verteilung und -ausbreitung	keine Daten
	Porenanteil	Einfluß auf Belüftung und Massentransfer	Ashley et al. (1994), Bruesseau et al. (1999)*, Koning et al. (2000), Löser et al. (1999)
	Durchlässigkeitsbeiwert	Einfluß auf Belüftung und Massentransfer	Berry & Burton (1997)
	Humusgehalt	Einfluß auf d. Grad (reversibler) Sorption von Schadstoffen	Dror et al. (2000), Huesemann & Moore (1994), Leeder-Kamanda (2001), Merkel & Leeder (1999)
	Tonmineralgehalt	Einfluß auf d. Grad (reversibler) Sorption von Schadstoffen	Berry & Burton (1997)
	Gehalt an Fe-, Al-, Mn-Oxiden	Einfluß auf d. Grad (reversibler) Sorption von Schadstoffen	LFU (1991)

* Sekundäre Literaturquellen (Effekte auf 'Natural Attenuation' in der ungesättigten Bodenzone nicht näher beschrieben)

Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung)

Einteilung	Einzelparameter	Bedeutung für Selbstreinigungsprozesse	Literaturquellen
	Kationenaustauschkapazität	Maß für die Resorptions-kapazität von Böden (pH-abh.)	Song et al. (1990)
	Salinität	Einfluß auf Rückhalteprozesse und biol. Abbauprozesse	keine Daten
	Trockensubstanz/ Wassergehalt	Milieufaktor mit Einfluß auf biologische Abbauprozesse	Acher et al. (1989), Balba et al. (1998), Davis & Madsen (1996), De Vaull et al. (1997), Fine & Yaron (1993), Freijer et al. (1996), Hacker & Hüttmann (2003), Hers & Zapf-Gilje (1998), Koning et al. (2000), Neale et al. (2000), Peccia et al. (1990), Peter et al. (2003), Sawatsky et al. (1997), Scholz et al. (1996), Tahraoui et al. (1995)*, Venkatraman et al. (1998), Yaron et al. (1989)
Physiko- chemische Parameter	Temperatur	Milieufaktor mit Einfluß auf biol. Abbauprozesse bzw. chemische Transformationsprozesse	Bradley & Chapelle (1995)*, Cohen et al. (1995), Freijer et al. (1996), Gidda et al. (1999), Hendry et al. (1999), Höper & Wilke (2004), Kim et al. (1995), Meier-Löhr & Battermann (1998), Ong et al. (1994), Song et al. (1990), Wiedemeier et al. (1999)*
	Luftdruck	Einfluß auf Massentransfer in Bodenluft / Einfluß auf Oberflächenemission	Lewitz (2004), Massman & Farrier (1992), Newman & Barr (1997)
	Niederschlagsmenge	Einfluß auf Schadstoff-verteilung und -austrag	Berry & Burton (1997), Connor et al. (1997), Franzmann et al. (2002), Grifoll & Cohen (1996), Klein (2000 zit. in Trapp 2000), Lewitz (2004)
	Leitfähigkeit	Indikator für Ionengehalte, Einfluss auf Milieubedingungen	Bhupathiraju et al. (2002)*, Kovacs & Landsman (1995)
	pH-Wert	Milieufaktor mit Einfluß auf biol. Abbauprozesse bzw. chem. Transformationsprozesse	Benett et al. (1993)*, Capuano & Johnson (1996), Höper & Wilke (2004)
	Redoxpotential	Milieufaktor mit Einfluß auf biol. Abbauprozesse bzw. chem. Transformationsprozesse	Swanson (1999)*, Wiedemeier et al. (1999)*
	Sauerstoff	Elektronenakzeptor für aerobe biol. Abbauprozesse	Allen-King et al. (1994b), Baehr & Baker (1995), Baker et al. (2000), Bhupathiraju et al. (2002), Blicker et al. (1995)*, Boks et al. (1990), Brown et al. (1995), Bruesseau et al. (1999)*, Carrerra et al. (1997), Chaplin et al. (2002), Davis et al. (1994)*, Davis et al. (1998a), Davis et al. (2003), Hers & Zapf-Gilje (1998), Hers et al. (2000), Hinchee & Ong (1992), Hinlein & Kelley (1999), Hollender et al. (2000)*, Huesemann & Moore (1994), Hupe et al. (1998), Koning et al. (2000), Lahvis & Baehr (1996), Lahvis et al. (1999), Laubacher et al. (1997), Lee (1993), Libelo et al. (1998)*, Löser et al. (1999), McLinn & Rehm (1997), Meier-Löhr & Battermann (1998), Miller & Hutchins (1995)*, Newell et al. (1999), Newman & Barr (1997), Peter et al. (2004), Ong et al. (1994), Ostendorf & Campbell (1991), Rijnaarts (1998), Schulze-Makuch (1998)*, Widrig & Manning (1995), Wiedemeier et al. (1995b), Wiedemeier et al. (1999)*, Wilson et al. (1995)*, Würdemann et al. (1994)

* Sekundäre Literaturquellen (Effekte auf 'Natural Attenuation' in der ungesättigten Bodenzone nicht näher beschrieben)

Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung)

Einteilung	Einzelparameter	Bedeutung für Selbstreinigungsprozesse	Literaturquellen
	Kohlendioxid	Endprodukt bei aeroben biol. Abbauprozessen	Aelion et al. (1997), Allen-King et al. (1996), Baedecker et al. (1993)*, Baker et al. (2000), Bhupathiraju et al. (2002), Blicher et al. (1995)*, Bruesseau et al. (1999)*, Capuano & Johnson (1996), Chaplin et al. (2002), Dakhel et al. (2002), Findlay & Fogel (1997b), Franzmann et al. (1999), Freijer et al. (1996), Hanert et al. (2000)*, Hendry et al. (1999), Hinchee & Ong (1992), Hinlein & Kelley (1999), Hollender et al. (2000)*, Hollender et al. (2003)*, Lahvis & Baehr (1996), Laubacher et al. (1997), Malina & Grotenhuis (2000), McLinn & Rehm (1997), Peter et al. (2004), Prade (1995)*, Salminen et al. (2002), Widrig & Manning (1995), Würdemann et al. (1994), Zeyer et al. (1999)
	Nitrat	Elektronenakzeptor für fakultativ anaerobe Abbauprozesse, Indikator für N-Versorgung	Allen-King et al. (1994a), Bhupathiraju et al. (2002)*, Boopathy (2003), Borden et al. (1995), Brecht et al. (1999), Chapelle (1999), Eckert et al. (1998), Hutchins et al. (1995a/b)*, Meier-Löhr & Battermann (1998), Miller & Hutchins (1995)*, Newell et al. (1999), Schulze-Makuch (1998)*, Swanson (1999)*, Venkatraman et al. (1998), Wiedemeier et al. (1999)*, Wilson et al. (1995)*, Zeyer et al. (1999),
	Eisen	Elektronenakzeptor für anaerobe Abbauprozesse, Anzeiger für Metabolismus	Baedecker et al. (1993)*, Balcells (1999)*, Benett et al. (1993)*, Bhupathiraju et al. (2002)*, Libelo et al. (1998)*, Newell et al. (1999), Prommer et al. (1998)*, Prommer et al. (1999)*, Reichert et al. (1998), Rügge et al. (1998), Schulze-Makuch (1998)*, Stauffer et al. (1998)*, Sublette et al. (1997), Swanson (1999)*, Thornton et al. (1998)*, Wiedemeier et al. (1999)*, Zeyer et al. (1999)
	Mangan	Elektronenakzeptor für anaerobe Abbauprozesse, Anzeiger für Metabolismus	Baedecker et al. (1993)*, Schulze-Makuch (1998)*
	Sulfat	Elektronenakzeptor für obligat anaerobe Abbauprozesse	Bhupathiraju et al. (2002), Boopathy (2003), Capuano & Johnson (1996), Davis et al. (1994)*, Newell et al. (1999), Prommer et al. (1998)*, Reichert et al. (1998), Rügge et al. (1998), Schmidt et al. (2002)*, Schulze-Makuch (1998)*, Sublette et al. (1997), Swanson (1999)*, Wiedemeier et al. (1999)*, Zeyer et al. (1999)
	Stickstoffquellen/ Ammonium	Indikator für potentielle N-Versorgung, Nährstoff, Indikator für N-Versorgung	Allen-King et al. (1994a), Allen-King et al. (1994b), Baker et al. (1994), Carrerra et al. (1997), Chaineau (1995), Davis et al. (1995), Davis et al. (1998), Drake et al. (1995), Gogoi et al. (2002), Hacker & Hüttmann (2003), Margesin et al. (2000), Nocentini et al. (1998), Novak et al. (1995), Novak et al. (1995)*, O'Leary et al. (1995), Pinkart et al. (1995)*, Schulze-Makuch (1998)*, Tiberg et al. (1993), Walworth et al. (1997), Widrig & Manning (1995), Wrenn et al. (1994)*
	verfügbares Phosphat	Nährstoff, Indikator für P-Versorgung	Carrerra et al. (1997), Davis et al. (1995), Davis et al. (1998b), Drake et al. (1995), Granger (1999)*, Meier-Löhr & Battermann (1998), Novak et al. (1995), Schulze-Makuch (1998)*, Widrig & Manning (1995)
	TOC/ DOC	Indikator für C-Versorgung im Boden, Indikator für C-Versorgung in wässrigen Medien, Elektronendonator	Bhupathiraju et al. (2002)*, Gomez et al. (1991)*, Huesemann & Moore (1994), Kleineidam et al. (1999), Pabich, W.J. (2001)*
	Molekularer Wasserstoff	Elektronendonator für biol. Abbauprozesse, Indikator für Anaerobiose	Libelo et al. (1998)*
	Schwefelwasserstoff	Elektronendonator, Indikator für Anaerobiose	Capuano & Johnson (1996),

* Sekundäre Literaturquellen (Effekte auf 'Natural Attenuation' in der ungesättigten Bodenzone nicht näher beschrieben)

Tab. 2.4: Zusammenstellung der Literaturquellen zu den Parametern mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung)

Einteilung	Einzelparameter	Bedeutung für Selbstreinigungsprozesse	Literaturquellen
	Methan	Elektronendonator, Indikator für Anaerobiose	Baedecker et al. (1993)*, Balcells (1999)*, Bhupathiraju et al. (2002), Boopathy (2003), Chaplin et al. (2002), Hers et al. (2000), Prade (1995)*, Reichert et al. (1998), Rifai et al. (1995), Salminen et al. (2003), Schulze-Makuch (1998)*, Wiedemeier et al. (1999)*, Zeyer et al. (1999)
Biologische Parameter	Bodenatmung	Grösse für die metabolische Aktivität d. Bodenmikroorganismen	Hoffmann & Viedt (1998), Wibbe & Blanke (1999)
	Dehydrogenase Aktivität	Indikator für metabolische Enzymaktivitäten der Bodenmikroorganismen	Waarde et al. (1995))
	Potentielle Nitrifikation	Ökotoxikologischer Indikator für die Lebensraumfunktion von Bodenmikroorganismen	Alef (1994), DECHEMA (1995)
	Bakterienzahl	Charakterisierung der mikrobiellen Aktivität	Baker et al. (1994), Bhupathiraju et al. (2002)*, Boopathy (2003), Brecht et al. (1999), Carberry (1998), Carrera et al. (1997), Ducreux et al. (1994), Gogoi et al. (2002), Hacker & Hüttmann (2003), Höhener et al. (2003), Huesemann & Moore (1994), Klenk & Grathwohl (2000), Kovacs & Landsman (1995), Palittapongpim et al. (1998)*, Peltola & Salkinoja-Salonen (2003)*, Perrson et al. (1995)*, Rotert et al. (1995), Thomas et al. (1995)*, Waarde et al (1995)*, Yerushalmi et al. (2003)

* Sekundäre Literaturquellen (Effekte auf 'Natural Attenuation' in der ungesättigten Bodenzone nicht näher beschrieben)

2.2.2 Einfluss der Kriterien/Parameter auf den natürlichen Abbau/Rückhalt von MKW und BTEX

Der Einfluss der recherchierten Kriterien/ Parameter auf den natürlichen Abbau/ Rückhalt von MKW und BTEX geht detailliert aus der Tabelle im Anhang (Anh. A 2-1) hervor. Die Tabelle soll einen Überblick über die Parameter mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse geben, die in den ausgewerteten Veröffentlichungen näher dargestellt sind. Dabei wurden, wenn angegeben, die Konzentrationsbereiche für die untersuchten Parameter und für die Kontaminanten aufgelistet. Untersuchungen die sich mit der gesättigten Bodenzone beschäftigen, sind gesondert gekennzeichnet. Eine ausführlichere Diskussion der einzelnen Parameter wird in Kapitel 2.2.3 geführt.

2.2.3 Einzelbetrachtung der Kriterien/Parameter

Im Folgenden sollen die einzelnen Parameter mit einem Einfluss auf natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse näher erläutert werden. Dabei wird zunächst auf die allgemeine Bedeutung der jeweiligen Parameter in der **ungesättigten und gesättigten Bodenzone** eingegangen. Je nach Ergiebigkeit der Literaturrecherche sind in unterschiedlichem Umfang die Einflüsse des Parameters auf biologischen Abbau, Mobilität und Sorption der

Kontaminanten MKW und BTEX in der ungesättigten Bodenzone berücksichtigt. Bei mangelnder Datenlage einzelner Parameter werden die Einflüsse in der gesättigten Bodenzone beschrieben, um ggf. Rückschlüsse auf die ungesättigte Bodenzone zu ziehen.

Bei der Beschreibung der untersuchten Literaturquellen wurde neben einer kurzen Darstellung der Effekte versucht, die Aussagen unter Berücksichtigung von

- (a) Qualität und Umfang der Daten,
- (b) Reproduzierbarkeit der Daten (Bestätigung durch unabhängige Publikationen),
- (c) Variabilität bzw. Verallgemeinerung der Daten bzgl. verschiedener Bodentypen und
- (d) Untersuchungsbedingungen (Labor- oder Feldversuche, artifizielle Einflüsse)

zusammenzustellen oder ggf. gegeneinander zu diskutieren.

Abschließend werden die für den Parameter relevanten bzw. in den Literaturquellen berücksichtigten Konzentrationsbereiche zusammengefasst sowie geeignete Nachweismethoden genannt. In Abhängigkeit von der Datenlage wird eine Einschätzung zur Bedeutung des Parameters für natürliche Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse von MKW und BTEX kontaminierten Bodenzonen getroffen.

2.2.3.1 Kontaminanten/ Metabolite

Zu den Indikatoren und Milieufaktoren mit potentieller Korrelation zu Selbstreinigungsprozessen gehören auch die Kontaminanten selbst.

Unterschiedliche organische Stoffe, im Falle eines kontaminierten Bodens z.B. auch Mineralölkohlenwasserstoffe oder aromatische Verbindungen, können von Mikroorganismen als Energie- und Kohlenstoffquelle zum Aufbau ihrer Zellsubstanz genutzt werden. Der Abbau dieser Ausgangsstoffe bis zu Kohlendioxid und Wasser unter Bildung von Biomasse wird als Mineralisierung bezeichnet. Voraussetzung für die Nutzung der Kohlenstoffquelle ist, dass die Schadstoffe in bioverfügbarer Form und in ausreichend hoher aber nicht toxisch wirkender Konzentration vorliegen (HOFFMANN & VIEDT 1998).

Bei der Betrachtung der **Kontaminanten** als Parameter ist damit vor allem von Interesse, inwiefern sich die **Konzentrationen** an **MKW** und **BTEX** sowie **Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination** auf die natürliche Selbstreinigung auswirken. Dabei muss unter anderem die Frage von Grenzwerten, ab denen die Kontaminanten toxisch wirken können, geklärt werden. **Metabolite** und Endprodukte sind Indikatoren für den Grad des biologischen bzw. chemischen Abbaus. Des Weiteren können **Begleitkontaminanten** (Co-Kontaminanten) wie z.B. Schwermetalle, PAK, PCB, Phenole Einfluss auf Abbau bzw. Transformation der Hauptkontaminanten nehmen.

2.2.3.1.1 Mineralöl-Kohlenwasserstoffe

Unter **MKW** werden im Allgemeinen die unter Normalbedingungen flüssigen Verarbeitungsprodukte der Rohöle wie Ottokraftstoffe, Diesel, Heizöl und die Produkte der weiteren Verarbeitung wie Motorenöle zusammengefasst (LFU 1991).

Mineralöle sind eine komplexe Mischung aus überwiegend Aliphaten, d.h. n-Alkanen (unverzweigte, **gesättigte Kohlenwasserstoffe**), n-Alkenen (unverzweigte, ein- oder mehrfach **ungesättigte Kohlenwasserstoffe**), iso-Alkanen (**verzweigte Kohlenwasserstoffe** mit mehr als 4 C-Atomen) sowie Cyclo-Paraffinen (Ringverbindungen mit mehr als 5 C-Atomen). Darüber hinaus enthalten die Mineralölkohlenwasserstoffe wechselnde Anteile an monozyklischen Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol, die mit der Bezeichnung BTEX zusammengefasst werden (UMWELTBUNDESAMT 2000).

Der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit der **Aliphate** nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab. Unverzweigte Aliphate sind leichter abbaubar als verzweigte oder cyclische Alkane. Durch die Abbauprozesse erfolgt im Laufe der Zeit eine Abnahme der Kettenlänge (UMWELTBUNDESAMT 2000). Die Be- oder Verhinderung des **mikrobiellen Abbaus** von MKW hängt somit nicht nur von der Konzentration, sondern auch der Kettenlänge ab. Die Aliphate werden mit Ausnahme von Methan nur aerob abgebaut (LFU 1991). Dabei erfolgt zunächst die Oxidation der Kohlenwasserstoffe durch Hydroxylasen zu Alkoholen, die weiter über Aldehyde zu Säuren umgesetzt werden. Diese Fettsäuren werden dann unter Energiegewinn stückweise weiter abgebaut (s. Abb. 2.1). Alkene können in Anwesenheit von Sauerstoff an der Doppelbindung angegriffen werden. Das entstandene Epoxid ist instabil und zerfällt über mehrere Zwischenstufen in Alkohole, Ketone und schließlich Säuren, die weiter abgebaut und mineralisiert werden können. Der Abbau von Cycloparaffinen erfordert die Zusammenarbeit von Mikroorganismen mit sich ergänzenden, ringspaltenden Enzymen (Synergismus). Dabei liefern die ersten Abbauschritte keine Energie, so dass zusätzlich abbaubare Substrate für Wachstum und Vermehrung benötigt werden (cometabolischer Abbau).

In der englischsprachigen Literatur werden für MKW die Begriffe TPH (total petroleum hydrocarbons) und HC (hydrocarbons) sowie seltener auch PHC (petroleum hydrocarbons) bzw. THC (total hydrocarbon) verwendet, die im Folgenden bei Konzentrationsangaben zu Differenzierung in Klammern angegeben werden.

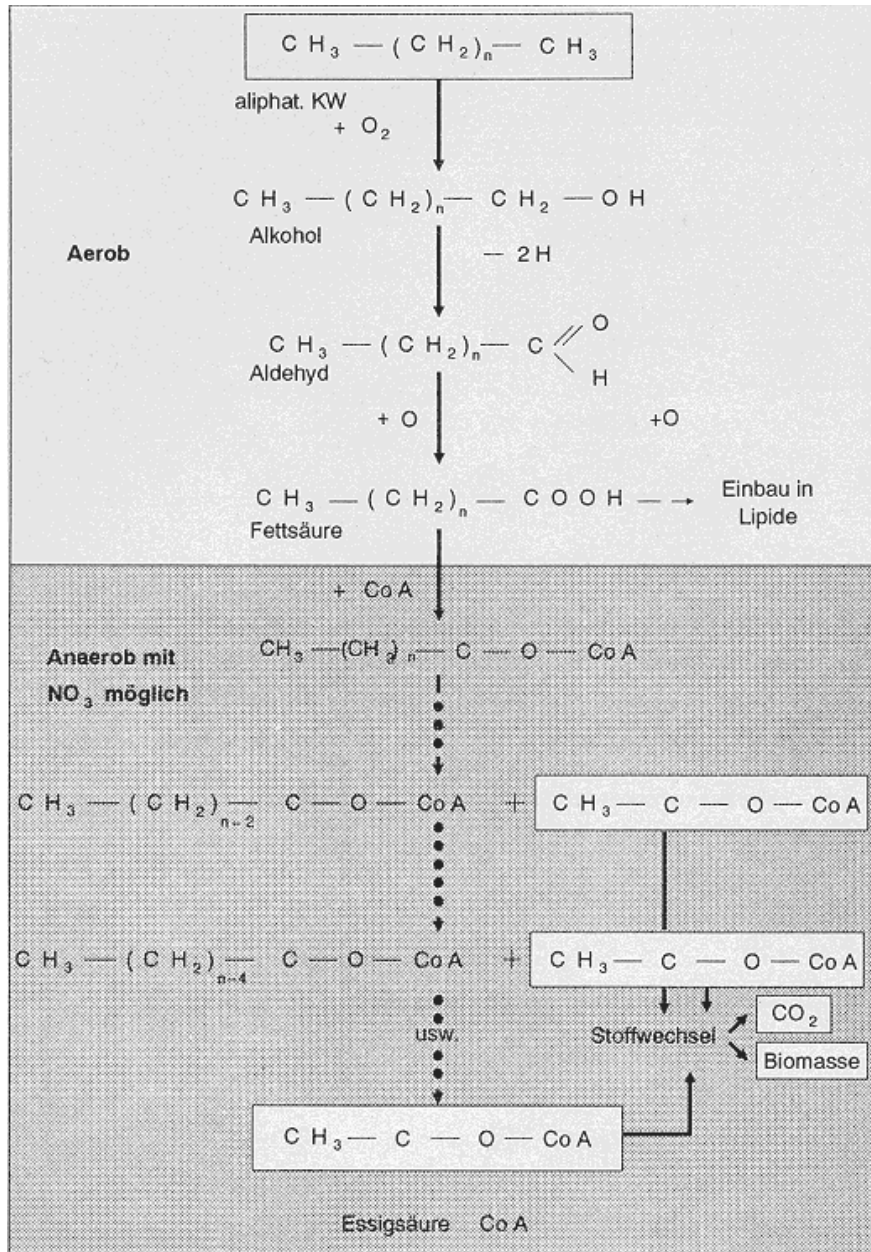


Abb.: 2.1: Mikrobieller Abbau von Aliphaten (aus LFU 1991)

Die Gehalte an MKW lagen in den ausgewerteten Veröffentlichungen für Untersuchungen an kontaminierten Standorten zwischen 1.000 und 22.000 mg/kg und bei Laborexperimenten bei max. 54.000 mg/kg MKW bzw. 61.500 mg/kg TPH. Bei der Dotierung von Bodenproben wurde mit Konzentrationen bis 300.000 mg Rohöl /kg Boden gearbeitet. Im Grundwasser wurden MKW-Konzentrationen bis 1.000 mg/l, in der Bodenluft bis 120 mg/l detektiert.

Eine Variation der MKW-Gehalte unter sonst gleichen Bedingungen wird nur selten vorgenommen. HUESEMANN & MOORE (1994) stellen bei Respirationstests deutliche Hemmeffekte bei einer Rohölkonzentration von 10 % im Boden gegenüber mit 5 % kontaminierten Proben

fest (Abb. 2.2). Im Vergleich zu einer mit 2 % Rohöl dotierten Probe wurde allerdings ein höherer Sauerstoffverbrauch gemessen. Auch bei MALINA & GROTENHUIS (2000) wirkten sich Kerosin-Konzentrationen von 35.000 mg/kg Sand nicht auf die ursprüngliche mikrobielle Population eines kontaminierten Standortes aus. Hemmeffekte auf den biologischen Abbau treten unter den getroffenen Versuchsbedingungen demnach erst bei extrem hohen MKW-Konzentrationen auf, die bei den meisten Kontaminationsfällen nicht erreicht werden.

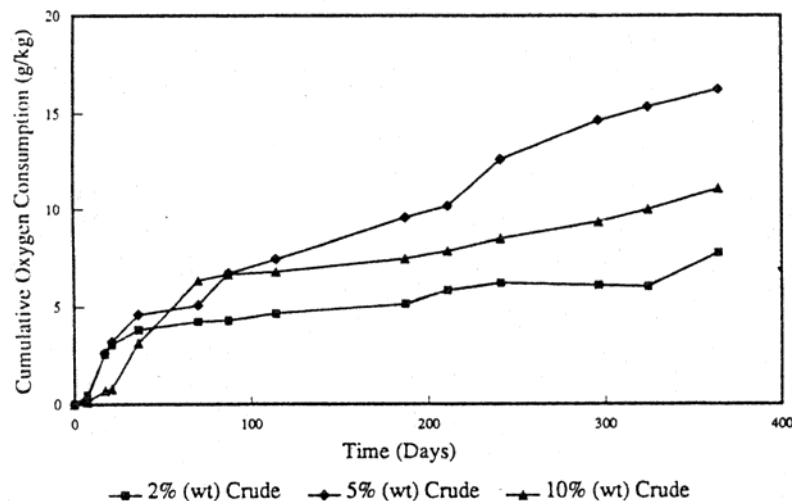


Abb. 2.2: Sauerstoffverbrauch (g/kg) während der Biodegradation von "California crude oil" (2 %, 5%, 10%) in 'Texas-Sand' (HUESEMAN & MOORE 1994).

Hemmeffekte gegenüber der biologischen Aktivität stellten auch NEUMANN-HENSEL (1999) auf einer Altlast (2,7 % MKW (DIN 38409-H 18) bzw. 5,4 % MKW (DIN 38409-H 17)) und in Laborversuchen (4 % MKW) fest. Da neben den Konzentrationen vor allem die Untersuchung artifizierender Labor-Einflüsse und das Alter der Kontamination im Vordergrund standen, wird die Veröffentlichung im Kapitel 'Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination' noch eingehender besprochen.

Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse lassen sich aufgrund der geringen Datenlage kaum treffen. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Ergebnisse können MKW-Konzentrationen größer als 4-5 % im Boden natürliche Selbstreinigungsprozesse negativ beeinflussen.

Für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Bodenproben steht die ISO/CD 16703 und die ISO TR 11046 zur Verfügung, wobei die ISO/CD 16703 lediglich den Bereich der Kohlenwasserstoffe zwischen C-10 und C-40 erfasst. Der prozentuale Anteil der Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen über C-40 wird als Summe getrennt angegeben. Validierte Verfahren für die Untersuchung organischer Einzelparameter in Feststoffproben liegen nach LABO (2002) zurzeit nicht vor. Die Messung der MKW-Konzentration in Sickerwasserproben erfolgt gem. BBODSCHV (1999) nach ISO TR 11046. LABO (2002) schlägt für Wasserproben die DIN EN ISO 9377 und DIN 38409-H 18 vor.

2.2.3.1.2 BTEX

In der Stoffgruppe **BTEX** werden in erster Linie die **aromatischen Kohlenwasserstoffe** Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylol-Isomere zusammengefasst. Sie enthalten nur ein aromatisches Ringsystem, das mit Ausnahme von Benzol durch Alkylgruppen substituiert ist (LFU 1991). Zu dieser Gruppe der Alkylbenzole zählen im erweiterten Sinne auch Styrol (Vinylbenzol), Cumol (Isopropylbenzol) und die Trimethylbenzol-Isomere (Hemimellithin, Pseudocumol, Mesithylen). BTEX sind in geringen Mengen in Erdöl (2-6 %) bzw. Erdölprodukten enthalten. Toluol und Xylol werden Kraftstoffen zur Verbesserung der Klopffestigkeit zugesetzt (MERTEN 1981). Cumol dient als Treibstoffzusatz für Flugbenzin.

Die Monoaromaten sind nicht mit Wasser mischbar und nur in geringen Konzentrationen löslich, wobei die Löslichkeit von Benzol zu Xylol zu Trimethylbenzolen deutlich abnimmt (LFU 1991). Aufgrund der relativ großen Flüchtigkeit breiten sich BTEX in der Gasphase aus und verteilen sich in der Bodenluft der ungesättigten Bodenzone (BOWLEN & KOSSON 1995).

Die biologische Abbaubarkeit nimmt innerhalb der BTEX-Aromaten ebenfalls mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten, d.h. von Benzol über Toluol und Ethylbenzol zu Xylol, ab (LFU 1991). Auf Mikroorganismen haben BTEX eine vergleichbare inhibitorische Wirkung wie Alkane mit 5-9 C-Atomen. Toxische Schwellenkonzentrationen liegen für Benzol in wässriger Phase bei 100-200 mg/l, Toluol bei 30-200 mg/l und Xylol bei ca. 200 mg/l (LFU 1991).

Aerob werden BTEX in 3 Stufen metabolisiert: Umwandlung des Benzolringes unter Sauerstoffverbrauch in Brenzkatechin, Spaltung des Brenzkatechins und weitere Spaltung in Säuren und Aldehyde (LFU 1991). BTEX können auch anaerob mineralisiert werden. Der Abbau erfolgt sehr langsam, aber bereits teiloxidierte aromatische Verbindungen wie Phenole werden schneller metabolisiert. Bei o-Xylol kann lt. LFU (1991) der Abbau nur durch Mischkulturen von Mikroorganismen (Synergismus) und bei Nährstoffversorgung durch Co-Substrate erfolgen.

Die Halbwertszeiten in fester und wässriger Phase und der Biokonzentrationsfaktor (BCF) der einzelnen Alkylbenzole sind in Tabelle 2.5 zusammengestellt. Mit dem Biokonzentrationsfaktor (Quotient aus Stoffkonzentration im Biosystem und in wässriger Phase) wird die Verteilung einer Substanz zwischen Organismen und dem sie umgebenden Wasser ausgedrückt (KOCH 1995).

In den ausgewerteten Literaturquellen liegen die BTEX-Konzentrationen bei maximal 6.800 mg/kg in Säulenversuchen (LEE 1993) und 142 mg/kg an einem Altstandort (CAPUANO & JOHNSON 1996). Grundwasserbelastungen erreichten in Extremfällen BTEX-Gehalte bis zu 7.387 mg/l (BORDEN et al. 1995). Bodenluftgehalte lagen für Feldversuche kleiner ca. 50 mg/l (HERS et al. 2000), in Laborversuchen wurden Toluolkonzentrationen bis 120 mg/l Bodenluft gemessen (BAEHR & BAKER 1995).

Der Abbau von BTEX wurde in den Literaturquellen z.T. exemplarisch anhand von Toluol verfolgt. ALLEN-KING et al. (1994a, 1994b) stellen bei oberflächiger Dotierung von Bodensäulen (A-, B-, C-Horizonte) mit Toluol zunehmende Abbauraten mit Steigerung der Konzentration in der zugesetzten Lösung fest (3-56 mg/l). Die Toluol-Zugabe bewirkte eine Steigerung der Aktivität und Anzahl der Mikroorganismen (ALLEN-KING et al. 1996). Inhibitorische Effekte setzen nach MALINA & GROTENHUIS (2000) bei einer Toluol-Sättigung > 75 % in der Gasphase ein.

Tab. 2.5: Halbwertszeiten (nach HOWARD et al. 1991) und Biokonzentrationsfaktor (nach KOCH 1995) für Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-/m-/p-Xylol, Styrol und Trimethylbenzole

	Halbwertszeit Boden	Halbwertszeit Wasser	Biokonzentrations- faktor [lg BCF]
Benzol	5 - 16 Tage	10 Tage bis 2 Jahre	1,73
Toluol	4 - 22 Tage	1 - 4 Wochen	1,7
Ethylbenzol	3 - 10 Tage	6 - 228 Tage	2,3
o-Xylol	1 - 4 Wochen	0,5 - 12 Monate	2,4
m-Xylol	1- 4 Wochen	2 - 8 Wochen	2,4
p-Xylol	1 - 4 Wochen	2 – 8 Wochen	2,4
Styrol	2 - 4 Wochen	4 - 30 Wochen	2,7
Trimethylbenzole	1 - 4 Wochen	2 - 8 Wochen	keine Angabe

Bezüglich der Sorptionseigenschaften der verschiedenen Alkylbenzole stellt LEEDER-KAMANDA (2001) fest, dass Toluol etwa 1,5-fach und Xylol 2,8-fach häufiger an die Böden gebunden wird als Benzol. Ursache dafür ist die Abnahme der Wasserlöslichkeit und des Dampfdrucks von Benzol über Toluol bis Xylol.

BTEX-Konzentrationen werden gem. BBODSCHV (1999) in der Bodenluft nach VDI-Richtlinien (VDI 3865) und im Sickerwasser nach DIN 38407-F 9 nachgewiesen. DIN 38407-F 9 wird auch in der Analyse von Boden- und Grundwasserproben angewendet.

2.2.3.1.3 Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination

Wichtiger Bestandteil zur Beurteilung der Ausgangssituation ist neben den Konzentrationen an MKW und BTEX die Art, die Zusammensetzung und das Alter der Kontamination. Dabei handelt es sich bei der **Art der Kontamination** um die Frage, wie die Schadstoffe vorliegen,

also ob sich die Schadensquelle in der ungesättigten oder gesättigten Bodenzone und in welcher Tiefe befindet, in welchem Umfang die vertikale Ausbreitung fortgeschritten ist und wie hoch die ursprüngliche Schadstoffmenge gewesen ist. Neben Messungen kann hier die Aktenrecherche wichtige Aufschlüsse geben. **Das Alter einer Kontamination** ist im Hinblick auf Abbau- und Umwandlungsprodukte der Stoffe wichtig. Junge Kontaminationen weisen weniger Abbauprodukte als alte Verunreinigungen auf. Bei alten Kontaminationen kann möglicherweise nur aufgrund der vorfindbaren Umwandlungsprodukte auf das ursprüngliche Stoffinventar geschlossen werden.

Die **Zusammensetzung** einer MKW-Kontamination beeinflusst die Abbaugeschwindigkeit. Dies erklärt sich über die unterschiedlichen Kettenlängen verschiedener Treibstoffe und Öle. Leichtflüchtige MKW mit einer Kettenlänge von 5 bis 11 C-Atomen stammen überwiegend aus Benzin, während die mittelflüchtigen Alkane mit 9 bis 23 C-Atomen Dieselkraftstoffe und Heizöle repräsentieren. Nicht degradierte Dieselkraftstoffe zeigen ein Maximum bei C₁₃-C₁₅-Alkanen (ALTMANN 1993).

N-Alkane mit mittleren Kettenlängen (C₁₀-C₁₈) sind leichter abbaubar als kurz- oder langkettigere Alkane (MILLER 1995, LFU 1991, HOFFMANN & VIEDT 1998). Folgende Ursachen liegen diesem Effekt zu Grunde: i) Der Abbau kurzkettiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen ist beschränkt auf einige Spezialisten unter den Mikroorganismen. ii) Die schlechte Wasserlöslichkeit der langkettigen Verbindungen hemmt wiederum das mikrobielle Aufnahmevermögen und damit den biologischen Abbau. Niedermolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, stellen meist nur in hohen Konzentrationen, vor allem direkt nach Schadensfällen, ein Problem für die Umwelt dar (RIPPER et al. 1993). Verzweigte Alkane werden in der Regel langsamer abgebaut als unverzweigte (BOSSERT & COMPEAU 1995). Inwiefern sie sich als persistent erweisen hängt vom Verzweigungsgrad ab. Insbesondere die im Erdöl vorkommenden Isoprenoide, wie Pristan und Phytan, werden als abbaubar angesehen (FRITSCH 1998).

SONG et al. (1990) verwenden in ihren Säulenversuchen Dieselöl (Kettenlängen C₉-C₂₃) mit einem hohen Anteil an aromatischen Komponenten (45 %) gegenüber den gesättigten (53,7 %) und polaren (1,3 %) Verbindungen, Heizöl (Kettenlängen C₉-C₂₂, 32,9 % aromatische, 62,5 % gesättigte und 1,9 % polare Verbindungen), Flugbenzin (Kettenlängen C₉-C₁₇, 15,7 % aromatische, 83,0 % gesättigte und 1,3 % polare Verbindungen) und einen nicht weiter analysierten bleifreien Kraftstoff (Kettenlängen C₉-C₂₂). Unter Variation der Konzentration der Kontaminanten, der Bodenart, der Temperatur und der Nährstoffzufuhr wird für alle Versuchsbedingungen ein schnellerer biologischer Abbau von bleifreiem Benzin und Flugbenzin gegenüber Heizöl und Dieselöl festgestellt. Die MKW-Halbwertszeiten lagen in Dieselöl- und Heizöl-kontaminierten Bodensäulen deutlich höher als in denen mit Flugbenzin und bleifreiem Benzin. Anfänglich hohe und mit der Zeit abnehmende Abbauraten können nicht nur durch die Verringerung der Gesamtgehalte im Substrat, sondern auch durch den anfänglichen Abbau leichter Kohlenwasserstoffe und den Verbleib schlechter abbaubarer, schwerer Kohlenwasserstoffe erklärt werden.

HUESEMANN & MOORE (1994) stellen anhand von Respirationstests einander den Abbau von zwei verschiedenen Rohöltypen mit einer Konzentration von jeweils 5 % im Boden gegenüber. Das niedermolekulare (leichte) "Michigan crude oil" (American Petroleum Institute/API gravity 39; entspricht $\rho = 0,8299 \text{ g/ml}$) zeigte einen höheren Sauerstoffverbrauch als das hochmolekulare (schwere) "California crude oil" (API gravity 21; entspricht $\rho = 0,9279 \text{ g/ml}$). (Abb. 2.3).

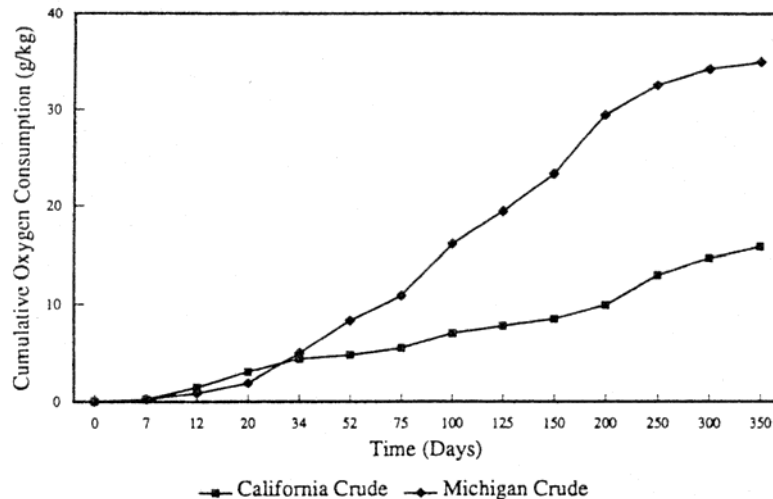


Abb. 2.3: Sauerstoffverbrauch bei der Biodegradation von "California crude oil" und "Michigan crude oil" (5 %) in Texas Sand (HUESEMANN & MOORE 1994)

Einen fast vollständigen Abbau von geraden und verzweigten Kohlenwasserstoffketten (C_{15} - C_{35}) zeigten ein Rohöl-kontaminierter Boden und ein im Labor mit Motoröl-dotierter Sand-Lehm-Boden (HUESEMANN 1995b). Dicyclische Verbindungen wurden in beiden Fällen zu 75 % abgebaut.

McMILLEN et al. (1995) ermittelte bei Laborversuchen mit kontaminierten Böden während der Biodegradation eine Verschiebung des Verhältnisses von gesättigten zu aromatischen zu polaren Verbindungen. Das Verhältnis unverzweigter zu verzweigten Alkanen, hier Isoprenoiden (C^{17} /Pristan bzw. C^{18} /Phytan) ist nach den Autoren ein guter Indikator zur Einschätzung des biologischen Abbaus in frischen Kontaminationen. Allerdings setzt in den Versuchen bereits nach 5 Wochen auch ein Abbau der Isoprenoide ein.

Gegenüber frischem Dieselöl nimmt die Konzentration der n-Alkane in physikalisch verwitterten Ölen ab (ASHLEY et al. 1994). In Abb. 2.4 sind die Konzentrationsveränderungen durch physikalische Prozesse und die Kombination aus physikalischen und biologischen Prozessen dargestellt. Bei Alkanen mit einer Kettenlänge von 8 bis 15 C-Atomen treten physikalische Effekte wie Verflüchtigung und Löslichkeit deutlicher hervor als bei den länger-

kettigen Alkanen. Bei den C_{12} - C_{26} -Alkanen wird eine deutliche Abnahme der Gesamtkonzentration erst unter Einwirkung biologischer Abbauprozesse beobachtet.

In einer Testbatterie wurden das natürliche Abbaupotential von Mineralölprodukten und das ökotoxikologische Restrisiko von MKW unter Berücksichtigung artifizierter Effekte untersucht (NEUMANN-HENSEL 1999). Bei künstlicher Kontamination verursachte das konzentrierte Mehrbereichsöl eine Aktivitätssteigerung der standorteigenen Biozönose. Unter natürlichen Bedingungen dagegen wird die Aktivität der autochthonen Mikroflora durch das Mineralöl gehemmt (anfänglich zu 50 %), wobei über den Untersuchungszeitraum die Hemmeffekte aufgrund der Anpassung an das Substrat bzw. durch Abnahme der MKW-Konzentrationen abnehmen. Die Versuche verdeutlichen die Problematik der Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf natürliche Bedingungen an kontaminierten Standorten.

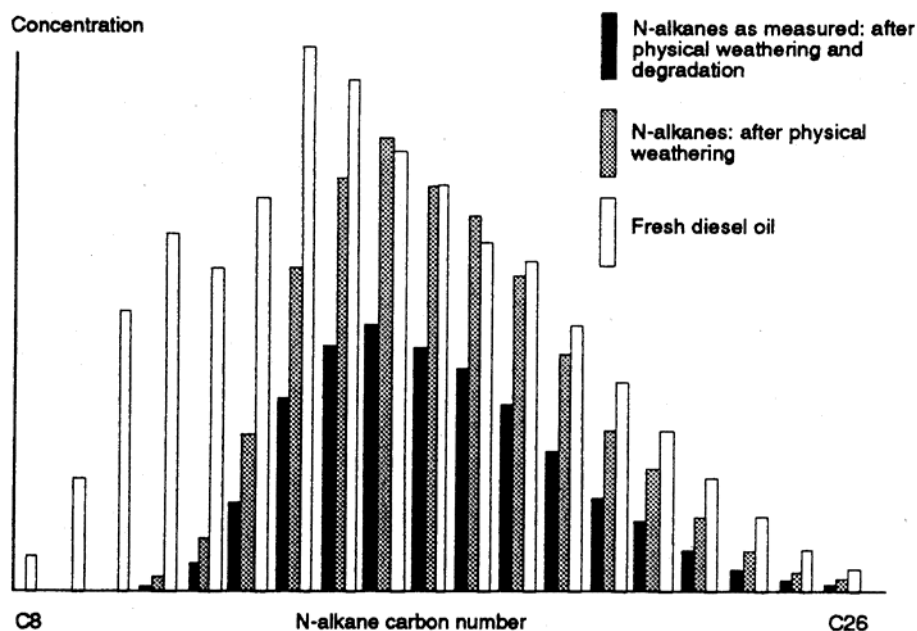


Abb. 2.4: Rekonstruktion der unverwitterten Dieselölkomponten (nach Ashley et al. 1994)

Im Vergleich einer hochkontaminierten Altlast (2,7 % MKW (DIN 38408-H 18) bzw. 5,4 % MKW (DIN 38409-H 17)) und eines unkontaminierten Standortes (0,03 % MKW (DIN 38408-H 18) bzw. 0,14 % MKW (DIN 38409-H 17)) zeigte sich, dass die Bioaktivität in den belasteten Proben gegenüber den unbelasteten nicht gesteigert wurde (NEUMANN-HENSEL 1999). Dies liefert einen Hinweis darauf, dass die gut abbaubaren Komponenten in der hochkontaminierten Altlast bereits abgebaut waren. Biotests im Boden zeigten für die belasteten Proben eine Hemmung der biologischen Aktivität größer 90%.

MALINA & GROTENHUIS (2000) schließen von der Beobachtung, dass "verwittertes" Kerosin von einem kontaminierten Standort beim mikrobiellen Abbau weniger Kohlendioxid produziert als "frisches" Kerosin, auf eine geringere Bioverfügbarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe und/oder auf toxische Effekte durch Begleit-Kontaminationen.

Zusammenfassend ist für den Parameter Kontaminationen festzustellen, dass eine **Identifizierung der Kohlenwasserstoffe** (n-Alkane, Kettenlänge, etc.) und der absoluten Konzentrationen an MKW und BTEX im Boden sowie ein Monitoring der Gehalte in potentiellen Austragspfaden wie Bodenluft, Sickerwasser und Grundwasser die Basis zur Beurteilung der Effektivität von natürlichen Selbstreinigungsprozessen an einem Standort stellt. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoff-Kettenlängen in den MKW-Kontaminationen ist sinnvoll zur Einschätzung der Verfügbarkeit, der toxischen Wirkung auf die Mikroorganismenflora und möglicherweise zur Rekonstruktion der ursprünglichen Schadstoffzusammensetzung.

2.2.3.1.4 Metabolite

Dem oben beschriebenen idealen mikrobiellen Abbau von MKW und BTEX bis zu Kohlendioxid und Wasser steht die biologische Transformation, d.h. der Teilabbau zu so genannten **Metaboliten** gegenüber. Je nach chemischen Charakteristika dieser Zwischenprodukte kann zwischen geeigneten Metaboliten, die besser abbaubar oder weniger toxisch sind als die Ausgangsverbindungen, und toxischen Metaboliten unterschieden werden (HOFFMANN & VIEDT 1998).

Beim Abbau von MKW entsteht ein breites Spektrum an Abbauprodukten, die analytisch als Einzelsubstanzen nicht fassbar sind. Die Kettenlängen können mittels eines **Kohlenwasserstoff-Screenings** ermittelt werden. Die charakteristischen Metabolite beim Abbau von BTEX und anderen Alkylbenzolen sind in Tabelle 2.6 zusammengestellt.

Für die ungesättigte Bodenzone liegen kaum Literaturquellen über die Metaboliten-Bildung beim Abbau von MKW und BTEX vor. Den Einfluss wasserlöslicher Metabolite auf die Bodentoxizität beschreiben NEUMANN-HENSEL (1999, vgl. Kap. 2.2.3.1.3). Während im Untersuchungszeitraum die Hemmeffekte der MKW-Konzentrationen im Boden abnehmen, wird eine zunehmend inhibitorische Wirkung auf das Algenwachstum im Eluat beobachtet, die auf die Bildung von Metaboliten zurückgeführt werden kann, die gegenüber einzelnen Organismengruppen (wie z.B. Algen) toxisch wirken.

Tab. 2.6: Zusammenstellung der Kontaminanten 'Alkylbenzole' und ihrer Metabolite (nach Koch 1995)

Kontaminanten	Metabolite
Benzol	Brenzkatechin, Muconsäure
Toluol	Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoessäure, Brenzkatechin
Ethylbenzol	2-Ethylphenol
o-Xylol	2,4 Dimethylphenol
m-Xylol	2,4 Dimethylphenol
p-Xylol	2,4 Dimethylphenol
Styrol	Benzaldehyd, Formaldehyd, Benzylalkohol
Cumol	nicht angegeben
Trimethylbenzol- Isomere	nicht angegeben

TOTSCHKE & KÖGEL-KNABNER (2000) halten für die Anwendung von Natural Attenuation in der Sanierungspraxis neben dem Monitoring der Abbauprozesse einen Nachweis über die weitere Ausbreitung eines Schadstoffs und der potentiell toxischen Metabolite für dringend erforderlich. Umwandlungsprozesse können zu stärker wasserlöslichen und damit hochmobilen Zwischenprodukten führen, die in kurzen Zeiten erhebliche Distanzen überwinden. Mit der Erfassung des Metaboliten-Austrages können nach TOTSCHKE & KÖGEL-KNABNER (2000) die Parameter des Transports, Abbaus und ihrer gegenseitigen Beeinflussung unter natürlichen ungesättigten Fließbedingungen quantifiziert werden.

Da über den Verbleib und die Bedingungen der Remobilisierung der Metabolite wenig Material vorliegt, halten HOFFMANN & VIEDT (1998) eine Begleitanalyse über das Langzeitverhalten und das Risiko einer erneuten Freisetzung der Metabolite unter bestimmten Randbedingungen für unumgänglich.

Zusammengefasst bilden die Metabolite einen wichtigen Indikator für den Grad biologischer bzw. chemischer Transformation. Nach Auswertung der untersuchten Literaturquellen liegen keine Erkenntnisse über den Einfluss der Metabolite als Parameter auf weitere Abbauprozesse (hemmende oder stimulierende Wirkung) vor. So wurden beispielsweise keine so genannten 'dead-end'-Produkte beschrieben. Insbesondere wegen der bisher unzureichenden Erkenntnisse über die Bildung von Zwischenprodukten beim Abbau von Mineralölverunreinigungen in der ungesättigten Bodenzone und den Transport mit dem Sickerwasser, stellen die Gehalte verschiedener Metabolite eine wichtige Messgröße für natürliche Selbstreinigungsprozesse dar. Dies setzt allerdings voraus, dass sie mit vertretbarem Aufwand analytisch fassbar sind, wie dies z.B. für Benzoessäure der Fall ist.

2.2.3.1.5 Begleitkontaminationen

Begleitkontaminationen (Co-Kontaminanten) können den Abbau bzw. die Transformation von MKW und BTEX beeinflussen. Auf Altlasten, wie z.B. im Falle kontaminierter militärischer Liegenschaften gezeigt, kann das begleitende Schadstoffspektrum Schwermetalle, Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Polychlorierte Biphenyle (PCB), Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW) oder Phenole umfassen (u.a. UMWELTBUNDESAMT 1998, UMWELTBUNDESAMT 1997). Die Begleitverunreinigungen können entweder die am Abbau beteiligten Mikroorganismen hemmen oder ein Konkurrenzsubstrat für die Hauptkontaminanten darstellen. Besondere Bedeutung haben hier die Schwermetalle, die in hohen Konzentrationen den Abbau organischer Substanzen behindern.

In der durchgeführten Literaturrecherche wurden keine Untersuchungen gefunden, die sich unmittelbar mit dem Einfluss von Begleitverunreinigungen auf natürliche Selbstreinigungsprozesse von MKW oder BTEX beschäftigen. Exemplarische Deklarationsanalysen können Aufschluss über potentielle Co-Kontaminanten liefern und im Einzelfall eine weitere Überprüfung des Schadstoffspektrums auf die Abbaubarkeit nach sich ziehen.

2.2.3.2 Hydrogeologische Standortparameter

Die hydrogeologische Beschreibung eines Standortes bildet die Basis zur Evaluation natürlicher Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse. Dabei müssen sowohl die **Hydrogeologie** der ungesättigten Bodenzone (Sicker- und Kapillarwasser), als auch die Hydrogeologie der gesättigten Bodenzone (Grundwasser) mit ihren unterschiedlichen Einflüssen auf Verteilung und Austrag von Kontaminanten betrachtet werden. Die Schutzfunktion der ungesättigten Bodenzone für den Grundwasserleiter hängt unter anderem von der Mächtigkeit der Grundwasserüberdeckung und der Sickerwasserrate ab (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 2001).

Die unterschiedliche Wasserzufuhr in den Boden und die Wasserverluste werden unter dem Begriff '**Bodenwasserhaushalt**' zusammengefasst (HÖLTING 1996). Das Bodenwasser wird über die Niederschläge, den kapillaren Aufstieg aus dem Grundwasser und in geringem Maße über die Kondensation aus der Atmosphäre ergänzt. Der Grundwasserkörper beginnt definitionsgemäß dort, wo Wasser die Hohlräume des Untergrundes zusammenhängend ausfüllt.

Die so genannte hydrologische Grundgleichung gibt die quantitative Wasserbilanz eines Gebietes mit horizontaler Oberfläche über einen längeren Zeitraum an (HÖLTING 1996):

$$\textbf{Niederschlag} = \textbf{Evapotranspiration} + \textbf{Sickerwasser} (+ \textbf{Vorratshaltung})$$

In der vereinfachten Bilanzgleichung bleiben Oberflächen- und Hangwasser sowie Kapillaraufstieg unberücksichtigt. In Deutschland ist die Wasserbilanz für die meisten Regionen positiv, d. h., dass der Niederschlag größer als die Verdunstung ist und Sickerwasser anfällt. Der Übergang des in den Boden infiltrierten Wassers von der ungesättigten in die gesättigte Bodenzone wird als Grundwasserneubildung bezeichnet.

Zur Beurteilung des Wasserhaushaltes von Böden wird häufig auch der Begriff 'Feldkapazität' verwendet. Verkürzt dargestellt entspricht die Feldkapazität der Wassermenge, die ein Boden maximal in ungestörter Lagerung gegen die Schwerkraft zurückhalten kann (HÖLTING 1996). Konventionell handelt es sich um den Wassergehalt 2-3 Tage nach voller Wassersättigung z.B. durch Regenfälle.

2.2.3.2.1 Grundwasser-Flurabstand / Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone

Als **Grundwasser-Flurabstand** wird der lotrechte Höhenunterschied zwischen einem Punkt der Erdoberfläche und dem Grundwasserspiegel des obersten Grundwasserstockwerkes bezeichnet (HÖLTING 1996). Der Parameter kann entweder bei der Entnahme von Wasserproben über das Einmessen der Grundwasserpegel oder bei Entnahme von Bodenproben über das erste Auftreten wassergesättigter Sedimente bestimmt werden. Ab der Obergrenze des geschlossenen Kapillarsaumes zerfließen sandige und schluffige Sedimente beim leichten Anschlagen der Bohrsonde (HARTGE & HORN 1992).

Der Grundwasser-Flurabstand entspricht der Gesamtmächtigkeit der ungesättigten Bodenzone inklusive der Kapillarzone (siehe auch BOULDING & GINN 2004). Aus hydrologischer Sicht fungiert die ungesättigte Zone als Zwischenglied zwischen dem atmosphärischen Wasser und dem Grundwasserspeicher (AHL et al. 1996). Der Wasserhaushalt des Bodens mit seiner Zu- und Abfuhr und der Vorratsänderung kann bilanzmäßig unter Berücksichtigung der Klimadaten erfasst werden (s. hierzu auch Kap. 2.3.4.3 'Niederschlagsmenge'). Der Flurabstand kann je nach Jahreszeit und Niederschlagsmenge an der gleichen Messstelle stark schwanken (HÖLTING 1996).

In den ausgewerteten Literaturquellen zur Biodegradation von MKW und BTEX sind die Mächtigkeiten der ungesättigten Bodenzone meist kleiner 5-7 m (LAHVIS et al. 1999, DAVIS et al. 1998a, BOKS et al. 1990, REICHERT et al. 1998, HERS & GILJE 1998, HERS et al. 2000, LAHVIS & BAEHR 1996, ZEYER et al. 1999, OSTENDORF & KAMPBELL 1991). Selten werden Grundwasserpegel von z.B. 15-18 m (CAPUANO & JOHNSON 1996) oder 24-30 m (ASHLEY et al. 1994) gemessen. Die Auswirkungen des jeweiligen Grundwasserflurabstandes auf den biologischen Abbau werden nicht weiter beschrieben.

Bei großen Mächtigkeiten der ungesättigten Bodenzone (> 30 m) wird nach numerischen Simulationen von KLENK (1999) die Ausbreitung der Kontaminanten in der Bodenluft durch biologische Abbauprozesse deutlich eingeschränkt, so dass bei einer Schadensquelle in den oberen Bodenmetern nur bei hochpermeablen Böden geringe Konzentrationen in das

Grundwasser gelangen können. Bei Mächtigkeiten kleiner 6 m liegen die theoretischen Bodenluftkonzentrationen unabhängig von der Art des Kraftstoffs nahe der Sättigung.

Auf den von JIN et al. (1994) untersuchten Zusammenhang von Bodenmächtigkeit und Schadstoffverflüchtigung mit der Bodenluft wird im Kapitel 'Schichtmächtigkeit' (Kap. 2.2.3.3.2) näher eingegangen, da die hydrogeologischen Einflüsse in den Versuchen nicht weiter berücksichtigt werden.

DAVIS et al. (2003) konstatieren bei Säulenversuchen mit Dieselkraftstoff kontaminiertem Boden eine Zunahme der Abbauraten mit Absinken des Wasserspiegels. In der gesättigten Zone scheint bei ihren Versuchen die Verfügbarkeit von Sauerstoff als Elektronenakzeptor deutlich geringer zu sein als im ungesättigten Bodenbereich.

Die Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone ist eine Kenngröße zur Beurteilung der potentiellen Grundwassergefährdung durch den vertikalen Austrag von Kontaminanten mit dem Sickerwasser. Große Grundwasserflurabstände führen zu einer längeren Aufenthaltszeit und damit erhöhten Reaktionszeit der Kontaminanten im Boden. Bei geringen Mächtigkeiten der ungesättigten Zone ist mit erhöhtem Schadstoffaustrag ins Grundwasser zu rechnen. Damit können sich je nach Grundwasserflurabstand die Anteile an biologischem Abbau gegenüber denen des Sickerwasseraustrages verschieben. Eine weitere Quantifizierung des Effektes ist anhand der vorliegenden Literaturquellen nicht möglich.

Bei einer Schadensquelle an der Bodenoberfläche oder oberhalb des Grundwasserspiegels kann der Grundwasserflurabstand in Zusammenwirken mit Sickerwasserrate, Bodenart, Horizontierung etc. als Parameter dienen, um die Aufenthaltszeit und damit den überwiegend aeroben Abbau von Schadstoffen in der ungesättigten Zone bis zum Übergang ins Grundwasser abzuschätzen.

2.2.3.2.2 Sickerwasserrate

Als wichtiger Indikator für die Kontaminationsverteilung in der ungesättigten Bodenzone und den Austrag der Schadstoffe in den Aquifer fungiert die **Sickerwasserrate**.

Das durch Niederschläge dem Boden zugeführte Wasser wird zum Teil in den Poren gegen die Einwirkung der Schwerkraft fest gehalten und zum Teil bei Überschreiten der maximalen Wasserhaltekapazität als Sickerwasser in tiefere Zonen bis zum Grundwasser verlagert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Dabei wird bereits im Boden vorhandenes Wasser durch das Sickerwasser verdrängt und damit selbst zum Sickerwasser. Die jährliche Sickerwasserrate ist nach der oben aufgeführten hydrologischen Grundgleichung hauptsächlich abhängig von Niederschlagsmenge und Evapotranspiration. Je geringer die Sickerwasserrate ist, desto länger ist auch die Verweilzeit des Sickerwassers in der ungesättigten Bodenzone und desto stärker können Abbau- und Sorptionsprozesse wirksam

werden und den Schadstoffeintrag ins Grundwasser verringern (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 2001).

Die in der Literatur angegebenen Sickerwasserraten variieren in weitem Maße. Die Sickerwasserrate in Abhängigkeit vom Niederschlag und von verschiedenen Boden- und Bewuchsarten ist in Abb. 2.5 dargestellt. Für einen jährlichen Niederschlag von z.B. 800 mm liegen demnach die Sickerwasserraten in einem Sandboden bei 72 % des Jahresniederschlags ohne bzw. mit spärlichem Bewuchs und bei 56 % des Jahresniederschlags mit Bewuchs.

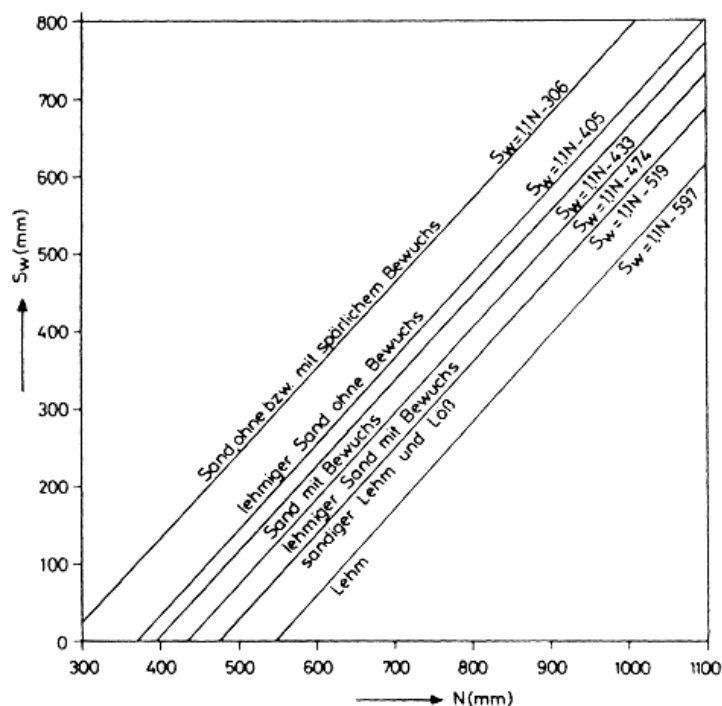


Abb. 2.5: Sickerwasser (S_w) in Abhängigkeit vom Niederschlag (N) bei verschiedenen Boden- und Bewuchsarten (aus DYCK & CHARDABELLAS 1963, zit. in HÖLTING 1996)

KLEIN (2000, zit. in TRAPP 2000) stellt in einer Lysimeterstudie bei einem durchschnittlichen Niederschlag von 834 mm/a eine Sickerwasserrate von 404 mm/a (48 %) unter Grasbewuchs, 208 mm/a (25 %) unter Eichen und 134 mm/a (16 %) unter Kiefern fest. Nach TRAPP (2000) versickert in mitteleuropäischen Laubwäldern nach Abzug des Evapotranspirations-/Interzeptionsverlusts ca. ein Drittel des Gesamtniederschlags. Ähnliche Sickerwasserraten geben Ahl et al. (1996) mit 21 % des Niederschlags für Lössboden und 30 % für Wald auf Lössboden an.

TOUSSAINT (1988, zit. in LFU 1991) gibt mit der Korngröße abnehmende Durchsickerungsgeschwindigkeiten an (Sand 20 mm/h, sandiger Schluff 10-20 mm/h, sandig-toniger Schluff 5-10 mm/h, Ton 1-5 mm/h).

GRIFOLL & COHEN (1996) stellen für einen oberflächlich mit Benzol kontaminierten Lehm-boden den abwärtsgerichteten Wassertransport und damit einen Anstieg der Benzol-Konzentrationen mit der Profiltiefe während einer simulierten Regenperiode (hypothetische Niederschlagsmenge 375 mm/a) dar (s. Kap. 2.2.3.4.3 'Niederschlagsmenge').

KLENK & GRATHWOHL (2000) vergleichen den Abbau von bleifreiem Benzin ohne Einfluss des Sickerwassers und mit einer Sickerwasserrate von 200 mm/a. Ohne Sickerwasser werden 74-78 % der Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre ausgegast und 22-26 % biologisch abgebaut. Mit einer Sickerwasserrate von 200 mm/a kommt es auf Grund der relativ geringen Sickerwassergeschwindigkeit zu keiner signifikanten zusätzlichen Verlagerung der Aliphaten in größere Tiefen. Bei den alkylierten Monoaromaten tritt allerdings eine geringe Verlagerung und bei BTEX und Kraftstoffzusätzen eine signifikante Verlagerung mit der Tiefe auf.

Mahro (1999) bilanzierte den Austrag von PAK mit dem Sickerwasser anhand der von Pfeifer et al. (1999) ermittelten Eluatwerte aus Säulenversuchen (15-60 mg PAK /kg Boden bei einem Wasser-Feststoffverhältnis von 100:1). Unter der Annahme, dass max. die Hälfte des Regenwassers (durchschnittliche Niederschlagsmenge von 800 l/m² a) nach Abzug von Verdunstung und Abfluss zu Sickerwasser wird, ergibt sich eine jährlich anfallende Sickerwassermenge von 400 l/ m². Bei einer Sickerwasserstrecke von 3 m findet zwar ein Austrag von in diesem Falle PAK statt, eine vollständige Elimination ausschließlich auf diesem Wege würde aber 1125 Jahre dauern. Für die Kontaminanten MKW und BTEX wurden ähnliche Modellrechnungen leider nicht aufgestellt.

Die residuale Konzentration leicht flüchtiger Schadstoffe ist stark durch die Sickerwassermenge beeinflusst (DROR et al. 2002). Mit verstärkter Wasserzufuhr nehmen zum einen die Auswaschung von Kontaminanten aus der ungesättigten Bodenzone und damit der Eintrag ins Grundwasser zu und zum anderen wird der freie Porenraum reduziert und damit der Gastransport gehemmt.

Die Sickerwasserrate ist eine wichtige physikalische Einflussgröße für den Transport und die Verteilung von Kontaminanten in der ungesättigten Bodenzone sowie in Abhängigkeit von der Wirksamkeit der Rückhalte- und Selbstreinigungsprozesse für den Austrag der Schadstoffe ins Grundwasser. Eine quantitative Präzisierung des Effekts kann mit Hilfe der Feldtensiometrie in Verbindung mit der Wassergehalts/Wasserspannungs-Charakteristik durch Bestimmung vertikaler Wasserscheiden erreicht werden, unterhalb derer die Wasserbewegung in Richtung des Grundwassers stattfindet (SCHLICHTING et al. 1995). Eine weitere Methode zur Bestimmung der Sickerwasserrate stellt die Anwendung der *Bodenwasserhaushaltsgleichung* dar. Eine Übersicht bzw. Klassifikation der Fülle von den hier zu erhebenden Messdaten findet sich in Kartieranleitungen der Landesämter für Bodenforschung, Praktikumsanweisungen sowie DIN-Normen (AG BODEN 1995, SCHLICHTING et al. 1995, DIN 4220). Eine ungefähre Abschätzung der Sickerwasserrate erlaubt auch die Bestimmung des Grobporenvolumens, da nur in diesen Poren das Matrixpotential durch die Gravitationskraft überwunden wird, wodurch das Wasser versickern kann (HARTGE & HORN 1999). Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser können durch die

Entnahme von Sickerwasserproben mittels Saugkerzen erfasst werden (DVWK 1990, HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 2001).

2.2.3.2.3 Grundwasserneubildungsrate

Die **Grundwasserneubildungsrate** [$\text{l/s}\cdot\text{km}^2$] ergibt sich aus dem Volumen des von der ungesättigten in die gesättigte Bodenzone infiltrierenden Wassers pro Fläche und Zeitspanne (HÖLTING 1996). Bei der definierten Fläche handelt es sich um das unterirdische Einzugsgebiet, das durch unterirdische Wasserscheiden begrenzt wird und dementsprechend nicht immer mit dem oberirdischen Grundwassereinzugsgebiet identisch ist. Die Grundwasserneubildungsrate kann direkt durch den Einsatz von Lysimetern (MATTHEß & UBELL 1983) oder indirekt mit Hilfe des Bodenwasserhaushaltes (Wassergehalt, Wasserspannung) oder im Rahmen von Grundwassermodellierung bestimmt werden. Für die Berechnung der Grundwasserneubildungsrate über die Wasserhaushaltsgleichung müssen mit einem erheblichen Untersuchungsaufwand die Parameter Niederschlag, oberirdischer Abfluss, Verdunstung, Rücklage-Aufbrauch und Grundwasserzustrom/-abstrom ermittelt werden (HÖLTING 1996). Für verschiedene Lockergesteine gibt HÖLTING (1996) bei jährlichen Niederschlagshöhen von 700-800 mm eine Grundwasserneubildungsrate aus verschiedenen Untersuchungsmethoden von 4,9-8,8 $\text{l/s}\cdot\text{km}^2$ an. Sand, Löss und Lehm ergaben dabei eine Rate von 7,9 $\text{l/s}\cdot\text{km}^2$.

Für die Auswertung der natürlichen Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone ist die Grundwasserneubildungsrate von sekundärer Bedeutung. Vielmehr spielt sie wie oben erläutert beim Austrag von Kontaminationen aus der ungesättigten Bodenzone über den Sickerwasserpfad eine Rolle. Die Ermittlung der Sickerwasserrate liefert gleichzeitig Daten über die Grundwasserneubildungsrate.

2.2.3.2.4 Kapillarkraft

Durch Kapillarkräfte kann Wasser entgegen den Einflüssen der Schwerkraft im Boden gespeichert und bewegt werden. Der **kapillare Aufstieg des Wassers** wird durch Verdunstung an der Bodenoberfläche (Evaporation) oder durch Wasserentzug durch Pflanzen (Transpiration) hervorgerufen.

Bei dem im Boden verbleibenden Wasser können Adsorptions- und Kapillarwasser unterteilt werden. Adsorptionskräfte entstehen zwischen Festsubstanzen und Wassermolekülen. Das Adsorptionswasser umhüllt dabei die feste Oberfläche des Bodenkorns, während das Kapillarwasser durch das Zusammenwirken von Adhäsions-, Kohäsions- und Gravitationskräften ganze Porenanteile in Abhängigkeit vom Wassergehalt füllt und an der Schnittstelle zur Gasphase Menisken ausbildet. Je höher der Wassergehalt eines Bodens ist, umso mehr überwiegt die kohäsive Bindung gegenüber der adsorptiven. Je kleiner der Durchmesser der kapillaren Hohlräume ist, umso stärker ist die Bindung des Wassers.

Das Wasser im Boden wird von einer Saugspannung gehalten, die abhängig von der Größe der Porendurchmesser ist (WILD 1995). Als Maß für die aufwärtsgerichtete Wasserbewegung gilt in ungesättigten Böden das **Matrixpotential**, das auch als Kapillarpotential bezeichnet wird. Tabelle 2.7 gibt eine Übersicht über die Abhängigkeit von Saugspannung und Porendurchmesser.

Beim kapillaren Aufstieg steigt das Wasser in kleinen, unregelmäßig geformten Poren höher als in solchen mit großem Durchmesser und kreisrunder Form (SCHEFFER & SCHACHT-SCHABEL 1998). In einem Sandboden steigt wegen des hohen Anteils an Grobporen das Wasser nach dem *Hagen-Poiseulle-Gesetz* zunächst sehr schnell an, erreicht aber nur eine geringe Höhe über dem Grundwasserspiegel. In einem Schluffboden kann das Wasser nach der Kapillaren Steighöhenleichung (HARTGE & HORN 1999) auf Grund des geringeren Durchmessers der Poren höher steigen. Der Kapillaraufstieg von Grundwasser in den Wurzelraum hängt neben der Porengröße vom Abstand zwischen der Untergrenze des Wurzelraums und der zeitlich variierenden Grundwasseroberfläche, vom Wassergehalt im Wurzelraum sowie von den Bodenarten und ihrer Lagerung in diesem Tiefenbereich ab (GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW 2001a).

Tab. 2.7: Zusammenhang zwischen Saugspannung und Porenraumgliederung, -funktion (nach KUNTZE et al. 1994)

Saugspannung		Porendurchmesser		Porenfunktion*	
(kPa)	pF (log hPa)	µm			
< 6	< 1,8	> 50	weite Grobporen	schnell dränend	LK
6 - 30	1,8 - 2,5	> 10	enge Grobporen	langsam dränend	nFK
30 – 1.500	2,5 – 4,2	> 0,2	Mittelporen	pflanzenverfügbar	nFK
> 1.500	> 4,2	< 0,2	Feinporen	Totwasser	PWP

* LK = Luftkapazität, nFK = nutzbare Feldkapazität, PWP = permanenter Welkepunkt

Die von der Kapillarspannung im Boden induzierte Bewegung von Flüssigkeiten nach oben wirkt sich auf die vertikale Ausbreitung von Schadstoffen aus (HOFFMANN & VIEDT 1998). Bei Vorliegen von Öl-Kontaminationen verändert sich die Kohlenwasserstoff-Verteilung im Boden in Abhängigkeit von der Höhe des Grundwasserspiegels, also einer Änderung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung im Porenraum (KATZENBACH et al. 2000). Nahe dem Grundwasserspiegel bildet die Ölphase einen dünnen Film an der Kornoberfläche und ist in den Kornwickeln pendular verteilt. Weiter oberhalb des Grundwasser-Spiegels liegt eine von Wasser umgebene Restsättigung im Zentrum der Poren (insulare Verteilung) vor. RÜDDIGER (1986, zit. in KATZENBACH et al. 2000) sieht bei pendularer Verteilung günstigere Voraussetzungen für einen biologischen Abbau gegeben.

Eine Beeinflussung der vertikalen Migration von Dieselöl durch die Kapillarkraft beschreiben auch JOSEPH et al. (1994). In Bodensäulen (Initial-Öl-Sand-Gemische mit 5-30 % Ölanteil in sandigem Lehm und Sand) unterliegt das Öl bei einem Wasserdurchfluss von 1 cm/ h zunächst dem Abwärtstransport durch gravitative und kapillare Kräfte. Mit fortschreitender Migration verringern die Kapillarkräfte den Öl-Transport bis zur vollständigen Immobilisierung. Bereits bei geringer Öl-Konzentration wird die Phase abgetrennt und bildet insulare Verteilungen.

Nach HOLDEN et al. (1995) gibt es eine starke Abhängigkeit zwischen Matrixpotential und Abbauraten leicht flüchtiger organischer Kohlenstoffe (volatile organic carbon = VOC). Bis zu einem für den Abbau optimalen Wert von $\psi_M = -0,5$ MPa führt ein zunehmendes Matrixpotential zu höheren VOC-Abbauraten. Bei stärkeren Matrixpotentialen ($\psi_M = -0,5$ bis $-1,5$ MPa) tritt ein gegenläufiger Effekt ein. Auch GIDDA et al. (1999) führen höhere Abbauraten in Bodensäulen auf den Einfluss der Kapillarkräfte zurück.

RAINWATER et al. (1989, zit. in BARR 1998) zeigten, dass schwankende Grundwasserspiegel, d.h. abwechselnd gesättigtes und ungesättigtes Milieu, doppelt so hohe Abbauraten von Dieselöl aufweisen wie Böden mit statischem Kapillarsaum. Ungeklärt bleibt, ob es sich bei diesem Effekt um Einflüsse der unterschiedlichen Höhe der Kapillarzone oder der wechselnd anaerob/aeroben Verhältnisse handelt.

Zusammengefasst nimmt die Kapillarkraft Einfluss auf den Transport des Wassers in den Poren und damit auch auf die Verteilung der Schadstoffe im Boden. Als Parameter lässt sich das Matrixpotential durch den Einsatz von Tensiometern bestimmen (DIN ISO 11276). In Abhängigkeit von den Standortfaktoren (Pflanzenbewuchs, Lage der Kontamination, etc.) kann die Messung des Matrixpotentials zur Einschätzung seines Einflusses auf die natürlichen Rückhalteprozesse von großer Bedeutung sein.

2.2.3.3 Bodenparameter

Der Begriff Boden wird hier, wie in der Bautechnik und Altlastensanierung allgemein üblich, als Sammelbezeichnung für Böden und Lockergesteine verwendet.

Neben einer grundsätzlichen Charakterisierung der geologischen und pedologischen Standortbedingungen sind Bodeneigenschaften wie **Bodenart**, **Korngrößenverteilung**, **Schichtmächtigkeit /-aufbau** und **Gefüge** wichtige Einflussgrößen für Verteilung, Transfer und Bioverfügbarkeit von Mineralölkontaminationen im Untergrund. Darüber hinaus stehen die physikalischen Parameter **Porenanteil** und **Durchlässigkeitsbeiwert** in Zusammenhang mit der Permeabilität des Bodens und lassen Rückschlüsse auf den Wasser- bzw. Sauerstofftransport im Boden zu. Der **Gehalt an Humus** und **Tonmineralen** sowie an **Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden** nehmen Einfluss auf den Grad der Sorption von Schadstoffen. Mit der **Kationenaustauschkapazität** wird die pH-abhängige Resorptionsfähigkeit des Bodens angegeben. Die **Salinität** verweist auf den Gehalt an kristallinen

Salzen im Boden und gelösten Salz-Ionen in Sicker- und Grundwasser. Der **Wassergehalt** (Bodenfeuchte) ist entscheidend für physikalische Bodeneigenschaften sowie für Mobilität und Verfügbarkeit von Kontaminanten und abbaufördernden Stoffen, wie z.B. Sauerstoff oder Nährstoffe.

2.2.3.3.1 Bodenart / Korngrößenverteilung

Die Klassifizierung der **Bodenart** erfolgt in genormten Feld- oder Laborversuchen (DIN 4022-1, DIN 18196) mittels der Bestimmung von Korngröße, Korngrößenverteilung, Konsistenz, Anteil organischer Substanzen, (anthropogenen) Nebengemengteilen, Wasseraufnahmevermögen und Kalkgehalt.

Bei der Bodenart wirken vor allem Korngröße bzw. **Korngrößenverteilung** und organische Anteile (Humusgehalt) auf die Verteilung von Kontaminationen in der Bodenzone und deren Bioverfügbarkeit ein. Feinkörnige Böden weisen in der Regel eine höhere Sorption von Schadstoffen auf als grobkörnige (BRUSSEAU & WILSON 1995). Der Einfluss organischer Substanzen auf die Abbauprozesse wird unter dem Parameter Humusgehalt bzw. unter den physiko-chemischen Parametern im Kapitel 2.2.3.4.14 'TOC/ Total Organic Carbon' noch genauer abgehandelt.

Über die Konsistenz bindiger Böden kann auf den ungefähren Wassergehalt geschlossen werden. Bei hohen Wassergehalten ist die Konsistenz breiig und geht mit abnehmenden Gehalten in plastische und schließlich in halbfeste bis feste Zustandsformen über (PRINZ 1997). Auf diese Zusammenhänge wird bei der Betrachtung der Einflussgröße 'Wassergehalt' (Kap. 2.2.3.3.11) nochmals eingegangen.

Bei Säulenversuchen wurde in feinkörnigen Böden mit natürlichem biotischen Milieu (d.h. nicht sterilisiert) eine eingeschränkte Migration von Schadstoffen und Abbauprodukten auf Grund der geringen Korngröße festgestellt (CARBERRY 1998). Die großen Oberflächen der feinen Korngrößen bieten Mineralöl-Kontaminanten die Möglichkeit der Adsorption und Degradation. Der mikrobielle Abbau reduziert damit eine Verflüchtigung der Schadstoffe in die Bodenluft. Im grobkörnigen Boden (geringere Oberfläche) wurden kaum Unterschiede zwischen biotischem (nicht sterilisierten) und abiotischem (sterilisierten) Milieu festgestellt. Eine Abnahme der Kontaminanten erfolgt hier weniger über Vorgänge der Adsorption als über Austrag mit der wässrigen Phase.

Die eingeschränkte Verlagerung von Dieselölen mit abnehmender Korngröße wird in reproduzierbaren Untersuchungen bestätigt (BERRY & BURTON 1997, MERKEL & LEEDER 1999, JOSEPH et al. 1994). Bei der Beobachtung natürlicher Selbstreinigungsprozesse eines Bodens mit hohem Tonanteil (83,3 %) wurde in Säulen- und Feldversuchen ein verlangsamter, bei ausreichender Bodenfeuchte aber vollständiger Abbau von 5.000 mg/kg Diesel in 74 Tagen festgestellt (BERRY & BURTON 1997). Bei den Säulenversuchen von JOSEPH et al. (1994) (vgl. Kapitel 2.2.3.2.4) wurde Öl nach Zugabe von Wasser in fast reinem

Sand tiefer und schneller verlagert als in feinkörnigerem, sandigem Lehm. In den ungesättigten Böden setzte in sandigem Lehm nach 12-16 Stunden und in Sand nach 16-20 Stunden eine Immobilisierung durch die Kapillarkraft im Boden ein.

Die Halbwertszeiten für den Abbau von Heizöl in verschiedenen Bodenarten lagen in den Experimenten von SONG et al. (1990, vgl. Kapitel 2.2.3.1.3 'Art, Zusammensetzung und Alter der Kontamination') bei einer Temperatur von 27°C bei mehr als 18 Wochen für Sand, 12 Wochen für Lehm und 9 Wochen für Ton. Flugbenzin zeigt unabhängig von der Bodenart Halbwertszeiten von mehr als 12 Wochen. Für Dieselöl ist nur die Halbwertszeit bei der Bodenart Sand mit > 18 Wochen angegeben.

Dem entgegen stehen Versuche von HUESEMANN (1995a), der in mittelkörnigen Böden mit einem variierenden Ton-Anteil von 1,1 bis 16,1 % keine Auswirkungen der Bodenart auf den Abbau von MKW feststellte. Dieses Ergebnis wird durch verschiedene Säulenversuche bestätigt, in denen zwar eine deutliche positive Abhängigkeit der Sorptionsintensität vom Gehalt an Huminstoffen festgestellt wurde, Korngröße und spezifische Oberfläche jedoch kaum Einfluss auf die Sorptionsrate von BTEX nahmen (LEEDER-KAMANDA 2001). In mittelkörnigen Böden mit geringen Tonmineralgehalten scheint demnach eine Variation der Korngrößenverteilung kaum Auswirkungen auf die Sorption zu nehmen.

Die Bodenart ist bei der Betrachtung von Selbstreinigungsprozessen ein wichtiger, von Milieuveränderungen nahezu unabhängiger Parameter zur Charakterisierung der Standort-situation. Die Bestimmung der Bodenart erfolgt nach DIN 4022-1. Für die Korngrößen-analyse nach Sieb- und Sedimentationsverfahren liegt DIN 18123 vor.

Den Literaturdaten nach wird im Allgemeinen eine zunehmende Sorption von Kontaminanten mit abnehmender Korngröße festgestellt. Damit wird auf der einen Seite, vorausgesetzt, dass die Kontaminanten verfügbar sind, die Möglichkeit eines mikrobiellen Abbaus gefördert. Auf der anderen Seite wird der vertikale Transport von Mineralölkohlenwasserstoffen mit dem Sickerwasser gehemmt. Gute Ausgangsvoraussetzungen für natürliche Selbst-reinigungsprozesse bieten demnach mittelkörnige Böden.

2.2.3.3.2 Schichtaufbau, -mächtigkeit

Die Transportwege des Sickerwassers und der Bodenluft werden durch **Schichtaufbau** und **-mächtigkeit** beeinflusst. Während bei wechselndem geologischem oder pedologischem Bodenaufbau die Mächtigkeiten der jeweiligen Schichten von Bedeutung sind, ist bei einheitlicher Bodenart die Gesamtmächtigkeit der ungesättigten Zone zu berücksichtigen. Heterogenitäten im Schichtaufbau und in der Schadstoffverteilung können allerdings auch auf kleinen Standorten zum Teil stark ausgeprägt sein (HURT et al. 2001).

GERHARDT (1984) beschreibt den Einfluss der Schichtenfolge auf den Sickerwassertransport. Mittels der Messung verschiedener chemischer Parameter im Sickerwasser unter einer Altablagerung wurde bei ungeschichteten Sanden eine Konzentrationsänderung mit der

Tiefe und damit ein vorwiegend vertikaler Transport im Bodenprofil beobachtet. Bei Wechsellagerung verschiedener Schichten ist auch der horizontale Transport des Sickerwassers und somit der laterale Austrag von Schadstoffen mit dem Sickerwasser nicht unerheblich. TOTSCHKE et al. (2003) sehen im Transport nichtwässriger flüssiger Phasen (NAPL) entlang präferenzierter Fließpfade einen der dominantesten Prozesse der Tiefenverlagerung. So kommt es zu einer starken lateralen Ausbreitung von Schadstoffen, weit über den Bereich hinaus, der aufgrund der Permeabilitäten im Boden zu erwarten wäre. Innerhalb des Bodenprofils reichern sich nichtwässrige flüssige Phasen oberhalb der Grenzflächen mit abruptem Texturwechsel und innerhalb der Kapillarzone an. Die lokale Akkumulation von Schadstoffen beobachtete DAY (2001) nach dem Rückbau ehemaliger Tanklager an Grenzschichten größerer Auffüllungen und dem natürlichen Boden.

Der Einfluss der Schichtmächtigkeit auf die Diffusion von Toluol in dotierten Lehm Böden wurde von JIN et al. (1994) untersucht. Bei einer Bodensäule von 20 cm und der Zugabe einer Toluolkonzentration von 25 mg /l Bodenluft wurde eine Toluol-Verflüchtigung von 3,5 mg/cm²· Tag, bei 40 cm und einer Zugabe von 140 mg/l von lediglich 0,1 mg/cm²· Tag gemessen. Mit zunehmender Gesamtschichtmächtigkeit nimmt die Verflüchtigung von Toluol mit der Bodenluft ab. Die veränderten Ausgangsbedingungen durch unterschiedliche Toluol-Konzentrationen wurden von den Autoren nicht mit einbezogen. Um die Toluol-Verflüchtigung kleiner 0,7 % zu halten, berechneten sie für einen Lehm Boden eine Schichtmächtigkeit von 34,5 cm. JURY et al. (1990; zit. in JIN et al. 1994) kalkulieren nach gleicher Berechnungsart eine Mächtigkeit von 80,7 cm für Sandböden und 15,4 cm für tonige Böden.

Mit dem Eintrag leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe über die Bodenluft in Abhängigkeit vom Abstand zur Schadstoffquelle beschäftigen sich HÖHENER et al. (2003). Bei Säulenversuchen wurde eine deutliche Abnahme der Schadstoffkonzentrationen mit Entfernung von der Quelle beobachtet. Bei einem Säulendurchmesser von 8,1 cm waren bereits bei 50 cm Profiltiefe die mikrobiologischen Abbauprozesse für z.B. n-Okтан und m-Xylol größer als die diffusive Schadstoffnachlieferung.

Auf die in weiteren Literaturquellen angegebene Gesamtmächtigkeit der kontaminierten ungesättigten Bodenzone wurde bereits unter den hydrogeologischen Standortparametern, Kapitel 2.2.3.2.1 'Grundwasserflurabstand/ Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone' eingegangen. Der Einfluss der Schichtenfolge wird hier allerdings nicht diskutiert.

Die Schichtmächtigkeit wird durch Sondierungen ermittelt und mit der Erstellung von Schichtenverzeichnissen gem. DIN 4022-1 dokumentiert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass für das Monitoring von natürlichen Selbstreinigungsprozessen die Schichtmächtigkeiten eine wichtige Angabe zur Kalkulation des potentiellen Schadstoffaustrages bzw. der Schadstoffverlagerung in andere Bodenschichten darstellen. Der Austrag von Kontaminationen mit dem Sickerwasser oder der Bodenluft kann sich je nach zu durchdringenden Schichten und Standortgegebenheiten grundwassergefährdend oder auf die Verflüchtigung toxischer Stoffe an der Bodenoberfläche auswirken.

2.2.3.3.3 Gefüge

In der Bodenkunde wird mit dem Begriff **Gefüge** die Art der Zusammenlagerung verschiedener Bodenteilchen und deren räumliche Anordnung charakterisiert (AHL et al. 1996). Das Bodengefüge, das von Horizont zu Horizont sehr unterschiedlich sein kann, beeinflusst in hohem Maße außer den physikalischen auch chemische Vorgänge wie z.B. Redoxreaktionen (ZAUSIG et al. 1993; zit. in SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Heterogenitäten in der Korngrößenverteilung und der Bodenschichtung spielen für die Verteilung von MKW-Kontaminationen im Boden eine große Rolle (EYK 1997). Die große Formenvielfalt und die verschiedenen Maßstabsebenen reichen von der visuellen Ansprache am Bodenprofil (z.B. Einzelkorngefüge, Aggregatgefüge) bis zu in Dünnschliffen beobachtbaren mikromorphologischen Merkmalen.

Bei festem Gesteinsverband müssen vor allem geologische Gefügeelemente wie Schichtflächen, Schieferungsflächen, Kluftflächen und Störungen mit einbezogen werden. Die oben genannten Trennflächengefüge stellen potentielle Transportbahnen für Sickerwasser und damit auch Schadstoffen dar. Für die meisten Untersuchungen in den obersten Bodenschichten spielt das Trennflächengefüge nur eine untergeordnete Rolle.

Über die obige Darstellung der allgemeinen Zusammenhänge hinaus, lagen keine speziellen Veröffentlichungen zum Parameter 'Gefüge' in Verbindung mit 'Natural Attenuation' von MKW-kontaminierten Böden vor. Da das Bodengefüge die Bodenstruktur spezifiziert, kann es als leicht bestimmbarer Parameter schnelle und nützliche Hinweise auf den Porenraum liefern. Allerdings sind bei der Entnahme von Bodenproben mittels Rammkernsondierung potentielle Gefügeveränderungen durch Verdichtung zu beachten.

2.2.3.3.4 Porenanteil (Porosität, Porengrößenverteilung, Lagerungsdichte)

Der **Porenanteil** im Boden ist von der Korngröße, -form und -verteilung, dem Gehalt an organischen Substanzen sowie der Bodenentwicklung (z.B. Gefüge-Bildung) abhängig. Im Allgemeinen findet man eine Zunahme des **Porenvolumens** mit abnehmender Korngröße, das einerseits auf Abweichungen der Minerale von der Kugelform mit stark zunehmendem Oberfläche/Masse-Verhältnis (z.B. blättchenförmige Tonminerale) zurückzuführen ist. Andererseits entsteht unter dem Einfluss von Oberflächenkräften meist eine geringe Lagerungsdichte (Kartenhausstruktur) (ROWELL 1997). Neben diesen Primärporen wird der von der Körnung unabhängige Raum zwischen den einzelnen Bodenaggregaten als Sekundärporen bezeichnet (AHL et al. 1996). Auf Grund von Schrumpfungs- und Quellungsprozessen können auch in feinkörnigen Böden stabile Sekundärporensysteme entstehen, wodurch es neben der Verdichtung einiger Bereiche zu einer deutlichen Verbesserung der Wasser- und Luftführung kommt (HARTGE & HORN 1992).

Tabelle 2.8 gibt eine Übersicht über Bodendichte, Porenvolumen und Porenziffer verschiedener Bodenarten. Die Boden-/Lagerungsdichte ergibt sich aus dem Quotienten von Masse der Festsubstanz zum Bodenvolumen ($\rho_B = m_f / V_g$). Das Porenvolumen, auch als Porosität bezeichnet, ergibt sich aus dem Verhältnis von Porenraum zu Gesamtvolumen des Bodens ($n = V_p / V_g$). Die **Porenziffer** ist eine Kenngröße aus Porenvolumen und Feststoffvolumen ($\varepsilon = V_p / V_f$).

Tab. 2.8: Schwankungsbereiche von Bodendichte, Porenvolumen und Porenziffer verschiedener Bodenarten mit Kohlenstoff-Gehalten < 2 % (nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998)

	Bodendichte (g cm ⁻³)	Porenvolumen (%)	Porenziffer (-)
Sande	1,16...1,70	56...36	1,27...0,56
Schluffe	1,17...1,63	56...38	1,27...0,62
Lehme	1,20...2,00	55...30	1,22...0,43
Tone	0,93...1,72	65...35	1,85...0,54

Die Verteilung des Porenvolumens liegt z.B. für Sand mit einem Gesamtporenvolumen von 46 ± 10 % bei 30 ± 10 % Grobporen, 7 ± 5 % Mittelporen und 5 ± 3 % Feinporen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Zunehmender Gehalt der Böden an organischer Substanz führt bei Sandböden zur Erhöhung des Anteils an Mittel- und Feinporen. Ebenso sinkt der Anteil an Grobporen bei zunehmendem Tonmineralgehalt. Der Porendurchmesser ist durchaus relevant für die mikrobielle Aktivität im Boden, da Mittelporen (Durchmesser 10-0,2 μm) nur bedingt und Feinporen (Durchmesser < 0,2 μm) gar nicht für Bodenmikroorganismen zugänglich sind.

In den Poren stehen Feuchtigkeits- und Belüftungsgrad in einem engen Wechselverhältnis zueinander. In welchem Ausmaß die Poren eines Bodens zu einem bestimmten Zeitpunkt mit Wasser gefüllt sind, kann durch das Verhältnis wassergefüllter Poren zum Gesamtporenanteil, der so genannten Sättigungszahl angegeben werden (PRINZ 1997).

Da in den Poren sowohl Lösungsvorgänge als auch der biologische Abbau an der Grenzfläche von Wasser- und Ölphase stattfindet, ist die Kenntnis der Ölsättigung und die Verteilung des Öls innerhalb des Porengefüges, und somit die Größe dieser Grenzflächen, wichtig zur Beurteilung der Wirksamkeit natürlicher Rückhalte- und Abbauprozesse (WILSON 1996). In Böden mit geringen Porendurchmessern wird durch Einschluss der Kohlenwasserstoffe in den Poren deren Bioverfügbarkeit stark herabgesetzt und sie werden als Restkontaminationen im Boden festgelegt (HUESEMANN 1997).

Untersuchungen zur Auswirkungen der Porosität auf Stofftransport und Sorption liegen von KONING et al. (2000), ASHLEY et al. (1994) und LÖSER et al. (1999) vor. Darüber hinaus werden Porositäten zur Charakterisierung des Bodens von z.B. $0,459 \text{ m}^3/\text{m}^3$ für Schluff-Sand-Tonboden bzw. $0,415\text{-}0,451 \text{ m}^3/\text{m}^3$ für sandig-schluffige Böden (FREIJER et al. 1996), einer Porosität von 0,35 für Lehm Boden (GRIFOLL & COHEN 1996) und 0,44 für sandigen Lehm bzw. 0,41 für Sand (JOSEPH et al. 1994) angegeben. Besonders bei feinkörnigen Böden sind obige Werte ohne in Bezugsetzung zum Wassergehalt jedoch kaum aussagekräftig, da die Schrumpfs- und Quellsdynamik der Böden die Porosität ständig verändert (HARTGE & HORN 1999).

Nach KONING et al. (2000) spielt die Partikel- und Porengröße sowie der Porensättigungsgrad eine bedeutende Rolle für den diffusiven Sauerstofftransport und damit für die aerobe Umsetzung von MKW im Boden. Böden mit großen Poren besitzen einen geringeren Diffusionswiderstand als solche mit feinen Poren. In Folge dessen ist in feinkörnigen (Schluff-)Böden der Diffusionskoeffizient kleiner als in sandigen Böden. In Luft ist der Diffusionskoeffizient etwa 10.000-mal höher als in wässriger Phase. Daher stehen mit Wasser verschlossene Poren der Sauerstoffversorgung praktisch nicht zur Verfügung. Eine Veränderung der Lagerungsdichte des Bodens wirkt sich somit auf zweifache Weise auf die Sauerstoff-Versorgung im Boden aus: Bei von außen induzierter Verdichtung kommt es zum Kollaps größerer Poren und damit zur Verringerung des Diffusionskoeffizienten und zusätzlich steigt bei gleichem Wassergehalt der Porensättigungsgrad. Der mikrobiologische Abbau von MKW nimmt demnach auf Grund der limitierten Sauerstoff-Versorgung ab (KONING et al. 2000).

Die Zusammenhänge von Porengröße und Öl-Migration in einem Kalkstein-Aquifer wurden von ASHLEY et al. (1994) untersucht. Die Absorption von n-Alkanen war abhängig von Porosität und Porendurchmesser. In diesem Fall wurde eine geringe Absorption erst in Poren mit einem Durchmesser $< 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ festgestellt.

Der Porenanteil ist eng an Bodenart bzw. Korngrößenverteilung geknüpft. Die in der Literatur für verschiedene Bodenarten angegebenen Porositäten weisen eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Die Bestimmung des Parameters 'Porenanteil im Boden' wird durch DIN 19683-13 geregelt. In dicht gelagerten Böden, d.h. mit geringem Porenvolumen liegt auf der einen Seite eine verringerte Mobilität von Schadstoffen vor, die den mikrobiellen Abbau begünstigt. Auf der anderen Seite ist aber die Verfügbarkeit abbaustimulierender Stoffe wie z.B. Sauerstoff oder Nährstoffe eingeschränkt. In Feinporen und Mittelporen ist kein bzw. nur ein bedingter mikrobieller Abbau möglich. Porenvolumen und Porendurchmesser bedingen das Rückhaltevermögen und den biologischen Abbau von Kontaminationen und stellen damit einen wichtigen Parameter für natürliche Selbstreinigungsprozesse.

2.2.3.3.5 Durchlässigkeitsbeiwert

Durch Niederschläge und Evapotranspiration ist das Wasser im Boden selten in einem statischen Gleichgewicht, sondern vielmehr in Bewegung in Richtung eines Potentialgefälles (KUNTZE et al. 1994). Dies gilt sowohl für den wassergesättigten Bereich als auch für die ungesättigte Bodenzone oberhalb des Grundwasserspiegels. Die *Darcy*-Gleichung gibt diesen Sachverhalt vereinfacht wieder mit der Wassermenge, die pro Zeiteinheit durch eine gegebene Fläche (Fließquerschnitt) auf Grund eines Gradienten entlang einer bestimmten Strecke hindurchströmt. Das Ausmaß der Wasserbewegung ist abhängig vom Potentialgefälle und der Durchlässigkeit oder Wasserleitfähigkeit des Bodens. Unter der '**Durchlässigkeit**' oder '**hydraulischen Leitfähigkeit**' wird die Eigenschaft einer Matrix beschrieben, für Wasser unter bestimmten Druckverhältnissen durchfließbar zu sein (HÖLTING 1996). Der **Durchlässigkeitsbeiwert** (k_f -Wert [m/s]) ist eine substrat- bzw. gesteinspezifische Größe, die den Fließ-Widerstand des durchflossenen Gesteins oder Bodens beschreibt. Für den Vergleich des Fließverhaltens anderer Medien wie z.B. Luft oder Öl gilt die Permeabilität, eine von den Fluideigenschaften (Viskosität) unabhängige, bodenspezifische Konstante.

Der Durchlässigkeitsbeiwert ist abhängig vom nutzbaren Hohlraumvolumen von Poren (Sand, Kies) oder Kluftgesteinen (HÖLTING 1996). Der leitende Querschnitt wird nicht nur durch den Porendurchmesser, sondern auch durch den Wassergehalt bestimmt, da teilweise mit Luft gefüllte Poren die Wasserleitfähigkeit herabsetzen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Die Durchlässigkeitsbeiwerte von Lockergesteinen variieren nicht nur zwischen verschiedenen Bodenarten, sondern auch innerhalb vermeintlich vergleichbarer Kornmische (PRINZ 1997). Abbildung 2.6 zeigt die Durchlässigkeitsbeiwerte verschiedener Bodenarten. Je durchlässiger ein Boden ist, desto geringer ist auch die Verweilzeit des Sickerwassers und damit auch die Abbau- und Rückhaltewirkung gegenüber Kontaminanten (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 2001).

In Zusammenhang mit dem Abbau von Kontaminationen wird die Durchlässigkeit oder Permeabilität eines Bodens selten angegeben. In der niedrigen hydraulischen Leitfähigkeit eines Tonbodens sehen BERRY & BURTON (1997) unter anderem den Grund für einen geringen Schadstoffaustrag in das Grundwasser. LFU (1991) gibt einen Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f > 10^{-4}$ m/s als Voraussetzung für in-situ Sanierungsmaßnahmen an.

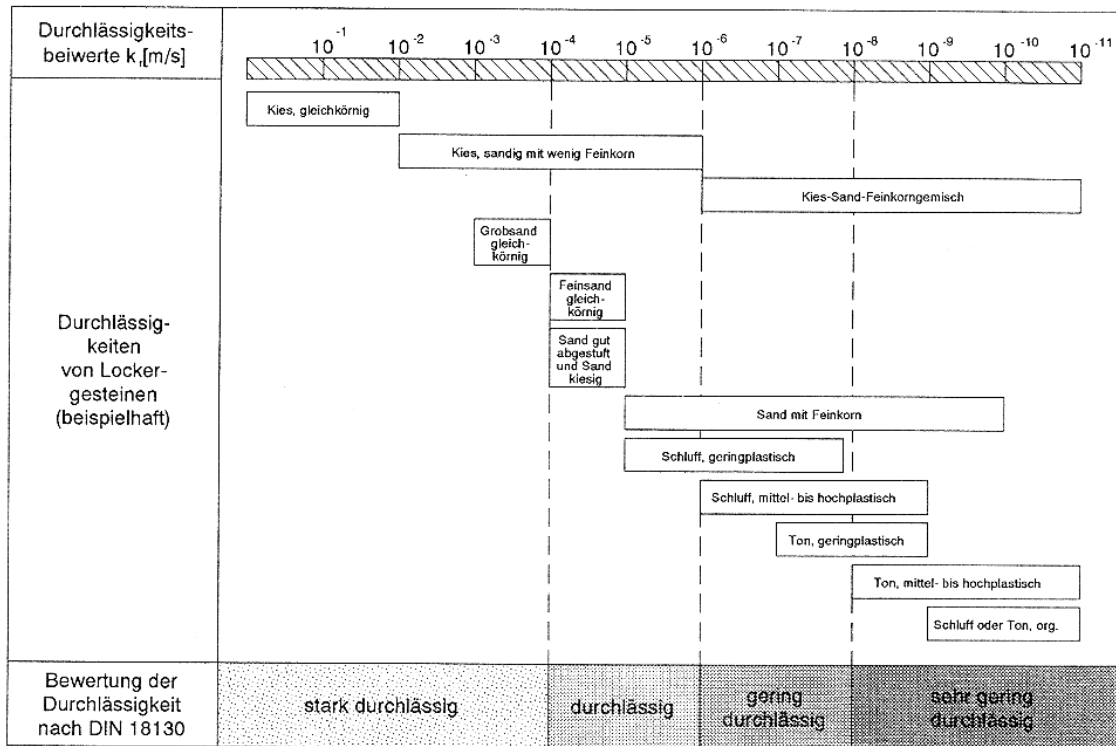


Abb. 2.6: Durchlässigkeitsbeiwerte von Lockergesteinen (aus LFU 1991)

Die Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit im Boden kann nach verschiedenen Feldmethoden (z.B. Pumpversuchen oder Wasser-Druckversuchen) und Labormethoden (DIN 18130-1, DIN 19683-9) erfolgen. Die im Laborversuch ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte können z.T. mit erheblichen Fehlern behaftet sein (PRINZ 1997). Um zeit- und kostenaufwändige Feldversuche zu umgehen bietet sich bei relativ homogenen Böden die Berechnung des Durchlässigkeitsbeiwertes aus der Korngrößenverteilungskurve an (DVGW 1983).

Der Durchlässigkeitsbeiwert stellt einen wichtigen Parameter zur Beurteilung der potentiellen Wasserbewegung und damit des Stofftransportes im Boden dar. Sollwertbereiche, in denen die Wasserdurchlässigkeit für natürliche Selbstreinigungsprozesse liegen sollte, können anhand der vorliegenden Literaturquellen nicht festgelegt werden.

2.2.3.3.6 Humusgehalt

Als Humus werden die abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffe und deren Umwandlungsprodukte bezeichnet (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Je nach Grad der Umwandlung liegt die organische Substanz als noch makroskopisch erkennbare Streustoffe oder stark umgewandelte Huminstoffe vor. Mit dem **Humusgehalt** wird der Anteil an biogenen organischen Substanzen in einzelnen Bodenhorizonten angegeben. In Abhängigkeit von Bewuchs und Profiltiefe kann der Gehalt stark variieren. Neben den festen

organischen Substanzen treten gelöste organische Substanzen (dissolved organic matter = DOM) in der Bodenlösung auf.

Der steigende Einfluss von **Sorptionsprozessen** mit zunehmenden Humusgehalten wird in verschiedenen Literaturquellen beschrieben (LEEDER-KAMANDA 2001, MERKEL & LEEDER 1999, HUESEMANN & MOORE 1994, BERRY & BURTON 1997, LEE et al. 1993, BRUSSEAU 1995).

Nach LEEDER-KAMANDA (2001) existiert eine deutliche positive Abhängigkeit der Sorptionsintensität vom Gehalt an Huminstoffen. Böden mit Humus aus Laub- oder Nadelwald sorbieren BTEX deutlich stärker als Sand, Schluff, Tonstein und Sand-Humus-Gemisch. Als Ursache für die große Sorptivität an Humus aus Laub- und Nadelwald gibt er den großen Anteil an Huminsäuren und Huminen im Humus an, die in den anderen Böden nicht vorliegen. Im Vergleich zu Fulvosäuren enthalten Huminsäuren mehr aromatische Strukturen, weniger polare Gruppen und sind stärker polymerisiert (KUNTZE et al. 1994). Diese niedrigere Polarität begünstigt die Sorption von unpolaren Stoffen, wie den BTEX-Aromaten.

Für die Kontaminanten BTX nimmt der Grad der Sorption von Benzol über Toluol zu Xylol zu (MERKEL & LEEDER 1999). Nach Normierung des C_{org} -Anteiles zeigte sich, dass die organische Substanz des Humus etwa 50 % (bei Benzol) bis 500 % (bei Xylol) mehr sorbiert als ein mineralischer Boden (MERKEL & LEEDER 1999). In Versuchssäulen hatte Humus in Form eines Auflagehorizontes oder als Substratanteil einen entscheidenden Einfluss auf eine langsamere Verlagerung der Kontaminationsfront nach unten.

HUESEMANN & MOORE (1994) vergleichen den Sauerstoffverbrauch in Respirationstests und die Anzahl kohlenwasserstoffabbauender Bakterien in mit 5 % Rohöl kontaminierten Böden. Die humosen Oberböden wiesen gegenüber dem Sandboden eine stärkere mikrobielle Aktivität auf. Da sich die Abbauprozesse sowohl aus der Mineralisierung der natürlichen organischen Bestandteile als auch der Kontaminanten zusammensetzen, ist nach Meinung der Autoren eine direkte quantitative Übertragung von Bodenatmungsraten auf den Abbau von MKW und BTEX nicht möglich.

Nach HOFFMANN & VIEDT (1998) ist der Humusgehalt neben seinem Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften eines Bodens auch für die quantitative Bestimmung von MKW im Feststoff von Bedeutung. Die organische Substanz enthält pflanzliche Paraffine (langkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe), die zwar nicht von umweltrelevantem Interesse sind, jedoch den analytischen Nachweis von MKW verfälschen können.

In der Bodenansprache wird der Humusgehalt anhand der Färbung des Bodens abgeschätzt (DIN 4022-1). Als analytische Methoden kann die Bestimmung des Glühverlustes (z.B. DIN 18128) verwendet werden.

Der Humusgehalt nimmt Einfluss auf den Grad der (reversiblen) Sorption von Schadstoffen. Durch die Anlagerung an die natürlichen organischen Bestandteile wird in der Regel die Verweilzeit von Kontaminanten erhöht und damit der biologische Abbau begünstigt (LFU 1991). Andererseits muss die eingeschränkte Verfügbarkeit mit zunehmender Sorption

berücksichtigt werden. Hemmeffekte des natürlichen organischen Anteils gegenüber dem biologischen Abbau sind in der Literatur nicht dokumentiert.

2.2.3.3.7 Tonmineralgehalt

Auf die Effekte unterschiedlicher Gehalte der Korngrößenfraktion 'Ton' wurde bereits bei der Betrachtung der Bodenart (Kap. 2.2.3.3.1) eingegangen. In diesem Kapitel soll der Einfluss verschiedener **Tonminerale** auf die Adsorption von Nährstoffen und Kontaminanten in natürlichen Selbstreinigungsprozessen kurz erläutert werden.

Tonminerale sind wesentliche Bestandteile vieler Böden und Sedimente. Es handelt sich um sekundär gebildete Al-Mg-Fe-Silikate mit meist blättchenförmigem Habitus. Die Tonminerale verleihen tonigen Böden ihre Plastizität, Quellfähigkeit und das Vermögen Ionen und Moleküle zu sorbieren (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Neben den 2-Schichtsilikaten Kaolinit und Halloysit sind vor allem die 3-Schichtsilikate Smectit, Vermikulit, Illit und Chlorit für die Bodeneigenschaften von Bedeutung. So können Smectit und Vermikulit zur Kalium-Fixierung im Boden beitragen. Tonige Böden, insbesondere die mit hohem Anteil an den Tonmineralen Smectit und Montmorillonit besitzen extreme Quell- und Schrumpfeigenschaften. Während der pedochemischen Verwitterung der Phyllosilikate werden Illite zu Vermikulit und weiter zu Montmorillonit (Mg-reicher Smectit) bzw. unter starker Versauerung der Bodenlösung zu Chlorit umgewandelt (AHL et al. 1996). Die verschiedenen Tonminerale besitzen eine spezifische Kationenaustauschkapazität (vgl. Kap. 2.2.3.2.9).

BERRY & BURTON (1997) untersuchten das Selbstreinigungspotential eines stark tonigen Bodens (83 % Ton, dominierendes Tonmineral Montmorillonit). Es wurde ein vollständiger Abbau von 5.000 mg/kg Dieselöl in 74 Tagen festgestellt. Die charakteristische Adsorptionskapazität der Tonminerale durch Bildung von Kohlenwasserstoff-Tonmineral-Verbindungen führt in Kombination mit der geringen hydraulischen Leitfähigkeit zu längeren Verweilzeiten im Boden. Dadurch wird der mikrobiologische Abbau begünstigt und eine Gefährdung des Grundwassers durch Schadstoffeintrag mit dem Sickerwasser stark minimiert.

Spezifischere oder vergleichende Untersuchungen zur Anlagerung/Sorption von Kohlenwasserstoffen an unterschiedliche Tonminerale bzw. zu den Auswirkungen auf den Abbau von MKW und BTEX wurden in der Literaturrecherche nicht gefunden. Der Gesamtanteil an Tonmineralen, unabhängig von der Spezifikation, wird über den Parameter 'Bodenart/ Korngrößenverteilung' abgedeckt, da ein hoher labortechnischer Aufwand zur Bestimmung der Tonmineralart nötig wäre.

2.2.3.3.8 Gehalt an Fe-, Al-, Mn-Oxiden

Oxide und Hydroxide von Silizium (Si), Aluminium (Al), Eisen (Fe) und Mangan (Mn) sind typische Verwitterungsneubildungen in Böden. Wegen ihrer hohen Oberflächenaktivität lagern sie sich häufig in feinstverteilter Form auf den Oberflächen der Mineralkörner ab (AHL et al. 1996). Diese meist hüllenförmige Abscheidung von z.B. Eisen- und Aluminium-oxidhydraten kann die Sorptionseigenschaften des Bodens wesentlich verändern. Erst durch Alterung bilden sich aus den amorphen Oxiden kristalline Formen aus.

Unter anaeroben Bedingungen wirken **Eisenoxide** bei der mikrobiellen Oxidation von Biomasse als Elektronenakzeptor (WILD 1995). Das entstehende Eisen(II) wird erst unter aeroben Bedingungen erneut als Eisen(III)-Oxid ausgefällt und gibt dem Boden die typische braun-rote Farbe (KUNTZE et al. 1994). Der Gehalt an Eisen-Oxiden liegt je nach Boden zwischen 0,2 und 20 %, im Bereich lokaler Eisenoxidanreicherungen werden auch Gehalte von 80-90 % erreicht. Im aeroben Milieu wird Mn^{2+} ebenfalls lokal als schwarzbraunes Mangan(IV)-Oxid gefällt. **Mangan-Oxide** besitzen eine hohe Affinität zu vielen Schwermetallen.

Die genannten Oxide werden nur in geringen Konzentrationen in der wässrigen Phase gelöst. Lediglich in stark kontaminierten Sicker- und Grundwässern treten z.T. erhöhte Eisen- und Mangangehalte auf (vgl. Kap. 2.2.3.4.10).

Auf Grund der weiten Verbreitung der Silizium- und Aluminium-Oxide in Fest- und Lockergesteinen werden die Transport- und Sorptionsprozesse von Schadstoffen im Untergrund z.T. erheblich beeinflusst (LFU 1991). Dies führt in der Regel zu einer langsameren Ausbreitung von Schadstoffherden, insbesondere in der ungesättigten Zone. Auf mikrobiologische Abbauvorgänge haben diese Oxide laut LFU (1991) jedoch keinen unmittelbaren Einfluss.

Hinweise auf Eisen- oder Manganoxide im Boden liefert die Färbung (DIN 4022-1). Der analytische Eisen- und Mangannachweis wird häufig durch Multielementbestimmung (z.B. mit ICP-OES) erbracht. Über die Stärke der Sorptionsprozesse durch Fe-, Al- und Mn-Oxide auf spezifische Schadstoffe wie MKW oder BTEX liegen keine Literaturquellen vor.

2.2.3.3.9 Kationenaustauschkapazität

Die **Kationenaustauschkapazität** (KAK) ist ein Maß für die Resorptionskapazität von Böden. Die KAK wird durch Art und Gehalt von Tonmineralen, dem Humusgehalt und dem pH-Wert bestimmt und variiert daher je nach Boden in einem weiten Bereich (KUNTZE 1994). Die effektive KAK und damit die Menge an austauschbaren Kationen steigen je nach Anteil an variabler Ladung mit einer Erhöhung des pH-Wertes an. Ebenso stehen spezifische Oberfläche und KAK in enger Wechselwirkung (VOIGT 1990). Der Belegungszustand von Bodenaustauschern, d.h. die Zusammensetzung der zum Ladungsausgleich sorbierten Ionen wird unter anderem über die in der Bodenlösung vorliegende Konzentration und

Zusammensetzung von Kationen bestimmt (AHL et al. 1996). Die KAK wirkt sich vor allem auf den Austausch und die Fixierung von wichtigen Nährstoffen wie Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Ammonium aus (ROWELL 1997).

Im Durchschnitt von 60 verschiedenen Böden betrug im pH-Bereich von 2-8 der Anstieg der KAK pro pH-Einheit 0,5 mmol/g organischen Kohlenstoffes und wegen der vorwiegend permanenten Ladung der Tonminerale nur 0,04 mmol/g Ton (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Für Böden mit 2-3 % Humus werden mittlere potentielle Kationenaustauschkapazitäten z.B. von 50-100 mmol/ kg Sand, 100-250 mmol/ kg Lehm oder toniger Schluff und 200-400 mmol/ kg toniger Lehm oder Ton angegeben.

Literaturangaben, die sich unmittelbar mit dem Einfluss der KAK auf den Abbau kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen beschäftigen, wurden in der Recherche nicht gefunden. Lediglich SONG et al. (1990) führen in Säulenversuche den langsameren Abbau von Heizöl, Dieselöl und Flugbenzin in Sand auf die geringer KAK gegenüber Lehm- und Tonboden mit höheren Austauschkapazitäten zurück. In der Analytik wird die DIN ISO 11260 zur Bestimmung der KAK angewendet. Auf die Berechnung der potenziellen Kationenaustauschkapazität nach DIN 4220 aus dem Tongehalt, dem Schluffgehalt und dem Gehalt an organischer Substanz verweist das Geologische Landesamt NRW (2001b).

2.2.3.3.10 Salinität

Mit der **Salinität** wird der Salzgehalt von Böden und Wasser angegeben. Im Sicker- und Grundwasser liegen die Salze als gelöste Ionen vor. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit (EC [$\mu\text{S}/\text{m}$], siehe Kap. 2.2.3.4.4) gibt Hinweise auf die Salinität.

Bodenbildende Prozesse gehen mit der Auflösung und Abfuhr oder der Oberflächenanreicherung von Salzen einher (AHL et al. 1996). In mitteleuropäischen Klimaten sind die Böden infolge der abwärtsgerichteten Sickerwasserbewegung meist durchgehend entsalzt, während es in ariden Gebieten durch die verstärkte Evaporation zu einer Ausfällung der Salze an der Bodenoberfläche kommen kann.

Mit den Niederschlägen werden den Böden fortwährend gelöste Salze aus der Atmosphäre zugeführt (ROWELL 1997). Sie entstammen vor allem den Ozeanen, so dass Natriumchlorid neben Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Sulfat, Nitrat-, Bikarbonat- und Borat-Salzen dominiert. In bestimmten Konzentrationen können z.B. Chloride oder Borate toxisch auf die Bodenflora wirken, in humiden Klimaten werden diese so genannten atmogenen Salze allerdings rasch aus dem Boden ausgewaschen. Erhöhte Salzgehalte erschweren den Wasseraustausch des Bodens auf Grund des erhöhten osmotischen Potentials des Bodenwassers.

In Mitteleuropa ist die Salinität im Boden als Gesamtparameter auf Grund der zu erwartenden vollständigen Entsalzung der Böden und des humiden Klimas wenig relevant. Eine Ausnahme bilden anstehende Salz-Gesteine wie Karbonate oder Gips, die sich je nach Mächtigkeit der Bodendecke erheblich auf die Salinität im Boden oder im Grundwasser auswirken können. Auf die Salzgehalte der Einzelkomponenten (wie z.B. Nitrat, Sulfat, etc.) wird in Abschnitt 2.2.3.4 'Physiko-chemische Parameter' nochmals genauer eingegangen.

2.2.3.3.11 Wassergehalt

Der **Wassergehalt** bzw. die **Bodenfeuchte** [Gew.-%] ist der Quotient aus der Masse des im Boden befindlichen Wassers, das bei 105°C verdampft und der Trockenmasse des Bodens (PRINZ 1997). Die natürlichen Wassergehalte in Böden differieren in weiten Grenzen. Sie betragen für erdfeuchten Sand weniger als 10 %, Löss 10-25 %, Lehm 15-40 %, Ton 20-60 % und organische Böden 50-500 % (PRINZ 1997). Durch Multiplikation des Wassergehaltes [Gew.-%] mit der Lagerungsdichte [g/cm³] ergibt sich der Wassergehalt in Vol.-%. Für bodenhydrologische Fragestellungen, z.B. die Zusammenhänge von Porenvolumen und Wassergehalt, ist der Volumenanteil besser geeignet. In der ungesättigten Zone verändert sich der Wassergehalt in Abhängigkeit von den Niederschlägen und damit der Sickerwasserrate und der Evapotranspiration.

Für mikrobielle Abbauprozesse gilt, je feuchter das Material bzw. der Boden ist, umso besser kann der biologische Abbau stimuliert werden (LFU 1991). Allerdings ist bei sehr hohen Wassergehalten eine eingeschränkte Sauerstoffversorgung durch herabgesetzte Diffusion zu berücksichtigen (s. Kap. 2.2.3.4.7, 2.2.3.3.4). Unterhalb einer bestimmten Restfeuchte werden mikrobielle Abbauvorgänge jedoch stark behindert oder kommen ganz zum Erliegen. Der optimale Wassergehalt kann abhängig von den abzubauenen Schadstoffen stark variieren. KING et al. (1998) geben als optimalen Wassergehalt für den aeroben Schadstoffabbau 10-25 Gew.-% an.

Der Wassergehalt bzw. die Trockensubstanz im Boden wird bei Untersuchungen in der ungesättigten Zone generell angegeben. Einige Literaturquellen beschäftigen sich mit dem Zusammenhang von Wassergehalt und biologischen Abbauraten von MKW und BTEX.

Auf die bilanzierenden Laboruntersuchungen von KONING et al. (2000) wurde bereits bei der Diskussion der Porosität näher eingegangen. Der Wassergehalt nimmt Einfluss auf den Porensättigungsgrad und damit auf die potentielle Sauerstoffverfügbarkeit für mikrobielle Abbauprozesse von MKW. Untersuchungen zum Respirationsverhalten zeigen, dass die größte mikrobielle Aktivität unabhängig vom Boden in der Nähe der Plastizitätsgrenze bei einem Wassergehalt von 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität liegt. Bei Wassergehalten oberhalb der Plastizitätsgrenze ist ein Verschließen der Bodenporen mit Wasser zu beobachten, in dessen Folge der Durchströmungswiderstand für die Luft zunimmt und die mikrobiologische Aktivität auf Grund der limitierten Sauerstoffversorgung zurückgeht.

Diese Ergebnisse werden durch SCHOLZ et al. (1996) bestätigt, die für humosen und lehmigen Sand einen idealen mikrobiellen Abbau von Alkanen und Aromaten zwischen 50 und 60 % WHK_{max} (maximale Wasserhaltkapazität) bei Versuchen in Bioreaktoren feststellten. Bei geringeren Feuchten ist die Stoffwechselleistung trotz guter Sauerstoffverhältnisse schlecht, da keine zusammenhängenden Flüssigkeitsfilme vorliegen. Bei zu hohen Feuchten limitiert dagegen die schlechte Sauerstoffversorgung die Stoffwechselaktivität. DAVIS & MADSEN (1996) stellen in einem sandigen Lehm nach Lufttrocknung eine stark sinkende Zahl der Mikroorganismen gegenüber dem feuchten Boden fest; ein Abbau von Toluol ist in dem getrockneten Ansatz nicht mehr nachweisbar.

Bei Wassergehalten nahe oder oberhalb der Feldkapazität wurden bei Kontamination eines stark tonigen Bodens mit Dieselöl (5.000 mg/kg) innerhalb von 30 Tagen keine Mineralölkohlenwasserstoffe mehr im Extrakt nachgewiesen (BERRY & BURTON 1997).

Die Bodenatmung steigt mit zunehmendem Wassergehalt auf Grund der größeren Verfügbarkeit von Nährstoffen, organischem Kohlenstoff und weiteren oxidierbaren Komponenten an (NEALE et al. 2000). Bei zu hohen Wassergehalten fällt die Respirationsrate allerdings wieder ab. Das Optimum lag bei einer Wassersättigung von 42 bis 60 %. Der Wassergehalt hatte in den Versuchen gegenüber Bodenart und Schichtmächtigkeit den größeren Einfluss auf den diffusiven Sauerstoffübergang aus der gasförmigen Phase wasserungesättigter Bereiche in die wässrige Phase des gesättigten Bodenbereiches. Eine Zunahme des Wassergehaltes führte in sehr feinkörnigen Böden zu einer starken Abnahme des Sauerstoffüberganges, in sandigen Böden zu einer leichten Verringerung. Für die meisten ungesättigten Böden liegt dieser so genannte "Reaeration-Flux" bei 11.000-12.000 mg/m² d. Steigt der Wassergehalt auf über 75 % an, erreicht der "Reaeration-Flux" nur noch Werte kleiner 2000 mg/m² d.

Bei der Modellierung der Abbauprozesse an einem Kerosinschaden in der ungesättigten Bodenzone errechneten PETER et al. (2003) in der Kapillarzone einen viermal schwächeren biologischen Abbau als in der darüberliegenden trockeneren Bodenzone. Als Grund dafür werden die geringere Volatilisierung der Schadstoffe und die langsamere Sauerstoffdiffusion im Wasser gegenüber der Bodenluft angegeben.

HERS & ZAPF-GILJE (1998) bezeichnen den Wassergehalt als kritischen Parameter, da er alle Diffusions-, Advektions- und Biodegradationsprozesse in der ungesättigten Bodenzone beeinflusst. In Feldversuchen mit Schluff-Feinsandboden wurde ein direkter Einfluss der Bodenfeuchte auf Sauerstoffgehalt und BTEX-Konzentrationen in Bodenluftproben festgestellt. Bei niedrigen Wassergehalten unter statischen ("greenhouse") Bedingungen wurde eine geringere BTEX-Verflüchtigung festgestellt als unter natürlichen Bedingungen mit saisonal schwankenden Wassergehalten.

NAGANAWA & KYUMA (1992, zit. in VENKATRAMAN et al. 1998) weisen auf eine starke Sorption von Kohlendioxid in Böden mit hohen Wassergehalten und damit eine mögliche Fehlerquelle bei der Auswertung von mikrobiellen Abbauprozessen anhand von Respirationsraten hin. Gegenüber der Bodenatmung unterrepräsentierte Kohlendioxid-Gehalte auf Grund der

hohen Bodenfeuchte bestätigen auch VENKATRAMAN et al. (1998) für gering permeable Böden. Mit differierenden Sorptionseffekten von Mineralölkohlenwasserstoffen in Abhängigkeit vom Wassergehalt beschäftigen sich auch ACHER et al. (1989) und YARON et al. (1989).

Die analytische Bestimmung des Wassergehaltes bzw. der Trockenmasse im Boden wird nach DIN ISO 11465 durchgeführt.

Zusammengefasst stellt die Feuchte bzw. der Wassergehalt des Bodens einen enorm wichtigen Parameter für physikalische, chemische und biologische Bodeneigenschaften dar. Mit dem Wassergehalt werden unter anderem die Bodenkonsistenz, die Mobilität von Sauerstoff, Nährstoffen und Schadstoffen und der mikrobielle Abbau direkt beeinflusst. Der Wassergehalt im Boden nimmt im Allgemeinen mit abnehmender Korngröße zu. Mit dem Porenwasser können je nach hydrogeologischen Gegebenheiten Schadstoffe in das Grundwasser ausgetragen werden. Der Abbau von Kontaminanten wird durch zunehmende Wassergehalte positiv beeinflusst. Erst bei vollständiger Füllung der Poren kann der Wassergehalt zum Hemmfaktor für die Biodegradation werden. Nach den oben aufgeführten unabhängigen Untersuchungen liegen für den Abbau optimale Wassergehalte unabhängig von der Bodenart bei ca. 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität. Zu Grenzwerten der Bodenfeuchte, die ein Ausschlusskriterium für natürliche Selbstreinigungsprozesse bedeuten, werden in den Literaturquellen keine genaueren Angaben gemacht.

2.2.3.4 Physiko-chemische Parameter

Unter den **physiko-chemischen Parametern** werden Klima- und Milieu-Faktoren sowie die Gruppe der Elektronenakzeptoren, Elektronendonatoren und der Nährstoffe zusammengefasst.

Meteorologische Messgrößen wie **Lufttemperatur**, **Luftdruck** und **Niederschlagsmenge**, die elektrische **Leitfähigkeit** und das **Redoxpotential** des Sicker- bzw. Grundwassers sowie der **pH-Wert** in Boden und Wasser bestimmen das mikrobiologische Milieu und nehmen Einfluss auf Verteilung und Austrag der Kontaminationen im Boden.

Aufgrund der vorwiegend aeroben Bedingungen in der ungesättigten Bodenzone nehmen vor allem **Sauerstoff** bei den Elektronenakzeptoren und **Kohlendioxid** als Produkt biologischer Abbauprozesse eine sehr wichtige Rolle ein (Abb. 2.7). Für fakultativ und obligat anaerobe Abbauprozesse in anoxischen Bereichen der ungesättigten Bodenzone, in der Kapillarzone und in der gesättigten Bodenzone sind allerdings auch die Parameter **Nitrat**, **Eisen** und **Sulfat** nicht zu vernachlässigen. Beim biologischen Abbau organischer Schadstoffnagen im Grundwasser werden die Elektronenakzeptoren zeitlich und räumlich aufeinanderfolgend verbraucht.

Stickstoff- (Nitrat, Ammonium), **Phosphor-** (Phosphat) und **Kohlenstoffgehalte** stellen Indikatoren für die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen im Boden dar. Zu den

Elektronendonatoren gehören organische Kohlenstoffverbindungen, erfassbar als **TOC** (total organic carbon) bzw. **DOC** (dissolved organic carbon) sowie **Schwefelwasserstoff** und **Methan**. Letztere dienen gleichzeitig als Anzeiger anaerober Milieubedingungen.

Aerobe Respiration		
$C_6H_6 + 7,5 O_2$	\Rightarrow	$6 CO_2 + 3 H_2O$
Denitrifikation		
$C_6H_6 + 6 NO_3^- + 6 H^+$	\Rightarrow	$6 CO_2 + 6 H_2O + 3 N_2$
Eisenreduktion		
$C_6H_6 + 30 Fe(OH)_3 + 60 H^+$	\Rightarrow	$6 CO_2 + 78 H_2O + 30 Fe^{2+}$
Sulfatreduktion		
$C_6H_6 + 3,75 SO_4^{2-} + 7,5 H^+$	\Rightarrow	$6 CO_2 + 3 H_2O + 3,75 H_2S$
Methanogenese		
$C_6H_6 + 4,5 H_2O$	\Rightarrow	$2,25 CO_2 + 3,75 CH_4$

Abb. 2.7: Stöchiometrische Bilanz beim Abbau von Benzol unter Verbrauch verschiedener Elektronenakzeptoren (nach WIEDEMEIER et al. 1995a)

2.2.3.4.1 Temperatur

Die Geschwindigkeiten, mit denen physiko-chemische und biologische Transformationsprozesse sowie Stoffwechselprozesse ablaufen, sind temperaturabhängig (LFU 1991). In Folge dessen wird auch der Abbau von organischen Substanzen und das Wachstum von Mikroorganismen durch die **Temperatur** beeinflusst.

Die Lufttemperatur bzw. die Temperatur im Boden und im Grundwasser nehmen somit auch Einfluss auf den biologischen Abbau von BTEX und MKW. Das Temperaturregime des Bodens wird durch zwei Rhythmen geprägt: den Tages- und Jahreszyklus der solaren Einstrahlung (GISI et al. 1997). Jahreszeitliche Klimaschwankungen können eine starke Variation der Abbaurate bewirken (ALEXANDER 1999). Wird mit zunehmender Temperatur auf der einen Seite die Ausgasung leichtflüchtiger Substanzen mit der Bodenluft vorangetrieben, führt eine Temperaturerhöhung andererseits auch zu vermehrter mikrobieller Aktivität und

somit zur Steigerung der Abbaugeschwindigkeit von Kontaminanten. Mit dem Ansteigen der Temperatur um 10 °C verdoppelt sich im Allgemeinen die Geschwindigkeit des Stoffwechselumsatzes (HOFFMANN & VIEDT 1998). Nach den Temperaturbereichen, in denen sie wachsen können, werden psychrophile (kälteliebende), mesophile (mittlere Temperaturen liebende) und thermophile (hitzeliebende), Mikroorganismen unterschieden (LFU 1991). In der gemäßigten Klimazone kommen im Grundwasser und in den tieferen Bodenschichten mesophile und psychrophile Bakterien nebeneinander vor. Für mesophile Bakterien liegt die optimale Wachstumstemperatur bei 20-40°C, für psychrophile bei 10-20°C.

Generell konnte bei allen hier betrachteten Feld- und Laborversuchen eine Steigerung der Abbaurate von BTEX mit zunehmender Temperatur beobachtet werden (SONG et al. 1990, MEIER-LÖHR & BATTERMANN 1998, KIM et al. 1995, COHEN et al. 1995, ONG et al. 1994, FREIJER et al. 1996).

In Säulenversuchen mit verschiedenen Mineralölkontaminationen, Bodenarten und Nährstoffzufuhren stellen SONG et al. (1990) für alle Versuchsvariationen einen optimalen biologischen Abbau bei 27 °C gegenüber 17°C und 37°C fest.

Eine Gegenüberstellung von Abbauraten und Bodentemperatur bei in-situ Respirations-Tests in kalten Regionen (ONG et al. 1994) ist der Tabelle Anhang A2-1 zu entnehmen. Trotz des generellen Trends einer zunehmenden Abbaurate mit der Temperatur, stellen ONG et al. (1994) auf unterschiedlichen Standorten um den Faktor 6 variierende Abbauraten bei gleicher Temperatur fest. Weitere beeinflussende Standort-Parameter werden allerdings nicht näher beleuchtet.

Für das Kompartiment Grundwasser geben WIEDEMEIER et al. (1994) ebenfalls eine Verdoppelung der biologischen Abbaurate pro 10°C Temperatursteigerung im Bereich von 5-25°C an. Kleiner 5°C werden sehr langsame Abbauraten bzw. Hemmeffekte festgestellt. Feld- und Laborexperimente mit kontaminiertem Oberflächenwasser zeigen, dass die Abbauraten bei einer Temperatur von 5°C (Winter) nur 11-14 % des Abbaus bei Temperaturen von 20°C (Sommer) erreichen (KIM et al. 1995, COHEN et al. 1995).

Die Lufttemperatur sollte zur allgemeinen Charakterisierung der klimatischen Standortbedingungen immer mit angegeben werden. Weiterhin werden mit der Temperatur des Bodens (Temperaturfühler) bzw. des Grundwassers (DIN 38404-C 4) Randbedingungen abgesteckt, in denen sowohl physiko-chemische als auch biologische Transformations- und Abbauprozesse ablaufen. Die Abbaugeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung zu. Der Abbau von MKW ist im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 5°C und 40°C gewährleistet. Klimatische und jahreszeitliche Temperaturschwankungen können sich auf die biologische Abbauraten auswirken.

2.2.3.4.2 Luftdruck

Der **Luftdruck** wirkt sich in erster Linie physikalisch auf den Gasaustausch im Boden und damit auf die potentielle Verflüchtigung von Schadstoffen über die gasförmige Phase aus.

Als Untersuchungsparameter für kontaminierte Standorte liegen aus Veröffentlichungen kaum Angaben vor. In einem Sandboden (Mächtigkeit der ungesättigten Zone 2-3 m, Kontamination 1,5-2 m ü. GW-Spiegel) stellten NEWMAN & BARR (1997) eine deutliche Korrelation zwischen Luftdruck und Sauerstoffgehalten im Boden fest. Die Konzentration an flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (VOC = volatile organic carbon) in der Bodenluft ist dem entgegen mit dem Luftdruck negativ korreliert (MASSMANN & FARRIER 1992). Nach den Autoren können sich Luftdruckschwankungen während instabiler Wetterlagen damit auf den Sauerstoffgehalt im Boden und auf den Abbau von MKW auswirken. MASSMANN & FARRIER (1992) gehen davon aus, dass der Gasaustausch im Boden von wenigen Metern Tiefe bei Normaldruck sich bei Sturmereignissen bis in den Zehnermeterbereich ausdehnen kann. LEWITZ (2004) sieht vor allem bei geringen Schadstoffkonzentrationen eine Auswirkung von Luftdruckschwankungen auf die Messwerte in der Bodenluft. Für unverzichtbar hält er deshalb einen Abgleich der Messdaten mit den Luftdruckmessungen der letzten 48 Stunden vor der Probennahme und die Entwicklung des Luftdrucks unmittelbar vor der Probennahme.

Bei Einsatz einer Wetterstation (s. Kap. 2.2.3.4.1, 2.2.3.4.3) bietet sich die gleichzeitige Aufnahme der Luftdruckdaten an.

2.2.3.4.3 Niederschlagsmenge

Die Menge der atmosphärischen Niederschläge (Regen, Schnee, Tau, Nebel etc.) wirkt sich auf den Wasserhaushalt in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone aus (s. Kap. 2.2.3.2) und stellt damit einen entscheidenden Parameter zur Quantifizierung von Schadstoffausträgen über das Sicker- und Grundwasser dar.

Die jährlichen **Niederschlagsmenge** wird von einigen Autoren im Rahmen der Standortbeschreibungen angegeben. Abbauraten von BTEX oder MKW werden aber häufig nur in Zusammenhang mit den Parametern Wassergehalt bzw. Höhe des Grundwasserspiegels erörtert (s. Kap. 2.2.3.2). Eine direkte Bezugnahme von Niederschlagsmenge auf Abbauraten von BTEX wurde in den, im folgenden näher dargestellten, Untersuchungen von GRIFOLL & COHEN (1996) vorgenommen.

Die Verteilung des Wassers in der Bodenmatrix mit der Tiefe (und Zeit) ist gekoppelt an die Einflüsse klimatischer Schwankungen, d.h. die saisonalen Unterschiede in Niederschlagsmenge und Evapotranspiration. Über das Jahr verteilt nehmen Konvektions-, Dispersions- und Diffusionstransport unterschiedliche Anteile im auf- u. abwärts gerichteten Transport von Kontaminationen ein. In Laborversuchen mit einem oberflächlich mit Benzol kontaminierten Lehmboden wurde mit Beginn einer künstlichen Beregnung zunächst eine Verdrängung der

Bodenluft aus den Poren und damit eine verstärkte Verflüchtigung der Kontaminationen mit der Gasphase ('Volatilization-Flux') festgestellt. Während der simulierten "Regenperiode" konnte mit dem abwärtsgerichteten Wassertransport ein starker Diffusionsfluss und damit ein Anstieg der Benzol-Konzentrationen mit der Profiltiefe beobachtet werden. In der in mitteleuropäischem Klima nicht ausgeprägten "Trockenperiode" (Temperaturen von 20-29°C) hingegen ist der Austrag von leichtflüchtigen Kontaminationen mit der Bodenluft vorherrschend. Die Abbauraten für mit 3-84 % Benzol kontaminiertem Boden lagen bei 90 % in der "Regenperiode" und 95 % in der "Trockenperiode".

Liegt hingegen die Kontaminationsquelle im Grundwasser wird mit zunehmender Bodenfeuchte und damit reduziertem Porenluftraum das Eindringen von atmosphärischem Sauerstoff in die Bodenmatrix gehemmt. FRANZMANN et al. (2002) stellen in Regenzeiten bereits ab 0,5 m u. GOK erniedrigte Sauerstoffgehalte und gegenüber der Trockenzeit höhere TPH-Gehalte in der Bodenluft fest.

Im Ergebnisbericht des Bayerischen Forschungsvorhabens "Nachhaltige Altlastenbewältigung unter Einbeziehung des natürlichen Reinigungsvermögens" (GAB 2004) wird der Einfluss von Starkniederschlägen auf das Austragsverhalten von Schadstoffen mit dem Sickerwasser betont. Bei entsprechend starken Regenfällen nimmt das Sickerwasser bevorzugte Fließwege in den Untergrund. Eine Quantifizierung des Austrages für in diesem Fall PAK konnte aufgrund der Heterogenität des Standortes nicht getroffen werden.

Die Niederschlagsmenge stellt einen wichtigen klimatischen Standortparameter dar, der sich direkt auf die **Sickerwasserrate** und den **Wassergehalt** im Boden auswirkt. Eine kontinuierliche Messung der Niederschlagsmenge mittels einer Wetterstation ist angebracht. Die in Bezug auf Lufttemperatur (Evaporation), Bewuchs (Transpiration) und Bodenart (Versickerung) ideale Niederschlagsmenge für 'Natural Attenuation' kann anhand der vorliegenden Literaturquellen nicht festgelegt werden.

2.2.3.4.4 Leitfähigkeit

Die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge im Untergrund werden durch die Element- bzw. Ionenkonzentrationen in wässriger Lösung beeinflusst. Abhängig von den jeweiligen geologischen bzw. hydrogeologischen Randbedingungen gehen die Elemente bzw. Ionen durch Zuführung z.B. von Niederschlags- oder Sickerwasser in Lösung und werden in gelöstem Zustand weitertransportiert (LFU 1991). Die **elektrische Leitfähigkeit** dient als direkte Angabe über die Gesamt-Konzentration der Ionen im Grund- und Sickerwasser bzw. im Bodeneluat.

Obwohl die elektrische Leitfähigkeit bei der Analyse von Wasserproben als Standardparameter häufig mit angegeben wird, wurden die Zusammenhänge zum Abbau von Kohlenwasserstoffen lediglich bei KOVACS & LANDSMAN (1995) kurz beschrieben. Bei der aktiven Sanierung eines Heizölschadens in der ungesättigten Bodenzone wurde im

Grundwasser eine zeitgleich mit der Abnahme der MKW-Gehalte (von 48 mg/l auf 18 mg /l) zunehmende Leitfähigkeit (von ~0,5 mS auf ~1,5 mS) innerhalb von 3 Wochen gemessen.

Für Grundwasseruntersuchungen kann der elektrische Leitfähigkeitswert als Indikator genutzt werden, um bei der Probennahme verschiedene hydrogeologische Zonen (unter anderem die der Schadstoffquelle) zu unterscheiden (WIEDEMEIER et al. 1995b).

Die elektrische Leitfähigkeit stellt einen einfach und schnell messbaren Parameter für Veränderungen der Ionengehalte im Sicker- und Grundwasser dar. Gemäß LABO (2002) wird die elektrische Leitfähigkeit in Bodenproben (Extrakt) nach DIN ISO 11265 und in Wasserproben nach DIN EN 27888 bestimmt. Spezifische Aussagen zu Sollwertbereichen können aufgrund mangelnder Datenlage nicht getroffen werden.

2.2.3.4.5 pH-Wert und Pufferkapazität

Der **pH-Wert** ist ein Maß für die Protonenkonzentration in einer Lösung, die die Stoffwechselgeschwindigkeit und den Abbau von Kohlenwasserstoffen beeinflusst. Schwankungen des pH-Wertes vom neutralen ins eher saure bzw. basische Milieu wirken sich abhängig von den betroffenen Organismen unterschiedlich aus (HOFFMANN & VIEDT 1998). Für die meisten Bakterien (Wachstum, Stoffwechselaktivität) ist ein neutraler bis schwach alkalischer pH-Bereich optimal, viele Pilze hingegen bevorzugen ein saures Milieu. Für den Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen (PHC- Petroleum Hydrocarbons) im Grundwasser geben WIEDEMEIER et al. (1995b) einen Optimalbereich von pH 6-8 an. HÖPER & WILKE (2004) setzen den für die am Abbau beteiligten Mikroorganismen günstigen pH-Bereich bei größer pH 4, besser noch bei größer pH 5 an.

Der pH-Wert steht in Zusammenhang mit der so genannten **Pufferkapazität**. Unter Pufferkapazität versteht man im Allgemeinen die Fähigkeit des Bodens bzw. des Grundwassers, pH-Wert-Schwankungen bzw. drastische Änderungen des pH-Wertes abzuf puffern (LFU 1991). Die Pufferkapazität des Bodens wirkt sich nur indirekt auf den mikrobiellen Abbau aus, kann aber bei stark karbonatgepufferten Bodenschichten die Biodegradation organischer Schadstoffe sehr positiv beeinflussen (MATHER 1989). Bei der Mineralisation organischer Substanzen nimmt der pH-Wert infolge der Lösung gebildeten Kohlenstoffdioxids also der Erhöhung der H^+ -Ionen-Konzentration ($CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$) ab, was bei schwach gepufferten Böden bzw. Grundwässern zu einer deutlichen Erniedrigung der pH-Werte und damit zur Einschränkung des mikrobiellen Abbaus führen kann (LFU 1991). In Böden mit hoher Pufferkapazität bleiben trotz intensiver mikrobiologischer Abbautätigkeit die pH-Werte annähernd konstant und optimale Milieubedingungen erhalten.

Als Indikator für die Pufferkapazität kann die **Säurekapazität** (Alkalinität) gemessen werden, die aus der Anwesenheit von Hydroxiden, Karbonaten und Bikarbonaten in einem System resultiert (WIEDEMEIER et al. 1995b). Die Säurekapazität steht im Allgemeinen in direktem

Zusammenhang mit der **Karbonathärte** des Wassers. Bei Anwesenheit karbonatischer Minerale in der Bodenmatrix gehen diese durch die gebildete Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$) in Lösung und führen zu einer Erhöhung der Alkalinität (WIEDEMEIER et al. 1995b). BAKER et al. (2000) stellen z.B. während des Abbaus von BTEX im Grundwasser eine Erhöhung der Alkalinität (21 mg CaCO_3/l bei pH 5,9) im Bereich der Schadensquelle gegenüber dem Kontrollfeld (2,5 mg CaCO_3/l pH 5,1) fest.

Auf die Bedeutung der Pufferkapazität für den Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen (TPH- total petroleum hydrocarbon) und BTEX in der ungesättigten Bodenzone verweisen auch CAPUANO & JOHNSON (1996). Ein geeigneter pH-Puffer (in diesem Fall die Oxidation von HS^- zu SO_4^{2-}) kann ein Ausfallen von Karbonatniederschlägen und damit Veränderungen in der Permeabilität des Bodens verhindern.

Die Messung des pH-Wertes erfolgt gem. LABO (2002) nach DIN ISO 10390 für Feststoffproben und DIN 38404-C 5 für Wasserproben. Als Maß für die Pufferkapazität in Sicker- und Grundwasser wird die Säurekapazität (Alkalinität) nach DIN 38409-H 7 und die Karbonathärte nach DIN 38405-D 8 bestimmt.

Dem pH-Wert kommt aufgrund seiner milieubestimmenden Eigenschaften eine wichtige Bedeutung zu. Neutrale bis schwach alkalische pH-Bedingungen und eine hohe Pufferkapazität wirken sich vorteilhaft auf den mikrobiellen Abbau von MKW aus. Saure pH-Werte führen dagegen zu eingeschränkter Aktivität der Mikroorganismen.

2.2.3.4.6 Redoxpotential

Eine weitere Einflussgröße ist das **Redoxpotential** (Redoxspannung [Eh]), welches sich durch eine Vielzahl von Elektronentransfer-Prozessen aufbaut und in dem sich das Verhältnis der Konzentrationen aller oxidierten und reduzierten Stoffe widerspiegelt (HOFFMANN & VIEDT 1998). Das Redoxpotential dient als Indikator für die Tendenz eines Systems, Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben und ist unter anderem vom Sauerstoffgehalt und damit indirekt vom Wassergehalt, pH-Wert, der Temperatur und dem Gehalt an abbaubarer organischer Substanz abhängig (KÄSTNER et al. 1995). In Abbildung 2.8 sind die Redoxpotentiale verschiedener **Elektronenakzeptoren** in aerobem und anaerobem Milieu zusammengestellt.

In kontaminierten Grundwässern stehen Redoxreaktionen und biologische Abbauraten in Wechselwirkung miteinander. Die Redoxreaktionen werden durch ablaufende Abbauprozesse beeinflusst, umgekehrt wirken sich Veränderungen des Redoxpotentials aber auch auf die mikrobielle Abbaurate aus (WIEDEMEIER et al. 1995b).

<div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Redoxpotential</div> <div style="text-align: center;">↓</div>	Aerob:	
	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	(Eh = +820 mV)
	Anaerob:	
	$2 NO_3 + 12 H^+ + 10 e^- \rightarrow N_2 + 6 H_2O$	(Eh = +740 mV)
	$MnO_2(s) + HCO_3^- + 3 H^+ + 2 e^- \rightarrow MnCO_3(s) + 2 H_2O$	(Eh = +520 mV)
	$FeOOH(s) + HCO_3^- + 2 H^+ + e^- \rightarrow FeCO_3(s) + 2 H_2O$	(Eh = - 50 mV)
	$SO_4^{2-} + 9 H^+ + 8 e^- \rightarrow HS^- + 4 H_2O$	(Eh = - 220 mV)
	$CO_2 + 8 H^+ + 8 e^- \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	(Eh = - 240 mV)

Abb. 2.8: Redoxpotential verschiedener Elektronenakzeptoren bei pH = 7, T = 25°C (aus WIEDEMEIER et al. 1995b)

Die Effekte eines reduzierenden oder oxidierenden Milieus auf den biologischen Abbau werden in der Literatur v.a. anhand des Sauerstoff-Gehaltes (s. Kap. 2.2.3.4.7) diskutiert. Das Redoxpotential im Grundwasser stellt einen einfach messbaren Vor-Ort-Parameter (DIN 38404-C 6) mit hoher Aussagekraft dar.

2.2.3.4.7 Sauerstoff

Sauerstoff ist insbesondere für den ungesättigten Bodenbereich der wichtigste **Elektronenakzeptor** aufgrund des hohen Energiegewinnes beim Abbau organischer Substanzen. Abbildung 2.7 (Kap. 2.2.3.4) zeigt den Umsatz von Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus Treibstoffen am Beispiel von Benzol. Aus den Reaktions-Gleichungen wird die an den Sauerstoff-Verbrauch gekoppelte **Kohlendioxid**-Zunahme deutlich. Damit lassen Sauerstoff-Verbrauch und Kohlendioxid-Produktion Rückschlüsse auf den den mikrobiellen Schadstoffabbau zu.

Dem molekularen, nicht gebundenen Sauerstoff kommt auch beim Abbau organischer Schadstoffe als Elektronenakzeptor eine Schlüsselposition zu (HOFFMANN & VIEDT 1998). Die Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen im Boden kann prinzipiell durch Diffusion und Konvektion erfolgen, wobei der natürliche konvektive Sauerstofftransport (z.B. über Luftdruckschwankungen) in der Regel zu vernachlässigen ist (KONING et al. 2000). Der

diffusive Sauerstofftransport (bzw. der Sauerstoffdiffusionskoeffizient) wird unter anderem durch die Einflussgrößen Partikel-/ Porengröße, Wassergehalt und Lagerungsdichte (s.o.) bestimmt.

Aufgrund der Modellierung biologischer **Abbauraten** über den Sauerstoffverbrauch in **Respirationstests** sowie durch den Einsatz von Sauerstoff in aktiven Sanierungsmaßnahmen ("bioventing") steht zu diesem Parameter umfangreiches Datenmaterial aus den Kompartimenten Boden, Grundwasser und Bodenluft zur Verfügung. Die Konzentrationsbereiche der Kontaminationen lagen bei 300-22.000 mg MKW /kg Boden und 0,03-6.800 mg BTEX /kg Boden bzw. max. 5 Gew.-% Rohöl. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Mit MKW kontaminierte Böden weisen gegenüber unbelasteten Böden stets geringere Sauerstoffgehalte und erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen auf. Für die ungesättigte Bodenzone werden so genannte Respirationstests in-situ, d.h. mit Hilfe von Gasproben aus Bodenluftpegeln (DAVIS et al. 1998a, HERS & ZAPF-GILJE 1998, HERS et al. 2000, ONG et al. 1994, NEWMAN & BARR 1997) oder im Labor mit Säulenversuchen oder Mikrokosmen (WIDRIG & MANNING 1995, LEE 1993, HUESEMANN & MOORE 1994, HUPE et al. 1998) bestimmt. Ein Monitoring der O₂/CO₂-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und der Tiefenverteilung im Bodenprofil ermöglicht unter Berücksichtigung der Ausgangskonzentrationen von Kontaminanten und Parametern eine Berechnung der mikrobiellen Abbauraten. Dabei korreliert der Sauerstoff-Verbrauch mit dem Abbau von Kohlenwasserstoffen (HUESEMANN & MOORE 1994) bzw. steht in direktem proportionalen Zusammenhang (OSTENDORF & KAMPBELL 1991, ONG et al. 1994).

Eine tiefenabhängige Verteilung der Sauerstoff- und Benzolkonzentrationen beim Abbau von BTEX in der wasserungesättigten Bodenzone ist beispielhaft in Abbildung 2.9 (HERS et al. 2000) dargestellt. Die jahreszeitlich unterschiedlichen Sauerstoffgehalte in geringen Tiefen sind nach den Autoren auf schwankende Wassergehalte im Boden zurückzuführen. Nach längeren Regenperioden stellen sich niedrigere Sauerstoffgehalte ein, da der Austausch zwischen Bodenluft und Atmosphäre durch die Bodenfeuchte gehemmt wird. Die deutliche Sauerstoffabnahme mit der Tiefe wird unter anderem durch biologische Abbauprozesse hervorgerufen.

Liegt dagegen eine Schadstofffahne im Grundwasser vor, erfolgt der Abbau überwiegend in der Kapillarzone (LAHVIS et al. 1999, CHAPLIN et al. 2002). Aufgrund abnehmender MKW- und BTEX-Konzentrationen mit zunehmender Entfernung vom Grundwasserspiegel sinken die biologischen Abbauraten trotz einer verbesserten Sauerstoffversorgung durch Diffusion von der Bodenoberfläche. Wechselnd aerobe und anaerobe Verhältnisse, wie sie in der Kapillarzone vorliegen, führten bei Experimenten im Labor- und Feldmaßstab (Bodenart Sand) sogar zu geringfügig höheren Mineralisierungsgraden als unter rein aeroben Bedingungen (LÖSER et al. 1999).

Der absolute Sauerstoffverbrauch ist unter anderem von der Konzentration der abbaubaren Kohlenwasserstoffe abhängig. Bei der oberflächigen Dotierung eines Bodens (A-, B-, C-

Horizont) mit Toluol zeigten sich sinkende Sauerstoffgehalte mit Erhöhung der Toluol-Konzentrationen (ALLEN-KING et al. 1994b).

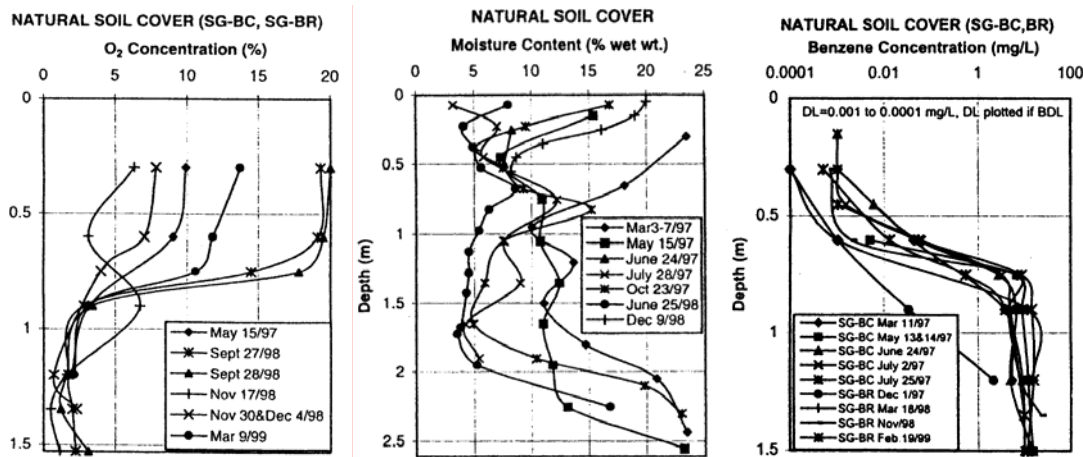


Abb. 2.9: Tiefenabhängige Verteilung des Wassergehaltes, der Sauerstoff- und Benzolkonzentrationen (HERS et al. 2000)

Über die Sollwertbereiche der **Sauerstoffkonzentrationen**, die eine effektive Stimulierung der mikrobiellen Abbauprozesse bewirken, gibt es unterschiedliche Erkenntnisse:

a) *Zunehmende Sauerstoffgehalte führen zu einer Steigerung der Abbaurate.*

Labortests (HUESEMANN & MOORE 1994, HUPE et al. 1998) und in-situ- Respirationstests (ONG et al. 1994) zeigen, dass je weniger Sauerstoff zur Verfügung steht, desto geringer die Abbaurate ist. Der für die Mineralisierung angegebene Sauerstoffverbrauch liegt je nach Versuchsaufbau und -dauer bei mehreren Vol.-Prozent O₂. Eine genaue Auflistung der Sauerstoffgehalte in Zusammenhang mit Abbauraten ist der Übersichtstabelle im Anhang A 2-1 zu entnehmen.

Labor-Messungen des Sauerstoffverbrauches in 3 verschiedenen Böden ergaben zum Beispiel einen bis zu doppelt so hohen mikrobiellen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen in reiner Sauerstoff-Atmosphäre im Vergleich zu Normalluft (HUESEMANN & MOORE 1994).

b) *Zunehmende Sauerstoffgehalte führen nur bis zu einer bestimmten Konzentrationsgrenze (< 1-5 Vol.-%) zu einer Steigerung der Abbaurate. Bei Überschreitung dieser Gehalte ist Sauerstoff nicht mehr der limitierende Faktor und Konzentrationsänderungen führen nur unwesentlich zu einer Erhöhung der mikrobiellen Aktivität.*

In Untersuchungen unterschiedlicher Aquifere (Toluol-Belastung 500 bzw. 900 µg/l Wasser) wurde festgestellt, dass der Sauerstoffgehalt zwar unterhalb von 5 Vol.-% O₂ im Boden bzw. 2 mg/l im Grundwasser die entscheidende Einflussgröße für den biologischen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen ist, oberhalb dieser Werte jedoch keinen Einfluss auf die Abbaurate hat (BROWN et al. 1995). Bodenluftmessungen über Grundwasserkontaminationen zeigen einen drastischen Rückgang der Sauerstoffgehalte bis hin zu anaeroben Verhältnissen, gekoppelt mit einer Zunahme der Kohlendioxidgehalte nahe der Schadstoffquelle (BHUPATHIRAJU et al. 2002). In der ungesättigten Bodenzone stellen NEWMAN & BARR (1997) keine Limitierung im Abbau von Diesel bei Gehalten oberhalb von 2-4 % Sauerstoff im Boden und einen eingeschränkten Abbau bis 1 % Sauerstoff fest. Bioreaktortests führten ebenfalls zu dem Ergebnis, dass mit einer Erhöhung der Sauerstoffgehalte oberhalb von 1 Vol.-% O₂ keine signifikante Änderung der Abbaurate bewirkt wird (HUPE et al. 1998). Eine beginnende Sauerstofflimitierung wurde kleiner 2 Vol.-% gemessen.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Sauerstoffverfügbarkeit als eine der entscheidenden Einflussgrößen für natürliche Selbstreinigungsprozesse im Boden betrachtet wird. Die Messung der Konzentrationsänderungen gibt wichtige Hinweise auf die Abbaugeschwindigkeit von MKW und BTEX. Erfolgt ein unzureichender Abbau von potentiell leicht abbaubaren Stoffen so liegt häufig ein Sauerstoffmangel vor (FRITSCH 1998). Sauerstoffgehalte in der Bodenluft werden gem. BBODSCHV (1999) nach den VDI-Richtlinien VDI 3865-2 (1998) und im Grundwasser gem. LABO (2002) nach DIN EN 25814 erfasst.

2.2.3.4.8 Kohlendioxid

Auf die Bedeutung von **Kohlendioxid** als Abbauprodukt in mikrobiologischen Prozessen wurde bereits in Zusammenhang mit dem Parameter Sauerstoff eingegangen (s. auch Abb. 2.7). Generell ist in der ungesättigten Bodenzone von einem Kohlendioxidanstieg bei der Mineralisierung von MKW und BTEX auszugehen.

Trotzdem kann die direkte Übertragung von Kohlendioxid-Messergebnissen auf **Abbauraten** von Kontaminanten aufgrund von Wechselwirkungen mit natürlichen Puffersystemen problematisch sein. In wässriger Phase wirkt der natürliche Karbonat-Puffer als Kohlendioxid-Senke und führt somit zu niedrigeren Gesamtgehalten.

In der Literatur werden Kohlendioxidgehalte aufgrund der mit Sauerstoff gekoppelten Messung in Respirationstests häufig als Parameter angegeben. In Labor- und Feldversuchen wurde der zu erwartende Kohlendioxidanstieg bei gleichzeitigem Sauerstoffverbrauch beim Abbau von Kontaminanten beobachtet. Die Kohlendioxid-Produktion als quantitativer Messparameter der Mineralisierungsrate von Kohlenwasserstoffen allgemein stellen FREIJER et al. (1996) bei Gehalten > 1.000 mg/kg fest. Je nach Versuchsaufbau wurden

Kohlendioxidzunahmen von bis zu 10 % beobachtet (WIDRIG & MANNING 1995, ALLEN-KING et al. 1996, LAHVIS & BAEHR 1996, HINLEIN & KELLEY 1999). Eine im Vergleich zum Sauerstoffverbrauch zu geringe Kohlendioxid-Produktion gibt Hinweise auf unvollständige Mineralisation (ALLEN-KING et al. 1996).

Kritischer beleuchten BAKER et al. (2000) über Respirationstests errechnete Abbauraten. In Laborversuchen wichen die für BTEX-dotierten Sand errechneten Abbauraten bis zu ± 50 % von den absoluten Kohlenwasserstoffverlusten ab. Des Weiteren verweisen sie darauf, dass die abiotische Kohlendioxid-Produktion durch Lösungsvorgänge in Sedimenten mit karbonatischen Mineralen zu höheren CO_2 -Raten im Vergleich zum Abbau von Kohlenwasserstoffen führt.

Im Grundwasser kann zu Kohlendioxid mineralisiertes Mineralöl als gelöster anorganischer Kohlenstoff (DIC = dissolved inorganic carbon) erfasst werden (ZEYER et al. 1999). Da sich die Bildung von DIC im Bereich einer Schadstofffahne aus der Mineralisierung von Mineralöl, der Auflösung von karbonatischen Mineralen in der Gesteinsmatrix des Aquifers und der Mineralisierung von organischem Kohlenstoff aus dem zufließendem Grundwasser zusammensetzt, kann der DIC alleine nicht als Maß für die Effizienz von Selbstreinigungsprozessen gewertet werden. Erst durch Analyse der Kohlenstoffisotope und mathematische Verfahren konnte berechnet werden, dass in den untersuchten Fallstudien 88 % des DIC aus der Mineralisierung von Mineralöl stammten.

Das durch biologische Abbauprozesse gebildete Kohlendioxid führt zu einer Aufhärtung des Sicker- und Grundwassers. Die Säurekapazität (DIN 38409-H 7) und die Karbonathärte (DIN 38405-D 8) im Wasser stellen damit einen einfach messbaren Parameter für natürliche Selbstreinigungsprozesse dar.

Die Bestimmung der Kohlendioxidgehalte in der Bodenluft wird gem. BBODSCHV (1999) nach den VDI-Richtlinien VDI 3865-2 (1998) durchgeführt. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf biologische Abbauraten sind die Randbedingungen, wie z.B. der karbonatische Anteil im Boden, zu berücksichtigen.

Da Kohlendioxid nur unter strikt anaeroben Bedingungen als Elektronenakzeptor fungiert (SCHLEGEL 1992), kann dieser Aspekt in der ungesättigten Bodenzone vernachlässigt werden und wird hier nicht weiter ausgeführt.

2.2.3.4.9 Nitrat

Nitrat wird von Mikroorganismen a) unter aeroben und anaeroben Bedingungen als Stickstoffquelle für die Synthese von Zellbestandteilen (assimilatorische Nitratreduktion) und b) unter anaeroben Bedingungen für die Nitrat-Atmung (dissimilatorische Nitratreduktion) genutzt (SCHLEGEL 1992). Für den Abbau organischer Substanzen und damit auch die

Mineralisierung von Kontaminanten ist die dissimilatorische Nitratreduktion von Bedeutung. Hierbei können die Prozesse der **Denitrifikation** und der Nitrat-Ammonifikation unterschieden werden.

Denitrifizierende Bakterien sind in der Lage, Nitrat über Nitrit zu gasförmigem Stickstoff zu reduzieren (SCHLEGEL 1992). In Abwesenheit von Sauerstoff wird in den aeroben Bakterien das zur Denitrifikation nötige Enzymsystem induziert und Nitrat als terminaler Elektronenakzeptor genutzt. Nitrat kann auch fakultativ anaeroben Bakterien als Elektronenakzeptor dienen. Bei dieser so genannten Nitrat-Ammonifikation wird zunächst Nitrat zu Nitrit reduziert. Statt einer Umsetzung zu gasförmigem Stickstoff wird Nitrit durch Vergärung ohne direkten Energiegewinn weiter zu Ammonium reduziert (SCHLEGEL 1992). Der Prozess der Denitrifikation wird gegenüber der Nitrat-Ammonifikation wegen seines höheren Energiegewinnes für die Mikroorganismen bevorzugt (WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESSOURCES 1999). Sie liefert nach der aeroben Respiration den größten Energiegewinn beim Umsatz kohlenwasserstoffhaltiger Verbindungen (vgl. Abb. 2.8).

Der Zusammenhang von Nitratgehalten und Abbauraten in Selbstreinigungsprozessen oder aktiven Sanierungsmaßnahmen wird meist im Hinblick auf das Kompartiment Grundwasser und nur peripher für die ungesättigte Bodenzone untersucht. Da aber gerade im Bereich der Kapillarzone von zeitweise anaeroben Bedingungen, in denen die denitrifizierenden Abbauprozesse greifen, ausgegangen werden muss, werden im folgenden auch die Literaturdaten aus der wassergesättigten Zone berücksichtigt.

LFU (1991) nennt zwei eindeutig nachgewiesene Wirkungen von Nitrat im reduzierenden Milieu:

- a) Es ermöglicht die biologische Oxidation von Eisen (II) zu Eisen (III).
- b) Es ermöglicht den Abbau organischer Substanzen mit OH- und COOH-Gruppen.

Damit ist Nitrat z.B. bei Schadensfällen mit Mineralölkohlenwasserstoffen vor allem indirekt am Abbau der Kontaminanten beteiligt ist. Seine Hauptfunktion ist die Entlastung des Sauerstoffbudgets in reduzierendem Milieu. Der in das anaerobe Milieu diffundierende Sauerstoff wird sofort durch biologischen (Teil-)Abbau von Kontaminanten und natürlichen organischen Substanzen sowie durch die biologische und chemische Oxidation von Ionen verbraucht. Die Produkte können dann bei Sauerstoffdefizit von Denitrifikanten weiter verwertet werden. Das pH-Optimum der Denitrifikation liegt schwerpunktmäßig bei pH 7-8.

BTEX- und MKW-belastetes Grundwasser weist im Bereich von Schadensquellen und im Abstrom eine deutliche Abnahme der Nitratgehalte im Vergleich zum Anstrom auf (BORDEN et al. 1995, HUTCHINS et al. 1995a und 1995b, SITTLER & CROSSMANN 1997, NEWELL et al. 1999, RIFAI et al. 1995). In Untersuchungen 7 verschiedener Standorte wurden bei Gesamt-Abbauraten von 7,7-31,6 mg/l MKW allein durch Nitratreduktion 0,2-4,5 mg/l MKW abgebaut (NEWELL et al. 1999). Die artifizielle Steigerung der Nitratgehalte bewirkte sowohl in Labor- als auch in Feldversuchen eine erhöhte Abbaugeschwindigkeit (ALLEN-KING et al. 1994a, MEIER-LÖHR & BATTERMANN 1998, ECKERT et al. 1998, CHAPPELLE 1999).

Auch in der ungesättigten Bodenzone wird Nitrat bei geringer Sauerstoffverfügbarkeit, wie z.B. in gering permeablen Böden, zu einem effektiven **Elektronenakzeptor**. In Säulenversuchen wurden mit Zugabe einer gesättigten Nitratlösung bis zu 4fache Abbauraten gegenüber einer Kontrollsäule erzielt (VENKATRAMAN et al. 1998). Bei Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen wurde ein hoher Abbau von MKW unter Nitrat- und Sulfat-reduzierenden Bedingungen (47 bzw. 54,5 %) festgestellt (BOOPATHY 2003). Unter Zugabe einer Mischung aus verschiedenen Elektronenakzeptoren wurde sogar ein Abbau von 81 % der Ausgangskonzentration erreicht.

Die Bestimmung der Nitratgehalte in Bodenproben (DIN 38409-H 28) und im Sicker- bzw. Grundwasser (DIN EN ISO 10304-1) ist von maßgeblicher Bedeutung beim Monitoring natürlicher Selbstreinigungsprozesse. Abnehmende Nitratgehalte weisen auf einen Verbrauch durch mikrobielle Abbauprozesse von MKW und ein zumindest zeitweises Sauerstoffdefizit hin. Auf die Funktion von Nitrat als Nährstoff wird in Kapitel 2.2.3.4.12 näher eingegangen.

2.2.3.4.10 Eisen

Beim Verbrauch der **Elektronenakzeptoren** kann neben der Denitrifikation eine Manganreduktion und eine Freisetzung von leichtlöslichem **Eisen(II)** durch Reduktion von Eisen(III)-hydroxiden stattfinden. In der Literatur werden die Eisenreduktion wie auch die Sulfatreduktion und die Methanogenese aufgrund der Verknüpfung der verschiedenen Abbauphasen häufig zusammen diskutiert (REICHERT et al. 1998, RÜGGE et al. 1998, RIFAI et al. 1995, ZEYER et al. 1999, SUBLETTE et al. 1997, SWANSON 1999, WIEDEMEIER et al. 1999, SCHULZE-MAKUCH (1998), PROMMER et al. 1998).

Unter anaeroben Bedingungen bildet sich beim Schadstoffabbau im Grundwasser zwischen nitratreduzierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen eine Zone der **Eisenreduktion** aus. Mit Hilfe der natürlichen Hintergrundgehalte an Eisen(II) und den Messwerten an gelöstem Eisen kann die Biodegradation durch Reduktion von Eisen(III) abgeschätzt werden (WIEDEMEIER et al. 1995b). Für den Abbau von 1 mg/l BTEX wird eine Eisen(II)-Produktion von 21,8 mg/l angenommen. Die Erhöhung des Fe(II)/Fe(III)-Verhältnisses in Bodenproben eines kontaminierten Aquifers weisen SUBLETTE et al. (1997) ebenfalls der anaeroben Biodegradation von Kohlenwasserstoffen durch Eisenreduktion zu. In Fallstudien zur natürlichen Selbstreinigung einer Schadstofffahne aus einem leckenden Heizöltank wurde eine schlagartige Zunahme der Fe^{2+} -Konzentration im Bereich des Schadensherdes (0,2 mMol) gegenüber dem Anstrom (< 0,05 mMol) gemessen (ZEYER et al. 1999).

Die Bestimmung der Eisengehalte in Wasserproben erfolgt gem. LABO (2002) nach DIN EN ISO 11885 (Nachweisgrenze 0,02 mg/l) oder DIN 38406-E 1 (Nachweisgrenze 0,01 mg/l).

Über Veränderungen der Eisengehalte in der ungesättigten Bodenzone bzw. im Sickerwasser liegen keine Literaturdaten vor. Auf die Funktion von Eisenoxiden im Boden wurde bereits in Kapitel 2.2.3.3 eingegangen. Die quantitative Bestimmung von Eisen in Feststoffen kann nach Probenaufschluss gemäß DIN 38406-E 1 erfolgen. Eine Regelung nach BBodSCHV (1999) liegt nicht vor.

2.2.3.4.11 Sulfat

Im aufeinander folgenden Verbrauch der **Elektronenakzeptoren** folgt die **Sulfatreduktion**, bei der Sulfat-Ionen zu Schwefelwasserstoff reduziert werden. Im Gegensatz zu den nitrat-reduzierenden Bakterien sind die sulfatreduzierenden Bakterien obligat anaerobe Organismen und damit an streng anaerobe Bedingungen gebunden (SCHLEGEL 1992).

Wie bei Nitrat werden in der Literatur überwiegend die Sulfatgehalte in Zusammenhang mit dem Abbau von MKW und BTEX im gesättigten Bodenbereich betrachtet.

Im Grundwasser geben sinkende Sulfat-Gehalte einen Hinweis auf dessen Verbrauch in biologischen Abbauprozessen. Wiederum ist ein Sulfatmangel direkt an der Schadensquelle und eine Steigerung der Gehalte mit zunehmender Entfernung zu beobachten (ZEYER et al. 1999, REICHERT et al. 1998, SUBLETTE et al. 1997, RIFAI et al. 1995, NEWELL et al. 1999, RÜGGE et al. 1998, SWANSON 1999, WIEDEMEIER et al. 1999, SCHULZE-MAKUCH (1998), PROMMER et al. 1998, DAVIS et al. 1994). WIEDEMEIER et al. (1995b) geben für 1 mg/l Sulfat einen BTEX-Abbau von 0,21 mg/l an.

Auf den häufig unterschätzten Einfluss sulfatreduzierender und methanogener Prozesse beim mikrobiellen Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen im Grundwasser verweisen ZEYER et al. (1999). In zwei Fallstudien wurde neben Nitrat ein deutlicher Verbrauch von Sulfat im Bereich des Schadensherdes festgestellt.

SUBLETTE et al. (1997) stellten trotz der Sulfat-Abnahme bzw. einer vollständigen Abwesenheit im Grundwasser in den Bodenproben der gesättigten Zone keine Veränderungen der Sulfat-Gehalte fest. Diese Ergebnisse sind etwas fragwürdig, da nach den Autoren der Sulfat-Bedarf im Grundwasser durch Lösung von Sulfatmineralen aus dem Boden gedeckt wird. Eine gleichzeitige Ausfällung von Eisensulfid-Niederschlägen im Boden wird auf die Sulfatreduktion zurückgeführt.

In Sickerwasserproben aus mineralölkontaminierten mittel-grobkörnigen Sanden konnten CAPUANO & JOHNSON (1996) hingegen steigende Sulfat-Gehalte mit zunehmendem Abbau beobachten. Während der Abbauprozesse stabile pH-Werte um den Neutralpunkt geben den Hinweis auf eine Pufferung durch die Oxidation von HS^- zu SO_4^{2-} . Die Quelle des Schwefelwasserstoffes liegt wahrscheinlich in schwefelhaltigen Substanzen von Mineralöl. Ob in diesem Fall Sulfat auch als Elektronenakzeptor einen Anteil am biologischen Abbau von MKW hat, wird in der Veröffentlichung nicht geklärt.

Bei ausreichenden Sauerstoffverhältnissen im Boden sollte das Phänomen der chemischen Schwefeloxidation bedacht werden. Des Weiteren ist der Einfluss sulfathaltiger Minerale im Boden bzw. die Lösung von Ionen mit dem Sickerwasser und die Zufuhr von Sulfat mit dem Niederschlag abzuwägen (vgl. Kap. 2.2.3.3.10). Schlussfolgernd bedeutet dies, dass Veränderungen der Sulfatgehalte in der ungesättigten Bodenzone keinen eindeutigen Indikator für mikrobiologische Abbauvorgänge darstellen, weil hier gegenläufige oben beschriebene Prozesse wirken. Im Grundwasser hingegen ist eine Messung der Sulfatgehalte (DIN EN ISO 10304-1) zur Beurteilung natürlicher Selbstreinigungsprozesse angezeigt.

2.2.3.4.12 Stickstoffquellen/ Ammonium

Nährstoffe sind für die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen und damit auch für den biologischen Abbau von Kontaminanten von Bedeutung. **Stickstoff** und Phosphor spielen dabei eine Schlüsselrolle, da sie in besonders hohen Konzentrationen benötigt werden (Makroelemente) und kontaminierte Böden aus diesem Grund häufig an beiden Elementen verarmt sind (HOFFMANN & VIEDT 1998). Aber auch weitere Elemente wie z.B. Kalium, Magnesium, Calcium, Natrium und Eisen sowie Spurenelemente (Zink, Mangan, Selen, Cobalt, Kupfer, Nickel) gehen für den mikrobiologischen Stoffwechsel benötigte Verbindungen ein. Ein nicht gedeckter Nährstoffbedarf kann sich also limitierend auf die Abbaukapazität auswirken.

Die für einen optimalen Abbau eines Schadstoffes benötigte **Gesamtstickstoffmenge** ergibt sich aus dem so genannten C:N:P-Verhältnis, mit dem das Verhältnis von Kohlenstoff in der organischen Substanz zum Stickstoff- bzw. Phosphorgehalt im Boden gemeint ist. C:N:P-Verhältnisse von 100:15:2 bis 100:10:1 wirken sich im Allgemeinen günstig auf Wachstumsbedingungen und Schadstoffabbau aus (ALEF 1994). In Abhängigkeit von den Standortfaktoren kann sich das optimale Verhältnis verschieben.

Zu Veränderungen der natürlichen Nährstoffverhältnisse bei Selbstreinigungsprozessen liegen keine Literaturdaten vor. Die ausgewerteten Untersuchungen beschränken sich auf den additiven Einsatz von Stickstoff bzw. Ammonium in Labor- und Feldversuchen.

ALLEN-KING et al. (1994a / 1994b) stellen eine Steigerung der Abbaurate von BTEX mit Zugabe von Ammonium fest. In Mikrokosmen (A-, B- und C-Horizonte) mit limitierter Stickstoff-Verfügbarkeit wurde mit Zugabe von Ammonium in hohen Konzentrationen (2.000-2.800 mg N/ kg Boden) eine Steigerung der Abbaurate von Toluol um das bis zu 100fache erreicht (ALLEN-KING et al. 1994a). Diese Ergebnisse wurden in weiteren (Feld-)Versuchen mit verschiedenen Toluol-Konzentrationen (oberflächige Dotierung) bestätigt (ALLEN-KING et al. 1994b). Eine toxische Wirkung wird trotz der extrem hohen Schadstoff-Konzentrationen von den Autoren nicht beschrieben. In Bioreaktor-Tests bei 20°C wurde ebenfalls eine erhöhte Abbauaktivität mit Stickstoff-Zugabe erreicht (NOCENTINI et al. 1998). Das optimale C:N-Verhältnis wird hier mit 50:1 angegeben.

CARRERA et al. (1997) erreichten in einem hochkontaminierten Boden (8 % Öl) bei Zugabe von Nährstoffen im Verhältnis C:N:P von 150:1:0,25 eine Biodegradation von 45 % und mit Zugabe eines sich langsam freisetzenden Düngers ("slow-release-fertilizer") eine Biodegradation von 54 % gegenüber 21 % Biodegradation ohne zusätzliche Nährstoff-Zufuhr.

Ähnliche Resultate finden DRAKE et al. (1995), die mit einer wöchentlichen Nährstoffzugabe einen 60% höheren Abbau von Raffinerie-Öl gegenüber dem Kontrollversuch erzielten. NOVAK et al. (1995) ermitteln in mit Mineralöl-dotierten (54.000 mg/kg) und 2 Jahre gealterten Böden 33-50% höhere Abbauraten unter Nährstoffzugabe. Die Höhe des Abbaus hängt dabei nach MARGESIN et al. (2000) nicht nur von der Nährstoffkonzentration sondern auch von der Nährstoffquelle ab.

BAKER et al. (1994) stellen in Säulenversuchen mit sandigem Lehm (natürliche Stickstoffgehalte 2,9 mg $\text{NH}_4^+\text{-N}$ / kg und 2,0 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ / kg) nur bei Zugabe von geringer Menge NH_4/NO_3 eine erhöhte Toluol-Mineralisation fest. Während bei einer Erhöhung der Stickstoffkonzentrationen bis 10 mg /kg Boden eine Stimulierung, d.h. eine Erhöhung der Abbaurate um den Faktor 1,5 beobachtet wurde, setzten bei 40 mg /kg bereits Hemmeffekte ein. Obwohl solche Konzentrationen noch keine toxische Wirkung auf die Mikroorganismen im Boden haben sollten, ist nach BAKER et al. (1994) nicht auszuschließen, dass bestimmte Arten in ihren Abbauprozessen gehemmt werden.

Dem entgegen stellten WIDRIG & MANNIG (1995) fest, dass die natürlichen Nitratgehalte (hier: 0,5 mg/kg) für die Stickstoffversorgung während des Abbaus von Dieselöl ausreichend sein können. Bei Säulenversuche mit verschiedenen Nährlösungen wurden 97 % des zugegebenen Ammoniums (10 mg/l $\text{NH}_4^+\text{-N}$) im Eluat wiedergefunden, wohingegen Nitrat und Nitrit unter der messbaren Nachweisgrenze lagen. Daraus schließen die Autoren, dass unter bestimmten Bedingungen (6.200 mg/kg Dieselöl, Sand-Schluff-Tonboden, Nitratgehalt 0,5 mg/kg, etc.) die Nährstoffgehalte nicht die limitierenden Faktoren im Schadstoffabbau sind.

Für die quantitative Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes im Boden wird DIN ISO 11261, für Nitrat- und Ammoniumgehalte DIN 38409-H 28 eingesetzt. Für Wasserproben empfiehlt LABO (2002) die Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs nach DIN 38406-E 5 oder DIN EN ISO 11732.

Festzuhalten bleibt, dass der Stickstoffgehalt einen wichtigen Parameter für Veränderungen in der Nährstoffsituation durch natürlicher Selbstreinigungsprozesse MKW- und BTEX-belasteter Böden darstellt und damit indirekt starke Auswirkungen auf die mikrobielle Aktivität im Boden hat. Tendenziell wurden unter Stickstoffversorgung im Überschuss höhere Abbauraten von MKW erzielt. Hemmeffekte ab einer Konzentration größer 40 mg N/ kg Boden wurden nur in einem Fall beschrieben (BAKER et al. 1994). BOSSERT & COPMPEAU (1998) geben toxisch Effekte bei C:N-Verhältnissen kleiner 20:1 an. Eine repräsentative Untergrenze, ab der limitierende Effekte durch Stickstoffunterversorgung einsetzen, kann anhand der aufgeführten Literaturdaten nicht festgesetzt werden.

Der Parameter 'Ammonium' wird unter dem Kapitel 'Potentielle Nitrifikation' (Kap. 2.2.3.5.3) noch genauer behandelt.

2.2.3.4.13 Phosphor/ Phosphat

Phosphor gehört mit zu den wichtigsten der für den Stoffwechsel benötigten Elemente. In der Biosphäre liegt es nahezu ausschließlich in Form von Phosphaten vor (SCHLEGEL 1992). Auf die Bedeutung der **Nährstoffe** für die Abbauleistung von Mikroorganismen wurde im vorherigen Abschnitt bereits eingegangen. Das für den optimalen Abbau von Schadstoffen angegebene Verhältnis von Kohlenstoff zu Phosphor wird mit C:P von ca. 100:2 bis 100:1 angegeben (ALEF 1994).

Über den Einfluss von verfügbarem Phosphor auf den Abbau von Kontaminanten liegen kaum Literaturdaten vor. Häufig wird Phosphat als Nährstoff in Säulenversuchen kombiniert mit Ammonium eingesetzt (NOCENTINI et al. 1998, CARRRERA et al. (1997), DRAKE et al. (1995), NOVAK et al. (1995), DAVIS et al. (1995), DAVIS et al. (1998b), SCHULZE-MAKUCH (1998). Zwar werden positive Auswirkungen bzgl. des Abbaus von Kontaminanten festgestellt, die Wirkung der einzelnen Nährstoffe aber nicht getrennt dargestellt.

In den bereits beschriebenen Versuchen von WIDRIG & MANNIG (1995) wurden analog zum Nährstoff Stickstoff nur 4-6 % der zugegebenen Phosphatmenge (6 mg/l PO_4^{3-}) durch Abbauprozesse verbraucht. Inhibitorische Effekte durch zu hohe Phosphatgehalte wurden in den oben genannten Veröffentlichungen nicht beschrieben.

Für die Bestimmung des verfügbaren Phosphats existieren keine Vorgaben nach BBodSchV (1999). Die Phosphatgehalte im Boden können nach der PMB(Blau-) Methode (VDLUFA I, 6.2.1.1.) ermittelt werden. Für die Bestimmung von Phosphor bzw. Phosphat in Wasserproben stehen nach LABO (2002) verschiedene Methoden zur Auswahl: DIN EN 1189, DIN EN ISO 10304-2 (LAWA Merkblatt P 11), DIN EN ISO 11885 (LAWA Merkblatt P 13 und P 3/1).

Wie im Falle des Stickstoffes können über den Parameter Phosphor/Phosphat die natürlichen Nährstoffbedingungen im Boden geklärt werden. Negative Effekte bestimmter Phosphorkonzentrationen auf das Abbauverhalten der Mikroorganismen sind anhand der Literaturquellen nicht quantifizierbar.

2.2.3.4.14 TOC / DOC

Organische Substrate als Energie- und Kohlenstoffquelle zum Aufbau der Zellsubstanz von Mikroorganismen wurden bereits unter dem Parameter 'Kontaminanten' (Kap. 2.2.3.1) abgehandelt. In diesem Zusammenhang spielen organische Kohlenstoffquellen, ausgedrückt als Gesamtkohlenstoffgehalt im Boden (TOC = total organic carbon) bzw. gelöster

Kohlenstoff (DOC = dissolved organic carbon) eine wichtige Rolle. Als **Elektronendonator** steht der **TOC/ DOC** auf der einen Seite in Konkurrenz zum Abbau von Schadstoffen. Auf der anderen Seite kann er Einfluss auf den cometabolischen Abbau von Schadstoffen nehmen.

Außerdem ist der organische Kohlenstoffgehalt ein entscheidender Parameter für Adsorptionsvorgänge im Boden (s. Kap. 2.2.3.3.6). Der TOC liegt bei sandigen Böden zwischen 0,1 und 0,5% und kann in humusreichen Gebieten auch Werte von 2 bis 3 % erreichen (LFU 1991). Je höher der TOC- Gehalt ist, umso deutlicher beeinflussen die Adsorptionsvorgänge im Untergrund auch die mikrobiellen Abbauprozesse. Auf der einen Seite werden durch die Anlagerung von Kontaminanten an die natürlichen organischen Bodensubstanzen die Verweilzeiten im Boden und damit die Abbauproduktivität erhöht, andererseits aber auch die Verfügbarkeit und Mobilität herabgesetzt.

Der Anteil an organischer Substanz wird in der Bodenkunde häufig über den Kohlenstoffgehalt bestimmt. Dabei wird für eine Überschlagsrechnung der Faktor 2 angewendet, entsprechend 50 % C in der organischen Substanz (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Bei der Messung des TOC wird aber sowohl der natürliche als auch der über Schadstoffe eingetragene organische Kohlenstoff erfasst. Das bedeutet, dass für kontaminierte Böden der TOC nicht zur Abschätzung des Humusgehaltes verwendet werden kann.

In der veröffentlichten Literatur wurden für die ungesättigte und gesättigte Bodenzone Angaben zum TOC- oder DOC- Anteil häufig nur zur Charakterisierung der Böden oder des Grundwassers gemacht. TOC-Gehalte und Abbauraten dagegen wurden nur in einem Fall in Beziehung gesetzt.

HUESEMANN & MOORE (1994) führten Respirationstests nach der Dotierung mit Rohöl (5 Gew.-% im Boden) in 3 Böden mit unterschiedlichen natürlichen Kohlenstoff-Gehalten (0,4 %, 14 %, 21 %) durch. Mit Zunahme der Kohlenstoff-Konzentration wurde eine Steigerung der Sauerstoffproduktion (erhöhte Abbauraten) beobachtet. Nach den Autoren müssen diese Ergebnisse bei der Beurteilung der Abbauraten von Kontaminanten mittels Respirationstests mit einbezogen werden. In Böden mit hohen natürlichen Kohlenstoff-Gehalten stellt die Bodenatmung keinen quantitativen Indikator für den Abbau von Kontaminanten dar. Erst bei einem Anteil von natürlichem Kohlenstoff kleiner 0,4 % (40.000 mg/kg) ist die Bodenatmung repräsentativ für den Schadstoffabbau (HUESEMANN & MOORE 1994). Trotz dieses im Verhältnis zu den meisten Schadstoffverunreinigungen immer noch sehr hohen natürlichen Kohlenstoffgehaltes können die Ergebnisse damit erklärt werden, dass natürliche Kohlenstoffverbindungen nur sehr langsam metabolisiert werden.

Mit der Sorptionskapazität quartärer Sedimente eines Grundwasserleiters beschäftigen sich KLEINEIDAM et al. (1999). Sandige Sedimente mit niedrigen Kohlenstoffanteilen (40-90 mg/kg) zeigten kaum Sorption gegenüber hydrophoben organischen Stoffen.

Der TOC bzw. DOC ist für Boden- und Wasserproben ein wichtiger Indikator für den cometabolischen Abbau von Schadstoffen und die potentielle Adsorption von MKW an die natürliche organische Substanz. Eine normierte Bestimmung des TOC/DOC in Bodenproben wird durch DIN ISO 10694 geregelt. Für Wasserproben empfiehlt LABO (2002) die DIN EN 1484 (LAWA Merkblatt P 14).

2.2.3.4.15 Molekularer Wasserstoff

Molekularer Wasserstoff entsteht während des Abbaus organischer Substanzen in anaerobem Milieu. Der Wasserstoff dient einem Teil der Bakterien, die mit den wasserstoffproduzierenden Gärorganismen vergesellschaftet sind, als Elektronendonator in den bereits aufgeführten Reduktionsprozessen beim Abbau organischer Substanzen unter reduzierenden Bedingungen (SCHLEGEL 1992). Bei Sauerstoffzufuhr erfolgt die sofortige Oxidation des Wasserstoffs zu freien Wasserstoffionen (H^+ bzw. H_3O^+).

Die Konzentration an gelöstem Wasserstoff im Grundwasser dient zur Ermittlung des terminalen Elektronenakzeptor-Prozesses und damit zur Festlegung der für die natürlichen Rückhalte- und Abbauvorgänge wichtigen Redoxbedingungen (UMWELTBUNDESAMT 2000). Für den Prozess der Denitrifikation werden Wasserstoff-Gehalte von $< 0,1 \text{ nmol/l}$, für die Eisenreduktion von $0,2\text{-}0,8 \text{ nmol/l}$, für die Sulfatreduktion von $1,0\text{-}4,0 \text{ nmol/l}$ und für die Methanogenese Gehalte $> 5,0 \text{ nmol/l}$ angegeben.

Literaturquellen, die sich näher mit den Zusammenhängen von Wasserstoffgehalten und mikrobiellem Abbau beschäftigen, konnten in der Literatur-Recherche nicht ermittelt werden. LIBELO et al. (1998) erwähnt, ohne genauer auf die Ergebnisse einzugehen, die Messung des gelösten Wasserstoffes für das Monitoring einer Schadstofffahne im Grundwasser.

In der Annahme eines nur untergeordnet stattfindenden Abbaus unter anaeroben Bedingungen ist die Einflussgröße 'Molekularer Wasserstoff' im ungesättigten Bodenbereich nur von sekundärem Interesse.

2.2.3.4.16 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff stellt ebenfalls einen möglichen **Elektronendonator** dar. Bei der Sulfatreduktion entsteht als Hauptprodukt neben Wasser und Kohlendioxid Schwefelwasserstoff (vgl. Kap. 2.2.3.4.11). Der Hauptanteil des in der Natur gebildeten Schwefelwasserstoffs (H_2S) entstammt dieser Reaktion (SCHLEGEL 1992). Da es sich bei den sulfatreduzierenden Bakterien um obligat anaerobe Organismen handelt, steht Schwefelwasserstoff damit als Indikator für streng anaerobe Milieubedingungen. Nur sehr wenige anaerobe Bakterien nutzen elementaren Schwefel als Elektronenakzeptor. Auch bei dieser so genannten "Schwefel-Atmung" entsteht Schwefelwasserstoff (SCHLEGEL 1992).

CAPUANO & JOHNSON (1996) geben bei Kontaminationen im ungesättigten Bereich als Schwefelwasserstoffquelle schwefelhaltige Substanzen des Mineralöls an. Durch Oxidation von HS^- zu SO_4^{2-} kann der Schwefelwasserstoff hier als pH-Puffer wirken (vgl. Kap. 2.2.3.4.11).

Außer im Grundwasserschwankungsbereich kommt dem Parameter 'Schwefelwasserstoff' in der ungesättigten Bodenzone aufgrund der nicht zu erwartenden derart streng reduzierenden Bedingungen kaum eine Bedeutung zu. Über die Auswirkungen der erwähnten Schwefelbestandteile im Mineralöl liegen keine weiteren Informationen vor.

2.2.3.4.17 Methan

In anaerobem Milieu wird bei vollständiger Zehrung anderer energetisch günstigerer Elektronenakzeptoren Kohlendioxid zu Methan reduziert. Diese so genannte **Methanogenese** folgt beim Abbau von MKW im Grundwasser im Allgemeinen der Sulfatreduktion.

Methangehalte über dem natürlichen Hintergrund-Wert geben bei Mineralölkontaminationen im Grundwasser einen eindeutigen Hinweis auf den mikrobiellen Abbau (WIEDEMEIER et al. 1995b). Beim Abbau von 1 mg/l BTEX entstehen 0,78 mg/l Methan während der Methanogenese. Die Methanogenese wird in der Literatur häufig nur in Zusammenhang mit den vorangehenden Reduktionsphasen diskutiert (REICHERT et al. 1998, RIFAI et al. 1995, ZEYER et al. 1999, BALCELLS 1999, WIEDEMEIER et al. 1999, SCHULZE-MAKUCH 1998, BAEDECKER et al. 1993).

Methan-Konzentrationen in der Bodenluft wurden z.B. von HERS et al. (2000) bestimmt. In einem BTEX belasteten Bodenprofil unter einem Gebäude wurden parallel zum Anstieg der BTEX-Gehalte (0,001- 50mg/l) und zur Abnahme der Sauerstoffgehalte (12-0 Vol.-%) zunehmende Methangehalte in der Bodenluft (ca. 6-12 Vol.-%) gemessen. CHAPLIN et al. (2003) und BHUPATHIRAJU et al. (2002) konnten in einer Feldstudie einen massiven Anstieg der Methankonzentrationen in der Bodenluft über Grundwasserkontaminationen beobachten. Insbesondere nahe der Schadstoffquelle verschoben sich in dieser Zeit die mikrobiellen Abbauprozesse von vorrangig aerob zu methanogen. Deutliche Unterschiede in der Methankonzentration stellten auch SALMINEN et al. (2004) zwischen Bodenluftpegeln eines MKW-kontaminierten Standorts und eines unkontaminierten Vergleichsareals fest.

In der ungesättigten Bodenzone werden im Normalfall keine strikt anaeroben Bedingungen für die Methanogenese erreicht, so dass in gut bis mittelmäßig durchlüfteten Böden der Nachweis signifikanter Konzentrationsänderungen von Methan in der Bodenluft einen deutlichen Hinweis auf biologische Abbauprozesse gibt. Neuere Literaturquellen geben Hinweise auf das zumindest temporäre Ablaufen methanogener Abbauprozesse.

2.2.3.5 Biologische Parameter

Neben den bisher genannten Parametern spielen auch die biotischen Faktoren beim Abbau von Schadstoffen eine entscheidende Rolle. Boden und Grundwasser sind meist bis in weite Tiefen mit einer Vielzahl verschiedener Mikroorganismen besiedelt, die sich als komplexes Gefüge und in Wechselwirkung mit abiotischen Standortfaktoren auf natürliche Selbstreinigungsprozesse auswirken. Der Begriff Mikroorganismen bezieht sich hier primär auf **Bakterien**, die insbesondere bei überwiegend pH-neutralem Milieu im Boden deutlich stärker vertreten sind als Pilze. Die **Bodenatmung** ergibt sich aus dem Sauerstoffverbrauch bzw. der Kohlendioxidbildung beim mikrobiellen Abbau von Kontaminanten. Einen weiteren Hinweis auf die mikrobielle Bodenatmung liefert die **Dehydrogenase-Aktivität**. Der Prozess der **potentiellen Nitrifikation** kann als sensibler Indikator für toxische Substanzen im Boden herangezogen werden. Darüber hinaus kann sich die Nitrifikation durch Sauerstoffverbrauch und Verschiebung der Mikroorganismenpopulation hemmend auf den Schadstoffabbau auswirken.

2.2.3.5.1 Bakterienzellzahl/ mikrobielle Biomasse

Nach ihren Nährstoffbedürfnissen unterscheidet man 'Heterotrophe Mikroorganismen', die organische Substanzen als Kohlenstoffquelle zum Wachstum benutzen, und 'Autotrophe Mikroorganismen', die Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle nutzen. Während **heterotrophe Bakterien** direkt Kontaminanten abbauen können, sind die **autotrophen Bakterien** von indirekter Bedeutung, indem sie das Milieu eines Standortes beeinflussen (LFU 1991). Auf die je nach den Sauerstoffverhältnissen unterschiedlich ausgebildeten Bakterienspektren (aerob, fakultativ anaerob, obligat anaerob) wurde bereits bei der Diskussion um den Einfluss von Elektronenakzeptoren auf den Abbau von MKW eingegangen. MKW-Kontaminationen führen meist zu einer Vermehrung der im Boden vorhandenen (autochthonen) Mikroorganismen, die in der Lage sind Kohlenwasserstoffe abzubauen (FRITSCH 1998; ATLAS & CERNIGLIA 1995).

In den untersuchten Literaturquellen werden zum Teil **Bakterienzellzahlen** bzw. die **mikrobielle Biomasse** als Parameter für einen mikrobiellen Schadstoffabbau herangezogen. Trotz der Entwicklung in Isolierungs- und Kulturmethoden stellen methodische Probleme die Hauptbegrenzung in der quantitativen und qualitativen Erfassung der Mikroorganismen im Boden dar (siehe u.a. SCHINNER & SONNLEITNER 1996).

Grundsätzlich wird in Böden mit biotischem Milieu gegenüber sterilen Böden ein stärkeres Rückhaltvermögen für Öl festgestellt (DUCREUX et al. 1994, CARBERRY 1998, BAKER et al. 1994). Ein Vergleich sterilisierter und nicht sterilisierter Bodensäulen zeigt, dass der mikrobielle Abbau in wässriger Phase die Verflüchtigung von MKW in die gasförmige Phase reduziert (CARBERRY 1998). Nach einer Versuchsdauer von 20 Tagen waren in abiotischem Milieu 300 mg/l und in biotischem Milieu weniger als 50 mg/l in die Gasphase übergetreten.

Das Phänomen einer verstärkten Toluol-Verflüchtigung in sterilisierten Böden beobachten auch BAKER et al. (1994).

Dass eine möglichst hohe Bakterienzellzahl allerdings nicht unbedingt zu einer verbesserten Abbauleistung von Kontaminanten führt, belegen Versuche von HUESEMANN & MOORE (1994), die für Rohölkonzentrationen von 2, 5 und 10 % im Boden bei Zugabe zusätzlicher Bakteriensuspensionen sogar einen verlangsamten Abbau von MKW feststellten. Dieses Phänomen kann unter anderem damit erklärt werden, dass gegenüber MKW andere organische Komponenten bevorzugt abgebaut werden. Auch CARRERA et al. (1997) halten die ursprüngliche Mikroflora (eutrophe Bakterien: 3×10^6 CFU = colony forming units, Kohlenwasserstoff-oxidierende Bakterien: $> 1 \times 10^6$ MPN = most probable number) des von ihnen untersuchten Standortes für ausreichend, um MKW in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone ohne Zusatz von allochthonen Bakterienkulturen abzubauen.

BENCKISER (2000) beschäftigt sich mit den Mikroorganismen in der Dränzone (Zone zwischen Wurzelraum und Grundwasseroberfläche). Hier haben jene Bakterienarten ökologische Vorteile, die zusätzlich zur aeroben Atmung über einen anaeroben Stoffwechsel verfügen (anaerobe Atmung, Gärung). Für den Gärungsstoffwechsel sind die Verfügbarkeit von vergärbaren Zuckern oder Aminosäuren und reduktive Bedingungen Voraussetzung. Die Energieausbeute ist bei der Gärung relativ gering. Verfügen die Bakterien dagegen über anaerobe Atmungsstrategien sind sie für die Besiedelung der relativ nährstoffarmen Dränzone in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Das breite Angebot an Elektronenakzeptoren, das in semiaeroben Böden zur Verfügung steht, ermöglicht eine bessere Energieausnutzung verbunden mit einer flächendeckenderen Besiedlung und der Ausbildung ausgeprägter Redoxgradienten, wodurch oxidative und reduktive Abbaustrategien nebeneinander zum Tragen kommen.

Zusammengefasst ist für die meisten Böden von einer den Standortbedingungen angepassten Mikroflora auszugehen, die ausreichend ist, um Mineralöl-Kontaminanten abzubauen. Eine Messung als Parameter z.B. durch Quantifizierung MKW-abbauender Bakterien ist sehr aufwendig und hinreichend über die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Respirationstests (s. Kap. 2.2.3.5.2) abgedeckt.

2.2.3.5.2 Bodenatmung

Als **Bodenatmung** bezeichnet man die Basal- und substratinduzierte Atmung (ALEF 1994). Unter die Basalatmung fällt der in Respirationstests gemessene Sauerstoffverbrauch bzw. die Kohlendioxidbildung beim Umsatz der organischen Substanz im Boden. Die substratabhängige Atmung ist dagegen die Bodenatmung nach Versetzen des Bodens mit zusätzlichen Substraten wie z.B. Glucose. Die Bodenatmung ist ein Maß für die mikrobielle Biomasse im Substrat.

Der Zweck der Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden (Masse der intakten mikrobiellen Zellen) besteht in der Einschätzung des Potentials eines Bodens unter anderem organische Stoffe abzubauen (DIN ISO 14240-1). Teil 1 der Norm legt ein 'Substrat-induziertes Respirationsverfahren' zur Bestimmung der aktiven heterotrophen mikrobiellen Biomasse in landwirtschaftlichen und mineralischen Böden vor. Bezugspunkt ist nach DIN ISO 14240-1 die Kohlendioxid-Entwicklung. Teil 2 der Norm sieht eine Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden über die gesamte extrahierbare organische Fraktion aus frisch abgetöteten Mikroorganismen vor (DIN ISO 14240-2). Die neuste Norm zur Bestimmung der mikrobiellen Biomasse stellt die DIN 19737 dar.

Auf die Bedeutung der Bodenatmung zur Abschätzung biologischer **Abbauraten** von MKW wurde in den Kapiteln 'Sauerstoff' (Kap. 2.2.3.4.7) und 'Kohlendioxid' (Kap. 2.2.3.4.8) bereits ausführlich eingegangen. DAVIS et al. (1998a), HERS & ZAPF-GILJE (1998), HERS et al. (2000), ONG et al. (1994), WIDRIG & MANNING (1995), LEE (1993), HUESEMAN & MOORE (1994), HUPE et al. (1998) u. a. bestimmen die Bodenatmung mittels der Messung von Sauerstoff/Kohlendioxid in Respirationstest. Auch auf die Verfälschung der Kohlendioxid-Ergebnisse durch abiotische CO₂-Bildung in karbonathaltigen Böden oder pH-Pufferung wurde bereits verwiesen, weshalb ein sicherer Nachweis der Atmungsaktivität ausschließlich über den Sauerstoff-Verbrauch möglich ist.

Die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Bodenproben über die 'Bodenatmung' stellt aufgrund des direkten Zusammenhanges mit biologischen Abbauprozessen von MKW und BTEX einen wichtigen Parameter dar und sollte zusätzlich zur Bestimmung der physiko-chemischen Parameter Sauerstoff und Kohlendioxid nach den genannten DIN-Normen erfolgen.

2.2.3.5.3 Dehydrogenase-Aktivität

Die Atmungsaktivität in kontaminierten Böden kann auch über die **Dehydrogenase-Aktivität** ermittelt werden (ALEF 1994).

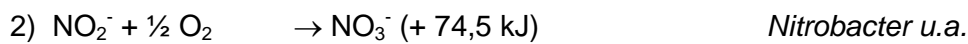
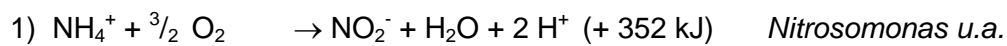
Dehydrogenasen spielen als Enzyme der Atmungskette bei der Energiegewinnung der Organismen eine wichtige Rolle (SCHLEGEL 1992). Sie bewirken durch Übertragung von Wasserstoffatomen die vollständige Oxidation organischer Verbindungen. Die Dehydrogenase-Aktivität kann deshalb als Indikator für biologische Redoxsysteme und als Maß für die mikrobielle Aktivität im Boden eingesetzt werden (DIN 19733-1).

In der Literaturrecherche ergaben sich in Zusammenhang mit dem Abbau von MKW und BTEX in der ungesättigten Bodenzone lediglich bei WAARDE et al. (1995) Hinweise auf die Messung der Dehydrogenase-Aktivität. Die Autoren verwenden das TTC-Verfahren nach THALMANN (1968), welches mit Verweis auf die gleiche Quelle in der DIN 19733-1 näher beschrieben wird. Nach DIN 19733-2 kann die Dehydrogenase-Aktivität auch im INT-Verfahren bestimmt werden. In Laborversuchen ergab sich in Mineralöl-dotierten Böden parallel zur Kohlendioxid-Produktion ein Anstieg der Dehydrogenase-Aktivität mit der Zeit,

der im unkontaminierten Vergleichsboden dagegen sehr viel geringer ausfiel. WAARDE et al. (1995) halten die Dehydrogenase-Aktivität damit für einen guten Indikator für die Biodegradation in kontaminierten Böden.

2.2.3.5.4 Potentielle Nitrifikation

Dem unter den Elektronenakzeptoren beschriebenen Prozess der Nitratreduktion beim Abbau von Schadstoffen unter anaeroben Bedingungen steht die **potentielle Nitrifikation**, d.h. die zweistufige mikrobielle Umwandlung von **Ammonium** über Nitrit zu Nitrat gegenüber (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998).



Die Nitrifikanten sind streng **autotroph**, d.h. sie sind in der Lage, CO_2 als Kohlenstoffquelle zu nutzen (AHL et al. 1996). Die Energiegewinnung erfolgt aus der Oxidation von Ammonium bzw. Nitrit.

Bei der Mineralisierung stickstoffhaltiger Verbindungen freiwerdende Ammonium-Ionen werden rasch oxidiert (SCHLEGEL 1992). Diese Reaktion bewirkt eine Ansäuerung des Bodens und damit eine Steigerung der Löslichkeit der Mineralien wie Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphat. Das pH-Optimum liegt bei pH 7-8. Der Bereich der Nitrifikation ist sehr eingeschränkt, da freies Ammonium (alkalisch) und salpetrige Säure (saurer Bereich) auf *Nitrobacter* toxisch wirken.

Neben der autotrophen Nitrifikation wirken in sehr untergeordneter Stellung auch **heterotrophe Bakterien** an der Umsetzung von Ammonium zu Nitrat mit. Allerdings ist der Prozess nicht mit Biomasseproduktion verknüpft und die Nitrifikationsrate ist um den Faktor 10^3 - 10^4 kleiner als bei den autotrophen Nitrifikanten (SCHLEGEL 1992).

Eine Reduzierung der Oxidationsaktivität von Nitrifizierern muss nicht zwangsläufig signifikante Konsequenzen für das Ökosystem nach sich ziehen, kann jedoch als sensibler Indikator für toxische Substanzen im Boden herangezogen werden (DECHEMA 1995). Liegt die Nitrifikation unter einem Richtwert von $100 \text{ ng NO}_2\text{-N/ 5h}\cdot\text{g TS}$ deutet dies auf eine Beeinträchtigung des Bodenlebens hin.

ALEF (1994) beschreibt eine verstärkte Nitrifikation vor allem bei hohen Sauerstoffgehalten, Temperaturen um 30°C , niedrigen Schadstoffkonzentrationen oder schlechter Bioverfügbarkeit der Schadstoffe und bei karbonatischen Böden. Durch die Verschiebung der Population in Richtung chemolithoautotropher Organismen kann die Schadstoffelimination gehemmt werden, da in diesem Fall weniger organische Verbindungen und damit auch

weniger organische Schadstoffe oxidiert werden. Wird bei noch nennenswerten Schadstoffkonzentrationen die Ammonium- und Sauerstoffzufuhr unterbrochen, kann das vorher akkumulierte Nitrat als alternativer Elektronenakzeptor für den weiteren Schadstoffabbau fungieren.

Eine genauere Quantifizierung der Effekte der potentiellen Nitrifikation auf natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse konnte den ausgewerteten Literaturquellen nicht entnommen werden. Eine Messung des Parameters (ISO/DIS 15685) gibt in Kombination mit den Nitratgehalten wichtige Hinweise auf den Anteil nitrifizierender bzw. denitrifizierender Prozesse im Boden.

2.3 Wertigkeit und Auswahl der Parameter

Zur Auswahl der **Schlüsselparameter** für natürliche Selbstreinigungsprozesse wurde ein Bewertungskatalog zusammengestellt (Tab. 2.9), der die prinzipielle Relevanz der jeweiligen Parameter (Voreinstufung) und die Ergebnisse der Literaturrecherche berücksichtigt. Mit den folgenden Erläuterungen sollen die Bewertungskriterien transparent gemacht werden. Die Einstufung der Parameter erfolgt unabhängig von individuell variierenden Standorteinflüssen und hat somit einen allgemeinen, d.h. standortübergreifenden Charakter.

Bei der Übertragbarkeit des Kataloges auf konkrete Fälle ist die Relevanz der Parameter für natürliche Selbstreinigungsprozesse in Abhängigkeit vom Standort und von vorliegendem Wissensstand, zum Beispiel aus bereits erfolgten Untersuchungen, gegebenenfalls anders einzustufen. Ebenso ist fachlich und technisch zu prüfen, welche der in der Liste genannten Kompartimente sich für die Bestimmung der jeweiligen Schlüsselparameter anbieten.

Erläuterungen zum Bewertungskatalog zur Auswahl der Schlüsselparameter

Relevanz nach Voreinstufung: Bewertung der grundlegenden Eigenschaften und Auswirkungen eines Parameters unmittelbar auf natürliche Selbstreinigungsprozesse oder auf andere für natürliche Selbstreinigungsprozesse wichtige Parameter unter den für hiesige Verhältnisse relevanten Bedingungen.

So kann sich beispielsweise der Parameter 'Stickstoffquellen/ Ammonium' auf den biologischen Schadstoffabbau auswirken, weil er in der Nährstoffversorgung der Böden und damit für das Bakterien-Wachstum eine sehr wichtige Rolle spielt. Andere Parameter wie z.B. 'Salinität' werden unter dem auf mitteleuropäische (Klima-)Verhältnisse bezogenen

Bewertungsmaßstab als weniger relevant eingestuft, als dies in Regionen mit versalzten Böden der Fall wäre.

Relevanz nach Literaturrecherche: Bewertung der Literaturquellen aus der Literaturrecherche nach Datenlage, Aussagekraft für natürliche Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Unter den genannten Kriterien wurde Aussagekraft und Reproduzierbarkeit stärker gewichtet als die Anzahl der veröffentlichten Untersuchungen zu dem jeweiligen Parameter.

Kompartiment/Matrix: Auflistung der für den jeweiligen Parameter zu berücksichtigenden Kompartimente 'Boden', 'Bodenluft', 'Sickerwasser', 'Grundwasser', 'Niederschlagswasser' und 'Luftatmosphäre'.

Relevanz für 'Natural Attenuation': Gesamtbewertung der jeweiligen Parameter nach Voreinstufung und Literaturrecherche.

Verschiedene Faktoren und Überlegungen sind in die Diskussion eingegangen, die nach Abwägung der Einflüsse auf natürliche Selbstreinigungsprozesse und der Betrachtung des Parameters im Gesamtzusammenhang zu der Bewertung geführt haben.

Schlüsselparameter lt. Antrag: Kennzeichnung der im Zuwendungsantrag benannten Schlüsselparameter.

Tab. 2.9: Bewertungskatalog der Parameter mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse

Einteilung	Einzelparameter	Relevanz nach Vor-einstufung	Relevanz nach Literatur-recherche	Komparti-ment/ Matrix ^{*1}	Relevanz für 'Natural Attenuation'	Bemerkung
Kontamin./ Metabolite	Kohlenwasserstoffe (KW)	+++	+++	B, BE, SW, GW	+++	
	KW-Identifizierung	+++	++	B	+++	
	n-Alkane	+++	++	BL	+++	
	BTEX	+++	+++	B, BL, SW, GW	+++	
	Benzoessäure	+++	+	B, SW, GW	+++	
	Begleitkontaminationen	++	+	B, GW	++	
Hydrogeol. Standort- parameter	GW-Flurabstand / Mächtigkeit d. ungesättigten Bodenzone	++ / +++	+	GW / B	++ / +++	
	Sickerwasserrate/ GW-Neubildungsrate	++ / +++	++	SW / GW	++ / +++	
	Kapillarkraft	++	++	B (BW)	++	
Boden- parameter	Bodenart/ Korngrößenverteilung	++ / +++	++ / +++	B	++ / +++	
	Schichtenaufbau, -mächtigkeit	++	++	B	++	
	Gefüge	++	++	B	++	
	Porenanteil	++ / +++	++ / +++	B	++ / +++	
	Durchlässigkeitsbeiwert	++	++	B	++	
	Humusgehalt	++	++	B	++	Relevanz bei stark humosen Böden höher
	Tonmineralgehalt	++	++	B	++	Relevanz bei stark tonigen Böden höher
	Gehalt an Fe-, Al-, Mn-Oxiden	+	+	B	+	
	Kationenaustauschkapazität	++	++	B	++	Relevanz bei stark tonigen Böden höher
	Salinität	+	+	B	+	Relevanz bei versalzten Böden höher
	Trockensubstanz/ Bodenfeuchte	+++	+++	B	+++	

Bewertungsschema

hohe Relevanz
mittlere Relevanz
geringe Relevanz

+++
++
+

^{*1} B = Boden, BE = Bodeneluat,
BL = Bodenluft, BW = Bodenwasser,
GW = Grundwasser, L = Luftatmosphäre,
NW = Niederschlagswasser, SW = Sickerwasser

Tab. 2.9: Bewertungskatalog der Parameter mit einem Einfluss auf natürliche Selbstreinigungsprozesse (Fortsetzung)

Einteilung	Einzelparameter	Relevanz nach Vor-einstufung	Relevanz nach Literatur-recherche	Komparti-ment/ Matrix ^{*1}	Relevanz für 'Natural Attenuation'	Bemerkung
Physiko-chemische Parameter	Temperatur	+++	+++	B, L, GW	+++	
	Luftdruck	+	+	L	+	
	Niederschlagsmenge	++	++	NW	++	
	Leitfähigkeit	++	+	SW, GW	++	
	pH-Wert	+++	++ / +++	B, SW, GW	++ / +++	
	Redoxpotential	+++	+++	GW	+++	
	Sauerstoff	+++	+++	BL, GW	+++	
	Kohlendioxid	+++	+++	BL	+++	
	Nitrat	+++	+++	B, SW, GW	+++	
	Eisen	++	++	SW, GW	++	
	Sulfat	+ / ++	++	SW, GW	+ / ++	
	Stickstoffquellen/ Ammonium	+++	++	B	++ / +++	
	verfügbares Phosphat	+++	++	B, SW, GW	++ / +++	
	TOC/ DOC	+++	++	B, SW, GW	++ / +++	
	Molekularer Wasserstoff	+	+	BL	+	Relevanz bei anaerobem Abbau höher
	Schwefelwasserstoff	+	+	BL, GW	+	Relevanz bei anaerobem Abbau höher
	Methan	+	++	BL, GW	+ / +++	Relevanz bei anaerobem Abbau höher
Biologische Parameter	Bodenatmung	+++	+++	B	+++	Indikator für den mikrobiol. Abbau organ. Substanzen
	Dehydrogenase Aktivität	++	+	B	++	Indikator für den mikrobiol. Abbau organ. Substanzen
	Potentielle Nitrifikation	++	++	B	++	Indikator für die Bodentoxizität
	Bakterienzahl	++	++	B	++	

Bewertungsschema

hohe Relevanz	+++
mittlere Relevanz	++
geringe Relevanz	+

*1 B = Boden, BE = Bodeneluat,
BL = Bodenluft, BW = Bodenwasser,
GW = Grundwasser, L = Luftatmosphäre,
NW = Niederschlagswasser, SW = Sickerwasser

3 Zusammenfassung

Im Rahmen des FuE-Vorhabens FKZ 298 76 712 / 02 mit dem Thema 'Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften' wurde ein **Kriterien-/ Parameterkatalog** zur Identifizierung natürlicher Abbau- und Rückhalteprozesse in der ungesättigten Bodenzone erstellt.

Als Grundlage diente eine 2001 durchgeführte Literaturrecherche in ca. 75 verschiedenen Datenbanken. Die Suchstrategie basierte auf der Auswahl von Schlüsselbegriffen ('natural attenuation', 'bioremediation', 'biodegradation', etc.), die durch Kombination mit Zusatzstichworten ('unsaturated zone', 'vadose zone', 'TPH', 'petroleum', 'BTEX', etc.) eingeschränkt wurden. Die Auswertung der Literaturquellen und die Beurteilung der Einzelparameter erfolgten unter Berücksichtigung von Qualität und Umfang der Daten, Randbedingungen und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Im August 2004 wurde die Literaturrecherche durch erneute Abfrage kostenfreier Datenbanken aktualisiert.

Als Einflussparameter sind zunächst die Kontaminanten selbst zu betrachten (MKW, BTEX, Metabolite, Begleitkontaminationen). Die Literaturrecherche zeigt, dass sich insbesondere Art, Konzentration und Zusammensetzung der Kontamination auf die Abbau- und Rückhalteprozesse in der ungesättigten Bodenzone auswirkt.

Unter den hydrogeologischen Parametern sind die Sickerwasserrate und der Grundwasserflurabstand wichtige Einflussgrößen für den Transport und die Verteilung von Kontaminanten in der ungesättigten Bodenzone bzw. den Austrag der Schadstoffe ins Grundwasser. Korngrößenverteilung, Porenanteil, Durchlässigkeitsbeiwert und Wassergehalt sind die entscheidenden bodenphysikalischen Parameter, die die Mobilität und Verfügbarkeit von Kontaminanten und abbaustimulierenden Stoffen, wie z.B. Sauerstoff und Nährstoffe, beeinflussen. Der Anteil an Humus und Tonmineralen im Boden bestimmt den Grad der (reversiblen) Sorption von MKW/ BTEX und damit die Verweilzeit der Schadstoffe im Boden.

Die physiko-chemischen Parameter bestimmen das mikrobiologische Milieu und nehmen Einfluss auf Verteilung und Austrag der Kontaminationen im Boden. Sauerstoff und Nitrat sind die wichtigsten Elektronenakzeptoren beim Abbau von MKW und BTEX in der ungesättigten Bodenzone. Der Sauerstoff-Verbrauch und die daran gekoppelte Kohlendioxid-Produktion lassen Rückschlüsse auf den mikrobiellen Schadstoffabbau zu. Sauerstoffgehalte kleiner 1-5 Vol.-% in der Bodenluft können sich hemmend auf den Abbau auswirken. Bei Sauerstoffdefizit und unter anaeroben Bedingungen kann Nitrat als alternativer Elektronenakzeptor für mikrobielle Abbauprozesse genutzt werden.

Unter den Klima- und Milieu-Faktoren wirken sich vor allem eine Steigerung der Temperatur, neutrale pH-Werte und eine ausreichende Nährstoffversorgung (Stickstoff, verfügbares Phosphat) im Boden positiv auf biologische Abbauraten von Schadstoffen aus. Organische Kohlenstoffverbindungen im Boden bzw. Bodeneluat (gemessen als TOC/ DOC) nehmen als Elektronendonatoren Einfluss auf den cometabolischen Abbau von Schadstoffen.

Die Parameter Bodenatmung und Dehydrogenase-Aktivität sind Anzeiger für den mikrobiellen Abbau organischer Substanzen. Die potentielle Nitrifikation kann als sensitiver Indikator für die Bodentoxizität herangezogen werden.

Zur Auswahl der Schlüsselparameter für natürliche Selbstreinigungsprozesse in der ungesättigten Bodenzone wurde ein Bewertungskatalog zusammengestellt, der die prinzipielle Relevanz der jeweiligen Parameter und die Ergebnisse der Literaturrecherche berücksichtigt. Die Relevanz der ausgewählten Parameter kann sich in Abhängigkeit vom zu untersuchenden Standort und von dem jeweils aktuellen Wissensstand gegebenenfalls ändern.

3 Summary

A first step in the research and development project 'Long-term Investigations of Natural Degradation and Sorption Processes of Selected Contaminants on the Example of Contaminated Military Sites' (FKZ 298 76 712 / 02) was to conduct a literature screening to identify suitable criteria and parameters for the detection of natural degradation and sorption processes in the vadose zone.

Based on a previous literature screening on 75 databases, accomplished in 2001, an updated search was done in August 2004 on free of charge databases. Keywords were used to select studies from these databases. The search on the initial keywords, 'natural attenuation', 'bioremediation', 'biodegradation' etc., was specified by combinations of additional keywords like 'unsaturated zone', 'vadose zone', 'TPH', 'petroleum', 'BTEX' etc.. The selected studies were evaluated for quality and quantity of the represented data, reproducibility of comparable studies, variability respective soil types as well as investigation conditions (laboratory, field, in-situ).

Indicators for natural degradation and sorption processes are certainly composition and concentration of the contaminants themselves. The biodegradation is affected by the concentration of petroleum hydrocarbons in the soil and by the type, age and compound of the contaminant-source.

Among the hydro geological parameters especially the quantity of seepage water and the depth of the groundwater table seem to be important for the transport and the spreading of contaminants in the vadose zone and the leaching of hydrocarbons in the groundwater. In respect to the availability of contaminants and other factors (nutrients, oxygen etc.), which positively affect biodegradation of hydrocarbons, grain size, porosity, hydraulic conductivity and soil moisture are the most important soil-physical parameters. Humic matter and clay

minerals cause sorption-processes at the particle surfaces and therefore an increase of the residence time of the contaminants in the soil.

The physico-chemical parameters specify the microbial setting in the vadose zone. Oxygen and nitrate are the most important electron acceptors for biodegradation of petroleum hydrocarbons and BTEX. The oxygen consumption and the associated carbon dioxide production are indicators for microbial degradation of hydrocarbons. In such conditions where oxygen availability is reduced or absent, nitrate substitutes other electron acceptors in the biodegradation processes.

Among the climatic factors and soil setting parameters increasing temperature, soil-moisture content and an adequate supply with nutrients (ammonium, nitrate, and phosphate) have a beneficial effect on microbial degradation processes of petroleum hydrocarbons. Electron donors, indicated by the total organic carbon in soil resp. the dissolved organic carbon in soil eluate, effect the co-metabolic degradation of contaminants.

Soil respiration and dehydrogenase activity indicate the biodegradation of organic substances, whereas the potential nitrification can be considered to be a sensitive indicator for soil toxicity.

The relevance of the parameters in general and the relevance due to published data lead to the selection of key parameters for natural degradation and sorption processes in the unsaturated zone. Depending on the specifics of the contaminated site and the actual state of knowledge the relevance of the selected parameters may vary.

4 Literaturverzeichnis

- ACHER, A. J., BODERIE, P. & YARON, B. (1989): Soil pollution by petroleum products, I. Multiphase migration of kerosene components in soil columns. *J. Contam. Hydrol* **4**: 333-345.
- AG BODEN (1994): Bodenkundliche Kartieranleitung. 4. Aufl. Schweizerbart, Stuttgart. 392 S.
- AHL, CHR., BECKER, K.W., JÖRGENSEN, R.G., KLAGES, F.-W. & WILDHAGEN, H. (1996): Aspekte und Grundlagen der Bodenkunde. 25. Aufl. Eigenverlag Institut für Bodenwissenschaften, Göttingen. 304 S.
- ALA AG QS (2000-10): Arbeitshilfen zur Qualitätssicherung in der Altlastenbehandlung (Abschluss der Phase 2/3: Stand Juli 2000; berichtigte Fassung Oktober 2000). AG "Arbeitshilfen Qualitätssicherung", Altlastenausschusses (ALA) der Bund- Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO).
- ALEF, K. (1994): Biologische Bodensanierung. VCH, Weinheim. 269 S..
- ALEXANDER, M. (1999): Biodegradation and Bioremediation. Academic Press, London. 453 S.
- ALLEN-KING, R.M., BARKER, J.F., GILHAM, R.W. & JENSEN, B.K. (1994a): Substrate- and nutrient-limited toluene biotransformation. *Environ. Tox. & Chem.* **13** (5): 693-705.
- ALLEN-KING, R.M., GILHAM, R.W., BARKER, J.F. & SUDICKY, E.A. (1996): Fate of dissolved toluene during steady infiltration through unsaturated soil: II. Biotransformation under nutrient-limited conditions. *J. Environm. Qual.* **25**: 287-295.
- ALLEN-KING, R.M.; O LEARY, K.E.; GILLHAM, R.W.; BARKER, J.F. (1994b): Limitations on the biodegradation rate of dissolved BTEX in a natural, unsaturated, sandy soil; evidence from field and laboratory experiments. In: HINCHEE, R.E. (ed.): Hydrocarbon bioremediation. *Bioremediation* **2** (2): 175-191.
- ALTMANN, B.R. (1993): Mobilitäts- und Transportverhalten von Mineralölen in Böden. 10. Dechema-Fachgespräch Umweltschutz, DECHEMA (Hrsg.), Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M: 516-522.
- ASHLEY, R.P., LERNER, D.N. & LLOYD, J.W. (1994) Distribution and degradation of diesel oil in the unsaturated zone following an oil spill on a chalk aquifer. *J. Hydrol.* **159** (1-4): 43-59.
- ASTM (1998a): RBCA fate and transport models: Compendium and selection guidance. 28 S.
<http://www.epa.gov/oust/rbdtm>
- ASTM (1998b): Standard guide for remediation of ground water by natural attenuation at petroleum release sites. August 1998: (E 1943-98); West Conshohocken, Pennsylvania.
- ATLAS, R. M. & CERNIGLIA, C. E. (1995): Bioremediation of petroleum pollutants. *Bioscience* **45**: 332-338.
- AZADPOUR, A., KEELEY, J. W., RUSSEL, H. H. & SEWELL, G. W. (2001): Monitored Natural Attenuation of contaminants in the subsurface: Applications. *Groundwater Monit. Remediat.*, **21**: 136-143.
- BAEDECKER, M.J., COZZARELLI, I.M. & EGANHOUSE, R.P. (1993): Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Appl. Geochem.* **8**: 569-586.
- BAEHR, A. L. & BAKER, R. J. (1995): Use of a reactive gas transport model to determine rates of hydrocarbon biodegradation in unsaturated porous media. *Water Resources Research.* **31** (11): 2877-2882.

- BAKER, R.S., BAEHR, A.L., LAHVIS, M.A. (2000): Estimation of hydrocarbon biodegradation rates in gasoline-contaminated sediment from measured respiration rates. *J. Contam. Hydrol.* **41**: 175-192.
- BAKER, R.S., GHAEMGHAMI, J., SIMKINS, S. & MALLORY, L.M. (1994): A vadose column treatability test for bioventing applications. In: HINCHEE, R.E. (ed.): *Hydrocarbon bioremediation*. *Bioremediation* **2** (2): 32-39.
- BALBA, M.T., AL-AWADHI, N. & AL-DAHER, R. (1998): Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. *J. Microbiol. Methods* **32**: 155-164.
- BALCELLS, R. (1999): Natural attenuation of fuel hydrocarbons: Former gasoline station, SWMU 66 site, Keesler Air Force Base, Mississippi. In: WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J. & WILSON J.T. (eds.): *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. Wiley, New York: 470-483.
- BARR, K. D. (1998) Hydrogeologic factors affecting biodegradation processes. In: LEWANDOWSKI, G.A. (ed.): *Biological treatment of hazardous wastes*. Wiley, New York: 191-214.
- BAUD-GRASSET, B.P., GIRARDEAU, Y., JAMOIS, D., POKRYSZKA, Z. & ROUIL, L. (2000): Estimating atmospheric transfer from contaminated sites. *ConSoil 2000*, 7. Int.FZK/TNO Conf. on Cont. Soil 2: 727-733.
- BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999 (BGBl I S. 1554).
- BENCKISER, G. (2000): Potentieller Beitrag von Mikroorganismen zum Schadstoffabbau in der Dränzone. Referate Arbeitstreffen AG "Ungesättigte Zone", Methodische und analytische Aspekte bei der Verlagerung gelöster und partikulärer Stoffe in der ungesättigten Zone des Bodens, Seesen. *Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **92**: 34-39.
- BENETT, P.C., SIEGEL, D.E., 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.
- BERRY, K.A.T. & BURTON, D.L. (1997) Natural attenuation of diesel fuel in heavy clay soil. *Can. J. Soil Sci.* **77** (3): 469-477.
- BHUPATHIRAJU, V.K., KRAUTER, P., HOLMAN, H.-Y. N., CONRAD, M.E., DALEY, P.F., TEMPLETON, A.S., HUNT, J.R., HERNANDEZ M. & ALVAREZ-COHEN, L. (2002): Assessment of in-situ bioremediation at a refinery waste-contaminated site and an aviation gasoline contaminated site. *Biodegradation* **13**: 79-90.
- BLICKER, B., WIEDEMEIER, T. & GUEST, P. (1995): Nature takes a hand in cleaning up contaminated airport site. *Water Quality Intern.* **3**: 16-18.
- BOKS, P.A. DE, SATIJN, H.M.C. & VELTKAMP, A.G. (1990): Results of bioremediation of a subsoil on an industrial site. *Cont. Soil* **90**: 1003-1010.
- BOOPATHY, R. (2004): Anaerobic biodegradation of no. 2 diesel fuel in soil: a soil column study. *Bioresour. Technol.* (In Press).
- BORDEN, R.C., GOMEZ, C.A. & BECKER, M.T. (1995): Geochemical indicators of intrinsic bioremediation. *Ground Water* **33** (2): 180-189.
- BOSSERT, I. D. & COMPEAU, G. (1995): Cleanup of petroleum hydrocarbon contamination in soil. In: Young, L. Y. & Cerniglia, C. E. (eds.): *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals*, Wiley-Liss, New York: 77-125.

- BOULDING, J. R. & GINN, J. S. (2004): Practical handbook of soil, vadose zone and ground-water contamination - Assessment, prevention and remediation, Lewis Publishers, Boca Raton: 691 S.
- BOWLEN, G. F. & KOSSON, D. S. (1995). In situ Processes for bioremediation of BTEX and petroleum fuel products. In: Young, L. Y. & Cerniglia, C. E. (eds.): Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals, Wiley-Liss, New York: 515-542.
- BRADLEY, P.M. & CHAPPELLE, F.H. (1995): Rapid toluene mineralization by aquifer microorganism at Adak, Alaska: Implications for intrinsic bioremediation in cold environments. *Environ. Sci. Technol.* **29** (11): 2778-2781.
- BRECHT, M., HÜTTMANN, S., BEYER, L. (1999): Mikrobiologische Sanierung von mineralöl-verunreinigten Marschböden unter aeroben und denitrifizierenden Bedingungen. In: HEIDEN, S., ERB, R., WARRELMANN, J. & DIERSTEIN, R.: Biotechnologie im Umweltschutz. Bioremediation: Entwicklungsstand – Anwendungen - Perspektiven. *Initiativen zum Umweltschutz* **12**: 288.
- BROWN, R.A., HICKS, P.M., HICKS, R.J. & LEAHY M.C. (1995): Postremediation bioremediation. In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOUGLAS, C.D.: Intrinsic bioremediation. Battelle Press; Columbus, Ohio: 77-84
- BRUESSEAU, M.L., HU, M.Q., WANG, J.-M. & MAIER, R.M. (1999): Biodegradation during contaminant transport in porous media. 2. The influence of physicochemical factors. *Environ. Sci. Technol.* **33** (1): 96-103.
- BRUSSEAU, M. L. (1995): Sorption and transport of organic chemicals. In *Handbook of vadose zone characterization & monitoring*. Wilson, L.G. (ed.), Lewis Publishers, Boca Raton: 93-104.
- BRUSSEAU, M.L. & WILSON, L.G. (1995): Estimating the transport and the fate of contaminants in the vadose zone based on physical and chemical properties of the vadose zone and chemical of interest. In *Handbook of vadose zone characterization & monitoring*. Wilson, L.G. (ed.), Lewis Publishers, Boca Raton: 203-215.
- CAPUANO, R. M. & JOHNSON, M.A. (1996): Geochemical reactions during biodegradation/ vapor-extraction remediation of petroleum contamination in the vadose zone. *Ground- Water* **34** (1): 31-40.
- CARBERRY, J.B. (1998) Transport and reactions of petroleum contaminants in the unsaturated soil zone from leaking underground tanks. In: RUBIN, H. (ed.): Soil and aquifer pollution; non-aqueous phase liquids; contamination and reclamation. Springer, Berlin: 109-122.
- CARRERA, P., SACCEDDU, P. & ROBERTIELLO, A. (1997): Crude oil biodegradation in saturated and vadose soil: Laboratory simulation. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A.: In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (4): 385-390.
- CHAINEAU, C.H., MOREL, J.L. & OUDOT, J. (1995): Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. *Environ.Sci.Technol.* **29**: 1615-1621.
- CHAPPELLE, F.H. (1999): Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated groundwater: The perspectives of history and hydrology. *Ground Water* **37** (1): 122-132.
- CHAPLIN, B.P., DELIN, G.N., BAKER, R.J. & LAHVIS, M. A. (2002): Long-term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude oil contaminated aquifer. *Bioremediation J.* **6**: 237-255.
- CHRISTENSEN, T.H., BJERG, P.L. & KJELDSSEN, P. (2000): Natural attenuation: A feasible approach to remediation of ground water pollution at landfills. *Groundwater Mon. Rev.* **20** (1): 69-77.
- COHEN, B.A., KRUMHOLZ, L.R., KIM, H. & HEMOND, H.F. (1995): In-situ biodegradation of toluene in a contaminated stream. 2. Laboratory studies. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1): 117-125.

- CONNOR, J.A., BOWERS, R.L. & PAQUETTE, C.J. (1997): Soil attenuation model (SAM) for derivation of risk-based soil remediation standards. Proc. of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection and Remediation Conference 1997: 380-394.
- DAKHEL, N., PASTERIS, G., WERNER, D. & HÖHENER, P. (2002): Natural attenuation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone. European Conference on Natural Attenuation, Oktober 15-17, 2002, Heidelberg. DECHEMA (Hrsg.), Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M: 38.
- DAVIS, C., CORT, T., DAI, D., ILLANGASEKARE, T. H. & MUNAKATA-MARR, J. (2003): Effects of heterogeneity and experimental scale on the biodegradation of diesel. Biodegradation **14**: 373-384.
- DAVIS, G.B., JOHNSTON, C.D., PATTERSON, B.M., BARBER, C. & BENETT, M. (1998b): Estimation of biodegradation rates using respiration tests during in situ bioremediation of weathered diesel NAPL. Groundwater Mon. Rev. **18** (2): 123-132.
- DAVIS, G.B., JOHNSTON, C.D., PATTERSON, B.M., BARBER, C., BENETT, M., SHEEHY, A. & DUNBAVAN, M. (1995): Monitoring bioremediation of weathered diesel NAPL using depletion profiles. Monitoring and verification of bioremediation. Bioremediation **3** (5): 193- 201.
- DAVIS, G.B., POWER, T.R., BRIEGEL, D. & PATTERSON, B.M. (1998a): BTEX vapor biodegradation rates in the vadose zone: initial estimates. Groundwater Quality: Remediation and Protection, IAHS Publ. **250**: 300-303.
- DAVIS, J. W. & MADSEN, S. (1996): Factors affecting the biodegradation of toluene in soil. Chemosphere **33**: 107-130.
- DAVIS, J.W., KLIER, N.J. & CARPENTER, C.L. (1994): Natural biological attenuation of benzene in ground water beneath a manufacturing facility. Ground Water **32** (2): 215-226.
- DAY, M.J. (2001): The fate and transport of oxygenates and other petroleum constituents and their influence on appropriate underground storage tank management. Association for Environmental Health and Sciences (AEHS), London. Contaminated Soil Sediment Water: 14-19.
- DE VAULL, G.E., ETTINGER, R.A., SALANITRO, J.P. & GUSTAFSON, J.B. (1997): Benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes [BTEX] degradation in vadose zone soils during vapor transport: First-order rate constants. Proc. of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection, and Remediation Conference 1997: 365-378.
- DECHEMA (1995): Biologische Testmethoden für Böden. 4. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umwelttechnologie-Böden", Adhoc-Arbeitsgruppe "Methoden zur Toxikologischen/Ökotoxikologischen Bewertung von Böden", DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/M.: 46 S.
- DIN 18123: 04.1983. Baugrund – Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 12 S.
- DIN 18128: 11.1990. Baugrund; Versuche und Versuchsgeräte; Bestimmung des Glühverlusts. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 18130-1: 05.1998. Baugrund - Untersuchung von Bodenproben; Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts - Teil 1: Laborversuche. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 18196: 10.1988. Erd- und Grundbau; Bodenklassifikation für bautechnische Zwecke. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 19683-13: 03.1997. Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Physikalische Laboruntersuchungen - Teil 13: Bestimmung des Substanzanteils, Porenanteils und der Porenziffer. Deutsches Institut für Normung, Berlin.

- DIN 19683-9: 05.1998. Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Physikalische Laboruntersuchungen - Teil 9: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit in wassergesättigten Stechzylinderbodenproben. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 19733-1: 07.1998. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Böden. Teil 1: Verfahren mit TTC. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 4 S.
- DIN 19733-2: E 05.1997. Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Böden - Teil 2: Verfahren mit INT. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 4 S.
- DIN 19737: 04.2001. Bodenbeschaffenheit – Laborverfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Bodenatmung. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 14 S.
- DIN 38404-C 4: 12.1976. Teil 4: Bestimmung der Temperatur (C 4). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 3 S.
- DIN 38404-C 5: 01.1984. Teil 5: Bestimmung des pH-Wertes (C 5). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 7 S.
- DIN 38404-C 6: 05.1984. Teil 6: Bestimmung der Redox-Spannung (C 6). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 8 S.
- DIN 38405-D 8: 1971. Teil 8: Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 11 S.
- DIN 38406-E 1: 05.1983. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung von Eisen (E 1). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 38406-E 5: 1983-10. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 38407-F 9: 05.1991. Teil 9: Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 36 S.
- DIN 38409-H 17: 05.1981. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung von schwerflüchtigen, lipophilen Stoffen (Siedepunkte 250 °C) (H 17). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 38409-H 18: 02.1981. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18) Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 38409-H 28: 04.1992. Bestimmung von gebundenem Stickstoff. Verfahren nach Reduktion mit Devardascher Legierung und katalytischem Aufschluß (H 28). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 10 S.
- DIN 38409-H 7: 05.1979. Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 10 S.
- DIN 38414-S 4: 10.1984. Schlamm und Sediment – Teil 4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 10 S.
- DIN 4021: 10.1990. Baugrund; Aufschluß durch Schürfe und Bohrungen sowie Entnahme von Proben. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 4022-1: 09.1987. Baugrund und Grundwasser; Benennen und Beschreiben von Boden und Fels; Schichtenverzeichnis für Bohrungen ohne durchgehende Gewinnung von gekernten Proben im Boden und im Fels. Deutsches Institut für Normung, Berlin.

- DIN 4023: 03.1984. Baugrund- und Wasserbohrungen; Zeichnerische Darstellung der Ergebnisse. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN 4220: 07.1998-07. Bodenkundliche Standortbeurteilung - Kennzeichnung, Klassifizierung und Ableitung von Bodenkennwerten (normative und nominale Skalierungen). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN EN 1189: 12.1996. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Phosphor – Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 25 S.
- DIN EN 1484: 08.1997. Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 14 S.
- DIN EN 25814: 11.1992. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des gelösten Sauerstoffs – Elektrochemisches Verfahren. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 12 S.
- DIN EN 27888: 11.1993. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 15 S.
- DIN EN ISO 10304- 1: 04.1995. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie – Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 25 S.
- DIN EN ISO 10304- 2: 11.1996. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (ISO 10304-2:1995). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN EN ISO 11732: 09.1997. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Ammoniumstickstoff mit der Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 11732:1997). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN EN ISO 11885: 04.1998. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 23 S.
- DIN EN ISO 9377-1: E 05.2000. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index. Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gravimetrie (ISO/DIS 9377-1:2000). Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN EN ISO 9377-2: 07.2001. Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index. Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 22 S.
- DIN ISO 10390: 05.1997. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 5 S.
- DIN ISO 10694: 08.1996. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 5 S.
- DIN ISO 11260: 05.1997. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der effektiven Kationenaustauschkapazität und der Basensättigung unter Verwendung von Bariumchloridlösung. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN ISO 11261: 05.1997. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Gesamt-Stickstoff. Modifiziertes Kjeldahl-Verfahren. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 4 S.
- DIN ISO 11265: 06.1997. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Deutsches Institut für Normung, Berlin.
- DIN ISO 11276: 07.2001. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Porenwasserdrucks – Tensiometerverfahren. Deutsches Institut für Normung, Berlin.

- DIN ISO 11465: 12.1996. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 4 S.
- DIN ISO 14240-1: 10.1999. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden. Teil 1: Substrat induziertes Respirationsverfahren. Deutsches Institut für Normung, Berlin. 4 S.
- DIN ISO 14240-2, 10.1999. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden - Teil 2: Fumigations-Extraktionsverfahren (ISO 14240-2:1997). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 8 S.
- DIN ISO 16703: E 03.2002. Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen (ISO/DIS 16703:2001). Deutsches Institut für Normung, Berlin. 20 S.
- DRAKE, E.N., STOKLEY, K.E., CALCAVECCHIO, P., BARE, R.E., ROTHENBURGER, S.J., DOUGLAS, G.S. & PRINCE, R.C. (1995): Nutrient-stimulated Biodegradation of aged refinery hydrocarbons in soil. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and Verification of Bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 19-28.
- DROR, I. (2002): Abiotic behavior of entrapped petroleum products in the subsurface during leaching. *Chemosphere* **49**: 1375-1388.
- DROR, I., GERSTL, Z., PROST, R. & YARON, B. (2000): Behaviour of neat and enriched volatile petroleum hydrocarbon mixtures in the subsurface during leaching. *Land Contam. Reclam.* **8**: 341-347.
- DUCREUX, J., BALLERINI, D. & BOCARD, C. (1994): The role of surfactants in enhanced in situ bioremediation. In: HINCHEE, R.E.(ed.): Hydrocarbon bioremediation. *Bioremediation* **2** (2): 237-242.
- DVGW (1983): DEUTSCHER VERBAND FÜR GAS- UND WASSERWIRTSCHAFT: Ermittlung, Darstellung und Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender Lockergesteine für geohydrologische Untersuchungen und für den Bau von Brunnen. DVGW-Regelwerk, Arbeitsblatt W113, Frankfurt/M. 17 S.
- DVWK (1990): DEUTSCHER VERBAND FÜR WASSERWIRTSCHAFT UND KULTURBAU: Gewinnung von Bodenwasser mit Hilfe der Saugkerzenmethode. Merkblätter zur Wasserwirtschaft **217**, Bonn. 12 S.
- DYCK, S. & CHARDABELLAS, P. (1963): Wege zur Ermittlung der nutzbaren Grundwasserreserven. *Ber. Geol. Ges. DDR* **8**: 245-262.
- ECKERT, P., ROHNS, H.P. & SCHUBERT, J. (1998): Field investigations for in situ remediation of BTEX contaminated groundwater by addition of nitrate. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 289-291.
- ELSHAHED, M.S., GIEG, L.M. MCINERNEY, M.J. & SUFLITA, J.M. (2001): Signature metabolites attesting to the in situ attenuation of alkylbenzenes in anaerobic environments.- *Environ. Sci. Technol.* **35**: 682-689.
- EYK, J. V. (1997): Petroleum bioventing - An introduction, Balkema, Rotterdam: 302 S.
- FINDLAY, M. & FOGEL, S. (1997a): Fate of petroleum carbon during biodegradation. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A.: In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (1): 265.
- FINDLAY, M. & FOGEL, S. (1997b): Crude oil biodegradation: Mass balance to validate analytical methods. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A. In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (1): 269.
- FINE, P. & YARON, B. (1993): Outdoor experiments on enhanced volatilization by venting of kerosene component from soil. *J. Contam. Hydrol.* **12**: 355-374.

- FLEISCHMANN, S. & WILKE, B.-M. (1999): Ökotoxikologische Tests im Monitoring von "Natural Attenuation"- ein Konzept. In: Natural Attenuation – Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27.-28. Oktober 1999, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M.: 234.
- FOGEL, S & FINDLAY, M. (1997): Comparison of methods for evaluating petroleum biodegradation in soil. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A.: In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (1): 267.
- FRANZMANN, P. D., ZAPPIA, L.R., POWER, T.R., DAVIS, G.B. & PATTERSON, B.M. (1999): Microbial mineralisation of benzene and characterisation of microbial biomass in soil above hydrocarbon-contaminated groundwater. *FEMS Microbiol. Ecol.* **30**: 67-76.
- FRANZMANN, P.D., ROBERTSON, W.J., ZAPPIA, L.R. & DAVIS, G.B. (2002): The role of microbial populations in the containment of aromatic hydrocarbons in the subsurface. *Biodegradation* **13**: 65-78.
- FREIJER, J.I., DE JONGE, H., BOUTEN, W. & VERSTRATEN, J.M. (1996): Assessing mineralization rates of petroleum hydrocarbons in soils in relation to environmental factors and experimental scale. *Biodegradation*. **7**: 487-500.
- FRITSCHKE, W. (1998): Umwelt-Mikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen, Fischer, Jena: 252 S.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (2001a): Kapillaraufstieg von Grundwasser.
http://www.gla.nrw.de/bk50d_08.htm
- GEOLOGISCHES LANDESAMT NRW (2001b): Kationenaustauschkapazität.
http://www.gla.nrw.de/bk50d_16.htm
- GERHARDT, R.A. (1984): Landfill leachate migration and attenuation in the unsaturated zone in layered and nonlayered coarse-grained soils. *Groundwater Mon. Rev.* 1984 (2): 56-65.
- GIDDA, T., STIVER, W.H. & ZYTNER, R.G. (1999): Passive volatilization behaviour of gasoline in unsaturated soils. *J. Contam. Hydrol.* **39**: 137-159.
- GISI, U., SCHENKER, R., SCHULIN, R., STADELMANN, F. X. & STICHER, H. (1997): Bodenökologie, Thieme, Stuttgart, 350 S.
- GOGOI, B. K., DUTTA, N. N., GOSWAMI, P. & KRISHNA MOHAN, T. R. (2003): A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Adv. Environ. Res.* **7**: 767-782.
- GOMEZ, D.C., CUNHA A. R.C. DE & GLOEDEN, E. (1991): Evaluation of a petroleum refinery land treatment unit using unsaturate-zone monitoring data. *Wat. Sci. Techn.* **24** (12): 217-227.
- GRANGER, D. A., BUTLER, B. J. & BARKER, J. F. (1999): A case of phosphorus limiting monoaromatic hydrocarbon biodegradation in groundwater. *Bioremediation J.* **3**: 213-221.
- GRIFOLL, J. & COHEN, Y. (1996): Contaminant migration in the unsaturated soil zone: the effect of rainfall and evapotranspiration. *J. Contam. Hydrol.* **23** (3): 185-211.
- HACKER, F. & HÜTTMANN, ST. (2003): Enhanced Natural Attenuation (ENA) ölverunreinigter Böden im Bereich der Öllagerstätte Shann Uzen, Kasachstan. In: 5. Symposium Natural Attenuation-Umsetzung, Finanzierung, Perspektiven. 2.-3. Dezember 2003, Frankfurt. Tagungshandbuch, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M: 105-107.
- HANERT, H.H., HARBORTH, P., KUCKLICK, M., WASCHKE, C. & YAO, J. (2000): Biotechnische in-situ-Boden- und Grundwassersanierung (Teil 3) - Monitoring im Gelände. *Umweltpraxis* **1**: 22-25.

- HARTGE, K.H. & HORN, R. (1992): Die physikalische Untersuchung von Böden. 3. Aufl. Enke, Stuttgart. 177 S.
- HARTGE, K.H. & HORN, R. (1999): Einführung in die Bodenphysik. 3. Aufl. Enke, Stuttgart. 304 S.
- HENDRY, M.J., MENDOZA, C.A., KIRKLAND, R.A. & LAWRENCE, J.R. (1999): Quantification of transient CO₂ production in a sandy unsaturated zone. *Water Resour. Res.* **35**: 2189-2198.
- HERS, I. & ZAPF-GILJE, R. (1998): Canadian Consortium Research Project- Field validation of soil gas transport to indoor air pathway. In: STANLEY, A. (ed.): Proc. of the Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water, Prevention, Detection, and Remediation Conference 1998. Groundwater Publishing Company, Westerville, OH: 251-265.
- HERS, I., ATWATER, J., LORETTA L. & ZAPF-GILJE, R. (2000): Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. *J. Contam. Hydrol.* **46**: 233-264.
- HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (HLUG) (2001): Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfad des Boden-Grundwasser - Sickerwasserprognose. Handbuch Altlasten 3 (3), HLUG Wiesbaden: 80 S.
- HINCHEE, R.E. & ONG, S.K. (1992): A rapid in situ respiration test for measuring aerobic biodegradation rates of hydrocarbons in soil. *J. Air Wast Manage. Assoc.* **42**: 1305-1312.
- HINLEIN, E. & KELLEY, S. (1999): The determination of hydrocarbon biodegradation rates in the sub-surface using soil gas profiles. In: NIKOLAIDIS, N., ERKEY, C., SMERS, B.F. (eds.): Hazardous and industrial wastes. Proc. 31th Mid-Atlantic Ind. Haz. Waste Conf.: 354-363.
- HOFFMANN, J. & VIEDT, H. (1998): Biologische Bodenreinigung - Ein Leitfaden für die Praxis. Springer, Berlin. 311 S.
- HÖHENER, P., DUWIG, C., PASTERIS, G. E., KAUFMANN, K., DAKHEL, N. & HARMS, H. (2003): Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand. *J. Contam. Hydrol.* **66**: 93-115.
- HOLDEN, P.A., HUNT, J.R. & FIRESTONE, M.K. (1995): Unsaturated zone gas-phase VOC biodegradation: The importance of water potential. 50th Purdue Industrial Waste Conf. Proceedings: Ann Arbor Press Inc., Chelsea, MI: 113-127.
- HOLLENDER, J., ALTHOFF, K., MUNDT, M. & DOTT, W. (2000): Microcosm studies to access the potential for Natural Attenuation. *ConSoil 2000*, 7. Int.FZK/TNO Conf. on Cont.Soil **2**: 713-719.
- HOLLENDER, J., ALTHOFF, K., MUNDT, M. & DOTT, W. (2003): Assessing the microbial activity of soil samples, its nutrient limitation and toxic effects of contaminants using a simple respiration test. *Chemosphere* **53**: 269-275.
- HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie - Eine Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. 5. Aufl. Enke, Stuttgart. 441 S.
- HÖPER, H. & WILKE, B. M. (2004): Bewertung der Biodegradation im Rahmen der Sickerwasserprognose zur Verlagerung organischer Schadstoffe. *Altlasten Spektrum* **13**(2): 69-77.
- HOWARD, P.H., BOETHLING, R.S., JARVIS, W.F., MEYLAN, W.M. & MICHALENKO, E.M. (1991): Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publ./CRC Press, Boca Raton, FL. 725 S.
- HUESEMANN, M. H. (1997): Incomplete hydrocarbon biodegradation in contaminated soils: Limitations in bioavailability or inherent recalcitrance? *Bioremediation J.* **1**: 27-39.
- HUESEMANN, M.H. & MOORE, K.O. (1994): The effects of soil type, crude oil type and loading, oxygen, and commercial bacteria on crude oil bioremediation kinetics as measured by soil respirometry. In: HINCHEE, R.E. (ed.): Hydrocarbon bioremediation. *Bioremediation* **2** (2): 58-71.

- HUESEMANN, M.H. (1995a): Predictive model for estimating the extent of petroleum hydrocarbon biodegradation in contaminated soils. *Env. Sci. Technol.* **29**: 7-18.
- HUESEMANN, M.H. (1995b): Field Desorption Mass Spectroscopy monitoring of changes in hydrocarbon type composition during petroleum biodegradation. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S. & ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 11-18.
- HUPE, K., HERRENKLAGE, J., WOYCZECOWSKI, H., BOLLOW, S. & STEGMANN, R. (1998): Influence of oxygen on the degradation of diesel fuel in soil bioreactors. *Acta Biotechnol.* **18** (2): 109-122.
- HURT, K. L., BECK, F. P. & WILSON, J. T. (2001): Implications of subsurface heterogeneity at a potential Monitored Natural Attenuation site. *Groundwater Monit. Remediat.* **21**: 59-63.
- HUTCHINS, S.R., MILLER, D.E., BECK, F.P., THOMAS, A., WILLIAMS, S.E. & WILLIS, G.D. (1995a): Nitrate-based bioremediation of JP-4 jet fuel; pilot-scale demonstration. In: HINCHEE, R.E., KITTEL, J.A. & RELSINGER, H.-J.: Applied Bioremediation of Petroleum hydrocarbons. *Bioremediation* **3** (6): 123-131.
- HUTCHINS, S.R., WILSON, J.T. & KAMPBELL, D.H. (1995b): In situ bioremediation of a pipeline spill using nitrate as the electron acceptor. In: HINCHEE, R.E., KITTEL, J.A. & RELSINGER, H.-J.: Applied bioremediation of petroleum hydrocarbons. *Bioremediation* **3** (6): 143-153.
- ISO TR 11046: 06.1994. Soil quality – Determination of mineral oil content – Method by infrared spectrometry and gas chromatographic method.
- ISO/DIS 15685: 2001. Soil quality – Determination of potential nitrification – rapid test by ammonium oxidation. International organization for standardization. 14 S.
- JARSJO, J., DESTOUNI, G. & YARON, B. (1994): Retention and volatilisation of kerosene: Laboratory experiments on glacial and post-glacial soils. *J. Contam. Hydrol.* **17**: 167-185.
- JIN, Y., STRECK, T. & JURY, W.A. (1994): Transport and biodegradation of toluene in unsaturated soil. *J. Contam. Hydrol.* **17**(2): 111-127.
- JOSEPH, A.T., GRENNEY, W.J. & STEVENS, D.K. (1994): Oil migration through unsaturated soils and its effect on the vadose zone interactive processes (VIP) model output. *Wat. Sci. Technol.* **30** (3): 39-51.
- JURY, W.A., RUSSO, D., STREILE, G. & ELABD, H. (1990): Evaluation of volatile organic chemicals residing below the soil surface. *Water Resour. Res.* **26**: 13-20.
- KAO, C. M. & WANG, Y. S. (2001): Field investigation of the Natural Attenuation and intrinsic biodegradation rates at an underground storage tank site. *Environ. Geol.* **40**: 622-631
- KÄSTNER, M., MAHRO, B. & WIENBERG, R. (1993): Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe, *Economica Verlag, Bonn*: 180 S.
- KATZENBACH, R., VOGLER, M. & FEHSENFELD, A. (2000): Die Beeinflussung von Natural Attenuation durch die Kapillareigenschaften des Bodens. In: 2. Symposium Natural Attenuation – Neue Erkenntnisse, Konflikte, Anwendungen, Tagungshandbuch, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M.: 9-12.
- KIM, H., HEMOND, H.F., KRUMHOLZ, L.R. & COHEN, B.A. (1995): In-situ biodegradation of toluene in a contaminated stream. 1. Field studies. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1): 108-116.
- KING, R. B., LONG, G. M. & SHELDON, J. K. (1998): Practical environmental bioremediation - the field guide. *Lewis Publishers, Boca Raton*, 184 S.
- KLEIN, M. (2000): Langjähriger Wasserhaushalt von Gras- und Waldbeständen. In: MATTHIES, M. (Hrsg.): Beiträge des Instituts für Umweltforschung **17**. 211 S.

- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H. & GRATWOHL P. (1999): Influence of petrographic composition/ organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants. *Sed. Geol.* **129**: 311-325.
- KLENK, I. & GRATHWOHL, P. (2000): Transport und Bioabbau leichtflüchtiger organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone. Referate Arbeitstreffen AG "Ungesättigte Zone", Methodische und analytische Aspekte bei der Verlagerung gelöster und partikulärer Stoffe in der ungesättigten Zone des Bodens. Mitteilung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft **92**: 40-42.
- KLENK, I. (1999): Sickerwasserprognose bei biologisch abbaubaren Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in der wasserungesättigten Bodenzone. Im Auftrag des Deutschen Instituts für Normung e.V., Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bodenschutz, FKZ 298 74 248: 51 S.
- KOCH, R. (1995): Umweltchemikalien. 3. Aufl. VCH, Weinheim. 421 S.
- KONING, M., SCHOLZ, J., HUPE, K., SCHWEDES, J. & STEGMANN, R. (2000): Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Umsetzung von MKW im Boden. *TerraTech* **9** (1):64-67.
- KOVACS, A.L. & LANDSMAN, M.C (1995): No. 6 fuel oil bioremediation in fractured bedrock. . In: HINCHEE, R.E., KITTEL, J.A: & RELSINGER, H.-J.: Applied bioremediation of petroleum hydrocarbons. *Bioremediation* **3** (6): 185-200.
- KRAUSS & PARTNER GMBH (1999): Geoanalytische Untersuchung ehem. Tanklager Schäferhof, Süd-Teil in Nienburg.-14.09.1999.
- KUHLMEIER, P.D. & BARONE, J.C. (1985): Biodegradation potential of petroleum hydrocarbons in the vadose zone. Site selection characterization and design exploration, Annual Meeting – Assoz. of Engineering Geologist **28**: 91.
- KUNTZE, H., ROESCHMANN, G. & SCHWERDTFEGGER, G. (1994): Bodenkunde. 5. Aufl. Eugen Ulmer, Stuttgart. 424 S.
- LAGA-Richtlinie PN 2/78 (1983): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. Entnahme und Vorbereitung von Proben aus festen, schlammigen und flüssigen Abfällen, Kap. E und F, Stand 12/1983.
- LAHVIS, M.A. & BAEHR, A.L. (1996) Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone. *Water Resources Research* **32** (7): 2231-2249.
- LAHVIS, M.A., BAEHR, A.L. & BAKER, R.J. (1999): Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions. *Water Resources Research* **35** (3): 753-765.
- LAUBACHER, R.C., BARTHOLOMAE, P, VELASCO, P. & REISINGER, H.J. (1997): An evaluation of the vapor profile in the vadose zone above gasoline plume. Proc. of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection, and Remediation Conference 1997: 396-408.
- LEE, M.D. & SWINDOLL, C.M. (1993): Bioventing for in situ remediation. *Hydrological Sciences* **38** (4): 273-282.
- LEE, S. C., EASTCOTT, L., SHIU, W. Y. & MACKAY, D. (1993): Petroleum contaminated soil. Chemistry and modeling. In: Principals and practices for petroleum contaminated soils, Calabrese, E., (ed.), Lewis Publishers: 323-339.
- LEEDER-KAMANDA, G. (2001): Auszüge einer Vorabversion der Dissertation, TU Freiberg.

- LEWITZ, H. (2004): Bodenluftbeprobung: Ausbreitungsmechanismen gasförmiger Stoffe im Boden. TerraTech **13**(3-4): 14- 16.
- LFU (1991): Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. Bearb.: GELLER, A. & BRAUCH, W., Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe. Materialien zur Altlastenbearbeitung **7**. 233 S.
- LIBELO, E.L., STAUFFER, T.B., SHELLY, T., ANTORTH, C.A., MACINTYRE, W.G., & BUGNA, G. (1998): Processes contributing to natural attenuation of fuel hydrocarbons in groundwater: a field study with known initial conditions. Groundwater Quality: Remediation and Protection, IAHS Publ. **250**: 222-227.
- LÖSER, C., SEIDEL, H., FISCHER, R. & STOTTMEISTER, U. (1999): Mikrobieller Kohlenwasserstoffabbau im Boden in Perkolationssystemen mit Prozeßsteuerung. In: Innovative Techniken der Bodensanierung. Hrsg.: S. HEIDEN. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg: 117-135.
- MAHRO, B. (1999): Natürliche Selbstreinigung von PAK-Altlasten. In: Natural Attenuation – Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27.-28. Oktober 1999, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.: 95-109.
- MALINA, G. & GROTENHUIS, J.T.C. (2000): The role of biodegradation during bioventing of soil contaminated with jet fuel. Appl. Biochem. Biotechn. **88**: 59-76.
- MARGESIN, R., ZIMMERBAUER, A. & SCHINNER, F. (2000): Monitoring of bioremediation by soil biological activities. Chemosphere **40**: 339-346.
- MARTUS, P. & PÜTTMANN, W. (2003): Literaturstudie zu Natural Attenuation von Mineralölprodukten - 50 Jahre Erfahrungen in Deutschland und Österreich. Altlasten Spektrum **12**(1): 13-21.
- MASSMANN, J. & FARRIER, D.F. (1992): Effects of atmospheric pressures on gas transport in the vadose zone. Water Resources Research **28** (3): 777-791.
- MATHER, J. D. (1989): The attenuation of the organic component of landfill leachate in the unsaturated zone: a review. Q. J. Eng. Geol. **22**: 241-246.
- MATTTHEß, G. & UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrologie – Grundwasserhaushalt. Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 1. Gebrüder Borntraeger, Berlin. 438 S.
- MCLINN & REHM, B.W. (1997): Biodegradation of petroleum hydrocarbons in fractured, unsaturated dolomite at a field site. Groundwater Mon. Rev. **17** (4): 73-79.
- MCMILLEN, S. J., REQUEJO, A. G., YOUNG, G. N., DAVIS, P. S., COOK, P. D., KERR, J. M. & GRAY, N. R. (1995): Bioremediation potential of crude oil spilled on soil. In: Hinchee, R.E., Vogel, C.M. & Brockmann, F.J. (eds.): Microbial processes for bioremediation. Bioremediation **3** (8): 91-99.
- MCMILLEN, S.J., GRAY, N.R., KERR, J.M., REQUEJO, A.G., McDONALD, T.J. & DOUGLAS, G.S. (1995a): Assessing bioremediation of crude oil in soils and sludges. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. Bioremediation **3** (5): 1-9.
- MEIER-LÖHR, M. & BATTERMANN, G. (1998): Dissolution and degradation kinetics of BTEX compounds during large scale in situ bioremediation applying nitrate as an electron acceptor. Groundwater Quality: Remediation and Protection, IAHS Publ. **250**: 296-299.
- MERKEL, B. & LEEDER, G (1999): Untersuchungen zum BTX-Verhalten in der ungesättigten Bodenzone. In: Natural Attenuation – Möglichkeiten und Grenzen naturnaher Sanierungsstrategien, Resümee und Beiträge zum 1. Symposium Natural Attenuation vom 27.-28. Oktober 1999, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.: 235.
- MERTEN, F. (1981): Der Chemielaborant. Teil 3 Organische Chemie. – Schroedel, Hannover. 256 S.

- MILLER, D. E. & HUTCHINS, S. R. (1995): Petroleum hydrocarbon biodegradation under mixed denitrifying/microaerophilic conditions. In: Hinchee, R.E., Vogel, C.M. & Brockmann, F.J. (eds.): Microbial processes for bioremediation. *Bioremediation* **3** (8): 129-136.
- MILLER, R. M. (1995): Biotransformation of organic compounds. In: Handbook of vadose zone characterization & monitoring. Wilson, L.G. (ed.), Lewis Publishers, Boca Raton: 105-122.
- MOYER, E.E., OSTENDORF, D.W., RICHARDS, R.J. & GOODWIN, S. (1995): Hydrocarbon biodegradation kinetics in an intact unsaturated zone soil core. In: HINCHEE, R.E., MILLER, R.N. & JOHNSON, P.C.: In situ aeration: Air sparging, bioventing and related remediation processes. *Bioremediation* **3** (2): 433-440.
- NAGANAWA, T. & KYUMA, K. (1992): Reversible carbon dioxid sorption by soils: An error factor in the measurement of soil respiration. *Soil Sci. Plant Nut.* **38** (1): 179-182.
- NEALE, N., HUGHES, J.B. & WARD, C.H. (2000): Impacts of unsaturated zone properties on oxygen transport and aquifer reaeration. *Groundwater* **38** (5): 784-794.
- NEUMANN-HENSEL, H., AHLF, W., GERTH, J. & FÖRSTNER, U. (1999): Natürliches Abbaupotential von Mineralölprodukten in Böden - Prüfung einer ökotoxikologischen Testbatterie. - Vom Wasser **93**: 185-193.
- NEWELL, C.J., MILLER, R.N., GONZALES, J., RIFAI, H.S., WIEDEMEIER, T.H. (1999): Modeling intrinsic remediation with multiple electron acceptors: Results from seven sites. Presented at the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water Conference, Houston, Texas Nov. 29 1995.
<http://www.gsi-net.com/pubs/bin/meamodel.pdf>
- NEWMAN, W.A. & BARR, K.D.(1997): Assessment of natural rates of unsaturated zone hydrocarbon bioattenuation. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A. In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (1): 1-6.
- NOCENTINI, M., PINELLI, D., PASQUALI, G., FAVA, F. & PRANDI, A. (1998): Biotreatibility and feasibility tests for a bioremediation process: A case study for a kerosene contaminated soil. *Annali di chemica* **88**: 177-187.
- NOVAK, J.T., SCHUMAN, D. & BURGOS, W. (1995): Characterization of petroleum biodegradation patterns in weathered contaminated soils. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 29-38.
- O'LEARY, K.E., BARKER, J.F. & GILHAM, R.W. (1995): Remediation of dissolved BTEX through surface application: A prototype field investigation. *Groundwater Mon. Rev.* **15** (4): 99-109.
- ONG, S.K., LEESON, A., HINCHEE, R.E., KITTEL, C.M., SAYLES, G.D. & MILLER, R.N. (1994): Cold climate applications of bioventing. In: HINCHEE, R.E.(ed.): Hydrocarbon bioremediation. *Bioremediation* **2** (2): 444-453.
- OSTENDORF, D.W. & KAMPBELL, D.H. (1991): Biodegradation of hydrocarbon vapors in the unsaturated zone. *Water Resources Research* **27**(4): 453-462.
- PABICH, W. J., VALIELA, I. & HEMOND, H. F. (2001): Relationship between DOC concentration and vadose zone thickness and depth below water table in groundwater of Cape Cod, U.S.A. *Biogeochemistry* **55**: 247-268.
- PALITTAPONGANPIM, M., POKETHITIYOOK, P., UPATHAM, E. S. & TANGBANLUEKAL, L. (1998): Biodegradation of crude oil by soil microorganisms in the tropic. *Biodegradation* **9**: 93-90.
- PECCIA, J.L., ZHANG, W., BOUWER, E.J. & CUNNINGHAM, A.B. (1997): Influence of soil moisture on the biodegradation of monoaromatic hydrocarbons. In: ALLEMAN, B.C. & LEESON, A.: In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (5): 387-392.

- PELTOLA, R. J. & SALKINOJA-SALONEN, M. S. (2003): Improving biodegradation of VOCs in soil by controlling volatilization. *Bioremediation J.* **7**: 129-138.
- PERSSON, A., QUEDNAU, M. & AHRNÉ, S. (1995): Composting oily sludges: Characterizing microflora using randomly applied polymorphic DNA. In HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 147-155.
- PETER, A., MILES, B., FREYGANG, M. & TEUTSCH, G. (2003): Reaktive Transportmodellierung zur Quantifizierung von NA an einem Kerosinschadenfall in der ungesättigten Bodenzone. In: 5. Symposium Natural Attenuation- Umsetzung, Finanzierung, Perspektiven. 2.-3. Dezember 2003, Frankfurt. Tagungshandbuch, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt/ M: 48-51.
- PETER, A., MILES, B., ZAMFIRESCU, D., MARTAC, E., TEUTSCH, G., FREYGANG, M., BIELKA, A., VIGELAHN, L., TAUTE, T., RECKER, M. & PEKDEGER, A. (2004): Projekt 1.2: Natural Attenuation (NA) und Enhanced Natural Attenuation (ENA) an typischen Mineralölstandorten am Beispiel Brand und Niedergörsdorf. Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden – KORA-Statusseminar, Tagungsband: 23-32.
- PFEIFER, F., ODENSASS, M. & SCHROERS, S. (1999): Abschätzung des Stoffeintrages in das Grundwasser nach Bodenschutz- und Altlastenverordnung. *Altlastenspektrum* **8** (3): 144-154.
- PINKART, H. C., RINGELBERG, D. B., STAIR, J. O., SUTTON, S. D., PFIFFNER, S. M. & WHITE, D. C. (1995): Phospholipid analysis of extant microbiota for monitoring in situ bioremediation effectiveness. In: Hincbee, R.E., Douglas, G. S. & Ong, S. K. (eds.): Monitoring and verification. *Bioremediation* **3** (5): 49-57.
- PRINZ, H. (1997): Abriss der Ingenieurgeologie. 3. Aufl. Enke, Stuttgart. 546 S.
- PROMMER, H., BARRY, D.A. & DAVIS, J.W. (1998): The effect of seasonal variability on intrinsic biodegradation of a BTEX plume. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 213-220.
- PROMMER, H., DAVIS, G. B. & BARRY, D. A. (1999): Geochemical changes during biodegradation of petroleum hydrocarbons: field investigations and biogeochemical modelling. *Org. Geochem.* **30**: 423-435.
- RAHMAN, M., HÜSER, N., SIEVERS, J., NITSCHKE, F. & POETKE, D. (2004): Projekt 1.4: Entwicklung eines in-situ Sanierungsverfahrens für kohlenwasserstoff-belastete Aquifere durch nitratgestützten mikrobiellen Abbau am Beispiel des Standortes Berlin-Spandau. Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden – KORA-Statusseminar, Tagungsband: 40-47.
- RAINWATER, K., MAYFIELD, M.P., HEINTS-WYATT, C. & CLABORN, B.J. (1989): Laboratory studies of the effects of cyclic vertical water table movement on in situ biodegradation of diesel fuel. Proc. of the NWWA/API conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection, and Remediation, Houston, Texas: 673-686.
- REICHERT, B., HÖTZL, E., WEBER, K. & EISWIRTH, M. (1998): Factors controlling the natural attenuation of BTEX. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 237-244.
- RIFAI, H., BORDEN, R.C., WILSON, J.T., & WARD, C.H. (1995): Intrinsic bioattenuation for subsurface restoration. – In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOUGLAS, C.D.: Intrinsic bioremediation. Battelle Press, Columbus, Ohio: 1-29.
- RIJNAARTS, H.H.M. (1998): Natural in situ bioprocesses as a basis for cost-effective remediation: examples of 16 contaminated sites in The Netherlands. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 283-285.

- RIPPER, P., RIPPER, G., FRUEDRICH, L. & HOLLERBACH, A. (1993): Bewertung von Bodenbelastungen mit Mineralölkohlenwasserstoffen. *TerraTech* **2**(1): 35-39.
- ROTERT, K.H., CRONKHITE, L. A. & ALVAREZ, P. J. J. (1995): Enhancement of BTX biodegradation by benzoate. In: Hinchee, R.E., Vogel, C.M. & Brockmann, F.J. (eds.): *Microbial processes for bioremediation*. *Bioremediation* **3** (8): 161-168
- Rowell, D.L. (1997): *Bodenkunde – Untersuchungsmethoden und ihre Anwendung*. Springer Berlin. 614 S.
- RÜDDIGER, G. (1986): Untergrund-Sanierung im Mineralölbereich. *Eröl-Erdgas-Kohle* **102** (2): 90-93.
- RÜGGE, K., BJERG, P.L. & CHRISTENSEN, T.H. (1998): Natural attenuation of aromatic and chlorinated aliphatic compounds: comparison of field and laboratory experiments. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 205-211.
- SABERIYAN, A.G., MACPHERSON, J.R., ANDRILENAS, J.S., MOORE, R. & PRUESS, A.L. (1995): A bench-scale biotreatability methodology to evaluate field bioremediation. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: *Monitoring and verification of bioremediation*. *Bioremediation* **3** (5): 185-191.
- SALMINEN, J. M., PIIRJO, M. T., SUORTTI, A.-M., & JØRGENSEN, K. S. (2004): Potential for aerobic and anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons in boreal subsurface. *Biodegradation* **15**: 29-39.
- SAWATSKY, N. & LI, X. (1997): Importance of soil-water relationships in assessing endpoints in bioremediated soils. In: Alleman, B.C. & Leeson, A.: *In situ and on-site bioremediation*. *Bioremediation* **4** (4): 35-4.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 14. Aufl. Enke, Stuttgart. 494 S.
- SCHINNER, F. & SONNLEITNER, R. (1996). *Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik, Band I: Grundlagen, Klima, Vegetation und Bodentyp*. Springer, Berlin-Heidelberg-New York: 450 S.
- SCHLEGEL, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. Aufl. Thieme, Stuttgart. 634 S.
- SCHLICHTING, E., BLUME, H.-P. & STAHR, K. (1995): *Bodenkundliches Praktikum: Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler*. 2. Aufl. Blackwell, Berlin: 295 S.
- SCHMIDT, J., ROSELT, K. & HILDMANN, E. (2002): Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen im Grundwasser - Ableitungen für Risikobewertung und Altlastenmanagement. *Altlasten Spektrum* **11**(5): 236-244.
- SCHOEFS, O., PERRIER, M., DOCHAIN, D. & SAMSON, R. (2003): On-line estimation of biodegradation in an unsaturated soil. *Bioprocess Biosystems Eng.* **26**: 37-48.
- SCHOLZ, J., MÜLLER, B.G., SCHWEDES, J., DECKWER, W.-D. (1996): Verbesserung der mikrobiellen Bodenreinigung in Feststoffreaktoren durch Desagglomeration. In: *Neue Techniken der Bodenreinigung*. Hrsg.: R. STEGMANN. Economica Verl., Bonn. *Hamburger Berichte* **10**: 411-422.
- SCHULZE-MAKUCH, D. (1998): Remediation of hydrocarbons by using an integrated approach of risk assessment and in situ microbial methods. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 292-295.
- SITTLER, S.P. & CROSSMANN, T.L. (1997): Demonstration of natural intrinsic remediation to reduce remedial costs at a petroleum bulk storage terminal. *Water Environment Federation 70th Annual Conference & Exposition, WEFTEC 1997* **3** : 47-57.
- SONG, H.-G. & BARTHA, R. (1990): Effects of jet fuel spills in the microbial community of soil. *Appl. Environ. Microbiol.* **56** (3): 646-651.

- SONG, H.-G., WANG, X. & BARTHA, R. (1990): Bioremediation potential of terrestrial fuel spills. *Appl. Environ. Microbiol.* **56** (3): 652-656.
- STAUFFER, T.B., LIBELO, E.L., MACINTYRE, W.G., BOGGS, J.M. & STAPLETON, R. (1998): A field study to quantitate important chemical and biological processes in natural attenuation. *Contaminated Soil '98. ConSoil '98, 6th int. FZK/TNO Conference on Contaminated Soil* **1**: 95-100.
- STOUT, S. A. & LUNDEGARD, P. D. (1998): Intrinsic biodegradation of diesel fuel in an interval of separate phase hydrocarbons. *Appl. Geochem.* **13** (7): 51-859.
- SUBLETTE, K.L., KOLHATKAR, R.V., BOROLE, A., RATERMAN, K.T., TRENT, G.L., JAVANMARDIAN, M. & FISHER, J.B. (1997): Intrinsic bioremediation of gas condensate hydrocarbons: Results over two years of ground water and soil core analysis and monitoring. *Appl. Biochem. Biotechnol. A.* **63**: 823-834.
- SWANSON, M. (1999): Natural attenuation of fuel hydrocarbons: Petroleum, oil, and lubricant facility, Site ST41, Elmendorf Air Force Base, Alaska. In: WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J. & WILSON J.T. (eds.): *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. Wiley, New York: 483-504.
- TAHRAOUI, K., SAMSON, R. & RHO, D. (1995): BTX degradation and dynamic parameters interaction in a 50-l biofilter. In: HINCHEE, R.E., KITTEL, J.A. & RELSINGER, H.-J.: *Applied bioremediation of petroleum hydrocarbons*. *Bioremediation* **3** (6): 257-262.
- THALMANN, A. (1968): Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität im Boden mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtschaftliche Forschung* **21**: 249-258.
- THOMAS, M. J., GORDY, V. R., BRUCE, C. L., HUTCHINS, S. R., SINCLAIR, J. L. & WARD, C. H. (1995): Microbial activity in subsurface samples before and during nitrate-enhanced bioremediation. In: Hinchee, R.E., Vogel, C.M. & Brockmann, F.J. (eds.): *Microbial processes for bioremediation*. *Bioremediation* **3** (8): 271-280.
- THORNTON, S.F., DAVISON, R.M., LERNER, D.N. & BANWART, S.A. (1998): Electron balances in field studies of intrinsic bioremediation. *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, IAHS Publ. **250**: 273-281.
- TOTSCHKE, K. U., KÖGEL-KNABNER, I., HAAS, B., GEISEN, S. & SCHEIBKE, R. (2003): Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated zone of a hazardous waste site: implications for contaminant transport. *J.Plant Nutr.Soil Sci.* **166**: 101-110.
- TOTSCHKE, K.W. & KÖGEL-KNABNER, I. (2000): Natural Attenuation Spezifische Probleme in der ungesättigten Bodenzone. - In: 2. Symposium Natural Attenuation – Neue Erkenntnisse, Konflikte, Anwendungen, Tagungshandbuch, DECHEMA (Hrsg.) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a. M.: 13-15.
- TOUSSAINT, B. (1988): Grundwasser und Umwelt aus hydrologischer Sicht. Vorlesungsmanuskript WS 1987/1988 für die RWTH Aachen.
- TRAPP, S. (2000): Aspekte der Phytoremediation organischer Schadstoffe. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* **12** (5): 246-255.
- UMWELTBUNDESAMT (1997): Untersuchungen zum Abbau- und Migrationsverhalten von Mineralölen, Aromaten und chlorierten Kohlenwasserstoffen im Boden und Grundwasser am Beispiel der ehemaligen WGT-Liegenschaft „Tanklager Vogelsang“. Durchführende Institution: Industrieanlagen-Betriebsgesellschaft mbH. Forschungsbericht, 209 S. BMU-Sondervorhaben FKZ 381 00 101.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Auswahl aus geologischer Sicht geeigneter Liegenschaften zu den „Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe (MKW, BTEX und LHKW) am Beispiel militärischer Altlasten“. Durchführende

Institution: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Dienstbereich Berlin. 50 S. Unterauftrag zu FKZ 298 76 712/01.

- UMWELTBUNDESAMT (1999): Validierung von Sickerwasser-Prognose-Verfahren für Böden, Teilvorhaben 4: Sickerwasserprognose bei biologisch abbaubaren Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) in der wasserungesättigten Bodenzone. Durchführende Institution: Institut und Museum für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen, Lehrstuhl Angewandte Geologie. Im Auftrag des: DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Forschungsbericht, 236 S. FKZ 298 74 248.
- UMWELTBUNDESAMT (2000): Langzeituntersuchungen zu den Möglichkeiten und Grenzen der Nutzung natürlicher Selbstreinigungsprozesse für ausgewählte Schadstoffe am Beispiel kontaminierter militärischer Liegenschaften. Durchführende Institutionen: Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie Bremen, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main, UMWELTSCHUTZ Nord GmbH & Co. Forschungsbericht, 223 S. FKZ 298 76 712/01.
- US EPA, OSWER (1997): 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.
http://www.epa.gov/swerust1/directiv/9200_417.html
- VAN DE VELDE, K.D., MARLEY, M.C., STUDER, J. & WAGNER, D.M. (1995): Stable carbon isotope analysis to verify bioremediation and bioattenuation. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 241-257.
- VD LUFA METHODENBUCH BAND I: 1991. Bestimmung des löslichen mineralischen Stickstoffs. 20 S.
- VD LUFA METHODENBUCH BAND I: 1991. Bestimmung von Phosphor und Kalium im Doppellaktat(DL)-Auszug. 12 S.
- VDI 3865: 01.1998. Messen organischer Bodenverunreinigungen - Blatt 2: Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf. 57 S.
- VDI 3865: 10.1998: Messen organischer Bodenverunreinigungen - Blatt 1: Messen leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe; Messplanung für Bodenluft-Untersuchungsverfahren. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf. ?
- VDI 3865: E 11.1996. Messen organischer Bodenverunreinigungen – Blatt 3: Gaschromatographische Bestimmung von niedrigsiedenden organischen Verbindungen in Bodenluft nach Anreicherung an Aktivkohle oder XAD-4 und Desorption mit organischem Lösungsmittel. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf. 16 S.
- VENKATRAMAN, S.N., KOSSON, D.S. & SCHURING, J.R. (1998): Transport and biological fate of toluene in low-permeability soils. *Groundwater Mon. Rev.* 1998 (1): 105-113.
- VOIGT, H.-J. (1990): Hydrogeochemie. Springer, Berlin. 310 S.
- WAARDE, J.J. VAN DER, DIJKHUIS, E.J., HENSSEN, M.J.C. & KEUNING, S. (1995): Enzyme assays as indicators for biodegradation. In: HINCHEE, R.E., DOUGLAS, G.S., ONG, S.K.: Monitoring and verification of bioremediation. *Bioremediation* **3** (5): 59-63.
- WALWORTH, J. L., WOOLARD, C. R., BRADDOCK, J. F. & REYNOLDS, C. M. (1997): The role of soil nitrogen concentration in bioremediation. In: Alleman, B.C. & Leeson, A.: In situ and on-site bioremediation. *Bioremediation* **4** (4): 283-289.
- WIBBE, M. L. & BLANKE, M. M. (1999): Aliphatic hydrocarbons in an oil-contaminated soil: Carbon economy during microbiological decontamination. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **6**: 2-6.
- WIDRIG, D.L. & MANNIG, J.F. (1995): Biodegradation of No.2 diesel fuel in the vadose zone: A soil column study. *Environ. Tox. & Chem.* **14** (11): 1813-1822.

- WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWELL, C.J. & WILSON J.T. (1999): Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface. Wiley, New York: 617 S.
- WIEDEMEIER, T.H., SWANSON, M.A., WILSON, J.T., KAMPELL, D.H., MILLER, R.N. & HANSEN, J.H. (1995a): Patterns of intrinsic bioremediation at two U.S. Air Force Bases. – In: HINCHEE, R.E., WILSON, J.T. & DOUGLAS, C.D.: Intrinsic bioremediation. Battelle Press, Columbus, Ohio: 31-51.
- WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T., KAMPELL, D.H. & MILLER, R.N. (1994): Proposed Air Force guidelines for successfully supporting the intrinsic remediation (natural attenuation) option at fuel hydrocarbon contaminated sites. *Ground Water Management* **18**: 159-171.
- WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T., KAMPELL, D.H., MILLER, R.N., HANSEN, J.E. (1995b): Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term-monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. – Air Force Center for Environmental Excellence (AFCEE)/ Brooks Air Force Center, Technology Transfer Division, San Antonio, Texas. 2 vol.
- WILD, A. (1995): Umweltorientierte Bodenkunde: eine Einführung. Spektrum Akad. Verl., Heidelberg. 328 S.
- WILSON, J. (1996): Visualization experiments at the pore scale. In: Kobus, H., Barzewski, B. & Koschitzky, H.-P. (ed.): Groundwater and subsurface remediation; research strategies for in-situ technologies. Springer, Berlin: 89-98.
- WILSON, L. P., DURANT, N. D. & BOUWER, E. J. (1995): Aromatic hydrocarbon biotransformation under mixed oxygen/nitrate electron acceptor conditions. In: Hincsee, R.E., Vogel, C.M. & Brockmann, F.J. (eds.): Microbial processes for bioremediation. *Bioremediation* **3** (8): 137-144
- WISCONSIN DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES (1999): Interim guidance an natural attenuation for petroleum releases. Bureau for Remediation and Redevelopment.
<http://www.rz.uni-frankfurt.de/FB/fb17/umwelt/RR614.pdf>
- WRENN, B.A., HAINES, J.R., VENOSA, A.D., KADKODYAN, M. & SIUDAN, M.T. (1994): Effects of nitrogen source on crude oil biodegradation. *J. Microbiol.* **13**: 279-286.
- WÜRDEMAN, H., WITTMAIER, M., RINKEL, U. & HANERT, H.H. (1994): A simple method for determining deficiency of oxygen during soil remediation. In: HINCHEE, R.E. (ed.): Hydrocarbon bioremediation. *Bioremediation* **2** (2): 454-458.
- YANG, Y.J., SPENCER, R.D., MERSMAN, M.A. & GATES, T.M. (1995): Ground-water contaminant plume differentiation and source determination using BTEX concentration ratios. *Ground Water* **33** (6): 927-935.
- YARON, B., SUTHERLAND, P., GALIN, T. & ACHER, A. J. (1989): Soil pollution by petroleum products, II. Adsorption-desorption of "kerosene" vapors on soils. *J. Contam. Hydrol.* **4**: 347-358.
- YERUSHALMI, L., ROCHELEAU, S., CIMPOIA, R., SARRAZIN, M., SUNHARA, G., PEISAJOVICH, A., LECLAIR, G. & GUIOT, S. R. (2003): Enhanced biodegradation of petroleum hydrocarbons in contaminated soil. *Bioremediation J.* **7**: 37-51.
- ZAUSIG, J., STEPNIIEWSKI, W. & HORN, R. (1993): Oxygen concentration and redox potential gradients in unsaturated model soil aggregates. *Soil. Sci. Soc. Amer. J.* **57**: 908-916.
- ZEYER, J., BOLLIGER, C., BERNASCONI, S. & SCHROTH, M. (1999): Intrinsische Bioremediation von Mineralölkohlenwasserstoffen im Grundwasser: Fallstudie Stueden. In: HEIDEN, S., ERB, R. WARRELMANN, J. & DIERSTEIN, R.: Biotechnologie im Umweltschutz. *Bioremediation: Entwicklungsstand-Anwendungen-Perspektiven. Initiativen zum Umweltschutz* **12**: 132-138.

Abkürzungen

a	Jahr(e)
ALA	Altlastenausschuss der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
B	Boden
BL	Bodenluft
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BTEX	(Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol)-Aromaten
CFU	Colony forming units
d	Tag(e)
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
DIN	Deutsche Industrienorm
DOC	Dissolved Organic Carbon
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.
EN	Euronorm
FID	Flame Ionisation Detector
GC-MS	Gaschromatographie- Massenspektrometer
Gew.-%	Gewichts-Prozent
GW	Grundwasser
h	Stunde(n)
HC	Hydrocarbons
ISO	International Standard Organization
k. A.	keine Angaben
KG	Korngröße
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz (Baden-Württemberg)
LNAPL	Light Nonaqueous Phase Liquid
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MP	Messpunkt
MPN	most probable number
NA	Natural Attenuation
PA	Polyamid
PHC	Petroleum Hydrocarbons
PVC	Polyvinylchlorid
QS	Qualitätssicherung
SOM	Soil Organic Matter
SW	Sickerwasser
TCH	Total Combustible Hydrocarbons
THC	Total Hydrocarbons
TOC	Total Organic Carbon
TPH	Total Petroleum Hydrocarbons
TS	Trockensubstanz
u. GOK	unter Geländeoberkante
US EPA	United States Environmental Protection Agency
UST	Underground Storage Tank
VOC	volatile organic carbon
Vol.-%	Volumen-Prozent

Indexverzeichnis

A

Abbauprodukte	
Kohlendioxid	64
Metabolite	30
Abbaurate	62, 64, 77
Aliphate	22
Alkalinität	59
Ammonium	78

B

Bakterien	75
Bakterienzellzahl	75
Bewertungskatalog	81, 82
Bodenart	40
Bodenatmung	76
Bodenfeuchte	52
Bodengefüge	43
Bodenwasser	
Kapillarkraft	37
Matrixpotential	38
Wassergehalt	52
Bodenzone	
gesättigte	12, 20
ungesättigte	12, 15, 20
BTEX	25

D

Datenbanken	13
Dehydrogenase-Aktivität	77
Denitrifikation	66
DOC	72
Durchlässigkeitsbeiwert	46

E

Eisen	67
Eisenoxide	50
Eisenreduktion	67
Elektronenakzeptor	60, 61, 67, 68
Elektronendonator	72, 73
Evapotranspiration	32

G

Gesamtstickstoff	69
Grundwasser	
Flurabstand	33
Neubildungsrate	37

H

Humusgehalt	47
Hydrogeologie	32

K

Karbonathärte	60
Kationenaustauschkapazität	50
Kohlendioxid	61, 64
Kohlenwasserstoffe	
aromatische	25
gesättigte	22
ungesättigte	22
verzweigte	22
Kohlenwasserstoff-Identifizierung	30
Kohlenwasserstoff-Screening	30
Kontaminanten	21
Kontamination	
Alter	27
Art	27
Zusammensetzung	27
Korngrößenverteilung	40

L

Leitfähigkeit	
elektrische	58
Leitfähigkeit'	
hydraulische	46
Literaturquellen	17
Literaturrecherche	12
Luftdruck	57

M

Mangan-Oxide	50
Metabolite	30
Methanogenese	74
mikrobielle Biomasse	75
mikrobieller Abbau	22, 23
Mikroorganismen	
autotrophe	75, 78
heterotrophe	75, 78
MKW	22
Molekularer Wasserstoff	73

N

Nährstoffe	69, 71
Niederschlag	32
Niederschlagsmenge	57
Nitrat	65

O

Oxide	
-Eisen	50
-Mangan	50

P

Phosphor	71
pH-Wert	59
Physiko-chemische Parameter	54
Porenanteil	43
Porenvolumen	43
Porenziffer	44
Potentielle Nitrifikation	78
Pufferkapazität	59

R

Redoxpotential	60
Respirationstest	62

S

Salinität	51
Sauerstoff	61
Sauerstoffkonzentration	63
Säurekapazität	59
Schichtaufbau	41

Schichtmächtigkeit	41
Schlüsselbegriffe	14
Schlüsselparameter	79
Schwefelwasserstoff	73
Sickerwasser	32
Sickerwasserrate	34, 58
Sorption	48
Stickstoff	69
Sulfat	68
Sulfatreduktion	68

T

Temperatur	55
TOC	72
Tonminerale	49

W

Wasserdurchlässigkeit	46
Wassergehalt	52, 58
Wasserhaushalt	32

Anhang A 2-1: Einfluss der Kriterien/Parameter auf den natürlichen Abbau/Rückhalt von MKW und BTEX (tabellarische Übersicht)

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
(Parameter- gruppe)	(Benennung)	(Abbau / Rückhalt Kontamination)	(Kurzbeschreibung der Effekte, Angabe von Abbau-, Sorptions- Freisetzungsraten, Stimulierung, Hemmung)	(untersuchte Konzentrationsbereiche im Boden, Bodeneluat, Sickerwasser etc.)	(Nr.)	
Kontaminanten / Metaboliten/ Begleit- kontaminanten	TPH	Abbau von TPH	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen, Dotierung mit Diesel- kraftstoff (363 bzw. 332 d): Abbau von 31-81 % TPH Säule "natural attenuation", 363 d: Abbau von 16% TPH	s. Kont.	6.200 mg/kg	18
	MKW	hydrolytische Aktivität	Verleich hochkontaminierten Altlast und unkont. Standort: - hydrolyt. Aktivität (FDA-Hydrolyse) der autochtonen Mikroflora durch das Mineralöl gehemmt - Hemmeffekte z. Beginn 50 %, im Untersuchungszeitraum abnehmend	Hemmwirkung < 50 %	4 % MKW i. Boden	56
	KW-Identifizierung	Abbau von TPH	Laborversuche mit kont. Böden, Nährstoffzugabe: - während der Biodegradation verschiebt sich das Verhältnis von gesättigten : aromatischen : polaren Verbindungen - Verhältnis C ¹⁷ / Isoprenoid nimmt in 5 Wochen , von 1,8 auf 0,18 ab da C ¹⁷ schneller abgebaut wird. Danach langsamer Anstieg durch Abbau von Isoprenoid. Demnach Verhältnis nur zur Beurteilung des Abbaus in frischen Kontaminationen	C ¹⁷ / Pr = 1,8	* 4 mg/kg C ¹⁷ 250 mg/kg gesättigte + aromat. Verbindungen	69
	KW-Identifizierung	Abbau von Flugbenzin	Flüchtige MKW in der ungesättigten Bodenzone (5m mächtig) Kontaminationsquelle im GW (LNAPL); Bohrkerne im Labor einem aufwärtsgerichteten Gasstrom (79 5 N ₂ , 21 % O ₂) ausgesetzt: Komponenten mit geringerem Molekulargewicht + weniger Methylgrp. weisen höhere Abbauraten auf	k.A.	k.A.	80
	KW-Identifizierung	Abbau von TPH	Mikrokosmen mit sandigem Lehm, Abbau über Sauerstoffverbrauch und extrahierbarem Organik-Gehalt bestimmt: - in 4 Wochen nimmt die Abbauleistung mit Zunahme des Anteils an hochmolekularen (schwere) KW's ab	Rohöl: API-gravity 15-45	5.000 mg/kg	95
	Kettenlänge/ molekulare Zusammensetzung	Abbau von TPH	a) Feldversuche über 52 Wochen mit Rohöl-kontaminiertem Boden (angereichert mit Nährstoffen) b) Laborversuche mit Motoröl-dotiertem Sand-Lehm-Boden - Abbaugrad abhängig von molekularer Zusammensetzung - gerade und verzweigte Ketten C ₁₅₋₃₅ fast komplett abgebaut - Konzentrationsmaximum dizyklischer Verbindungen:	C ₁₃ -C ₄₄	a) k.A. b) 10% Motoröl (10W-30)	68

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
			a) bei $< C_{25}$ ($C_{20} = 229 \text{ mg/kg}$) b) bei $C_{25} - C_{30}$ ($C_{27} = 1.412 \text{ mg/kg}$) Biodegradation zu 75 %			Forts. 68
	Kettenlänge	Abbau von MKW	Biotreatability'-Tests zur Abschätzung des Selbstreinigungswahrscheinlichkeit, 5 Fallbeispiele, Versuchsdauer 12-35 d: Benzin leichter abbaubar als Diesel/ Motoröl TPH-Abbau 76-85 %	Benzin $C_4 - C_{10}$ Diesel $C_{11} - C_{24}$ Diesel/Motoröl $C_{11} - C_{35}$	52-3.400 mg/kg TPH	79
	Kettenlänge	Abbau von Diesel	Bodenuntersuchungen 18-24 m u.GOK, kontaminierter Sand - Diesel schwimmt als Phase auf dem Wasserspiegel auf (21,9 m) - während der Biodegradation Anstieg des Verhältnisses langkettiger zu kurzkettigen Alkanen	Alkane: $C_8 - C_{30}$	EOM: 2.000 - 140.000 mg/kg	116
	Kettenlänge	VOC-Verteilung	Säulenversuche ($\varnothing 8,1 \text{ cm} \times 120 \text{ cm}$ Länge), einseitig VOC-Mischung ausgesetzt, Versuchsdauer 56 Tage: - mit Zunahme der Kettenlänge sinkt Eindringtiefe im Profil Batch-Versuche zum Verhältnis der Sorption in Boden und Bodenluft: - nur bei n-Oktan, n-Decan, Toluol, Xylol ist Abbaurate in biotischem Sand höher als in der abiotischen Kontrolle	s. Kont.	n-Pentan: $74,7 \text{ g/m}^3$ n-Hexan: $48,1 \text{ g/m}^3$ n-Oktan: $5,1 \text{ g/m}^3$ n-Decan: $1,3 \text{ g/m}^3$ Toluol: $3,7 \text{ g/m}^3$	112
	Kettenlänge	VOC-Verteilung	Volatilisierung in 7 bzw. 30 Tagen bei 5°C und 27°C in Sand und lehmigem Sand: - leichtere Komponenten ($C_{10} - C_{12}$) unabhängig von der Temperatur bereits nach 7 Tagen verschwunden - relativer Anstieg von $C_{13} - C_{15}$	$C_{10} - C_{15}$	Kerosin: k.A. mg/kg	125
	n-Alkane	Alter der Kontamination	-gegenüber frischem Dieselöl nimmt die Konzentration der n-Alkane in physikalisch verwitterten Ölen ab	s. Kont.	0-800 mg/kg -Alkane	23
	Hexadecan	Bakterienzahl	Mikrokosmen mit artifiziell kont. Boden, versch. Wassergehalte: - Bakterienzahl steigt für 5 Tage, dann deutlicher Rückgang mit Abnahme der Kontamination	k.A.	Hexadecan: 10.000 mg/kg	107
	Toluol	Abbau von Toluol	Untersuchung von A, B u. C-Horizonten, Mikrokosmen Substratlimitierung, Toluol als Primärsubstrat Abbauraten $1-2 \mu\text{g Toluol} / \text{g Boden} / \text{d}$ (B- u. C-Horizont) <u>nach</u> Adaptation (wiederholte Dotierung)	s. Kont.	$4,5 \text{ mg Toluol} / \text{l}$ im Eluat (A) $2,5 \text{ mg Toluol} / \text{l}$ im Eluat (B,C)	1
	Toluol	Abbau von BTEX a. Bsp. Toluol	b) Säulenversuche (versch. Tiefenintervalle), Zugabe von Nährslg. -mit Erhöhung der Toluol Konz. steigt Abbaurate von $< 0,03 \mu\text{g/g d}$ auf $1-11 \mu\text{g/g d}$ ($3-56 \text{ mg/l}$)	s. Kont.	<u>Dotierung (Oberfläche):</u> $3-56 \text{ mg/l}$	22

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Kraftstoffkonz.	Abbaurrate von BTEX, n-Alkanen, iso-Alkanen	Bodensäulen (20 cm), Versuchsdauer 350 h - initiale Konzentration 140.000 mg/kg: Reduktion um 89 %, höchste Konz. am Top aufgrund starker Kapillarwirkung (hohe Volatilisierung) - initiale Konzentration 50.000 mg/kg: Reduktion um 65 %, Konz.-Zunahme mit der Tiefe	s. Kont.	Synth. Kraftstoffmischung 50.000/140.000 mg/kg	118
	Alter der Kontamination	Dampfdruck, Konzentration	Alterung von Kraftstoffen führt zu Gemischen mit niedrigem Dampfdruck, d.h. zur Abnahme der abs. Konz. an der GW-Oberfläche	k. A.	k. A.	49
	Alter der Kontamination	Bioaktivität	Verleich hochkontaminierten Altlast und unkont. Standort: - Bioaktivität in den belasteten Proben gegenüber den unbelasteten nicht gesteigert - gut abbaubaren Komponenten bereits abgebaut - Biotests im Boden zeigten für die belasteten Proben eine Hemmung der biologischen Aktivität größer 90%.	k. A.	<u>Altlast</u> 2,7 % MKW (H18) 5,4 % MKW (H17) <u>Kontrollstandort</u> 0,03 % MKW (H18) 0,14 % MKW (H17)	56
	frühere Kontaminationen	Abbau von Toluol	Diffusion von gasförmigem Toluol durch versch. Bodensäulen - nach Toluol-Dotierung ist in "ursprünglich" kontaminierten Böden der biol. Abbau höher als in "frischen" Böden	k. A.	11-140 mg Toluol/ l BL	44
	d C ¹³	Abbau von Rohöl	C ¹³ /C ¹⁴ -Verhältnis zur Abschätzung des beim biolog. Abbau: entstehenden CO ₂ gegenüber CO ₂ aus natürl. org. Bodenmaterial: - nach 120 d: 51 % Rohöl zu CO ₂ , 5 % Verlust d. Verflüchtigung, 5 % in extraheirbare poale Komponenten ungebaut, 11 % an SOM gebunden, 27 % Extrahierbar	k.A.	34.500 mg/kg HC	73
	d C ¹³	Abbau von PHC	Messung des dC ¹³ in CO ₂ aus dem Abbau von Heizöl 1) dC ¹³ in entstehendem CO ₂ entspricht dC ¹³ in mit Heizöl-dotiertem Substrat u. nicht dC ¹³ von Methan, d.h. C-Quelle zu 81-85 % Heizöl 2) Kontam. durch UST im GW: im nicht belasteten Bereich entspricht dC ¹³ dem natürl. Böden, am Schadensherd dem von Petroleum	d C ¹³ : 1) -20,1 bis -27,3 ‰ 2) -29 ‰	k.A.	78
	Metabolite	Bodentoxizität (Algen, Nematoden, Hafer)	Best. der Bodentoxizität anhand des Algenwachstums im Eluat: - wasserlösliche Metabolite wirken sich auf Wachstum aus - Hemmfaktor im Boden: Labor <50 %, Altlast > 90 %	k.A.	<u>Labor:</u> 4 % MKW i. Boden <u>Altlast</u> 2,7 % MKW (H18) 5,4 % MKW (H17)	56
***	Metabolite PAK	Abbau von PAK	Erfassung des sequentiellen Metaboliten-Austrags zur Quantifizierung der Parameter des Transports, Abbaus und ihre gegenseitigen Beeinflussung	k. A.	k. A.	2

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
Hydrogeol. Standort- parameter	Mächtigkeit d. un- ges. Bodenzone	Abbau von MKW	Aerober Abbau von MKW bis 30,5 m u. GOK	30,5 m	k.A.	82
	Mächtigkeit d. un- ges. Bodenzone	Abbau von Diesel	Säulenversuche (120 cm Länge) mit variierendem Wasserspiegel: - je tiefer der Wasserspiegel (bis 30 cm) desto höher der Sauerstoff- verbrauch und die Abbaurate, danach Umkehr des Effektes	0, 15, 30, 45, 60 cm	k.A.	111
	Sickerwasserrate	Austrag von PAK	Säulenversuche mit Sickerwasser-/Feststoffverhältnis 100:1 15-60 mg PAK/kg Boden mit dem Eluat ausgewaschen Rechenbeispiel anhand der Eluatwerte: Abbaudauer allein über Austrag mit dem SW, wurde 1125 a betragen	400 l/ m ² a	15-60 mg PAK/ kg Boden	3a 3b
	Sickerwasserrate	Abbau bleifreiem Benzin	Modellierung des MKW-Abbaus mit Programm R-Unsat 1a) ohne Sickerwasser, kurzkettige KW (C ₃ -C ₆) 78 % in Atmosphäre ausgegast, 22 % Bioabbau in 100 a komplett abgebaut 1b) ohne Sickerwasser, längerkettige KW (C ₇ -C ₉) 74 % in Atmosphäre ausgegast, 26 % Bioabbau GW-Spiegel in 30 m Tiefe in 30 a erreicht 2) mit Sickerwasserrate von 200 mm/a keine zusätzliche Verlagerung der Aliphaten in größere Tiefen geringe Verlagerung der alkylierten Monoaromaten signifikante Verlagerung von BTEX und Kraftstoffzusätzen	1) 0 mm/a 2) 200 mm/a	4 % Residualsättigung 4 % Residualsättigung	65
	Sickerwasserrate	Austrag von Kontamin.	Modellierung mit SAM (Soil Attenuation Model), berechneter SW - Austrag (mg Benzol /l) mit der Zeit ins GW: - <u>Schluff-Sand-Lehm</u> : 5a: 10 ^{0,5} , 10a: 10 ⁻¹ , 20a: 10 ^{-3,5} , 25 a: 10 ^{-4,5} - <u>Schluff-Ton-Lehm</u> : 5a: k.A., 10a: 10 ^{0,5} , 20a: 10 ^{-2,5} , 25 a: 10 ^{-3,6}	(Niederschlag 1.220 mm/a)	10 mg/kg Benzol	81
	Kapillarkraft	Migration von DOC	- abwechselnd gesättigtes und ungesättigtes Milieu zeigt doppelt so hohe Abbaurate wie bei statischem Kapillarsaum	k. A.	k. A.	25
	Kapillarkraft	Migration von Dieselöl	Säulenversuche (45 cm Boden), Dotierung mit "Penrico 2257 petroleum oil", Wasserdurchfluss: 1 cm/ h - Öl-Migration in sandigem Lehm 12-16 h, in Sand 16-20 h, danach durch Kapillarkraft (10 ⁻⁶) im Boden immobilisiert	Kapillarkraft (10 ⁻⁶)	5-30 % petroleum oil	46
	Kapillarkraft/ GW-Spiegel	Ölverteilung im Boden	Simulation von Mehrphasenströmung zur Beurteilung der nat. Rückhalteprozesse in unges. Bodenzone: Öl-Verteilung ändert sich in Abhängigkeit von der Höhe des GW-Spiegels, (Änderung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung)	k. A.	k. A.	59

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
			a) Nahe GOF: dünner Ölfilm an der Kornoberfläche und pendulare Verteilung in Kornwickeln b) 40 cm oberhalb GOF: Restsättigung im Zentrum des Porenraums, von Wasser umgeben (insulare Verteilung)			Forts. 59
	Kapillarkraft (Matrixpotential)	Abbau von VOC	a) theoretischer Zusammenhang von Matrixpotential u. VOC-Abbau - zunehmendes Matrixpot. (0 bis -0,5 Mpa) führt zu höheren VOC-Abbauraten, ab -0,5 gegenläufiger Effekt wg. Bakt.-Schädigung b) Biofilm-Modell für 2 Mikroorganismen: - Toluol-Abbauraten in Abhängigkeit von Wasserpotential, Optimum bei -0,5 (Nitrifizierer) bzw. -0,7 Mpa (<i>Rhizobium meliloti</i>)	a) Matrixpotential 0- (-1,5) MPa b) Wasserpotential 0- (-2,0) MPa	k.A.	77
Boden- parameter	Bodenart	Abbau von BTX	Säulenversuche mit reinem Sand: keine Sorption höhere Schluffanteile verlangsamen Verlagerung Humus (Oh-Horizont, Substrat) sorbiert große Anteile an BTX	10°C, 258 mm/a, 15 d k. A. k. A.	~10 mg/l k. A. k. A.	15
	Bodenart	Abbau von HC	NA der extrahierbaren Fraktion in stark tonigen Böden, Säulen- und Feldversuche :- nach 74 d komplett abgebaut	5 % S; 11,7 % U; 83,3 % 2,9 % C	5.000 mg/kg Diesel	27
	Bodenart	Sauerstoffverbrauch + Anzahl der Bakterien im Boden	O ₂ -Verbrauch + KW-abbauende Bakterien (MPN) nach 435 c - in Oberböden (höhere Humusanteile) stärkere mikrobielle Aktivität als in Sandboden a) Oberboden1: 0,18 g O ₂ /kg d, MPN 1,2x10 ⁸ b) Oberboden2: 0,09 g O ₂ /kg d, MPN 4,6x10 ⁶ c) Sand: 0,03 g O ₂ /kg d, MPN 2,3x10 ⁵ (Abbau von KW (Öle/Fette) bei a-c gleich: 10-11,5 g/kg)		5 % Rohöl i. Boden	34
	Bodenart	Migration von Dieselöl	Säulenversuche (45 cm Boden), Dotierung mit "Penrico 2257 petroleum oil", Wasserdurchfluss: 1 cm/ h - Öl-Migration in sandigem Lehm 12-16 h, in Sand 16-20 h, nach d. Zeit durch Kapillarkraft (10 ⁻⁵) im Boden immobilisiert	a) 56 % S, 29 % U, 15 % T b) 93 % S, 3 % U, 4 % T	5-30 % petroleum oil	46
	Bodenart	Sorption von BTX	Laborversuche mit verschiedenen Böden, Dotierung mit BTX: Korngröße und spezifische Oberfläche haben gegenüber Humus- gehalt fast keinen Einfluß auf die Sorptionsrate.	S / S,t / S,u / S,h / U Humus	Dotierungsmenge: Toluol, Benzol 0,2-5 µl Xylol 0,002-5 µl	61
	Bodenart	Abbau von Heizöl, Dieselöl, Flugbenzin	Säulenversuche mit verschiedenen Bodenarten bei 27°C - Sand: größten Halbwertszeiten wegen geringer KAK, geringer mikrobieller Diversität - Heizöl: Halbwertszeiten > 18 Wochen für Sand, 12 Wochen für Lehm und 9 Wochen für Ton - Flugbenzin:unabhängig von Bodenart Halbwertszeiten > 12 Wochen	<u>Sand:</u> 90 % S, 4 % U, 6 % T <u>Lehm:</u> 36 % S, 40 % U, 24 % T <u>Ton:</u> 44 % S, 34 % U, 22 % T	50.000 -135.000 mg/kg	62

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
			- Dieselöl Halbwertszeit Sand mit > 18 Wochen			Forts. 62
	Bodenart	Abbau von TPH	Laborexperimente mit verschiedenen Rohölen und Rohölprodukten Dotierung: 1) mit 5% Rohöl, 2) kontam, 3) 7,1 % TPH - Variation der Bodenart hatte keine Auswirkungen auf biologischen Abbau	1) 64,5 % S/ 19,4 % U/ 16,1 % T 2) 97,6 % S/ 1,3 % U/ 1,1 % T 3) 78,7 % S/ 11,5 % U/ 9,8 % T	2,18 % TPH-GR 1,07 % TPH-GR 6,5 % TPH-GR	67
	Bodenart	Abbau von Toluol	Mikrokosmen mit verschiedenen Bodenarten, Toluol-Zugabe: - sandiger Lehm und Ton: 50 % des Toluols nach 48-64 h abgebaut - Sand: 50 % des Toluols nach 165 h abgebaut - kontaminierter Ton: Toluol nach 165 h nur zu 45 % abgebaut, (ältere aromatische KW hemmen den Abbau)	s. Kont.	5 mg/kg Toluol	101
	Bodenart/ künstl. Abdeckung	Abbau von TPH/BTEX	Bodenluft-Untersuchungen an ehem. Mineralölabfüllstation - Sand-Boden: biologischer Abbau (O ₂ -Abnahme, CO ₂ -Zunahme) - unter Abdeckung d. Gebäude: kein biol. Abbau	mS-gS	160.000 mg TPH/ I BL	89
	Korngrößen- verteilung	Abbau von HC	Säulenversuche, Dotierung mit "mineral oil No. 2 + No. 6", Vergleich biotisches/ abiotisches Milieu: - im feink. Boden reduziert mikrob. Abbau Verflüchtigung in Bodenluft (allerdings Schadstoffmigration wegen geringer KG eingeschränkt); Abbau v.a. in den obersten Schichten - im grobkörn. Boden kein Unterschied durch Milieu; Abbau in der gesamten Säule	<u>feink. Boden:</u> 9,6 % > 2 mm 67,4 % 0,2 -2 mm 22,3 % < 0,2 mm <u>grobk. Boden:</u> 43,5 % > 2 mm 47,9 % 0,2 -2 mm 8,0 % < 0,2 mm	0-300 mg HC/ I BL 0-300 mg/kg adsorb. Petroleum	28
	Schichtenaufbau	Lateralbewegungen des Sickerwassers	- geschichtete Abfolgen begünstigen laterale Sickerwasserbewegung - in einheitlichen Schichten Änderung der Sickerwasserkonz. in direktem Zusammenhang mit der Tiefe	- fein-grobk Sande mit Kieszwischenlagen - glaziale Sande	k. A.	31
	Schichtmächtigkeit	Abbau von Toluol	Diffusion von gasförmigem Toluol durch versch. Bodensäulen (Diff.-Koef.= 1580 cm ² /d) - Toluol-Flux nimmt mit zunehmender Schichtmächtigkeit ab a) 20 cm : 3,5 mg/cm d, b) 40 cm: 0,1 mg/cm d	20, 40 cm	11-140 mg Toluol/ I BL	44
	Schichtmächtigkeit	VOC-konz.	Säulenversuche (Ø 8,1 cm x 120 cm Länge), einseitig VOC-Mischung ausgesetzt, Versuchsdauer 56 Tage: - n-Oktan + m-Xylol zeigen Konz. Abnahme mit Entfernung zur Quelle, max. Tiefe 50 cm, keine Konz.-Abnahme durch Versuchsdauer	0-120 cm	n-Pentan: 74,7 g/m ³ n-Hexan: 48,1 g/m ³ n-Oktan: 5,1 g/m ³ n-Decan: 1,3 g/m ³	112

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
		Kohlendioxid/ Sauerstoff	- CO ₂ -Anstieg an der exponierten Oberfläche von 0,3 auf 4,6 % in 21 Tagen, danach wieder Absinken auf 3 % in 44 Tagen - O ₂ -Zunahme mit Entfernung zur Quelle parallel CO ₂ -Abnahme - VOC-Flux am 21. Tag: 3,9 g*m ⁻² *d ⁻¹	CO ₂ : 0,3-4,6 Vol.% O ₂ : 13-16,5 Vol.% <u>Gas-Flux am 21. Tag</u> CO ₂ : 3 g*m ⁻² *d ⁻¹ O ₂ : 12,4 g*m ⁻² *d ⁻²	Toluol: 3,7 g/m ³	Forts. 112
	Porosität/ Porendurchmesser	Absorpt. von n-Alkanen	Absorption abhängig von Porosität und Porendurchmesser: - geringe Absorption bei < 0,5 µm festgestellt - Poren 0,5-1,5 µm mit Kapillarwasser gefüllt, d.h. keine Migration Schadstoff-Migration v. a. an Brüchen (Klüften)	a) 35-45 %, 0,75-1 µm b) 20-30%, 0,4-0,8 µm	< 27 mg/l THC 3,1 mg/l THC	23
	Mikroporosität	Sorption	- Sandboden (ohne tonig-schluffige/org. Bestandt.) zeigt trotzdem starke Sorption aufgrund der Mikroporosität (große Oberfläche) - inneres Porenvolumen 0,2 %: spez. Oberfläche 563 m ² /kg, Partikelgröße 490 µm	Porenvolumen 0,2 % 563 m ² /kg	1000 mg/l KW	45
	Porosität/ Lagerungsdichte	Sauerstoffversorgung	bilanzierende Laborversuche: Verdichtung des Bodens führt zu einer Verkleinerung der Poren und damit zur Verringerung des Diffusionskoeffizienten, d.h. eingeschränkte O ₂ -Versorgung i. Boden	k. A.	k. A.	50
	Sorption	Bioverfügbarkeit	- lediglich partieller Abbau gut "verwertbarer" Subst. lässt auf Sorption am Boden u. damit schlechter Bioverfügbarkeit schließen - Vergleich des Abbaus im Schüttelkolben ohne Boden (88 %) und mit Boden (44 %) stützt diese These	k. A.	3000 mg/kg Dieselöl mit 1000 mg/l KW	45
	Durchlässigkeits- beiwert (hydraul. Leitfähigkeit)	Abbau von PHC	NA der extrahierbaren Fraktion in stark tonigen Böden: Säulen- und Feldversuche : nach 74 d komplett abgebaut, niedrige hydraulische Leitfähigkeit + hohe Adsorption verlangsamen Abbau, allerdings dann GW weniger gefährdet	5 % S; 11,7 % U; 83,3 % T 2,9 % C	5.000 mg/kg Diesel	27
	Humusgehalt	Abbau von BTX	- Laborvers.: bei 10 °C, Dotierung mit BTX: org. Subs. des Humus sorbiert 50 % (Benzol) bis 500 % (Xylol) mehr als mineral. Böden - Säulenversuche mit humushaltigem Sand: Verlagerung der Kontaminationsfront um 1,5 cm /d	k. A. T= 10°C Durchflußr. =258 mm/a	k. A. ~35 ml/m ² *d	15
	Humusgehalt	Sorption von BTX	Laborversuche mit verschiedenen Böden, Dotierung mit BTX: - Toluol wird 1,5-fach und Xylol 2,8-fach häufiger an die Böden gebunden als Benzol. Ursache dafür ist die Abnahme der Wasserlöslichkeit und des Dampfdrucks von Benzen über Toluol bis Xylen - positive Abhängigkeit der Sorptionsintensität v. Geh. d. Huminstoffe	0,16-35,8 % Humus	Dotierungsmenge: Toluol, Benzol 0,2-5 µl Xylol 0,002-5 µl	61

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Humusgehalt	Sauerstoffverbrauch + Anzahl der Bakterien im Boden	O ₂ -Verbrauch + KW-abbauende Bakterien (MPN) nach 435 c - in Oberböden (höhere Humusanteile) stärkere mikrobielle Aktivität als in Sandboden a) Oberboden1: 0,18 g O ₂ /kg d, MPN 1,2x10 ⁸ b) Oberboden2: 0,09 g O ₂ /kg d, MPN 4,6x10 ⁶ c) Sand: 0,03 g O ₂ /kg d, MPN 2,3x10 ⁵ (Abbau von KW (Öle/Fette) bei a-c gleich: 10-11,5 g/kg)	21,5 % TOC, 66 % Sand 14 % TOC, 63 % Sand 0,4 % TOC, 92 % Sand	5 % Rohöl i. Boden	34
	Tonmineralgehalt	Abbau von Dieselöl	Selbstreinigungspotential eines stark tonigen Bodens (83 % Ton, dominierendes Tonmineral Montmorillonit): vollständiger Abbau von 5.000 mg/kg Dieselöl in 74 Tagen	83 % Ton	5.000mg/kg	27
	Kationenaustauschkapazität	Abbau von Heizöl, Dieselöl, Flugbenzin	Säulenversuche mit verschiedenen Bodenarten bei 27°C - Sandboden mit geringer KAK zeigt langsameren Abbau als Lehm und Ton mit höheren KAK's	k. A.	50.000 -135.000 mg/kg	62
	Wassergehalt	Transport im Boden	Feldversuche unter natürl. und stat. ("greenhouse") Bedingungen : - Bodenfeuchte beeinflusst alle (Transport-)prozesse (Diffusion, Advektion, biol. Abbau)	unter greenh. 8-13 % O ₂ (0-0,9 m: 6-9 % CO ₂) > 0,9 m 10-13 % CO ₂)	<u>Benzol:</u> 0,09- ca. 2000 mg/kg 5-23 mg /l Bodenluft <u>Toluol:</u> 0,1- ca. 1200 mg/kg	29
	Wassergehalt	CO ₂ -Gehalt	Säulenversuche u. anaeroben Bed., Dot. mit Toluol + n-dodecan: - Böden mit hoher Feuchte zeigen eine starke Sorption von CQ - Respirationsraten sind damit nicht repräsentativ für Abbau	0,16-0,18 g/ g TS	2.000 mg Toluol/ l BL	33
	Wassergehalt	Bodenatmung	Säulenversuche: Wassergehalt bei optimaler aerobe Atmung (= maximaler O ₂ -Verbrauch) in versch. Böden - Bodenatmung steigt mit zunehmendem Wassergehalt wg. größerer Verfügbarkeit von Nährstoffen, C _{org} u. weiteren oxidierbaren Komp., fällt allerdings bei zu hohen Wassergehalten durch Ausfüllen des Porenraumes wieder ab (Optimum 42 - 60 %)	0-218 % bzg. auf TS	k. A.	35
		Reaeration-Flux	Reaeration-Flux = diffusiver O ₂ -Strom von unges. in ges. Zone - Wassergehalt hat größten Einfluss auf sinkende "Reaeration-Rates" - 11-12.000 mg/m ² d für die meisten ungesättigten Böden - Reaeration-Flux bei Wassergehalt > 75 % kleiner (z.B. 2000 mg/m ² d) als bei < 40 % (z.b. 11.-12.000 mg/m ² d)	1.170 - 12.440 [mg/m ² d]	k. A.	35
	Wassergehalt	Gasdiffusion	Geschlossener Versuchs-Kolben: O ₂ -Red./ CO ₂ -Produktion in 6 d > 0,10 m ³ Wasser /m ³ Boden kaum Einfluss feststellbar	> 0,10 m ³ /m ³	100- 13.000 mg/kg HC	42

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Wassergehalt	diffusiven Sauerstoff-Transport	bilanzierende Laboruntersuchungen: - bei Wassergehalten oberhalb der Plastizitätsgrenze ($w_p > 100\%$) werden Bodenporen verschlossen und Sauerstoffeintrag auf ein Minimum reduziert - ideale mikrobielle Aktivität bei 50 % der maximalen Wasserhaltekapazität ($W_{k_{max}}$) zu beobachten	$W_{k_{max}} = 52-63\%$	k. A.	50
	Wassergehalt	Abbau von Alkanen, Aromaten	Bioreaktoren mit humosen und lehmigen Sand: idealer mikrobieller Abbau zwischen 50 und 60 %mWHK (maximale Wasserhaltekapazität)	20-80 %mWHK	k. A.	64
	Wassergehalt	Abbau von BTEX	Laborversuche: Bestimmung des Bioverfügbarkeitsfaktors Bf (Bf = Abbaurrate im Boden/ Abbaurrate in Flüssigkeit) in sandigem Lehm, Dotierung mit 100 mg/l BTEX: - Bf steigt mit Zunahme des Wassergehaltes bis Sättigungspunkt	6,2-100 % der TS	100 mg/l BTEX	90
	Wassergehalt	Abbau von Toluol	Mikrokosmen mit sandigem Lehm bei versch. Wassergehalten - schnellster Abbau bei 50% WHK _{max} - luftgetrocknete Proben zeigten keinen Abbau von Toluol und eine sinkende Zahl von Mikroorganismen	s. Kont.	5 mg/kg Toluol	101
	Wassergehalt	Bodenatmung	Feldversuche in MKW-kont. Wüstenboden: - Bodenatmung korreliert mit Wassergehalt	91-97 % TS	HC: 12.000 mg/kg	113
	Wassergehalt	Abaurate von MKW	Laborversuche mit Standortboden einer ehem. Erdölförderstätte - durch Zugabe von 5 % Wasser Verdopplung der Abbaurrate	Wassergehalt + 5 %	KW: 250.000 mg/kg	114
	Wassergehalt	Abbaurrate von BTEX, n-Alkanen, iso-Alkanen	Bodensäulen mit untersch. Wassergehalten - zunehmende Abbauraten mit zunehmendem Wassergeh. von 5-20 % - zunehmende Abbauraten mit zunehmendem Wassergeh. von 20-30%	5-30 % Wassergehalt	Synth. Kraftstoffmischung 10.000 - 190.000 mg/kg	118
	Poren-Wassergeh.	Abbau von BTEX	Zusammenstellung versch. Parameter mit Einfluss auf Biodegradation - Porenwassergeh. je n. Bodenart sehr unterschiedlich, unabhängig von Bodenart aber den größten Einfluss - steigende Porenwasserkonz. führt zu steigenden Abbauraten - > 0,2 mg/l Porenwasserkonz. Abbau von BTEX	versch. Versuche: n.d.-110 mg/l	versch. Versuche: n.d.- 5900 mg HC/ l BL	88
Physiko-chemische Parameter	Temperatur	Mineralisationsrate HC	Laborexperimente: 30-50 cm³ kontamin. Boden, greenhouse Lysimeter: 0,81 m³ kontamin. Boden, 198-268 d Modellierung der optimalen Temperatur = 46,2 °C	2-45 °C	0,1- 13 g/kg HC	42

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Temperatur	Abbau von Heizöl, Dieselöl, Flugbenzin	Säulenversuche unter Variation von Bodenart, Kontam., Nährstoffe - biologischer Abbau ideal bei 27 °C gegenüber 17°C u. 37 °C	17°C, 27°C, 37°C	50.000 -135.000 mg/kg	62
	Bodentemperatur	mikrobielle Aktivität	Gegenüberstellung von Abbauraten und Temperatur (Feldversuche) 1a) 'in situ respiration test': Abbaurate 10,5 mg/kg d 1b) 'bioventing off gas': Abbaurate 4,1 mg/ kg d 2) 'in situ respiration test': Abbaurate 0,5 +/- 0,3 mg/kg d 3) 'in situ respiration test': 3a) Abbauraten 5,5 +/- 0,56 mg/ kg d 3b) Abbauraten 3,3 +/- 2,1 mg/ kg d 3c) Abbauraten 20 +/- 10 mg/ kg d 3d) Abbauraten 27 +/- 18 mg/ kg d 3e) Abbauraten 19 +/- 10 mg/ kg d 3f) Abbauraten HINCHEE & ONG (1992): 2,4-8 mg/kg d	4-5 °C 1°C 16 °C 8,0 °C 8,5 °C 12 °C 7,0 °C 17-25 °C	22.000 mg/ kg TPH 1.000 mg/ kg TPH k.A. k.A. k.A. k.A. k.A. k.A.	32 Forts. 32
***	Temperatur	Abbau von BTEX	Feldversuch: Zugabe v. NO ₃ , PO ₄ , O ₂ + Temperatur-Erhöhung führte in 5 a zu einem Abbau von 80%	+ 10°C	400 t KW's	11
***	Temperatur	Abbau von Toluol	Feldversuch (Fluss): höhere Temp. führt zu verstärktem Abbau (Biodegradation : Verflüchtigung : Lösung; 41-66 : 26-34 : 8-25 %) Verflüchtigungsrate 0,62 h ⁻¹ (Sommer), 0,20 h ⁻¹ (Winter) biol. Abbaurate 1,73 h ⁻¹ (Sommer), 0,20 h ⁻¹ (Winter)	1-23 °C	0,059-0,381 mg/l Toluol 0-0,006 mg/l Toluol	19
***	Temperatur	Abbau von Toluol	Laborversuch, Toluol-Dotierung : Abbaurate bei Winter-Konditionen erreichte nur 11-14 % des Abbaus im Sommer, 70% biol. Abbau	5 °C (Winter) 22 °C (Sommer)	< 0,350 mg Toluol /l H ₂ O	20
	Temperatur	Abbau von Kontam.	Übersicht verschiedener Quellen: bei Bodentemperaturen < 4 °C kein Abbau, > 4°C i.A. günstiges Milieu	> 4°C	k.A.	102
	Temperatur	Abbaurate von BTEX, n-Alkanen, iso-Alkanen	Bodensäulen bei Zimmertemperatur und kleiner 0°C - Volatilisierungsrate unter dem Gefrierpunkt deutlich kleiner - unklar, ob ein Effekt des geringeren Luftdrucks oder durch veränderte Diffussion aufgrund des gefrorenen Bodens	< 0°C bis 23°C	Synth. Kraftstoffmischung 10.000 - 190.000 mg/kg	118
	Temperatur	Kohlendioxidgehalt	Feldmessungen der Bodenluft in 5,7 m mächtiger unges. Bodenzone: - CO ₂ -Konz. im Sommer (0,85-1,22 Vol.%) deutlich höher als im Winter (0,04-0,24 Vol.%) - CO ₂ -Konz. nimmt im Sommer mit zunehmender Bodentiefe ab - CO ₂ -Konz. nimmt im Winter mit zunehmender Bodentiefe zu - Respirationsraten im Sommer im A-Horizont: 5 µg C* ζ ⁻¹ *d ⁻¹ - Respirationsraten im Sommer im C-Horizont: < 10 ⁻³ µg C* g ⁻¹ *d ⁻¹	k.A.	k.A.	124

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Luftdruck	Gasaustausch im Boden	Computer-Simulation d. Gasmigration im Boden bei versch. Luftdruck - die Konz. an VOC sinkt mit zunehmendem Luftdruck - normaler Luftdruck: Luft dringt mehrere Meter in den Boden - Sturmereigniss: Luft dringt mehrere zehn Meter in den Boden	1013 mbar	k. A.	26
	Luftdruck	O ₂ -Gehalt im Boden	ungesättigte Bodenzone 2-3 m mächtig, Messung im Oktober: Luftdruck korreliert mit O ₂ -Gehalten im Boden (1,5-4,5 %)	29,4-30,6 Hg-Einheiten	k. A.	75
	Luftdruck	Schadstoffe in der BL	Übersichtsartikel: bei hohen Schadstoffkonz. in der BL wirken sich Luftdruckschwankungen kaum auf Messung aus, bei geringen Konz. ist Datenabgleich mit Luftdruckmessungen der letzten 48 h nötig	k. A.	k. A.	104
	Niederschlag	"leaching"	NA der extrahierbaren Fraktion in stark tonigen Böden, Diesel aus den obersten 40 cm des Bodens ausgewaschen	440 mm/ 74 d	5.000 mg/kg Diesel	27
	Niederschlag/ Evapotranspiration	Schadstoffverlagerung, Abbau von Benzol	Laborversuche: wiederholte Dotierung von Lehm Boden mit Benzol, hypothetische Niederschlagsmenge (Klima) für Süd-Californien - über das Jahr verteilt nehmen Konvektions-, Dispersions- und Diffusionstransport unterschiedliche Anteile im auf- u. abwärts gerichteten Transport der Schadstoffe ein - bei oberflächlichen Kontaminationen verursacht Regen erstmalig die Verdrängung d. Bodenluft verstärkte Verflüchtigung in die Gasphase. - Volatilization-Flux: ~6,1 % im Jahresmittel a) Regenperiode: Konz. von Benzol steigt mit Profiltiefe an, großer Dispersions-Flux, abwärtsgerichteter Wassertransport, Abbau nach 8000 h: 90 % b) Trockenperiode: Diffusion über Bodenluft vorherrschend; Abbau nach 8000 h: 95 %	375 mm/ a <u>Regenperiode Jan.-Jul.</u> N: 0-9,37 cm/ Monat Temp.: 19,2-28,8 °C <u>Trockenperiode Jul.-Dez.</u> N: 0-5,0 cm / Monat Temp.: 28,9- 20,1 °C	3-84 % Benzol in 0- 0,5 m Profiltiefe	43
	Niederschlag	Sickerwasserrate	Zusammenstellung der SW-Rate in Bezug auf Niederschlagsmenge v. 100 grasbedeckten Sandböden: 80 % des Niederschlags zu SW	1230 mm/a	k.A.	81
	Niederschlag	Sickerwasserrate	Lysimeterstudie, durchschnittlicher Niederschlag von 834 mm/a: SW-Rate 48 % u. Grasbewuchs, 25 % u. Eichen, 16 % u. Kiefern	834 mm/a	k.A.	84
	Niederschlag	Schadstoffe in der BL	Übersichtsartikel: in Boden eindringendes Regenwasser verändert Porenraumfüllung und Lösungsgleichgewicht der Schadstoffe	k. A.	k. A.	104
	Niederschlag	Schadstoffe in der BL, BL-Zusammensetzung	BL-Messungen über MKW-kont. Grundwasser: - in Trockenzeiten und Regenzeiten versch. BL-Profile - mit zunehmendem Wassergehalt wird Porenraum reduziert → TPH von 2 bis 0,5 m u. GOK deutlich höher als in der Trockenzeit,	Regenzeit 609 mm Trockenzeit 162 mm O ₂ : 20-1,2 Vol. % CO ₂ : 0-13,8 Vol. %	TPH: 14 mg/l BL	109

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
			O ₂ kann nur bis in 0,3 m u.GOK eindringen - höchste Abbauraten bis 0,25 m u. GOK			Forts. 109
	Leitfähigkeit	Abbau von TPH	GW-Monitoring + Bioventing: Heizöl-Kontamination in unges. Bdz. Anstieg der LF von ~0,5 mS auf ~1,5 mS in 3 Wochen TPH-Abbau von 48 auf 18 mg/l	0,5-1,5 mS	48 mg/l TPH	85
	pH-Wert	Abbau von TPH, BTEX	Proben aus Saug-Lysimetern in Schwemmsand/-kies, der bis 6,1 m u. GOK ausgekoffert, behandelt u. wieder eingebaut wurde (hier: ungestörte Boden-Zone II): - steigende SO ₄ -Gehalte und sinkender HCO ₃ Konz. als Anzeiger d. biol. Aktivität - BTEX im SW: 5110-8690 µg /l (TPH im SW 6-23 mg/l, nach 2 Monaten in 7,6 m Tiefe halbiert, in 13,7 m kaum Abbau, Grund wahrscheinlich fehlende Infiltration - pH-Puffer durch Oxid. von HS ⁻ zu SO ₄ ²⁻ wichtig um ein Ausfallen von Karbonat u. damit Veränderungen d. Permeab. zu verhindern	pH 7,6 (7,6 m) pH 8,2 (13,7 m)	TPH: 2.000-10.000 mg/kg BTEX: 142 mg/kg	17
	pH-Wert	Abbau von Kontam.	Übersicht verschiedener Quellen: pH-Wert des Bodens sollte >4, besser aber > 5,5 liegen	pH > 4-5,5	k.A.	102
	Sauerstoff	Abbau von THC, BTEX	Treibstofftanks und Boden entfernt, Schadstofffahne im GW - aerobe <u>Abbauraten</u> sinken mit Entfernung zum GW-Spiegel - 68 % THC, 56 % Toluol werden in Kapillarzone abgebaut Toluol: 0,2-1,5 g/ m³ d Xylol: 0,09-0,24 g/ m³ d Ethylbenzol: 0,02-0,08 g/ m³ d Benzol: 0,02-0,08 g/ m³ d BTEX: 0,2-3,1 g/ m³ d THC: 0,2-4,0 g/ m³ d	<u>Bodenluft</u> O ₂ : 277-21 mg/l CO ₂ : 0,5-304 mg/l	<u>Bodenluft</u> Benzol: 0-9,9 mg/l Toluol: 0-5,4 mg/l Ethylbenzol: 0-0,6 mg/l Xylol: 0-3,1 mg/l BTEX: 0-9,9 mg/l THC: 0-18,1 mg/l	5
***	Sauerstoff	Abbau von BTEX	Verflüchtigung in ungesättigte Zone Toluol: 0,2-0,8 g/ m² d Xylol: 0,1-0,7 g/ m² d Ethylbenzol: 0,02-0,1 g/ m² d Benzol: 0,01-0,04 g/ m² d BTEX: 0,3-1,7 g/ m² d THC: 0,6-2,4 g/ m² d	<u>GW</u> O ₂ : 0 mg/l CO ₂ : 259-205 mg/l	<u>GW</u> Benzol: 1,4-169 mg/l Toluol: 25,6-26,2 mg/l Ethylbenzol: 3,6-5,7 mg/l Xylol: 22,2-25,21 mg/l BTEX: 52,8-73,19 mg/l THC: 67,1 mg/l	5

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Sauerstoff	Abbau von BTEX, TPH	In-situ-Versuche: Abbau v.a. in 0-0,8 m u. GOK berechnete Abbauraten: 110-170 mg Hexan /d	21 % (Oberfläche) - 1 % (-0,5 - 0,75 m)	TPH: max. ~14 mg/l BL Benzol: max. ~24 mg/kg Xylol: max. ~95 mg/kg	6
	Sauerstoff	Abbau von BTEX	"soil-venting" durch Sauerstoffzugabe (Messzeitraum 1,5 a) Abbau Benzol von 60 zu 0,005 mg/m³, BTEX von 37 zu 0,01 mg/m³, Anstieg von BTEX im Bodenwasser (max. 534 µg/l)	19,6 > 15,1% O₂	Benzol: 60 mg/m³ = 0,06 mg/l BL BTEX: 37 mg/m³ = 0,04 mg/l	7
***	Sauerstoff	Abbau von KW's	berechnete 'biodegradation capacity' für 7 Standorte: 0,3-2,9 mg O₂/l GW	0,8- 11 mg O₂ /l GW	k. A.	8
***	Sauerstoff	Abbau von Benzol	Laborexperimente (Mikrokosmos): Abbau erst bei Q-Zugabe	k. A.	k. A.	9
***	Sauerstoff	Abbau von BTEX	Feldversuch: Zugabe v. NO₃, PO₄, O₂ + Temperatur-Erhöhung führte in 5 a zu einem Abbau von 80%	150 t	400 t KW's	11
***	Sauerstoff	Abbau von TPH	Feldversuche n. aktiver San., O₂-Angebot nicht limitierender Faktor a) Geologie: kiesiger Sandstein + Tonschiefer; Abbau von 900 auf 50 µg/l TPH (in 5a) b) Geologie: Sand + eiszeitlichen Sand/Schluff; Abbau von 500 auf 0 µg/l Toluol (in 3a)	> 2 mg O₂/l im GW u./ o. > 5% O₂ im Boden	a) 0,9 mg/l Toluol b) 0,5 mg/l Toluol	16
	Sauerstoff	Mikrobielle Aktivität	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen (363 bzw. 332 d): Verbrauch von ~5% Sauerstoff in 10 Tagen DO -Verbrauch (disolved oxygen) bis zu 8 mg/l*d Abbau von 31-81 % TPH Säule "natural attenuation", 363 d: Abbau von 16% TPH	21-16% O₂ 9 mg/l DO	TPH = 6.200 mg/kg	18
	Sauerstoff	Abbau von Diesel	Abbau versch. Kontaminanten in Säulenversuchen: a) Vakuumextraktion +Feuchtigkeit +Nährstoffe, TPH: 95-98 %, TFH: 99%, BTEX: 99-100% b) Vakuumextraktion, TPH: 72-83 %, BTEX: 98-99 % c) Kontrollsäule, TPH: 29-44 %, BTEX: 0 %	k. A.	TPH = 360-3.185 mg/kg TFH = 21.000 mg/kg BTEX = <0,03-6.800 mg/kg	21
	Sauerstoff	Abbau von BTEX am Beispiel Toluol	Labor- und Feldexperimente a)-d) b) Säulenversuche (versch. Tiefenintervalle), Zugabe von Nährlsg. -Sauerstoffgehalt sinkt mit Zugabe von Toluol - A-, B-, C-Hor. gemischt: O₂ tiefer als 40 cm vollständig verbraucht	~8-20 % O₂ ~0-22 % O₂	<u>Dotierung (Oberfläche):</u> 3-56 mg/l < 5 mg/l ~2-5,5 mg/l	22
	Sauerstoff	Abbau von Toluol	Säulenversuche mit kontamin. Sand: Abbaurate max. 3,2 kg/m³ a	21 % O₂, 79 % N₂	120 mg/l BL	24

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Sauerstoff	Abbau von BTEX	Feldversuche unter natürl. und stat. ("greenhouse") Bedingungen : - unter "greenhouse" BTEX-Flux-Raten sehr gering - O ₂ entscheidend für Abbau, O ₂ wird beeinflusst durch Permeabilität u. Temperatur	unter greenhouse 8-13 % O ₂ (0-0,9 m: 6-9 % CO ₂) > 0,9 m 10-13 % CO ₂)	<u>Benzol:</u> 0,09- ca. 2000 mg/kg 5-23 mg/l BL <u>Toluol:</u> 0,1- ca. 1200 mg/kg	29
	Sauerstoff	Abbau von BTEX, TPH	Feldversuche unter natürl. und stat. ("greenhouse") Bedingungen, Modellierung unter Berücksichtigung der Bodeneigenschaften - O ₂ -Verfügbarkeit beeinflusst Abbauraten - Abbaurate TPH: 6 mg/l h (0,6-0,9 m Profiltiefe) - Abbauraten 1. Ordnung: Benzol 0,5 - 2,0 h ⁻¹ ; Toluol 0,3-1,5 h ⁻¹ ; m and p-Xylen 0,2-0,8 h ⁻¹ - Abbaurate BTEX: 6 mg/l h	Sommer: 2-20 % O ₂ Winter 1-10 % O ₂	<u>Laborversuche:</u> 2,7 mg/l GW 0,48 mg / l BL <u>Feldversuche:</u> ~< 50 mg/l Benzol i. BL	30
	Sauerstoff / Kohlendioxid		Gegenüberstellung von Abbauraten und O ₂ -Verbrauch (Feldvers.) 1a) 'in situ respiration test': Abbaurate 10,5 mg/kg d 1b) 'bioventing off gas': O ₂ < 20,9 %, CO ₂ > 0,05 % (Geh. in Atm.) d.h. Verbrauch für Bodenatmung, Abbaurate 4,1 mg/kg d 2) 'in situ respiration test': Abbaurate 0,5 +/- 0,3 mg/kg d 3) 'in situ respiration test': 3a) Abbauraten 5,5 +/- 0,56 mg/ kg d 3b) Abbauraten 3,3 +/- 2,1 mg/ kg d 3c) Abbauraten 20 +/- 10 mg/ kg d 3d) Abbauraten 27 +/- 18 mg/ kg d 3e) Abbauraten 19 +/- 10 mg/ kg d 3f) Abbauraten HINCHEE & ONG (1992): 2,4-8 mg/kg d	O ₂ -Verbrauch pro Tag 13,20% 7,70% 0,7 +/- 0,4 % 6,9 +/- 0,7 % 4,2 +/- 2,6 % 25 +/- 13 % 34 +/- 23 % 24 +/- 13 % 3-10 %	22.000 mg/ kg TPH 1.000 mg/ kg TPH k.A. k.A. k.A. k.A. k.A. k.A.	32
	Sauerstoff	mikrobiellen Abbau	Sauerstoffverbrauch (d.h. mikrobieller Abbau) in reiner O ₂ -Atmosphäre doppelt so hoch wie bei normaler Atmosphäre	100 % O ₂ 21 % O ₂	5 % Rohöl i. Boden	34
	Sauerstoff	Abbau TPH, KW (Öle & Fette)	hoher Sauerstoffverbrauch korreliert mit TPH-Abbau (Bsp. O&G: 65 g/kg O ₂ bei Abbau v. 11 g/kg HC, 5 g/kg TPH)	k. A.	5 % Rohöl i. Boden	34
	Sauerstoff	Abbau von HC	Tests im Bioreaktor bei 30°C, 48 d + 7 d, leicht lehmiger Sand - 5-80 % O ₂ : 85 % HC abgebaut, 55 % mineralisiert - je geringer der Sauerstoffstrom desto geringer die Mineralisierung - erst < 2% O ₂ : Sauerstofflimitierung - unter anaeroben Bedingungen: Abbau von 21 %, 2% mineralisiert	0-80 %	10 g/kg Boden	36
	Sauerstoff	Abbau von Dieselöl	Wechselnd aerob/ anaerobe Bedingungen in Sandboden Labor- und Pilot-Maßstab: - nach 200 h unabhängig vom Milieu Schadstoffabbau erreicht, der dann kaum mehr fortschritt	aerob: > 95 % O ₂	3000 mg/kg Dieselöl mit C: 0,875 g/g = 875*10 ³ mg/kg	45

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
			- rein aerobe Bed.: 44 % abgebaut - aerob/ anaerob Wechsel: 46 % abgebaut, CO ₂ -Bildung höher, höherer Mineralisierungsgrad - bei O ₂ -Limitierung von 2 h steigert sich nach Wiederherstellung aerober Bedingungen der O ₂ -Verbrauch um 50 %			Forts. 45
	Sauerstoff/ Kohlendioxid	Abbau von KW's	Treibstoff-Fahne (20 m) im GW, pass. Bioremediation u. bioventing, Modellierung d. KW-Abbaus in der unges. Zone mit Hilfe der O ₂ /CO ₂ -Gehalte in Bodenluftpegeln: keine KW in Bodenluft nachgewiesen, aber reduzierte O ₂ - und erhöhte CO ₂ -Gehalte, d.h. biol. Abbau ist ausreichend, um KW-Verflüchtigung aus der Kapillarzone zu verhindern - Abbaureate "pass. Biorem.": 34.400 g HC /a - Abbaureate "bioventing": 46-47,9 g/ m ² a	20-5 % O ₂ > 1% - 10 %CO ₂	> 2 mg/l BTEX im GW	47
	Sauerstoff	Abbau von MKW	bilanzierende Laboruntersuchungen: bei O ₂ -Gehalten < 1 Vol.-% ist die Mineralisierung von MKW deutlich verlangsamt	k. A.	k. A.	50
***	Sauerstoff	Abbau von BTEX	Abbau von 0,3 mg/l BTEX pro 1,0 mg/l O ₂	1,0 mg/l O ₂	0,3 mg/l BTEX	51
	Sauerstoff	Abbau von Flugbenzin	Felduntersuchungen (Respirationstests) auf Flughafengelände (1988 3 Messstationen, 1989 4 Messstationen) - O ₂ -Diffusion und Biodegradation sind stöchiometrisch gekoppelt - max. Abbaureate: 8,6x10 ⁻⁹ kg HC/s m ³ Bodenluft	1. Jahr 0,3-8,1 % 2. Jahr 0,3-12,3 %	1. 0,016-0,92 mg/l HC 2. 0,014-1,0 mg/l HC	55
	Sauerstoff/ Kohlendioxid	Abbau von Toluol und p-Xylol	Offener Mikrokosmos, Dotierung v. Sand mit Toluol u. Xylol über 1 a: - über Respirationstests errechn. Abbaureaten wichen +/- 50 % ab - HC-Abbaureaten gemessen: 407-966 g/m ³ a - HC-Abbaureaten berechnet: 264-1445 g/m ³ a	<u>unges. Zone:</u> 3471-4488 g/m ³ a O ₂ 4437-5080 g/m ³ a CO ₂ <u>ges. Zone + GW-Spiegel:</u> 1531- 9607 g/m ³ a O ₂ 1784- 8214 g/m ³ a CO ₂	1 a Dotierung, zur Konz. k. A.	57
		Abbau von HC, BTEX	Offener Mikrokosmos m. kont. Böden e. Schadensquelle + Kontrollb.: - Respiration in Kontrollboden wg. natürlicher C-Quellen - ungesättigte Zone/ Abbaureate HC: 225 (O ₂)- 146 (CO ₂) g/m ³ a - Kapillar-Zone/ Abbaureate HC: 461 (O ₂)- 1040 (CO ₂) g/m ³ a - ges. Zone/ Abbaureate HC: 1568 (CO ₂) g/m ³ a - Abbaureaten + CO ₂ -Gehalt tiefenabhängig wg. O ₂ -Verfügbarkeit, Wassergehalt etc., deshalb zur Berechnung v. Abbaureaten Integration über Tiefe vorgenommen (1522 g/ m ² a HC)		<u>unges. Zone</u> 0,32 mg/l BTEX i. BL 0,6 mg/l HC i. BL <u>Kapilar-Zone</u> 3,8 mg/l BTEX i. BL 22,4 mg/l HC i. BL <u>ges. Zone</u> 15,7 mg/l BTEX i. BL 99,8 mg/l HC i. BL	

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Sauerstoff	Abbau von TPH	Laborsimulation (Bioventing) in der unges. Bodenzone - Abbau von TPH von 61.500 auf 2.110 mg/ kg in 80 d - dabei O ₂ -Verbrauch in ersten 7 d = 70% - Abbauraten: 80,4 mg/kg d (0-36 d), 60 mg/kg d (37-60 d), 52 mg/kg d (61-80 d)	k. A.	61.500 mg/kg	58
	Sauerstoff	Abbau von Diesel	Sandboden mit Kontamin. 1,5-2 m ü. GW-Spiegel (2-3 m u. GOK), monatliche Messung der Bodenluft + kont. Messung über 42 d: - O ₂ -Gehalt beeinflusst d. molekulare Diffusion + Luftdruck - natürl. O ₂ -Gehalt für Abbau ausreichend, Abbau bis 1 % O ₂ , keine Limitierung bis 2-4 %	0-21,5 %	k.A.	75
	Sauerstoff/ Kohlendioxid	Abbau von Flugbenzin	permanenter BL-Pegel in ungesättigtem Sandboden (10 m mächtig): -O ₂ -Abnahme mit der Tiefe (von 20,9 % auf 5,8 % am Kapillarsaum) CO ₂ -Zunahme mit der Tiefe (von 0,03 % auf 10 % am Kapillarsaum) - HC-Abbauraten über CO ₂ = 3,6x 10-9 kg/m²s - HC-Abbauraten über O ₂ = 3,7x 10-9 kg/m²s	O ₂ : 20,9-5,8 % CO ₂ : 0,03-10 %	6.000 mg/kg THC	76
	Sauerstoff/ Kohlendioxid	Abbau von HC	In situ Respirations-Tests, Luft-Injektion für 24 h m. 1,7-2,8 m³/h, danach Messung im Stunden-Intervall, 6 Standorte: - durchschn. O ₂ -Verbrauch 0,02-0,99 %/h daraus errechnete Abbauraten 0,4-0,99 mg/kg d - durchschn. CO ₂ -Prod. 0,001-0,18 %/h daraus errechnete Abbauraten 0,04-6,9 mg/kg d O ₂ -Abbauraten insbes. für alkalische Böden repräsentativer	< 1-2,9 % O ₂ im Boden 8,7-26,4 % CO ₂ im B.	1.700-72.000 mg/l Hexan i. d. BL	83
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/	Abbau von TPH/ BTEX	Bodenluft-Untersuchungen an ehem. Mineralölabfüllstation 1) Freifläche: O ₂ -Abnahme, CO ₂ -Zunahme, TPH-Zunahme mit Tiefe 2) unter Abdeckung d. Gebäude: BL-Gehalte konstant mit der Tiefe	1) 1,2 m/3,7 m O ₂ 16/ < 1 % CO ₂ 4/ 14 % 2) 1,2 m-3,7 m O ₂ <0,5 % CO ₂ 14 %	<u>B</u> : < 0,1-0,35 mg/kg TPH <0,001-0,005 mg/kg BTEX <u>GW</u> : 27-58 mg/l TPH 0,4-9,6 mg/kg BTEX <u>BL</u> : 160.000 mg/l TPH	89
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/	Abbau von PHC/ BTEX	UST-Standort (9m Geschiebemergel, 9m brüchiger Dolomit, Sandst.) - BL-Untersuchungen: O ₂ /CO ₂ negativ korreliert, gegenüber Kontrollfeld O ₂ abgereichert, CO ₂ angereichert - Treibstoff-Migration bis in Sandstein	kontaminiert: 13,4-17 % O ₂ unkontaminiert: 18,2-19,7 % O ₂	9,6 x 10 ⁻³ -4 x 10 ⁻³ kg/m³ Benzin	86
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/ N ₂ O	Abbau von HC	Respirationstests in schluffigem Sand; 1) Reaktortests (11 Tage), 2) Mietenverfahren (35 Tage): - limitierter Abbau bei O ₂ -Konz. < 5 % - N ₂ O bei alkalischen Böden signifikanter als CO ₂ -Messung	1) 12-0 % O ₂ , 6-13 % CO ₂ , 0-0,6 % N ₂ O 2) 8-1 % O ₂ , 3-14 % CO ₂ , 0-0,2 % N ₂ O	3.000 mg/kg HC	93

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/ Methan	Abbau von HC	MKW-/BTEX-kontaminiertes GW, Messung der Konz. in der BL bis 3 m u. GOK: - ab 0,5 m u. GOK starker CO ₂ -Anstieg, O ₂ -Abnahme, CH ₄ -Zunahme - Abbauraten für VOC sinken von 83 auf 0,04 µmol/kg*d	CO ₂ < 13 Vol.%, O ₂ 20-1 Vol.%, CH ₄ 0-1 Vol.%	HVOC: 0-1.400 µg/l	105
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/	Abbau von TPH, BTEX	1) Feldversuche mit BL-Pegeln in versch. Tiefen - in der BL keine Abnahme der TPH-Konz. festzustellen - CO ₂ im Schadensherd stark erhöht, O ₂ reduziert 2) Feldversuche mit BL-Extraktionsbrunnen in versch. Tiefen - Sauerstoffverbrauch 2,2fache der CO ₂ -Produktion (unvollständige Umsetzung oder C in Biomasse eingelagert)	<u>BL-P. (4,9 m u. GOK)</u> CO ₂ : 3,3 Vol.%, O ₂ : 14,2 Vol.%, <u>BL-P. (6,7 m u. GOK)</u> CO ₂ : 13,3 Vol.%, O ₂ : 1,2 Vol.%	TCH: 1.787 mg/kg TCH: 37.388 mg/kg	106
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/ Methan	Abbau von MKW	1) Bodenluft-Beprobung bis 5 m u. GOK für 16 Monate: - in kont. und unkont. keine zeitliche Veränderung der BL-Gehalte - kont. Areal weist sehr hohe CO ₂ /CH ₄ -Gehalte auf (anerob) 2) Mikrokosmen mit aerobem und anaerobem Milieu: - Methan-Produktion in kont. Proben 2,2 fach höher als in unkont. MKW-Abbau: aerob 27/ 31 % in 3/ 4 Monaten MKW-Abbau: anerob 44/ 15 % in 12/ 10 Monaten	a) <u>unkont.</u> < 3 Vol.%, CO ₂ , > 18 Vol.%, O ₂ <u>kont.</u> : >18 Vol.%, CO ₂ , < 27 Vol.%, CH ₄ , > 18 Vol.%, O ₂ b) CH ₄ -Prod. <u>unkont.</u> < 2*10 ⁻⁶ µg*kg ⁻¹ *h ⁻¹ CH ₄ -Prod. <u>kont.</u> 5,4*10 ⁻³ µg*kg ⁻¹ *h ⁻¹	MKW: 260-68.600 mg/kg	108
	Sauerstoff	Abbau von Diesel	<u>Batch-Versuche</u> in Flaschen mit kont. Boden, homogenisiert, Zugabe von Nähr-/Pufferlösung zur Imitation der GW-Bedingungen, zusätzliche Zugabe frischen Diesels - O ₂ -Verbrauch differiert ab 100 Versuchstagen stark innerhalb eines Ansatzes (trotz Boden-Homogenität und ständigem Mischen) - Abbauraten 2,3-6,9 mg*kg ⁻¹ *d ⁻¹ - O ₂ -Verbrauch: 3,1-11,2 mg*kg ⁻¹ *d ⁻² <u>Säulenversuche</u> (10, 50, 120 cm Länge) mit homogen. Boden - per Extraktion bestimmte Abbauraten (33 mg*kg ⁻¹ *d ⁻¹) sind höher als durch Bodenatmung errechnete Abbauraten (0,2 mg*kg ⁻¹ *d ⁻¹) - je länger die Säulen desto höher die Variabilität der Atmung	kont. Proben 21,7-18,3 Vol.%, O ₂ Kontrolle: 21,4-20,1 Vol. %, O ₂ k.A.	+10-20 µl Diesel k.A.	111
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/ Methan	Abbau von TPH	<u>Standort 1</u> : Bodenluftuntersuchungen in 0,45-1,2 m u. GOK: - direkt über der Schadstoffquelle deutlich geringere O ₂ -Gehalte (0-2,5 Vol.%) bzw. erhöhte CO ₂ -Gehalte (2,7-13, Vol.%) und CH ₄ -Gehalte (10,3-62,5 Vol.%) als bereits in 20 m Entfernung (21,7 Vol.%, O ₂ , 0,1 Vol.%, CO ₂ , kein CH ₄)	O ₂ : 0-21,8 Vol.%, CO ₂ : 0-13 Vol.%, CH ₄ 0-62,5 Vol.%	TPH: 100-10.000 mg/kg	110

Einteilung	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche	Lit.-Quelle	
(* ** NA im GW)				Parameter	Kontaminante(n)	
			- ¹⁴ C-Untersuchungen: 70 % des CO ₂ aus Biodegradation - Isotopen-Untersuchung: Methanogenese nahe des GW-Spiegels <u>Standort 2:</u> Bodenluftuntersuchungen in 0,6-1,2 m u. GOK: - direkt über der Schadstoffquelle deutlich geringere Q ₂ -Gehalte (1,2-1,8 Vol.%) bzw. erhöhte CO ₂ -Gehalte (10,4-18,3 Vol.%) und CH ₄ -Gehalte (1,6-24,7 Vol.%) als bereits in 20 m Entfernung (12,3-21 Vol.% O ₂ , 0,7-7,1 Vol.% CO ₂ , kein CH ₄) - höchste Abbaurate unter Asphaltbeckung, geringere Abbauraten unter Grassbeckung, wo HC bereits aerob abgebaut wurde	O ₂ : 1,2-21 Vol.% CO ₂ : 0-18,3 Vol.% CH ₄ 0-24,7 Vol.%	TPH: 100-10.000 mg/kg	Forts. 110
	Sauerstoff/ Kohlendioxid/ Methan	Abbau von THC	Bodenluftbeprobung über 12 Jahre an Rohöl-kont. Standort: - starke Abnahme der Kohlenwasserstoffverflüchtigung aufgrund biol. Abbauprozesse und Änderungen in der Ölzusammensetzung (leichte KW bereits verflüchtigt/abgebaut) - Abbauraten über Bodenatmung errechnet, gute Q ₂ /CO ₂ -Korrelation - nahe der Schadstoffquelle Abbauraten rel. konstant (1,15 g*n ⁻² *d ⁻¹) - in Bereichen mit steigenden Schadstoffkonzentrationen (laterale Migration) starker Anstieg der Abbaurate (von 0,04 auf 0,42 g*n ⁻² *d ⁻¹) - Anstieg der Abbaurate von 3% (1985) auf 52 % (1997)	CO ₂ : 0,5-15 Vol.% O ₂ : 2-20 Vol.% CH ₄ 1985: 0,01-0,5 Vol.% CH ₄ 1997: 0,01-15 Vol.%	TCH 1985: 0,01-1.000 g/m³ TCH 1997: 0,01-50 g/m³	122
	Kohlendioxid	Abbau von TPH, BTEX	Proben aus Saug-Lysimetern in Schwemmsand/-kies, der bis 6,1 m u. GOK ausgekoffert, behandelt u. wieder eingebaut wurde (hier: ungestörte Boden-Zone II): - steigende SO4-Gehalte und sinkender HCO3-Konz. als Anzeiger d. biol. Aktivität - BTEX im SW: 5110-8690 µg /l (TPH im SW 6-23 mg/l) >> nach 2 Monaten in 7,6 m Tiefe halbiert, in 13,7 m Tiefe kaum Abbau, Grund wahrscheinlich fehlende Infiltration	P _{CO2} : 10 ^{-1.07} (7,6 m) HCO ₃ : 940-1100 mg/l P _{CO2} :10 ^{-1.47} (13,7 m) HCO ₃ : 30 mg/l	TPH: 2.000-10.000 mg/kg BTEX: 142 mg/kg	17
	Kohlendioxid	Mikrobielle Aktivität	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen, Dotierung mit No.2 diesel-fuel (363 bzw. 332 d): Abbau von 31-81 % TPH Säule "natural attenuation", 363 d: Abbau von 16% TPH CO ₂ -Anstieg um ~8% in 10 Tagen	0-8 % CO ₂	TPH = 6.200 mg/kg	18
	Kohlendioxid	Abbau von Toluol	Säulenversuche (A-, B-, C-Horizonte, Toluol-Dotierung) - rel. geringe CO ₂ -Produktion im Vergleich zu O2-Verbrauch gibt Hinweis auf unvollständige Mineralisation Abbauraten 8-35 mg/kg d	0-6 % CO ₂	4-46 mg/l BL	39

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Kohlendioxid	Abbau von Toluol	- stat. Versuch und Säulenversuche mit kontaminiertem Sandboden u. Kerosin-dotierten Proben: Kerosin vom kontam. Standort zeigt weniger CO ₂ -Produktion als "frisches" Kerosin, d.h. geringere Bioverfügbarkeit u./o. toxischer Effekt durch andere Kontaminat.	0-6,5 %	2660 mg/kg 5.000-35.000 mg/kg	40
	Kohlendioxid	Mineralisationrate HC	Laborexperimente: 30-50 cm ³ kontamin. Boden, greenhouse Lysimeter: 0,81 m ³ kontamin. Boden, 198-268 d O ₂ /CO ₂ -Veränderungen in 6 d, Berechn. der Mineralisierungsrate Mineralisierungsquotient im Versuchs-Kolben: u.d.l. -1,21 mol/ mol Mineralisierungsquotient Lysimeter: 0,45 - 3,0 mol/ mol (bei T = 20°C, C = 4 g/kg, O ₂ = 9,2 mol/m ³) CO ₂ -Produktion korreliert mit HC-Abbau, wenn HC-Konz. > 1 g/kg	Versuchskolben 1,9-7,3 mol CO ₂ /m ³ d Lysimeter 2,2- 7,6 mol CO ₂ /m ³ d	0,1- 13 g/kg HC	42
***	Kohlendioxid	Abbau von Mineralöl	Fallstudien an Mineralölschäden im Grundwasser: - CO ₂ als DIC (dissolved inorganic carbon) gemessen - DIC-Konz. nimmt im Bereich d. Schadensherdes (13,95 mM DIC) gegenüber Anstrom (7,6 DIC) deutlich zu	7,6 -13,9 mM DIC	k. A.	54
	Kohlendioxid	Abbau von Rohöl	Laborversuch (120 d) mit Rohöl-dotiertem Boden (+ 30.400 mg/kgC): CO ₂ -Entstehung 14.970 mg/kg C, HC-Verflüchtigung: 1.590 mg/kg	14.970 mg/kg C	42.500 mg/kg C _{org}	74
	Kohlendioxid	Abbau von Diesel	Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen (Redox-Pot. -46 mV): - Mix versch. E-Akzeptoren führt zu einem Abbau von 81 %	CO ₂ bis 6 % (Kontrolle max. 4 %)	TPH: 550 mg/kg	97
	Kohlendioxid	Abbau von BTEX	GW- und BL-Untersuchungen an einer Schadstofffahne: - Übereinstimmung erhöhter CO ₂ - und geringer O ₂ -Gehalte in BL über hohen BTEX-Gehalten im GW; in der BL konnte BTEX nur in Spuren nachgewiesen werden	CO ₂ bis 18 Vol. %	GW: > 30 mg/l BTEX (im Schadensherd) BL: k.A.	103
	Kohlendioxid	Abbau von PHC	Lysimeterstudie: PHC komplett abgebaut in 70 Tagen: - Tracerversuche belegen überwiegenden Transport d. Volatilisierung - Abbau nachgewiesen durch CO ₂ -Entwicklung (3 fach höher als Volatilisierung)	k.A.	0,8 l auf 4 t Boden	115
	Nitrat	Abbau von Toluol	Steigerung der Abbaurate, Faktor nicht angegeben	k. A.	4,5 mg Toluol / l im Eluat (A) 2,5 mg Toluol / l im Eluat (B,C)	1

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
***	Nitrat	Abbau von KW's	berechnete 'biodegradation capacity' für 7 Standorte: Abbaurrate Nitrat-Reduktion 0,02-4,5 mg/l HC, Gesamt 8-32 mg/l HC	0,3-17 mg/l NO ₃	k. A.	8
***	Nitrat	Abbau von BTEX	Feldversuch: Zugabe v. NO ₃ , PO ₄ , O ₂ + Temperatur-Erhöhung führte in 5 a zu einem Abbau von 80%	1000 t NO ₃ 100-200 mg/l NO ₃	400 t KW's	11
	Nitrat	Abbau von BTEX	Zugabe v. NO ₃ , Konkurrenzsubstrat (FeS)	NO ₃ < ~30 mg/l GW	max. ~100 mg /l GW	13
	Nitrat	Abbau von Toluol	Säulenversuche mit Bodenproben aus kontaminiertem Gebiet, Toluol mit n-dodecan aufdotiert (BL-Konz.2000 mg Toluol / l BL) - bei geringer Sauerstoffverfügbarkeit (wie hier in gering permeablen Böden) wird Nitrat (so wie Sulfat) zu einem alternativen ,effektiven Elektronen-Akzeptor - Säulen mit einem Nitrat-Überschuss zeigen 4fachen Abbau gegenüberSäule ohne Nitrat-Zugabe	2,4 Mol NO ₃ /Mol 4 Mol CO ₂ /Mol	2000 mg Toluol / l BL	33
***	Nitrat	Abbau von BTEX	Schadstofffahne im Grundwasser: Nitrat im Abstrom nach der Schadstoffquelle deutlich reduziert	0,1-0,9 mg/l NO ₃	444-7.387 mg/l BTEX	52
***	Nitrat	Abbau von BTEX	Aktive Sanierung: Zugabe von Nitrat (Gesamtkonz. 8 mg/l, Denitrifizierende Bakterien von 10 ⁶ auf 10 ⁷ angehoben) bewirkte schnelleren Abau von Toluol und m-/p-Xylol; in Oberflächen-Sed. Konz. von Flugbenzin von 5000 mg/kg auf 1000 mg/kg reduziert	8 mg/l NO ₃	5000 mg/kg Flugbenzin	53
***	Nitrat	Abbau von Mineralöl	Fallstudien an Mineralölschäden im Grundwasser: - Nitratkonz. nimmt im Bereich d. Schadensherdes (< 0,05 mM NO ₃) gegenüber Anstrom (0,25 NO ₃) deutlich ab	< 0,05 -0,25 mM NO ₃	k. A.	54
	Nitrat	Abbau von MKW	MKW-Abbau in feink. Marschboden (Redoxp. < 200 mV, pH 7) durch Zugabe e. Nitratsalz-Handelsdünger-Kombination gefördert - 0,15 %ige Nitratzugabe: Redoxpotential über mehrere Wochen > +200 mV	0,15 % Nitrat	k. A.	60
	Nitrat, Sulfat,	Abbau von Diesel	Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen (Redox-Pot. -46 mV): - Mix versch. E-Akzeptoren führt zu einem Abbau von 81 % - Sulfat-Red.: 54,5 %, Nitrat-Red.: 47 %, Methanogenese: 37 %, Kontrolle: 13 %	Nitrat: 20 mM Sulfat: 20 mM Ammonium: 15 mM	TPH: 550 mg/kg	97
***	Eisen	Abbau von BTEX	Standort ehem. Tanklager, BTEX-Grundwasserfahne - in Bodenproben aus der gesättigten Bodenzone wirkt Fe(III) nicht als Elektronenakzeptor, sondern fast ausschließlich Sulfat	Fe (III): 0-20 mg/kg Fe (II): 0-40 mg/kg SO ₄ ²⁻ : 0-30 mg/l	Boden: k.A. GW: > 10.000 µg/l	117

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
***	Eisen (Sulfat, Methan)	Abbau von BTEX	Injektionsexperiment: Abbau von Toluol, (o-Xylol)	k. A.	BTEX: 0,08-0,33 mg/l	12
			In-situ-Mikrokosmos: Abbau von Toluol	k. A.	k. A.	
			Laborexperiment: Abbau von Toluol, (Xylol)	k. A.	k. A.	
***	Eisen	Abbau von KW's	berechnete 'biodegradation capacity' für 7 Standorte: 0,06-2,3 mg/l	1,6-50,5 mg/l Fe	k. A.	8
***	Eisen	Abbau von BTEX	SO ₄ - u. Fe ³⁺ -Reduktion wichtigster Abbauprozess (250 m Abstrom) Fe ²⁺ von 0,52 auf 0,03 mg/l gesunken, BTEX-Abbau bis u.d.I.	0,52 Fe ²⁺	BTEX: 8,9 mg/l	10
***	Sulfat/ Eisen	Abbau von MKW	Fallstudien an Mineralölschäden im Grundwasser: -Sulfatkonz. nimmt im Bereich d. Schadensherdes (< 0,05 mM SO ₄) gegenüber Anstrom (0,3 mM SO ₄) deutlich ab - Fe ²⁺ -Konz. nimmt im Bereich d. Schadensherdes (0,2 mM Fe ²⁺) gegenüber Anstrom (< 0,05 mM Fe ²⁺) deutlich zu	< 0,05 -0,3 mM SO ₄	k. A.	54
				< 0,05 -0,2 mM Fe ²⁺	k. A.	
	Sulfat/ Eisen	Abbau von BTEX, TPH	Monitoring (2a) GW, Boden, BL einer > 20 a alten Schadstofffahne - Fe ³⁺ / Fe ²⁺ Reduktion verweist auf anaeroben Abbau - FeS-Niederschläge im Boden (Sulfat/Schwefel aus GW, Lösung aus der Boden-Phase u. Einwaschung durch Niederschlag) - Sulfat im Bereich der Fahne niedriger (4-100 mg/kg) als im Kontrollbereich (100 mg/kg)	Fe ²⁺ im GW: 4-6 mg/l SO ₄ : 4-100 mg/kg	<u>BTEX</u> : 0-800 mg/kg 20-40 mg/l im GW <u>TPH</u> : 0-4.500 mg/kg	48
***	Sulfat	Abbau von KW's	berechnete 'biodegradation capacity' für 7 Standorte: 1,3-21,3 mg/l	10-98 mg/l SO ₄	k. A.	8
***	Sulfat	Abbau von BTEX	Sulfat- u. Fe(III)-Reduktion wichtigster Abbauprozess (250 m Abstrom) Sulfat-Anstieg von 212 auf 330 mg/l, BTEX-Abbau bis u.d.I.	212 mg/l SO ₄	BTEX: 8,9 mg/l GW	10
	Sulfat	Abbau von TPH, BTEX	Proben aus Saug-Lysimetern in Schwemmsand/-kies, der bis 6,1 m u. GOK ausgekoffert, behandelt u. wieder eingebaut wurde (hier: ungestörte Boden-Zone II): - steigende SO ₄ -Gehalte und sinkender HCO ₃ -Konz. als Anzeiger d. biol. Aktivität - BTEX im SW: 5110-8690 µg/l (TPH im SW 6-23 mg/l, nach 2 Monaten in 7,6 m Tiefe halbiert, in 13,7 m kaum Abbau, Grund wahrscheinlich fehlende Infiltration)	~72 mg/l (7,6 m) ~180 mg/l (13,7 m)	TPH: 2.000-10.000 mg/kg BTEX: 142 mg/kg	17
(Nährstoffe)	Ammonium	Abbau von Toluol	Steigerung der Abbaurate um bis zu 100 fach	2.000-2.800 mg N / kg Boden	4,5 mg Toluol / l im Eluat (A) 2,5 mg Toluol / l im Eluat (B,C)	1

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Ammonium	Abbau TPH	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen (363 bzw. 332 d): Ammonium zu weniger als 3 % verbraucht Abbau von 31-81 % TPH Säule "natural attenuation", 363 d: Abbau von 16% TPH	10 mg/l NH ₃ 0,5 mg/kg NO ₃ - im B.	TPH = 6.200 mg/kg	18
	Ammonium	Abbau von BTEX am Beispiel Toluol	a) Mikrokosmen A- , B- C- Horizont C-Hor.: Ammonium-Zugabe steigerte Abbaurate d) Versuchsfeld 1: ~0,3 mg/l nach 8 d im B- und C-Horizont Versuchsfeld 2 + 3,2 mg N/cm: vollständiger Abbau nach 8 d im B- und C-Horizont	k. A.	<u>Dotierung (Oberfläche):</u> 24-27 mg/l (C-Horizont) 41-42 mg/l (A-Horizont)	22
	Stickstoff	Abbau von Toluol	Säulenversuche (40 d, sandiger Lehm): ¹⁴ CO ₂ -Produktion - Zugabe von <u>geringer</u> Menge NH ₄ / NO ₃ erhöht Toluol-Mineral., Stimulierungseffekt bei 10 mg/kg, Hemmeffekt bei 40 mg/kg (CO ₂ -Prod. bei 10 mg/kg > 0 mg/kg > 40 mg/kg)	0,10,40 mg N /kg	7,34 mg ¹² C-Toluol + 1,2 µg ¹⁴ C-Toluol	38
	Stickstoff	Abbau von Kerosin	Bioreaktor-Tests bei 20 °C: N-Zugabe steigert Abbaurate	C _{Kerosin} : N = 100:2	3.000 - 20.000 mg/kg	41
	Stickstoff	Abbau von gelöstem BTEX	Feldvers.: 25 m ² oberflächlich mit BTEX dotiert, Durchfluß 43-72 cm/d - ohne N: BTEX erreicht GW (0,04-2,1 mg/l), mit N: kein BTEX im GW - BTEX-Abbau: 6 % Verflüchtigung, 94 % Biodegradation	800 g N	8,1-11,3 mg/l BTEX	87
	Stickstoff	Abbau von Diesel	1) Mikrokosmen: optimale und maximale N-Düngung für Biodegradation abhängig von Bodenart bzw. WHK _{max} . a) siltiger Lehm: optimal 399 mg N/kg Boden, maximal 756 mg N/kg B. b) lehmiger S.: optimal 259 mg N/kg Boden, maximal 596 mg N/kg B. c) Sand: optimal 22 mg N/kg Boden, maximal 61 mg N/kg B. 2) Variation von N-Düngung und Wassergehalt in Sand: - Biodegradation ist stärker mit N-Gehalt im Bodenwasser (BW) als mit N-Gehalt im Boden (B) korreliert - Optimaler N-Gehalt 2.500 mg/kg Bodenwasser	1) 0-1.200 mg /kg B. 2) 0-15.000 mg /kg BW	1a) 8.000 mg/kg Diesel 1b) 7.400 mg/kg Rohöl 1c) 3.000 mg/kg JP-5 2) 5.000 mg/kg	123
***	Stickstoff/ Phosphor	Abbau von TPH	Laborsimulation (Bioventing) in der ges. Zone a) Zugabe v. Ammoniumnitrat, Kalium-Phosphat: 45 % Biodegrad. b) Zugabe v. Ammonium-Magnesium-Phosphat: 54 % Biodegrad. c) ohne Nährstoffe, Biodegradation 21 %	a) C:N:P 150:1:0,25 b) slow-release-fertil.	< 80.000 mg/l Öl (8 %)	58
	Stickstoff/ Phosphor	Abbau von TPH	Mikrokosmos mit Sand-Schluff-Boden von Raffinerie-Standort, 1 a 1 x wöchentlich Zugabe von Nährlösungen, 50% WHK _{max} : 60 % TPH-Abbau gegenüber Kontrolle	NH ₄ -N 3,8 mg/kg NO ₃ -N < 0,25 mg/kg N _{gesamt} 350 mg/kg P 338 mg/kg	k.A.	70

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Stickstoff/ Phosphor/ O ₂ (H ₂ O ₂)	Abbau von TPH	2 a alte Mineralöl-dotierte Böden, wöchentliche H ₂ O ₂ -Zugabe <u>Mikrokosmos</u> : Abbau in 26 Wochen von 54.000 mg/kg TPH auf a) 33.000 mg/kg ohne Nährstoffe b) 22.000 mg/kg mit Nährstoffen (Abbaurrate 600 mg/kg/d) <u>Säulenversuche</u> : Abbau in 15 Wochen von 54.000 mg/kg TPH auf a) ~24.000 mg/kg ohne Nährstoffe b) 12.000 mg/kg mit Nährstoffen (Abbaurrate 1.200 mg/kg/d)	k.A.	54.000 mg/kg TPH	71
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von NAPL	Respirationstests über Dieselöl-kontaminierten Aquifer: - NAPL-Anreicherung im GW-Schwankungsbereich - höhere Abbaurrate unter Nährstoff-Zugabe Kontrolle: 7,8-12 mg Hexan /kg d, mit N+P: 19-40 mg Hexan /kg d	k. A.	0-150.000 mg/ kg NAPL	91/ 92
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von MKW	Perkolationsversuche mit Glassäulen, 3 versch. Böden, Nährlösung: - Abbau der MKWs in 1) zu 99 %, 2) zu 76 %, 3) zu 75 % Kontrollen mit O ₂ -angereichertem Wasser: in 1) Abbau wie mit Nährlsg. bei 2) und 3) deutlich geringer	k.A.	1) 2.000 mg/kg MKW 2) 5.500 mg/kg MKW 3) 17.000 mg/kg MKW	94
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von MKW	Labor- und Feldversuche: Zugabe einer Nährlösung (NPK) aus natürlichen Pflanzenölen - Labor: Schadstoffreduktion von 3.600 mg/kg auf 200 mg/kg in 2 Monaten, sowohl in der Nährstoffvariante als auch in der Kontrolle, Bakterienzahl in der Nährstoffvariante allerdings deutlich höher - Feld: Schadstoffreduktion von 2.000 mg/kg auf 500 mg/kg	NPK: 0,3 g/kg Boden	HC: 3.600 mg/kg bzw. 2.000 mg/kg	96
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von TPH	100 cm ³ -Gefäße mit Boden: - durch N-/P-Düngung 75 % Abbau in 270 Tagen - Abbauraten: n-Alkane 17,5 mg/kg d, iso-Alkane 8,3 mg*kg ⁻¹ *d ⁻¹	800 mg/kg N 1.200 mg/kg P	2.200 mg/kg	98
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von TPH	Batch-Tests, Feldexperimente: - 75 % TPH-Abbau in 1 Jahr - Anstieg der Bakterienzahl mit Nährstoffzugabe	0,1 % (NH) ₂ HPO ₄	3,5-4,8 % Öl	99
	Stickstoff/ Phosphor/	Abbau von TPH	7 versch. Mikrokosmen mit untersch. N-/P-Quellen und -Konzentration., Sandboden (S;u, fs, 't): - Reduzierung des TPH-Gehaltes um 88-73 % (Kontrolle 20 %) - 35 % davon durch Volatilisation, Sorption, chem. Umwandlung	C: N = 20:1 C: P = 10:1	TPH: 5.000 mg/kg	100
	Stickstoff/ Phosphor/	Abaurate von MKW	Laborversuche mit Standortboden einer ehem. Erdölförderstätte - durch Zugabe von Ammoniumnitrat keine Erhöhung der Abbaurrate	C:N = 20:1	MKW: 250.000 mg/kg	114

Einteilung (*** NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
***	verfügb. Phosphat	Abbau von BTEX	Feldversuch: Zugabe v. NO ₃ , PO ₄ , O ₂ + Temperatur-Erhöhung führte in 5 a zu einem Abbau von 80%	5-10 mg/l PO ₄	400 t KW's	11
	Phosphor	Abbau TPH	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen, Dotierung mit No.2 diesel-fuel (363 bzw. 332 d): Abbau von 31-81 % TPH Säule "natural attenuation", 363 d: Abbau von 16% TPH Phosphor-Verbrauch 4-6%	6 mg/l PO ₄ -	TPH = 6.200 mg/kg	18
***	TOC	Sorption von HOC	niedrige Sorptionskapazität bei Quarz-Feldspat-Sediment (Weichsel-Sand); Sorptionskoeffizient log K _d = 1 l/kg	40-90 mg/kg Corg	1 mg/l, 1 µg/l Phenantren	4
	TOC	Bodenatmung (Anzeiger für biolog. Abbau)	Respirationstest mit Sandböden, Zugabe von NH ₄ NO ₃ + K ₂ HPO ₄ (Verhältnis C: N: P 100: 5: 1) - hohe TOC führen zu hohen Bodenatmungsraten, sind aber kein quantitativer Indikator für Abbau von Kontaminanten - kleiner 0,4 % Corg-Anteil ist Bodenatmung repräsentativ für Abbau von Kontaminanten	0,4 % TOC 14 % TOC 21,5 % TOC	2, 5, 10 % Rohöl i. Bod.	34
	TOC	Sauerstoffverbrauch + Anzahl der Bakterien im Boden	O ₂ -Verbrauch + KW-abbauende Bakterien (MPN) nach 435 c - in Oberböden (höhere Humusanteile) stärkere mikrobielle Aktivität als in Sandboden a) Oberboden1: 0,18 g O ₂ /kg d, MPN 1,2x10 ⁸ b) Oberboden2: 0,09 g O ₂ /kg d, MPN 4,6x10 ⁶ c) Sand: 0,03 g O ₂ /kg d, MPN 2,3x10 ⁵ (Abbau von KW (Öle/Fette) bei a-c gleich: 10-11,5 g/kg)		5 % Rohöl i. Boden	34
				21,5 % TOC, 66 % Sand 14 % TOC, 63 % Sand 0,4 % TOC, 92 % Sand		Forts. 34
	DOC	Löslichkeit von Kerosin	Batch-Experiment: Untersuchung des Effekts von Huminsäuren auf die Löslichkeit von Kerosin aus Boden bei 25°C - je höher der Anteil an natürlichem organ. Material desto mehr Kerosin wird gelöst	Huminsäure: 0-0,1 %	Kerosin: 60-100 mg/l	119
	Schwefelwasserstoff	pH-Puffer	H ₂ S-Quelle: schwefelhaltigen Substanzen des Mineralöls Oxidation von HS zu SO ₄ ²⁻ kann als pH-Puffer wirken	~72- 180 mg/l SO ₄ ²⁻	TPH: 2.000-10.000 mg/kg BTEX: 142 mg/kg	17
***	Methan	Abbau von Mineralöl	Fallstudien an Mineralölschäden im Grundwasser: - Methankonz. nimmt im Bereich d. Schadensherdes (0,7 mM CH ₄) gegenüber Anstrom (< 0,05 CH ₄) deutlich zu	< 0,05 -0,7 mM CH ₄	k. A.	54
	Methan	Abbau von Diesel	Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen (Redox-Pot. -46 mV): - Mix versch. E-Akzeptoren führt zu einem Abbau von 81 % - Headspace-Proben	Methan bis 7 % (Kontrolle max. 2 %)	TPH: 550 mg/kg	97

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
Biologische Parameter	Bodenatmung	Abbau von MKW	steigende Atmungsaktivität (mg CO ₂ / kg TS*h) begünstigt Erfolge aktiver Sanierungen:	1-5 mg/kg*h: (+) bis (-) 5-8 mg/kg*h: + bis (+) 8-15 mg/kg*h: + >15 mg/kg*h: ++	k. A.	14
	Bodenatmung	Abbau von MKW	Respirationsmessung nach Zugabe e. Nährlösung (NPK) aus natürlichen Pflanzenölen auf kontaminierten Boden - CO ₂ -Anstieg von 0,5 g/m ² *h auf 2,2 g/m ² *h	NPK: 0,3 g/kg Boden	HC: 2.000 mg/kg	96
	Dehydrogenase-Aktivität	Abbau von Mineralöl	Laborversuche mit 2 Mineralöl-dotierten u. unkontaminierten Böden: 1) Sand-Aquifer (Torfboden-Auflage): HC-Abbau von 1.400 mg/kg auf 25 mg/kg in 28 d, ohne Nährstoffe geringer 2) Sand-Aquifer (aerob inkubiert): HC-Abbau von 3.500 mg/kg auf 960 mg/kg in 36 d - Dehydrogenase-Akt. korreliert mit CO ₂ -Produktion, Bakterienzahl dagegen kein charakteristischer Anzeiger für Abbau	k. A. k. A.	1) 1.400 (350) mg/kg HC 2) 3.500 mg/kg HC	72
	Potentielle Nitrifikation	Abbau von MKW	- verstärkte Nitrifikation führt zu einer Verschiebung der Population in Richtung chemolithoautotropher Organismen, die die Schadstoffelimination hemmen	k.A.	k. A.	63
	Bakterien	Abbau von HC	Säulenversuche toniger Boden/ grobkörniger Boden: Vergleich biotisches/ abiotisches Milieu: mikrobieller Abbau in wässriger Phase reduzierte Verflüchtigung in gasförmige Phase - in abiotischem Milieu schwankende Gehalte an Mikroben (mg BM/l) innerhalb von 22 Tagen, insgesamt Abnahme, Maximum nach 6 Tagen 4 mg BM/l) - in biotischem Milieu steigende Gehalte an Mikroben von ~1 mg BM/l auf 3-7 mg BM/l innerhalb von 22 Tagen , Maximum nach 18 Tagen (12 mg BM/l)	abiot.: 0-4 mg BM/ l biot.: 1-12 mg BM/ l	0-300 mg HC/ l BL 0-0,3 mg/gm adsorb. Petroleum = 0-300 mg/kg	28
	Bakterienzahl	Abbau von Rohöl	Zugabe von Bakterien führte nicht zur Erhöhung des Abbaus, sondern verlangsamte Abbau teilweise	spez. Bakt.-Ansatz "Hydrobac"	2, 5, 10 % Rohöl i. Bod.	34
	Besiedelung mit Mikroorganismen	Öl-Rückhaltevermögen	Säulenvers. 60 d: Mikroorganismen steigern Öl-Rückhaltevermögen - sterile Säulen: 30,2 g Restöl /kg Sand - biodegradation Säulen: 44,6 g Restöl /kg Sand	k. A.	39.000-59.000 mg/kg	37

Einteilung (* * * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	biotisches Milieu	Abbau von Toluol	Säulenversuche (40 d, sandiger Lehm): ¹⁴ C-Toluol in der Gasphase: -sterile Säule: 8 % des zugegebenen Toluols in der Gasphase -unsterile Säule: < 0,13 % des zugegebenen Toluols in der Gasphase	k. A.	7,34 mg ¹² C-Toluol + 1,2 µg ¹⁴ C-Toluol	38
	Bakterien	Abbau von Rohöl	- ursprüngliche Mikroflora des kont. Standortes zeigt bessere Abbauleistung als mit Zusatz von allochtonen Bakterienkulturen	<u>euthrophe Bakterien</u> 3x 10 ⁹ CFU <u>HC-oxidierende Bakt.</u> > 1x 10 ⁶ MPN	61.500 mg/ kg TPH	58
	Nährmedien	Keimzahl denitrif. Bakterien	MKW-Abbau in feink. Marschboden (Redoxp. < 200 mV, pH 7) - Zugabe selektiver Nährmedien: Anstieg der Keimzahl und der Denitrifikationsrate bis 20 mg NO ₃ -N/ kg d	k. A.	k. A.	60
	Bakterien	Abbau von Flugbenzin	Vergleich unkontaminierter, kontaminierter und kontaminierter behandelter (pH + Nährstoff-Regulierung), Boden - Bakterienzahl steigt an der Oberfläche bei Zugabe von Flugbenzin um Faktor 2-2,5, bei zusätzlichen "bioremediation-treatment" um Faktor 3-4	<u>unkontaminiert:</u> 1-5 X10 ⁻⁹ g/ Boden <u>unkontam. + behandelt</u> 1 X10 ⁻¹⁰ g/ Boden <u>kontaminiert:</u> 1 X10 ⁻¹⁰ g/ Boden <u>kontam. + behandelt</u> 1 X10 ⁻¹¹ g/ Boden	50-135.000 mg/kg	66
	Bakterien	Abbau von TPH	Laborvers.: TPH-Abbau 61 % in 5 Mon. (von 5.700 auf 2.200 mg/kg) CFU / gm von 9,2 x 10 ⁴ auf 3,1 x 10 ⁶ gestiegen	9,2 x 10 ⁴	5.700 mg/kg TPH	85
	Bakterien	Abbau von Diesel	Säulenversuche unter anaeroben Bedingungen (Redox-Pot. -46 mV): - Mix versch. E-Akzeptoren führt zu einem Abbau von 81 % - Sulfat-Red.: 54,5 %, Nitrat-Red.: 47 %, Metanog.: 37 %, Kontr. 13% - hoher Abbau = hohe Bakterienzahl	Mix: bis 178*10 ⁷ Sulfat: bis 98*10 ⁹ Nitrat: bis 82*10 ⁹ Methan: bis 72*10 ⁹ Kontrolle: bis 68*10 ³ [CFU/g Boden]	TPH: 550 mg/kg	97
	Bakterien	Abbau von TPH	Batch-Tests, Feldexperimente: - 75 % TPH-Abbau in 1 Jahr - in einem Jahr Anstieg der Bakterienzahl mit Nährstoffzugabe - Kontrolle 10 ⁷ , Varianten 10 ⁸ -10 ¹² Zellen/g	10 ⁷ -10 ¹² Zellen/g in 1 Jahr	3,5-4,8 % Öl	99
	Lipase Aktivität	Abbau von TPH	7 versch. Mikrokosmen mit untersch. N-/P-Quellen und -Konzentrat., Lipase-Akt. nimmt mit abnehmenden TPH-Gehalten zu	nach 88 Tagen 2-5 Einheiten (Kontrolle 0,52)	5.000 mg/kg	100

Einteilung (** * NA im GW)	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	
	Bakterienzahl	Abbau von TPH	Felduntersuchungen in 0-4 m Tiefe (zwei Standorte): - direkt an der Schadensquelle ist die Bakterienzahl deutlich erhöht - Bakterienzahl im kont. und unkont. Bereich unterhalb des GW-spiegels höher als darüber	Biomasse: $9 \cdot 10^8$ - $6,2 \cdot 10^9$ /g Boden Aktive Bakterien: $4 \cdot 10^6$ - $2,8 \cdot 10^9$ /g Boden (Standort 2: ähnlich)	TPH: 100-10.000 mg/kg	110
	Bakterienzahl	Abaurate von VOCs	Mikrokosmen: Exposition von homog. Sand gegenüber VOC-Mischung - Bakterienzahl in 5 Tagen verdoppelt, in 38 Tagen verdreifacht	0 d: $3 \cdot 10^5$ Zellen/g 38 d: $8,8 \cdot 10^5$ Zellen/g	n-Pentan: 74,7 g/m ³ n-Hexan: 48,1 g/m ³ n-Oktan: 5,1 g/m ³ n-Decan: 1,3 g/m ³ Toluol: 3,7 g/m ³	112
	Bakterienzahl	Abaurate von MKW	Feldversuche an ehem. Erdölförderstätte (arides Klima) - Inokulation autochtoner Bakterien führte nur kurzzeitig zu erhöhten Abbauraten	k.A.	KW: 250.000 mg/kg	114
	Bakterienzahl	Abbau von TPH	Anreicherung des kontaminierten Bodens mit Bakterienkulturen: - innerhalb von 60 Tagen 49,2 % TPH abgebaut, in der Kontrolle 23,1%	k.A.	TOC: 4,3 g/kg TS	120
	Bakterienzahl	Abbau von VOC	Labor- und Technikumsexperimente mit Bioreaktoren Anreicherung des kontaminierten Bodens mit <i>Rhodococcus opacus</i> + mit Zugabe einer weiteren Kohlenstoffquelle - in 240 Tagen VOCs um 88 % reduziert	$2,2 \cdot 10^8$ - 10^{10} CFU*kg ⁻¹	Benzol: 293 mg/kg VOC: 2.308 mg/kg	121
Sonstige Parameter	Ca, Mg	Leitfähigkeit	Säulenversuche mit versch. Nährlösungen (363 bzw. 332 d): Zugabe von Ca und Mg führt zur Erhöhung der Leitfähigkeit	500 mg/l MgCl ₂ 1000 mg/l CaCl ₂	TPH = 6.200 mg/kg	18
	Tenside	Abbau von Diesel-Öl	Säulenversuche mit "nonionic surfactants"(NIS): - Zugabe von NIS steigerte Abbau in Fein- und Grobsand - stärkere Metabolitbildung	0,05 % NIS	39-59 g/kg	37

Einteilung	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
				Parameter	Kontaminante(n)	

Abkürzungsverzeichnis

a Jahr(e)
B Boden
BL Bodenluft
BM Biomasse
CFU Colony forming units
d Tag(e)
GOF Grundwasseroberfläche
GW Grundwasser
h Stunde(n)
HC Hydrocarbons
HOC Hydrophobic Organic Contents
HVOC Hydrocarbon Volatile Organic Compounds
k. A. keine Angaben
KG Korngröße
MPN most probable number

NA Natural Attenuation
NAPL Non Aqueous Phase Liquids
O&G oil & grease
PHC Petroelium Hydrocarbons
S, U, T Sand, Schluff, Ton
SOM Soil Organic Matter
SW Sickerwasser
TFH Total Fuel Hydrocarbon
THC Total Hydrocarbons
TPH Total Petroleum Hydrocarbons
TPH-GR Total Petroleum Hydrocarbons, Gravimetric
TS Trockensubstanz
u.d.l. under detection limit
UST Underground Storage Tank
VOC volatile organic carbon

Literatur-Quellen:

- 1 Allen-King et al. (1994a)
- 2 Totsche & Kögel- Knabner (2000)
- 3a Pfeifer et al. (1999)
- 3b Mahro (1999)
- 4 Kleinedam et al. (1999)
- 5 Lahvis et al. (1999)
- 6 Davis et al. (1998a)
- 7 Boks et al. (1990)
- 8 Newell et al. (1999)
- 9 Rijnaarts (1998)
- 10 Reichert et al. (1998)
- 11 Meier-Löhr & Battermann (1998)
- 13 Eckert et al. (1998)
- 12 Rügge et al. (1998)
- 14 Hoffmann & Viedt (1998)
- 15 Merkel & Leeder (1999)
- 16 Brown et al. (1995)
- 17 Capuano & Johnson (1996)
- 18 Widrig & Manning (1995)
- 19 Kim et al. (1995)
- 20 Cohen et al. (1995)
- 21 Lee (1993)
- 22 Allen-King et al. (1994b)
- 23 Ashley et al. (1994)
- 24 Baehr & Baker (1995)
- 25 Rainwater et al. zit. in Barr (1998)
- 26 Massman & Farrier (1992)
- 27 Berry & Burton (1997)
- 28 Carberry (1998)
- 29 Hers & Zapf-Gilje (1998)
- 30 Hers et al. (2000)
- 31 Gerhardt (1984)
- 32 Ong et al. (1994)
- 33 Venkatraman et al. (1998)
- 34 Huesemann & Moore (1994)
- 35 Neale et al. (2000)
- 36 Hupe et al. (1998)
- 37 Ducreux et al. (1994)

Einteilung	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
(** * NA im GW)				Parameter	Kontaminante(n)	

Literatur-Quellen (Fortsetzung)

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 38 Baker et al. (1994) | 66 Song & Bartha (1990) |
| 39 Allen-King et al. (1996) | 67 Huesemann (1995a) |
| 40 Malina & Grotenhuis (2000) | 68 Huesemann (1995b) |
| 41 Nocentini et al. (1998) | 69 McMillen et al. (1995) |
| 42 Freijer et al. (1996) | 70 Drake et al. (1995) |
| 43 Grifoll & Cohen (1996) | 71 Novak et al. (1995) |
| 44 Jin et al. (1994) | 72 Waarde et al. (1995) |
| 45 Löser et al. (1999) | 73 Findlay & Fogel (1997a) |
| 46 Joseph et al. (1994) | 74 Findlay & Fogel (1997b) |
| 47 Lahvis & Baehr (1996) | 75 Newman & Barr (1997) |
| 48 Sublette et al. (1997) | 76 Hinlein & Kelley (1999) |
| 49 Grathwohl & Klenk (1999) | 77 Holden et al. (1995) |
| 50 Koning et al. (2000) | 78 Van de Velde (1995) |
| 51 Wiedemeier et al. (1995b) | 79 Saberiyan et al. (1995) |
| 52 Borden et al. (1995) | 80 Moyer et al. (1995) |
| 53 Chapelle (1999) | 81 Connor et al. (1997) |
| 54 Zeyer et al. (1999) | 82 Kuhlmeier & Barone (1985) |
| 55 Ostendorf & Kampbell (1991) | 83 Hicheel & Ong (1992) |
| 56 Neumann-Hensel (1999) | 84 Klein (2000, zit. in Trapp 2000) |
| 57 Baker et al. (2000) | 85 Kovacs & Landsman (1995) |
| 58 Carrerra et al. (1997) | 86 McLinn & Rehm (1997) |
| 59 Katzenbach et al. (2000) | 87 O'Leary et al. (1995) |
| 60 Brecht et al. (1999) | 88 De Vaull et al. (1997) |
| 61 Leeder-Kamanda (2001, pers. Mittlg.) | 89 Laubacher et al. (1997) |
| 62 Song et al. (1990) | 90 Peccia et al. (1990) |
| 63 Alef (1994) | 91 Davis et al. (1995) |
| 64 Scholz et al. (1996) | 92 Davis et al. (1998b) |
| 65 Klenk & Grathwohl (2000) | 93 Würdemann et al. (1994) |

Einteilung	Parameter	Einfluss auf	Art/Quantifizierung des Effektes	Relevante Konzentrationsbereiche		Lit.-Quelle
(** * NA im GW)				Parameter	Kontaminante(n)	

Literatur-Quellen (Fortsetzung)

94 Tiberg et al. (1993)
 95 McMillen (1995b)
 96 Wibbe & Blanke (1999)
 97 Boopathy (2003)
 98 Chaineau (1995)
 99 Gogoi et al. (2002)
 100 Margesin et al. (1999)
 101 Davis & Madsen (1996)
 102 Höper & Wilke (2004)
 103 Eiswirth et al. (1998)
 104 Lewitz (2004)
 105 Franzmann et al. (1999)
 106 Aelio et al. (1997)
 107 Schoefs et. al. (2003)
 108 Salminen et al. (2004)
 109 Franzmann, et al. (2002)

110 Bhupathiraju et al. (2002)
 111 Davis et al. (2003)
 112 Höhener et al. (2003)
 113 Balba et al. (1998)
 114 Hacker & Hüttmann (2003)
 115 Dakhel et al. (2002)
 116 Stout et al. (1998)
 117 Prommer et al. (1999)
 118 Gidda et al. (1999)
 119 Dror et al. (2000)
 120 Yerushalmi et al. (2003)
 121 Peltola & Salkinoja-Salonen (2003)
 122 Chaplin et al. (2002)
 123 Walworth et al. (1997)
 124 Hendry et al. (1999)
 125 Jarsö et al. (1994)