LEUPHANA
UNIVERSITÄT LÜNEBURG

Polyzyklische Aromatische Verbindungen (PAV) im Grundwasser teerölkontaminierter Altlastenstandorte

- reaktive Wandsysteme zur Grundwassersanierung -

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)
der
Fakultät III für Umwelt und Technik
der
Leuphana Universität Lüneburg

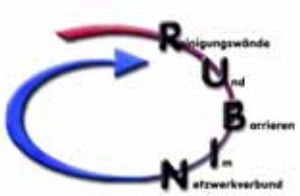
vorgelegt von

Ina Schlanges
geboren am 29. November 1981
in Rostock

Lüneburg 2010

Die praktischen Arbeiten wurden im Zeitraum November 2005 bis Juli 2008 am Institut für Ökologie und Umweltchemie der Leuphana Universität Lüneburg im Rahmen der BMBF Verbundprojekte KORA und RUBIN durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang K. L. Ruck
2. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ebinghaus



Danksagung

Für die Möglichkeit dieses interessante Thema aus einem aktuellen Forschungsbereich bearbeiten zu können sowie für die Unterstützung und die konstruktive Kritik bin ich meinem Betreuer Prof. Ruck zu außerordentlich großem Dank verpflichtet.

Dr. Wolf Palm, Dr. Volker Birke sowie den zahlreichen Kollegen aus anderen Teilprojekte des Verbundes KORA und RUBIN danke ich für die hilfreiche fachkundige Unterstützung. Auch meinem Kollegen Jan Sebastian Mänz danke ich für die Bereitstellung der BTEX-Daten.

Darüber hinaus möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe Umweltchemie für ihre Geduld, für die umfangreiche Unterstützung bei den durchzuführenden praktischen Arbeiten sowie für die hilfreichen Tipps und den moralischen Beistand danken.

Weiterhin gilt mein Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), da es erst durch die Förderung der Forschungsprojekte möglich wurde diese äußerst interessante Thematik zu bearbeiten (BMBF Förderkennzeichen KORA 02WN0366 & RUBIN 02WR0763).

Ich danke meinen Freunden, besonders Julia Duwensee und Christoph Riebe, für die zahlreichen lustigen Abende, an denen die Arbeit kein Thema war.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Mann für die Selbst-verständlichkeit, mit der sie mich unterstützen und zu jeder Zeit für mich da sind; und meiner Tochter, die mich jeden Tag aufs Neue motivierte diese Arbeit fertig zu stellen.

Für meine Familie

Nicht weil es schwer ist,
wagen wir es nicht, sondern
weil wir es nicht wagen,
ist es schwer.
(Lucius Annaeus Seneca)

Abstract

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Grundwasser teerölkontaminierter Altlastenstandorte - reaktive Wandsysteme zur Grundwassersanierung

Es wurde das Grundwasser von sieben verschiedenen mit teerölkontaminierten Altlastenstandorten in Deutschland (Stuttgart, Düsseldorf, Wülknitz, Lünen, Offenbach, Karlsruhe) und Österreich (Brunn am Gebirge) untersucht. 45 Einzelverbindungen, darunter PAK, NSO(hetero)-PAV sowie Derivate und Metabolite der PAK und PAV, konnten dabei in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden. Für alle betrachteten Standorte ergab sich ein vergleichbares Schadstoffmuster. Allein 22 Verbindungen konnten für alle Standorte nachgewiesen werden. Die Identifizierung und Quantifizierung der PAK und PAV erfolgte mittels flüssig-flüssig-Extraktion und anschließender GC-(EI)-MS Messung der Proben. Besonders zwei Standorte (Karlsruhe, Brunn a.G.) mit einer reaktiven Wand als Sanierungsverfahren wurden genauer betrachtet. Die Untersuchungen ergaben, dass es ab Inbetriebnahme der Anlagen mit Hilfe des reaktiven Reaktormaterials Aktivkohle über 10 Jahre möglich war, neben den hinlänglich bekannten EPA-PAK, auch die polareren, gut wasserlöslichen und in erhöhten Konzentrationen auftretenden NSO(hetero)-PAV sowie deren Derivate und Metabolite erfolgreich aus dem kontaminierten Grundwasserstrom zu entfernen.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in groundwater samples of tar contaminated sites – groundwater remediation using permeable reactive barriers

Seven different tar-contaminated sites in Germany (Stuttgart, Düsseldorf, Wülknitz, Lünen, Offenbach, Karlsruhe) and Austria (Brunn am Gebirge) were investigated and 45 PAC were detected in significant concentration ranges including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), substituted polycyclic aromatic compounds (PAC), heterocyclic PAC containing nitrogen, sulphur and oxygen as well as their metabolites. A similar composition and pattern of PAH, heterocyclic PAC and metabolites was found in corresponding groundwater samples. All for all 22 compounds were found for all sites investigated. Identification and quantification was performed using liquid-liquid extraction and analyses with gas chromatography - electron impact - mass spectrometry. Detailed investigation (in Karlsruhe and Brunn a.G.) showed that permeable reactive barriers filled with activated carbon successfully clean the PAH and PAC contaminated aquifer since 10 years. Despite the chemical and physical properties of the more polar and better soluble NSO-heterocyclic PAC and metabolites all of these compounds were adsorbed by the activated carbon and so removed from the groundwater.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**

2. Zielsetzung **5**

3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – Umweltrelevanz und Altlastenproblematik **7**

3.1 Altlasten - Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAV) als Teerinhaltsstoffe **7**

3.1.1 Toxizität und Mobilität der PAV **10**

3.1.2 Nachweis von PAV in Umweltproben **13**

3.2 Sanierungsverfahren teerölkontaminierter Altlasten **14**

3.2.1 Reaktive Wandsysteme zur Abreinigung organischer Schadstoffe aus dem Grundwasser 16

3.2.1.1 Klassifizierung reaktiver Wände 19

3.2.1.2 Anforderungen an das reaktive Material 19

3.2.1.3 Konstruktionsformen von reaktiven Wänden 22

3.2.1.4 Materialien für reaktive Wände 25

3.2.1.5 Stofftransport in reaktiven Wänden - Sorptionsmodelle 28

4. Material und Methoden **35**

4.1 Altlastenstandorte der Verbundprojekte KORA und RUBIN **35**

4.2 Grundwasserprobenahme, Probenstabilität und -lagerung **37**

4.3 Probenvorbereitung **39**

4.3.1 Referenzsubstanzen 39

4.3.1.1 PAK -, PAV - Standardlösungen 40

4.3.1.2 Interne Standardlösungen 41

4.3.1.3 Kalibrierstandards 41

4.3.2 Probenextraktion und Aufkonzentrierung 42

4.4 GC/MS – Messung und Auswertung **44**

4.4.1 GC/MS-Messung mit einer Optima®5 MS – Kapillarsäule 45

4.4.2 GC/MS-Messung mit einer Optima®17 - Kapillarsäule 47
4.4.3. Auswertung der GC/MS - Messung 51

4.5. Validierung der Methode 52
4.5.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen 52
4.5.2 Blindwerte 55
4.5.3 Wiederfindung 56

5. Vorkommen und Verteilung von PAK und PAV an mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten 59

5.1 PAK, NSO(hetero)-PAV und Metabolite an sieben verschiedenen Altlastenstandorten 59
5.1.1 Identifizierung charakteristischer Mutter-Tochter-Paare 63
5.1.2 Korrelation zwischen Löslichkeit und Konzentration der PAK und PAV am Beispiel der Grundwasserzusammensetzung auf dem ehemaligen Zechengelände (Victoria 1/2) in Lünen 64

5.2 Vergleich der Grundwasserkontamination mit PAK und PAV (hetero-, keto-, hydroxy-PAV) 66
5.2.1 Anteil der PAK und PAV an der Gesamtbelastung des Grundwassers 66
5.2.2 Vorkommen und Vergleich der PAK bzw. PAV-Gruppen 68
5.2.2.1 EPA- und methyl-PAK 68
5.2.2.2 NSO(hetero)-PAV 70
5.2.2.3 Keto-PAV 72
5.2.2.4 Hydroxy-PAV 74

5.3 Standort Offenbach – Teeröl und Grundwasserzusammensetzung 75

6. Reaktive Aktivkohlewände zur Grundwassersanierung PAK-kontaminierter Standorte 79

6.1 Standort Karlsruhe 80
6.1.1 Historie des Altlastenstandortes 80
6.1.2 „Funnel & Gate“ – System zur Grundwassersanierung am Standort in Karlsruhe 81

6.2 Standort Brunn am Gebirge (Österreich) 87
6.2.1 Historie und Standortbegebenheiten der Altlast 87

6.2.2 „AR & B“ – System zur Grundwassersanierung am Standort Brunn am Gebirge (A) 89

6.2.3 Adsorption von aromatischen Verbindungen auf Aktivkohle – Abschätzung der Reaktorstandzeit 96

7. Diskussion und Ausblick 102

8. Zusammenfassung 105

9. Literaturverzeichnis 107

10. Anhang 127

10.1 Verwendete Chemikalien 127

10.2 Verwendete Geräte 129

10.3. Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der PAK und PAV 130

10.4 Probenahme – Standorte und beprobte Grundwassermessstellen 132

10.5 Probenahmeparameter – Karlsruhe 2007 133

10.6 Probenahmeparameter – Brunn am Gebirge 2007 134

10.7 Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen – KORA 135

10.8 Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen – RUBIN 143

10.9 BTEX für die Standorte in Lünen, Karlsruhe und Brunn am Gebirge 175

10.10 Vor-Ort-Container an der GWM Q12 in Lünen 176

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1	Mögliche Eintragspfade von Schadstoffen über den Boden in das Grundwasser [König *et al.* 1993].	1
Abb. 1-2	Generelles Funktionsprinzip einer permeablen reaktiven Wand [Burmeier und Birke 2000].	3
Abb. 3-1	Korrelation zwischen Wasserlöslichkeit und Koc (Verhältnis der Konzentration des Stoffes im Boden zu der Konzentration des Stoffes in der wässrigen Phase bezogen auf den Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden) [EPA 1994; ASTM 1995; EPA 1996[a-c]; Fiedler *et al.* 1997; Footprint 2008; EPI System 2008]. Die Löslichkeit wie auch die Mobilität sinken mit steigender Ringzahl, wobei das Sorptionsvermögen der Einzelverbindungen an organischem Material steigt.	11
Abb. 3-2	Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse zwischen organischen Schadstoffen und dem umgebenden Medium (Boden, Aquifer) sowie des prinzipiellen Sanierungsprinzips der durchströmten reaktiven Wand [Teutsch *et al.* 1996].	17
Abb. 3-3	Übersicht über bestehende Pilot- und vollinstallierte reaktive Wände mit Eisen- und/ oder Aktivkohlefüllung in Deutschland, Österreich und der Schweiz (Stand 2004). Offenbach, Karlsruhe, München und Brunn am Gebirge sind dabei Standorte mit einem PAK-Schadensfall, wohingegen die restlichen Standorte vorrangig einen LCKW-Schaden aufweisen [Birke *et al.* 2004 und 2006].	18
Abb. 3-4	Vollflächig durchströmtes Wandsystem (CRB) [MALBO 2005].	22
Abb. 3-5	Konstruktionsprinzip eines „Funnel & Gate“ Systems [MALBO 2005].	23
Abb. 3-6	Adsorptionsisothermen nach IUPAC - Klassifizierung [Sing *et al.* 1985].	30
Abb. 4-1	Übersicht über die für die Grundwasseruntersuchungen relevanten sieben Altlastenstandorte aus den Projekten KORA und RUBIN in den Jahren 2005 bis 2008.	36

Abb. 4-2	Darstellung des Einflusses von Lagerungsbedingungen und Dauer der Probenlagerung auf die Konzentration bestimmter ausgewählter polyzyklischer aromatischer Verbindungen. Probenahme, Fixierung (HCl) wie auch Transport verliefen für diese Proben in gleicher Weise. Nach Bestimmung der Konzentration zum Zeitpunkt t=0 wurden Äquivalentproben entweder kühl und dunkel oder unter Lichteinfluss bei Raumtemperatur gelagert. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Proben erneut untersucht, wobei festgestellt wurde, dass ein Großteil der untersuchten Verbindungen nicht mehr bestimmt werden konnte. Für den Metaboliten von Carbazol, 2-Hydroxycarbazol, konnte eine deutliche Erhöhung der Konzentration mit der Zeit festgestellt werden.	38
Abb. 4-3	Darstellung von zwei Chromatogrammen der GC/MS-Messungen von mit Referenzstandards aufgestockten Proben zur Bestimmung der Wiederfindung (WF). Oben die Probe ohne den Einsatz von n-Dodecan als Keeper und unten die Probe, die mit n-Dodecan versetzt wurde. Ohne den Einsatz des Keepers konnten 29 Verbindungen gar nicht, oder nur unter hohem Verlust gemessen werden.	43
Abb. 4-4	GC-Chromatogramm der 71 analysierten PAK und PAV. Die Trennung der Substanzen erfolgte mit einer mittelpolaren Säule entsprechend der in Tabelle 4-5 genannten GC-Geräteparameter bei Einsatz der Optima®17 – Kapillarsäule.	50
Abb. 4-5	Chromatogramm (Optima®17-Kapillarsäule) über alle analysierten Massenspuren einer Blindwertprobe (substanzfreie Probe).	55
Abb. 5-1	Auftragung der Konzentrationen der detektierten PAK und PAV am Standort Lünen (12Q) gegen ihre korrespondierenden Wasserlöslichkeiten. Die dargestellte Linie stellt die Korrelation zwischen Wasserlöslichkeit und Konzentration für die unpolaren PAK dar. Die schraffierte Fläche kennzeichnet dabei den Bereich der angenommenen Messunsicherheit bedingt durch die Schwankungen der verwendeten Werte. [Schlanges *et al.* 2008]	65
Abb. 5-2	Anteil der NSO(hetero)-PAV zur Gesamtbelastung des Teer [Collin und Zander 1985; Wright et al. 1985; Peters und Luthy 1993] bzw. des direkt mit Teeröl im Kontakt befindlichen Grundwassers am Beispiel der ehemaligen Teerfabrik Offenbach.	67

Abb. 5-3	Vorkommen der EPA- und methyl-PAK als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.	69
Abb. 5-4	Vorkommen der NSO(hetero)-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.	71
Abb. 5-5	Vorkommen der keto-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.	73
Abb. 5-6	Vorkommen der hydroxy-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.	74
Abb. 5-7	Desulfurisation von Dibenzothiophen unter Oxidation des S-Heteroatoms [Bressler et al. 1998].	75
Abb. 5-8	Gefördertes Teeröl vom Standort der ehemaligen Teerfabrik in Offenbach. Das Teeröl wurde direkt aus einem Brunnen abgepumpt und bis zur weiteren Entsorgung in speziellen Tanks gelagert (CDM Consult GmbH).	77
Abb. 6-1	Darstellung des Geländes des ehemaligen Gaswerkes „Karlsruhe Ost“. Es sind die verschiedenen Grundwassermessstellen auf dem Gelände eingezeichnet. Als schraffierte Flächen wurden die mit PAK kontaminierten Bereiche dargestellt. [Kühlers und Kohler 2007]	80
Abb. 6-2	„Funnel & Gate“-System auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerks Karlsruhe-Ost [Stadtwerke Karlsruhe 2000].	82
Abb. 6-3	Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAV, PAK/PAV- Derivate & Metabolite und alkylierten PAK im Grundwasser des ehemaligen Gaswerksstandortes Karlsruhe Ost (Probenahme Juli 2007). Die Konzentrationen nehmen in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd in Richtung des „Funnel & Gate“-Systems ab. Alle im Zulauf der Gates nachgewiesenen Verbindungen wurden durch die mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren aus dem	83

Grundwasser eliminiert. Im Ablauf der Gates wurden keine heterozyklischen PAV oder Derivate nachgewiesen.

Abb. 6-4 Darstellung der PAK-Konzentrationen (ohne Naphthalin) für vier Grundwassermessstellen im Norden der reaktiven Wand in Karlsruhe. Es ist der Verlauf über einen Zeitraum von sieben Jahren abgebildet. Man erkennt deutlich den Anstieg der Konzentrationen in den Jahren 2001 bis 2003, was in direktem Zusammenhang mit einer durchgeführten Grundwasserhaltungsmaßnahme im Norden der Wand steht. Nach Ende dieser Maßnahme und nachfolgendem Zurückschwenken der Schadstofffahne in die alte Fließrichtung sanken die Konzentrationen wieder, bis es Anfang 2007 zu einer erneuten Nordumströmung kam. Die Abbildung ist aus [Kühlers und Kohler 2007] entnommen. 86

Abb. 6-5 Situation am ehemaligen Altlastenstandort in Brunn am Gebirge bis 1974 vor der Flächenrevitalisierung [Schad 2007]. Dargestellt ist das Gelände der ehemaligen „Linoleumfabrik Brunn“ der österreichischen Linoleum-, Wachstuch- und Kunstlederfabriken A.G. 87

Abb. 6-6 Schematische Darstellung der Gegebenheiten und der Lage der ehemaligen Fabrikgebäude am Standort Brunn am Gebirge (A). Die lila-schraffierte Fläche charakterisiert den Bereich der Hauptkontamination mit diversen organischen Schadstoffen. Weiterhin sind die zahlreichen Grundwassermessstellen, die zur Überwachung der Sanierungsmaßnahme dienen, eingezeichnet. Der rot markierte Bereich ist ein aufgrund möglicher Änderungen der Grundwasserfließrichtung potentiell gefährdetes Gebiet. [Niederbacher 1999] 88

Abb. 6-7 Schematische Darstellung eines Reaktors und Funktionsprinzip des „AR&B“-Systems in Brunn am Gebirge (Österreich) [Niederbacher 2005]. 89

Abb. 6-8 Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAV, PAK/ PAV- Derivate/ Metabolite und alkylierten PAK im Grundwasser der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). Die Konzentrationen nehmen in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd in Richtung der reaktiven Wand ab, mit Ausnahme von Gate 2. Dort wurden deutlich höhere Konzentrationen als im Bereich des 92

Schadensherdes ermittelt. Alle im Zulauf der Gates nachgewiesenen Verbindungen wurden durch die mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren aus dem Grundwasser eliminiert. Im gemeinsamen Ablauf der Gates (Sammelschacht) wurden keine heterozyklischen PAV oder Derivate nachgewiesen. Die Darstellung basiert auf den Daten der Probenahme vom Juli 2008. (* Messergebnis der Probenahme aus dem Jahr 2007)

Abb. 6-9 Freundlich Adsorptionsisothermen von Benzol unter verschiedenen Konkurrenzbedingungen. Dargestellt ist die Gleichgewichtsbeladung von Benzol auf Aktivkohle (Norit GAC 1240) als Einzelsubstanz, Benzol in einem künstlichen Gemisch und in einem Realwasser vom Altlastenstandort Lünen (ehemalige Zeche Victoria 1/2). [Mänz 2007] 97

Abb. 6-10 Darstellung der Durchbruchskurven eines Säulenversuches mit Realwasser vom ehemaligen Kokereistandort Lünen über einen Zeitraum von zwei bzw. drei Wochen. Es wurden die Durchbruchskurven für verschiedene organische Schadstoffe wie Benzol, Naphthalin sowie ausgewählte NSO(hetero)-PAK sowie Metabolite bestimmt. 98

Abb. 10-1 Vor-Ort-Container für die Säulenversuche an der GWM 12Q auf dem ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen. 176

Abb. 10-2 Aufbau der Säulenversuche (links) und der Probenahmekolben für die vor-Ort-Parameter (rechts) im vor-Ort-Container am Standort Lünen. Zulaufwasser entstammt der GWM 12Q. 177

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1	Prozentuale Verteilung von PAK und Hetero-PAV in Steinkohleteer bzw. Teeröl.	8
Tab. 3-2	Charakteristische nach mikrobiellem Abbau gebildete Metabolite ausgewählter teeröl- bzw. gaswerksspezifischer unpolarer polyzyklischer wie auch heterozyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.	12
Tab. 3-3	Bisher untersuchte reaktive Materialien für verschiedene im Grundwasser vorkommende Schadstoffe incl. Quellenangabe [Scherer *et al.* 2000; Birke 2001].	26
Tab. 3-4	Einsatz von Aktivkohle in bestehenden reaktiven Wänden. Standorte in Deutschland und Österreich [EPA 1999a; *Burmeier et al.* 2003; Birke *et al.* 2003, 2004 und 2009].	27
Tab. 4-1	Grundwasserprobenahmen in den Jahren 2005 bis 2008.	37
Tab. 4-2	Die für die Analyse der Grundwasserproben verwendeten 71 polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) als externe Standardreferenzen.	39
Tab. 4-3a	Analysenparameter GC/MS für die Optima®5MS [Meyer 2006].	45
Tab. 4-3b	Analysenparameter GC/MS [Meyer 2006].	45
Tab. 4-4	Optima®5MS: Retentionszeiten (RT) der PAK und PAV sowie Haupt- (HM) und Nebenmassen (NM) als charakteristische Massenfragmente für die Quantifizierung und Identifizierung. Die für ein SIM-Fenster zugehörigen Verbindungen, d.h. die analysierten Massenfragmente, sind durch Wechsel in der Unterlegung gekennzeichnet.	46
Tab. 4-5	Analysenparameter GC/MS für die Optima®17.	48
Tab. 4-6	Optima®17: Retentionszeiten (RT) der PAK und PAV sowie Haupt- (HM) und Nebenmassen (NM) als charakteristische Massenfragmente für die Quantifizierung und Identifizierung. Die für ein SIM-Fenster zugehörigen Verbindungen, d.h. die analysierten Massenfragmente, sind durch Wechsel in der Unterlegung gekennzeichnet.	49

Tab. 4-7	Nach DIN 32645 ermittelte Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie deren Derivate und Metabolite für die GC/MS mit der unpolaren Optima®5MS – bzw. mittelpolaren Optima®17 – Kapillarsäule nach Anreicherung um den Faktor 83.	53
Tab. 4-8	Extraktionsausbeuten (E in %) der PAK in Gruppen zusammengefasst [Meyer 2006].	56
Tab. 4-9	Wiederfindung (WF) und Standardabweichung (σ) für die PAK sowie PAK-Derivate und Metabolite über das gesamte analytische Verfahren unter Verwendung einer mittelpolaren Säule (Optima®17). (Anzahl der Messungen: 5)	57
Tab. 5-1	Maximale Konzentrationen der identifizierten und quantifizierten unpolaren PAK, NSO-Heterozyklen, Metabolite und der mit funktionellen Gruppen substituierten PAK in schadensherdnahen Grundwasserproben von sieben teerölkontaminierten Standorten in Deutschland und Österreich.	60
Tab. 5-2	Zusammensetzung der PAK (%) im Grundwasser (schadensherd-nahe Proben) von sieben mit Teer kontaminierten Altlasten-standorten aus Deutschland und Österreich. Die PAK wurden unterteilt in EPA-PAK & methyl-PAK, NSO(hetero)-PAV und PAK-Derivate & Metabolite (keto-, hydroxy- und sonstige PAV). Die Werte für den Standort Castrop Rauxel stammen aus [Meyer 2006] und die Ergebnisse für die Standorte Wülknitz, Stuttgart und Lünen aus [Schlanges *et al.* 2008]	67
Tab. 6-1	Konzentrationen der PAK und PAV im Zustrom und Abstrom der Gates 4 und 5 sowie die berechnete Abreinigungsleistung. Die Daten für die reaktive Wand in Karlsruhe wurden im Rahmen der Probenahme im Juli 2007 ermittelt.	84
Tab. 6-2	Einleitungsgrenzwerte ausgewählter organischer Schadstoffe für den Standort Brunn am Gebirge (Österreich). Es handelt sich um behördliche Vorgaben Österreichs. [Birke *et al.* 2004]	90
Tab. 6-3	Konzentrationen der PAK und PAV im Zustrom und Abstrom des Gate 2 sowie die berechnete Abreinigungsleistungen. Die Daten für die reaktive Wand in Brunn am Gebirge wurden im Rahmen der Probenahme im November 2007 und Juli 2008 ermittelt.	94

Tab. 6-4	Abgeschätzte Reaktorstandzeiten für die drei beprobten Reaktoren des „AR&B“-Systems in Brunn am Gebirge (Österreich). Die „worst case“-Abschätzung erfolgte für die ermittelten Zulaufkonzentrationen der Probenahme aus dem Jahr 2008 und für die maximale Durchflussgeschwindigkeit durch die Reaktoren.	100
Tab. 10-1	Liste der verwendeten PAK- und PAV-Standardreferenzsubstanzen und interne PAK-Standards.	127
Tab. 10-2	Liste der verwendeten Geräte.	129
Tab. 10-3	Ausgewählte physikalische Eigenschaften der PAK und PAV.	130
Tab. 10-4	Standorte und Probenahmestellen in den Jahren 2005 bis 2008.	132
Tab. 10-5	Probenahmeparameter der Probenahme am Standort einer reaktiven Wand in Karlsruhe (Österreich) aus dem Jahr 2007.	133
Tab. 10-6	Probenahmeparameter der Probenahme am Standort einer reaktiven Wand in Brunn am Gebirge (Österreich) aus dem Jahr 2007.	134
Tab. 10-7	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Dezember 2005 vom Altlastenstandort „ehemaligen Holzimprägnierwerk Wülknitz“.	135
Tab. 10-8	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Januar 2006 vom Altlastenstandort „Testfeld Süd“ in Stuttgart.	139
Tab. 10-9	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Februar 2006 vom ehemaligen Gaswerksstandort Düsseldorf-Flingern.	141
Tab. 10-10	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2006 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.	143
Tab. 10-11	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.	149
Tab. 10-12	Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe.	151

Tab. 10-13 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2007 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). 159

Tab. 10-14 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom April 2008 von der ehemaligen Teerfabrik in Offenbach. 167

Tab. 10-15 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). 169

Tab. 10-16 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BTEX in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen. [Mänz 2008] 175

Tab. 10-17 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BTEX in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe. [Mänz 2008] 175

Tab. 10-18 Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BETX in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). [Mänz 2008] 176

Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
ACN	Acetonitril
BA	Bodenluftabsaugung
AR & B	Adsorptives Reaktor und Barriere - System
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BF	Berechnungsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
CRB	Continious Reactive Barrier
DNAPL	Dense Non Aquous Phase Liquid
DVWG	Deutsche Verkehrswissenschaftliche Gesellschaft e.V.
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau
ECD	Electron Capture Detector
EC-PRB	Efficiently Controllable Permeable Reactive Barrier
Eh	Redoxpotential
EI	Elektronenstoßionisation
ENA	Enhanced Natural Attenuation
EPA	Environmental Pollution Agency
F & G	„Funnel & Gate“ („Funnel“ = Trichter; „Gate“ = Tor)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatograph gekoppelt mit einem Massenspektrometer
Gew.-%	Gewichtsprozent
GOK	Geländeoberkante
GWM	Grundwassermessstelle
HCA	Hexachlorethan
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HM	Hauptmasse
INTEX	Mischung aus internem und externem Referenzstandard
K_{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
Koc	Auf organischen Kohlenstoff bezogene Verteilungskoeffizient
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
LfU	Landesanstalt für Umweltschutz
LNAPL	Light Non Aquous Phase Liquids

MALBO	Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz
MNA	Monitored Natural Attenuation
MS	Massenspektrometer
NA	Natural Attenuation
n.b.	Nicht bestimmt
NG	Nachweisgrenze
NM	Nebenmasse
n.q.	Nicht quantifiziert
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PAV	Polyzyklische Aromatische Verbindungen
PRB	Permeable Reactive Barrier
RT	Retentionszeit
SIM	Selected Ion Monitoring
US	United States
UV/VIS	Elektromagnetischen Wellen im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichts
WF	Wiederfindung

1. Einleitung

Bei den meisten industriell hergestellten Substanzen handelt es sich um organische Verbindungen. Dabei werden ca. 20.000 in größeren Mengen hergestellt. Etwa 2.000 organische Verbindungen werden als umweltrelevante Schadstoffe betrachtet. Sie können toxisch, persistent sein oder sich in der Nahrungskette anreichern [BSH 2007]. Von diesen Verbindungen werden 100 bis 300 in Listen als prioritäre Stoffe erfasst. Dazu gehören Listen, die von der europäischen Union und der amerikanischen Umweltbehörde EPA ausgegeben wurden. Wie der Eintrag von organischen Schadstoffen in die Umwelt potentiell erfolgen kann ist in Abbildung 1-1 schematisch dargestellt.

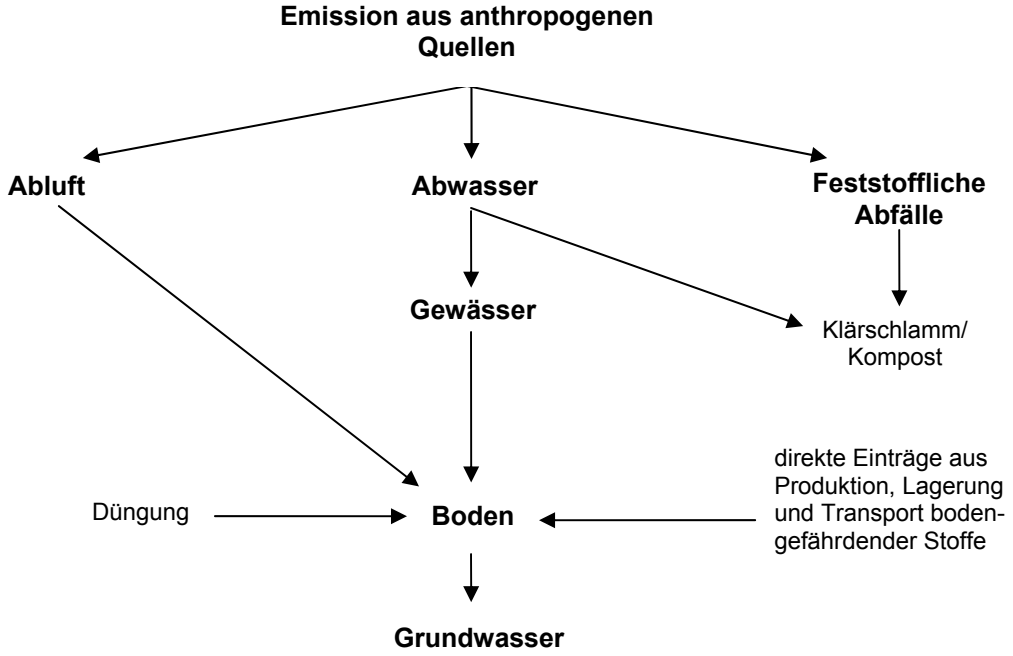


Abb. 1-1: Mögliche Eintragspfade von Schadstoffen über den Boden in das Grundwasser [König *et al.* 1993].

Als ein konkretes Beispiel für umweltrelevante Substanzen sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) zu nennen. PAK sind Verbindungen, die aus mehreren kondensierten Benzolringen bestehen. Darüber hinaus können verschiedene Substituenten (z.B. Alkylgruppen) oder Heteroatome (Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel) im Ringsystem enthalten sein. Das ermöglicht eine große Vielzahl von Verbindungen innerhalb dieser Stoffklasse.

PAK entstehen unter anderem auf natürliche Weise bei Bränden [Blumer und Youngblood 1975], was aber nicht den maßgeblichen Eintrag in die Umwelt ausmacht.

.

Zu dem sind PAK die natürlichen Bestandteile von Kohle und Erdöl. Der Haupteintrag erfolgt durch anthropogene Quellen, wie z.B. durch Verkokung, Schwelung und Druckvergasung von Steinkohle, wobei als Produkt auch Teeröl als kompliziertes Substanzgemisch anfällt. So findet man hohe PAK-Gehalte in Teerpappe, Teerimprägnierungen (z.B. Holzschutz von Eisenbahnschwellen) und Fußbodenbelägen (z.B. Linoleum). Weiterhin kommen PAK in Tabakrauch, Gemüse und geräucherten, gegrillten und gebratenen Fleischprodukten vor [Hoffmann und Hoffmann 1997; Baron und Szustakowski 1997; Mottier *et al.* 2000; Nieva-Cano und Santos-Delgado 2001]. Von den PAK werden aber nur wenige Einzelverbindungen gezielt industriell hergestellt. So wird zum Beispiel Naphthalin bei der Produktion von Azofarbstoffen, Pharmaka, Kosmetika, Stabilisatoren und Weichmachern eingesetzt.

Bedingt durch ihren vielseitigen industriellen Einsatz sind PAK ubiquitär in der Umwelt verbreitet. Zu dem besitzen sie aufgrund ihrer Persistenz und Toxizität eine große Bedeutung als Umweltschadstoffe [Kern 1947; Blumer und Youngblood 1961]. Vor allem die 4 bis 6-Ring PAK dieser Verbindungsklasse weisen eine hohe Toxizität und Kanzerogenität auf [Geller *et al.* 1991; Bouchez *et al.* 1996]. Zum Beispiel wirkt das Benzo[a]pyren (im Tabakrauch) beim Menschen eindeutig krebserregend. Bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden 16 PAK durch die amerikanische Umweltbehörde EPA in eine Liste der „Priority Pollutants“ aufgenommen. Hauptsächlich diese 16 „EPA-PAK“ werden auch noch heute stellvertretend für die gesamte Stoffgruppe analysiert. Wie zuvor beschrieben, handelt es sich bei den PAK aber um eine Gruppe mit einer Vielzahl an möglichen Verbindungen welche als polyzyklische aromatische Verbindungen PAV (PAV = Σ PAK, NSO(hetero)-PAV, Derivate & Metabolite) zusammengefasst werden. Dabei besitzen die heterozyklischen polyzyklischen aromatischen Verbindungen sowie die Derivate und Metabolite der PAK bzw. PAV im Vergleich zu den klassischen EPA-PAK oftmals eine erhöhte Polarität und damit einhergehend auch eine gesteigerte Mobilität in der Umwelt. Darüber hinaus konnte bei NSO(hetero)-PAV oder Metaboliten eine teilweise höhere oder vergleichbare Toxizität nachgewiesen werden. Diese Erkenntnisse erhielt man allerdings erst in den letzten Jahren [Meyer 2006; Andersson *et al.* 2006; Blotevogel *et al.* 2007; Werner *et al.* 2008; Schlanges *et al.* 2008].

Der Eintrag von Schadstoffen, wie PAK, führte im Zuge der Industrialisierung im 19ten und 20ten Jahrhundert sowie durch Brandscheiden aus dem 2ten Weltkrieg bis in die Gegenwart zu massiven gesundheits- oder umweltschädlichen Veränderungen des Bodens oder des Grundwassers [Frank und Knop 1980; Zander 1995; Renger und Mekiffer 1998; Werner *et al.* 2008]. Bei derart kontaminierten Gebieten handelt es sich z.B. um Grundstücke stillgelegter Fabrikanlagen, um ehemalige Kanal- oder um Leitungssysteme oder sonstige Betriebsflächen, auf denen mit umweltgefährdenden

.

Stoffen umgegangen wurde. Im Zusammenhang mit PAK sind heutzutage besonders Altlasten mit hoher Kontamination an Teeröl von Bedeutung. Dazu gehören Areale ehemaliger Zechen, Kokereien und Gaswerke, die eine Sicherung und gegebenenfalls eine Sanierung erforderlich machen. Betrachtet man die Stoffklasse der PAK im Zusammenhang mit entsprechenden Sanierungsmaßnahmen, so ergeben sich vor allem bedingt durch die Vielfalt dieser Verbindungsklasse und die daraus resultierende hohe Variabilität der chemischen und physikalischen Eigenschaften eine Reihe von Problemen. Zum Beispiel ist eine reine Bodensanierung von teerölkontaminierten Altlasten, z.B. durch Auskofferung des betroffenen Erdreiches, in der Regel nicht ausreichend. Da sich einige PAK und PAV auch gut in Wasser lösen können, gelangen diese in das Grundwasser, wodurch eine anschließende Sanierung des Grundwassers notwendig wird [Meyer 2006; Meyer *et al.* 2007; Werner *et al.* 2008]. Das bedeutet, dass neben einer Unterbrechung des Emissionspfades (Sicherung) auch eine Entfernung der Schadstoffe aus dem zu schützenden Medium (Sanierung) erfolgt [BBodSchG 1998]. In den letzten Jahrzehnten wurde hierfür eine Reihe von Verfahren entwickelt. Auf der einen Seite gibt es die ex-situ Verfahren, wozu die Auskofferung mit anschließender Deponierung oder Behandlung des kontaminierten Materials gehört und auf der anderen Seite existiert eine Vielzahl von in-situ Verfahren [Stupp 2004]. Zu den bekanntesten in-situ Techniken gehören z.B. „Pump and Treat“, die mikrobiologische in-situ Sanierung (Natural Attenuation), das Monitored oder Enhanced Natural Attenuation (MNA bzw. ENA) als biologisches in-situ Sanierungsverfahren sowie die permeablen reaktiven Wände (PRB) (Abb. 1-2) [Geller *et al.* 1991; Morrison und Spangler 1992; Trischler *et al.* 1995; Teutsch *et al.* 1997; Stupp und Püttmann 2001; Bamforth und Singleton 2005; LABO 2005].

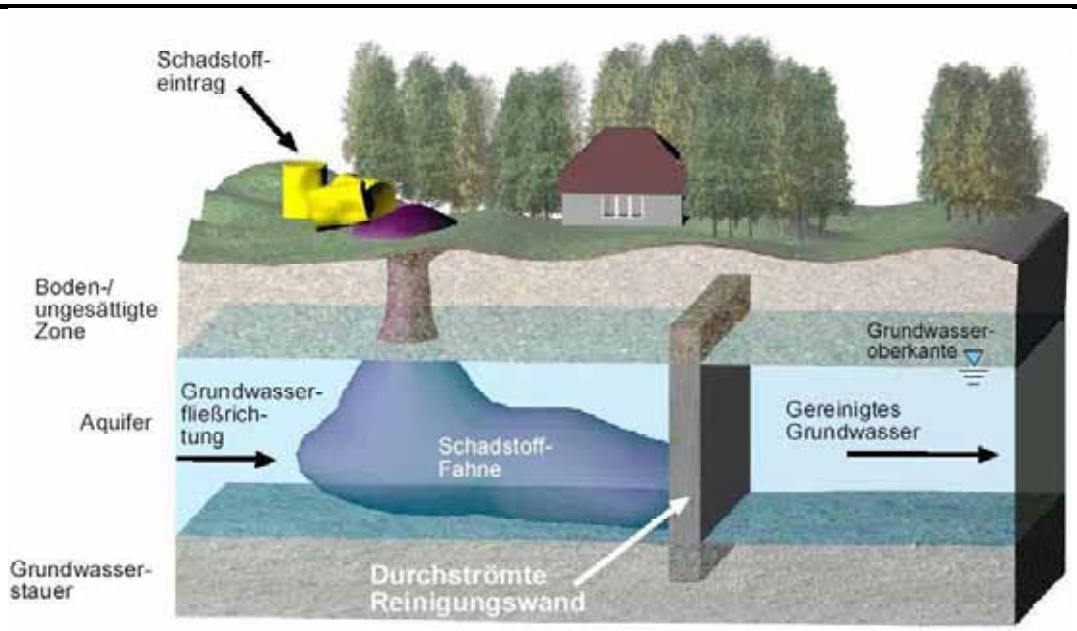


Abb. 1-2: Generelles Funktionsprinzip einer permeablen reaktiven Wand [Burmeier und Birke 2000].

.

Wie in Abbildung 1-2 schematisch dargestellt ist, werden die notwendigen Wandsysteme senkrecht zur Grundwasserfließrichtung im Grundwasserleiter eingebaut. Die reaktiven Feststoffe (z.B. Aktivkohle), mit denen das Wandsystem verfüllt ist, werden dabei von der Abflussfahne einer Schadstoffquelle (z.B. LCKW, PAK, Schwermetalle) passiv durchströmt, wobei die Konzentration der Kontaminanten z.B. durch Adsorption signifikant minimiert werden kann [Dahmke 1997]. In Deutschland befinden sich 13 permeable reaktive Wandsysteme in Betrieb [EPA 1999a; Burmeier *et al.* 2003, Birke *et al.* 2004, 2008 und 2009]. Davon sind vier Anlagen mit Aktivkohle als reaktives Material gefüllt und dienen allein zur Abreinigung von PAK-Schadensfällen (Stand 2006) [Birke *et al.* 2003,2004, 2006 und 2009]. Diese Anlagen werden regelmäßig hinsichtlich ihrer Abreinigungsleistung bzgl. der Schadstoffe untersucht. In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass ein Monitoring neben BTEX nur für die sechs EPA-PAK nach DIN 38407-F8 bzw. den 16 EPA-PAK erfolgt. Wie aber zuvor erwähnt, spielen noch weitere Verbindungen, wie die heterozyklischen PAV oder Derivate bzw. Metabolite dieser Verbindungsklasse aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihres toxischen Potentials eine gewichtige Rolle. Da diese Verbindungen bisher nicht berücksichtigt wurden, ist das Wissen über das Adsorptionsverhalten auf Aktivkohle noch sehr gering. Ein möglicher Einfluss standtorttypischer Verbindungen wie die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivaten und Metaboliten auf die Standzeit der reaktiven Wandsysteme ist demnach nicht bekannt.

.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Vorkommen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und von polyzyklischen aromatischen Verbindungen (PAV = Σ PAK, NSO(hetero)-PAV, Derivate & Metabolite)) an verschiedenen Altlastenstandorten zu untersuchen. Das soll mit Hilfe eines umfangreichen Grundmonitoring des Schadstoffspektrums erfolgen. Den Schwerpunkt soll dabei der Nachweis von NSO(hetero)-PAV sowie von Derivaten und Metaboliten bilden. Darüber hinaus sollen zwei in Betrieb befindliche reaktive A-Kohle-Wände bezüglich ihrer Abreinigungsleistungen untersucht werden.

Bisher gibt es nur wenige Kenntnisse über Konzentrationen und Verhalten von NSO(hetero)-PAV sowie den Derivaten und Metaboliten der PAK und PAV im Grundwasser teerölkontaminierter Altlasten. Das liegt vor allem daran, dass diese Verbindungen in der Vergangenheit wenig oder gar nicht bei der Altlastensanierung und auch bei dem anschließenden Monitoring berücksichtigt wurden. Noch heute werden in Anlehnung an die Trinkwasserverordnung oder die „priority pollutants"-Liste der EPA entweder sechs bzw. 16 der PAK bestimmt und überwacht. Vor allem die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivate und Metabolite der PAK und PAV weisen aber im Vergleich zu den klassischen EPA-PAK eine zum Teil höhere Wasserlöslichkeit und damit auch eine höhere Mobilität auf. Darüber hinaus verfügen einige dieser Verbindungen über ein hohes toxisches Potential [Blotevogel *et al.* 2007]. In Anbetracht dieser Tatsachen sollte ein Schwerpunkt dieser Arbeit in der Analyse von Grundwasserproben verschiedener teerölkontaminierter Altlastenstandorte und der Identifizierung standorttypischer Verbindungen bestehen.

Da Altlasten gegenwärtig ein zentrales Thema im Rahmen des Flächenmanagements mit dem Ziel der Rückführung und Revitalisierung brachliegender ehemals genutzter und zum Teil belasteter Flächen darstellen, ist ihre umfassende analytische Bewertung für eine erfolgreiche Sanierung unerlässlich. Die zur Verfügung stehenden Sanierungskonzepte sollen irreversibler Schäden des Ökosystems durch Ausbreitung teerkontaminierter Grundwasserfahnen vermeiden. In Abhängigkeit von Art und Ausmaß der Schadstoffkontamination kommen überwachte NA-Prozesse, „Pump and Treat" oder auch der Einbau reaktiver Wände in Frage. Reaktive Wandsysteme bilden in diesem Zusammenhang eine sehr gute, neue und passive Sanierungsmaßnahme, da sie das weitere Vordringen einer bestehenden mit Teeröl belasteten Grundwasserfahne unterbinden [Dahmke 1997]. In Anbetracht dieser neuen und interessanten Sanierungstechnik, soll im Rahmen dieser Arbeit auch die Relevanz und der Rückhalt von polareren Verbindungen wie die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivaten und Metaboliten der PAK und PAV für zwei in Betrieb befindliche reaktive Wände

.

untersucht werden. Erstmalig werden damit reaktive Wände über das bisherige Maß der Überwachung der EPA-PAK und BTEX hinaus betrachtet.

Aufgrund der Vielfalt an polyzyklischen aromatischen Verbindungen sowie der hohen Bandbreite an möglichen analytischen Verfahren soll ein bereits bekanntes Verfahren adaptiert [Meyer 2006] und weiterentwickelt werden. Dabei sollen Verbesserungen der Probenvorbereitung sowie der GC/MS-Messung erfolgen, wobei besonders die Verringerung von Nachweisgrenzen und die Verbesserung der Wiederfindungen im Vordergrund stehen. Zusätzlich soll eine mögliche Erweiterung des bestehenden zu analysierenden Substanzspektrums in Betracht gezogen werden.

.

3. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – Umweltrelevanz und heutige Altlastenproblematik

Die Problematik von zivilen maßgeblich durch die Industrialisierung bedingten wie auch von militärischen Altlasten hat in den vergangenen Jahren in Deutschland nicht an Bedeutung verloren. Vielmehr hat sich in den letzten Jahrzehnten die Anzahl von altlastverdächtigen Flächen[1] in der Bundesrepublik Deutschland kontinuierlich erhöht. Nach der Wiedervereinigung Deutschlands wurde Anfang der 90er Jahre die Anzahl noch auf rund 139.000 Altlastverdachtsflächen beziffert [Franzius 1994]. Bereits nach ungefähr zehn Jahre stieg die Anzahl dieser Flächen auf über 230.000 und 2006 wurden die vom Umweltbundesamt erfassten Verdachtsflächen mit mehr als 272.000 angegeben [Umweltbundesamt 2004; Umweltbundesamt 2006]. Auch wenn angenommen wird, dass nur ca. 10 – 15 % der Altlastverdachtsflächen nach näherer Untersuchung tatsächliche Altlasten mit Sanierungsbedarf darstellen, ist eine Umweltgefährdung durch Altlasten noch lange nicht beseitigt [Deutscher Bundestag 2004].

3.1 Altlasten - Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAV) als Teerinhaltsstoffe

Einen hohen Anteil an problematischen Altlasten bilden Flächen mit vorhandener Boden- und einhergehender Grundwasserkontamination auf Steinkohleteerbasis, wozu maßgeblich Standorte ehemaliger Kokereien und Gaswerke zählen. Steinkohleteer bzw. Teeröle fielen ursprünglich als Nebenprodukt der Kohleentgasung an. Vor allem die Teeröle erlangten durch ihre vielfältige Nutzung, wie z.B. zur Linoleumherstellung, als Holzimprägnierungsmittel, als Korrosionsschutz für Rohre oder zur Phenolherstellung frühzeitig an industrieller Bedeutung [Ledesma *et al.* 2000; Merkel *et al.* 1998; Maier *et al.* 2000]. Bei Teerölen handelt es sich um komplexe Vielstoffgemische, die aus mehr als 10.000 aliphatischen, mono- oder polyzyklischen oder auch substituierten Einzelverbindungen bestehen [Zander 1995]. Von diesen wurde aber bisher nur ein äußerst geringer Teil charakterisiert. Die bekannten Verbindungen lassen sich in folgende Gruppen unterteilen [Collin und Zander 1985; Wright *et al.* 1985; Peters und Luthy 1993]:

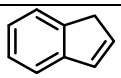
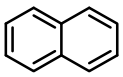
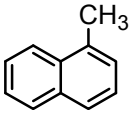
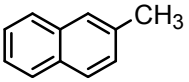
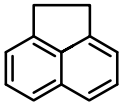
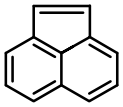
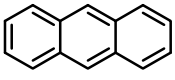
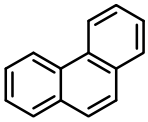
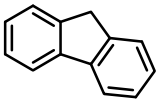
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (≈ 85 Gew.-%),
- Stickstoff-, schwefel- bzw. sauerstoffhaltige PAK (NSO(hetero)-PAV) (≈ 5 - 13 Gew.-%),
- Phenole (≈ 1 - 10 Gew.-%),
- Monozyklische Kohlenwasserstoffe (BTEX) (< 1 Gew.-%).

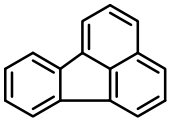
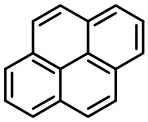
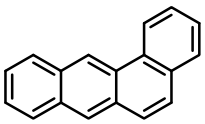
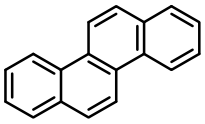
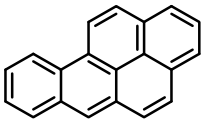
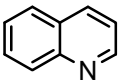
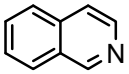
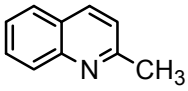
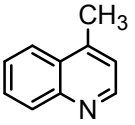
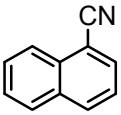
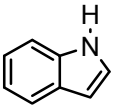
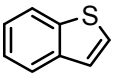
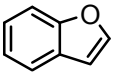
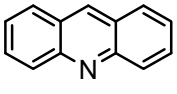
PAK bilden die vorrangig auftretende Verbindungsklasse in Steinkohle bzw. in Teerölen, deren Grundgerüst eine unterschiedliche Anzahl an kondensierten Ringen

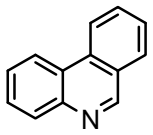
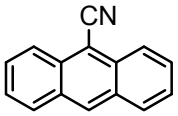
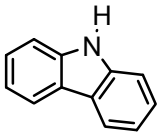
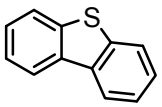
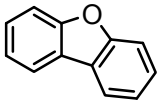
[1] Altlastverdächtige Flächen sind die Summe aus Altablagerungen und Altstandorten [Bundes-Bodenschutzgesetz 1998], die im Verdacht stehen schädliche Bodenveränderungen oder sonstige Gefahren für den Einzelnen oder die Allgemeinheit zu verursachen [Umweltbundesamt 2003].

enthält, wodurch eine hohe Vielfalt an Einzelsubstanzen z.B. durch Substitution mit Alkylgruppen möglich ist. Diese Verbindungen bilden sich vor allem bei Verbrennungsprozessen, die unter Sauerstoffmangel (Pyrolyse) ablaufen. Da Kohle neben Kohlenstoff auch andere Elemente, wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthält, kann es unter pyrolytischen Bedingungen zur Bildung von heterozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kommen. In welchem Verhältnis sich Hetero-PAK bilden können, hängt von der individuellen Zusammensetzung der Kohle ab. Die Entstehung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kann demnach natürlichem, wie z.B. durch Waldbrände [Blumer und Youngblood 1975], oder anthropogenem Ursprunges sein. Sie können auch durch Zigarettenrauch [Hoffmann und Hoffmann 1997; Baron und Szustakowski 1997], beim Grillen von Fleisch [White et al. 2007] oder, wie bereits genannt, durch die Herstellung und Weiterverarbeitung fossiler Energieträger entstehen [Ledesma *et al.* 2000]. Bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde eine Vielzahl von PAK wie auch Hetero-PAV identifiziert und quantifiziert. Häufige in Teeröl und Steinkohle nachgewiesenen PAK und Hetero-PAV sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Tab. 3-1: Prozentuale Verteilung von PAK und Hetero-PAV in Steinkohleteer bzw. Teeröl.

PAK	Struktur	Gew.-%
Inden		1,0 [1]
Naphthalin		10,0 [1]
1-Methylnaphthalin		0,5 [1]
2-Methylnaphthalin		0,5 [1]
Acenaphthen		0,4 [1]
Acenaphthylen		2,0 [1]
Anthracen		2,0 [1]
Phenanthren		2,0 [1]
Fluoren		2,0 [1]

Fluoranthen		3,3 [1]
Pyren		2,1 [1]
Benzo[a]anthracen		0,2 [2]
Chrysen		2,0 [1]
Benzo[a]pyren		< 0,1 [2]
Chinolin		0,3 [1]
Isochinolin		0,2 [1]
2-Methylchinolin		0,2 [1]
4-Methylchinolin		0,3 [4]
1-Cyanonaphthalin		0,2 [5]
Indol		0,2 [1]
Benzothiophen		0,3 [1]
Benzo[b]furan		0,5 [3]
Acridin		0,6 [1]

Phenanthridin		0,2 [1]
9-Cyanoanthracen		0,1 [5]
Carbazol		1,5 [1]
Dibenzothiophen		0,3 [1]
Dibenzofuran		1,0 [1]

[1] [Collin und Zander 1985] [3] [Meyer 1999] [5] [Krone *et al.* 1986]
[2] [Wright *et al.* 1985] [4] [Müller *et al.* 1989]

3.1.1 Toxizität und Mobilität der PAV

Die toxikologische Relevanz von Teerinhaltstoffen war bereits seit dem 18ten Jahrhundert bekannt. Durch den englischen Arzt Sir Percival Pott wurde im Jahre 1775 der Zusammenhang zwischen Ruß bzw. Teer und dem Auftreten von bösartigem Hautkrebs des Skrotums (Hodensacks) und Oberschenkels hergestellt. Sir Pott erkannte, dass die Krebsursache bedingt durch eine Belastung mit chemischen Verbindungen vor allem die Berufsgruppe der Schornsteinfeger betraf. Sie waren dem ständigem Kontakt mit Ruß und Teer ausgesetzt [Pott *et al.* 1775]. Bereits in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts wurden die ersten PAK (Chrysen) in der Umwelt identifiziert und nachgewiesen [Kern 1947]. Zu dem wurde in den 60er Jahren erstmalig Benzo[a]pyren als potenziell karzinogen geltendes PAK im Boden nachgewiesen [Blumer 1961]. Aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung in der Umwelt und des hohen (öko-) toxischen Potenziales einiger Vertreter dieser Gruppe [Kern 1947; Blumer 1961; Blumer und Youngblood 1975], erlangten die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe schon frühzeitig hohes wissenschaftliches Interesse, welches bis heute andauert. Aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten bei ihrer Entstehung und Anwendung sind PAK damit ubiquitär in den Umweltkompartimenten nachweisbar.

Zu dem besitzen zahlreiche Vertreter dieser Verbindungsklasse vor allem der 4 bis 6-Ring PAK eine hohe Toxizität und Kanzerogenität [Geller *et al.* 1991; Bouchez *et al.* 1996]. Das ist der Grund dafür, dass Areale mit hoher Kontamination mit Teeröl, wie z.B. ehemalige Kokerei- und Gaswerksgelände, gesichert werden müssen. Problematisch bei der Flächensanierung von Altlasten ist die große Vielfalt dieser Verbindungsklasse und die daraus resultierende hohe Variabilität in den chemischen und physikalischen Eigenschaften (Tab. 10-3 im Anhang) sowie die vorhandene Persistenz und Toxizität.

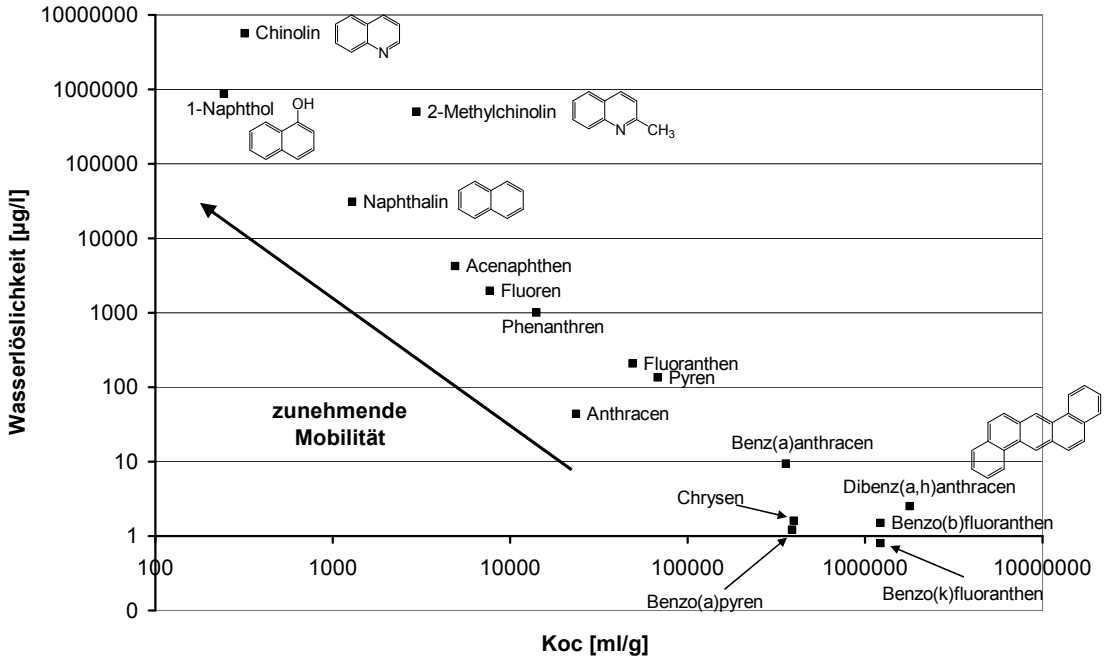


Abb. 3-1: Korrelation zwischen Wasserlöslichkeit und Koc (Verhältnis der Konzentration des Stoffes im Boden zu der Konzentration des Stoffes in der wässrigen Phase bezogen auf den Anteil an organischem Kohlenstoff im Boden) [EPA 1994; ASTM 1995; EPA 1996[a-c]; Fiedler *et al.* 1997; Footprint 2008; EPI System 2008]. Die Löslichkeit wie auch die Mobilität sinken mit steigender Ringzahl, wobei das Sorptionsvermögen der Einzelverbindungen an organischem Material steigt.

Neben den hochmolekularen unpolaren polyzyklischen Aromaten (5- und 6-Ring PAK) mit geringer Wasserlöslichkeit, hohem Adsorptionsvermögen an das organische Bodenmaterial (Abb. 3-1) und verminderter biologischer Abbaubarkeit mit steigender Anzahl kondensierter Ringe im System [Lundstedt *et al.* 2003], bilden sich darüber hinaus, durch den Kontakt mit der wässrigen Grundwasserphase, Metabolite und Derivate der kleineren 2- bis 4-Ring PAK, die z.B. mit polaren funktionellen Gruppen substituiert sind. Ein Überblick über mögliche Metabolite wird in Tabelle 3-2 gegeben. Wie am Beispiel von Chinolin und 2-Methylchinolin in Abb. 3-1 zu sehen ist,

bewirkt das zusätzlich im Ringsystem eingebaute Heteroatom eine zu den EPA-PAK[2] gesteigerte Polarität, eine höhere Wasserlöslichkeit und damit auch höhere Mobilität. Ein ähnliches Bild findet man auch für die Derivate bzw. Metabolite der PAV. Zum Beispiel ist das 1-Naphthol, als Metabolit, polarer und auch besser wasserlöslich und mobiler als das unpolare Mutter-PAK Naphthalin (Abb. 3-1) [Cerniglia 1992; Wilson *et al.* 1997; Chen und Hung 1999; Zamfirescu und Grathwohl 2001; Meyer, D. 2006; Meyer, D. *et al.* 2007; Schlanges *et al.* 2008; Kern *et al.* 2008]. An dieser Stelle muss aber erwähnt werden, dass die Naphthole auch durchaus im originären Teer vorkommen können, auch wenn sie dort im Vergleich zu allen übrigen Teerbestandteilen nur eine untergeordnete Rolle spielen [Zander 1995].

Tab. 3-2: Charakteristische nach mikrobiellem Abbau gebildete Metabolite ausgewählter teeröl- bzw. gaswerksspezifischer unpolarer polyzyklischer wie auch heterozyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Mutter-Substanz	Metabolite	Referenz
Naphthalin	1-Naphthol 2-Naphthol	[Chen und Hung 1999; Cerniglia 1984 und 1992; Wilson *et al.* 1997; Langbehn und Steinhart 1995]
Acenaphthen	1-Acenaphthenon 1,8-Naphtholsäureanhydrid	[Selifonov *et al.* 1996 und 1998]
Fluoren	2-Hydroxyfluoren 9-Hydroxyfluoren 9-Fluorenon 1-Indanon	[Selifonov *et al.* 1996; Casellas *et al.* 1997; Wischmann, H. und H. Steinhart 1997]
Phenanthren	9,10-Phenanthrenchinon	[Hammel *et al.* 1992]
Chinolin	2-Hydroxychinolin	[Schwarz *et al.* 1989]
Dibenzothiophen	Dibenzothiophensulfon Dibenzothiophensulfoxid	[van Afferden *et al.* 1990]
Dibenzofuran	?-Hydroxydibenzofuran	[Meyer und Steinhart 2001]

Neben dem 1-Naphthol sind eine Vielzahl für Gaswerksstandorte charakteristische Metabolite bekannt (Tab. 3-2), die im Boden durch mikrobiellen Abbau (Pilze, Bakterien) der PAK gebildeten werden [Ondrus und Steinheimer 1990; Knezovich *et al.* 1990; Cerniglia 1997; Rockne *et al.* 1998; Leys *et al.* 2005; Cajthalm *et al.* 2002; May *et al.* 1997; Sutherland *et al.* 2005]. Diese Metabolite weisen, neben einer erhöhten

[2] Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo[*a*]anthracen, Chrysen, Benzo[*b*]fluoranthen, Benzo[*k*]fluoranthen, Benzo[*a*]pyren, Dibenzo[*a,h*]anthracen, Indeno[1,2,3-*cd*]pyren und Benzo[*g,h,i*]perylen.

Polarität und einer damit verbundenen erhöhten Wasserlöslichkeit sowie einer geringeren Tendenz zur Sorption an das Bodenmaterial, eine gegenüber dem Mutter-PAK gesteigerte Toxizität auf [Cerniglie 1992; Sagner *et al.* 2004; Meyer und Steinhart 2001; Bleeker *et al.* 1999; Ramaswani *et al.* 1994; Johnston *et al.* 1993; Werner *et al.* 2008]. Die Eigenschaften dieser polareren Metabolite und Hetero-PAV begünstigen ihr Eindringen in das Grundwasser. Die hohe Mobilität dieser Substanzen kann zu einer stark gesteigerten Toxizität [Cerniglie 1992; Sagner *et al.* 2004; Meyer und Steinhart 2001; Bleeker *et al.* 1999; Ramaswani *et al.* 1994; Johnston *et al.* 1993; Werner *et al.* 2008] und zur Ausbreitung der Kontamination in Grundwasserfließrichtung führen. Es zeigt sich, dass diese Substanzen (heterozyklische PAK sowie Derivate und Metabolite), die im originären Teer in der Summe nur einen Anteil von maximal 13 % ausmachen [Johansen *et al.* 1996; Zamfirescu und Grathwohl 2001], im Grundwasser, aufgrund ihrer gesteigerten Löslichkeit, in deutlich höheren Konzentrationen auftreten und somit einen Anteil an der Gesamtbelastung des Grundwassers von bis zu 69 % ausmachen können [Meyer 2006]. Zu dem können Teerinhaltsstoffe noch viele Kilometer entfernt vom Schadensfall nachgewiesen werden [Mänz *et al.* 2010]. Diese Erkenntnisse sind der Grund dafür, dass das wissenschaftliche Interesse, welches viele Jahrzehnte ausschließlich den unpolaren 2 - 6 Ring PAK gewidmet war, mittlerweile verstärkt den heterozyklischen PAV, PAV-Derivaten und Metaboliten gilt [Andersson *et al.* 2006].

3.1.2 Nachweis von PAV in Umweltproben

Polyzyklische aromatische Verbindungen und dabei vor allem die PAK werden schon seit vielen Jahrzehnten in verschiedenen Umweltmatrices nachgewiesen und überwacht. Neben den häufig untersuchten Boden-, Meerwasser- und Sedimentproben [Neff 1979; Witt 1995; Cornelissen *et al.* 1998; Cousins *et al.* 1999; Soclo *et al.* 2000; Meyer und Steinhart 2001] werden auch viele biologische Proben auf PAV analysiert. Am häufigsten wird dabei die Anreicherung von PAK in z.B. Fischen und Muscheln untersucht [Varanasi *et al.* 1989; Baumard *et al.* 1998; Koka *et al.* 1999]. Neben dem Biomonitoring werden vor allem Grund- und Abwässer auf typische Teerinhaltsstoffe, wie sie in Tabelle 3-1 beispielhaft aufgeführt sind, untersucht. In diesem Zusammenhang werden auch maßgeblich teerölkontaminierte Altlastenstandorte betrachtet. National war dies zuletzt in großen Verbundprojekten wie z.B. KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) und RUBIN (Reinigungswände und –barrieren im Netzwerkverbund) der Fall [Birke *et al.* 2004; 2006, 2008 und 2009; Meyer 2006; Meyer *et al.* 2007; Werner *et al.* 2008; Schlanges *et al.* 2008].

Es existiert eine hohe Vielfalt an Extraktions- und Analyseverfahren für PAK bzw. PAV aus verschiedenen Umweltmatrices. In der Vergangenheit und bis heute haben

sich so für die EPA-PAK oder für wenige ausgewählte Hetero-PAK und Metabolite [Meyer 1999 und 2001] selektive standardisierte Extraktionsverfahren [Riggin und Strup 1984] etabliert. Sobald diese Standardextraktionsverfahren auf ein Analysenspektrum nicht anwendbar sind, kommen prinzipiell verschiedene Extraktionsverfahren für diese Verbindungsklasse in Betracht. Dazu zählen z.B. die Festphasenextraktion, die Soxhlet – Extraktion (flüssig-flüssig-Extraktion), Ultraschall-extraktion sowie die Extraktion mit überkritischen Kohlendioxid. [Kicinski 1989; Turlough 1998; Doll *et al.* 1998; Nieva-Cano *et al.* 2001; Crozier *et al.* 2001; Barnabas *et al.* 1995; Vicentea und Sarobeb 2003]. Die Auswahl des Extraktionsverfahrens sollte dabei immer in Abhängigkeit vom geforderten Analysenspektrum erfolgen. So hat sich für ein sehr umfangreiches Substanzspektrum (polare bis unpolare PAV) eine flüssig-flüssig-Extraktion mit Methylvalerat bewährt [Meyer 2006; Meyer et al. 2007; Schlanges et al. 2008].

Neben den verschiedenen möglichen Extraktionsverfahren haben sich für den Nachweis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl analytischer Methoden etabliert. Zu den am häufigsten zum Einsatz kommenden chromatographischen Trennverfahren gehören die Hochdruckflüssigkeits-chromatographie (HPLC) [Newsted und Giesy 1987] und die Gaschromatographie (GC) [Grimmer und Böhnke 1972 und 1976]. Für die Bestimmung der Analyten können die chromatographischen Verfahren mit einer Vielzahl von Detektoren kombiniert werden. Als geeignete Detektoren für die HPLC kommen die UV/VIS [Moret *et al.* 1997; Meyer 2001] und Fluoreszenzdetektoren [Ondrus 1990, Meyer 2001] in Frage. Flammenionisations-Detektor (FID) [Boehm und Farrington 1984, Hawthorne *et al.* 2000], Elektroneneinfang-Detektor (ECD) [Ramdahl und Urdal 1982; Popp *et al.* 1997] und der massenselektive Detektor [Schuetzle et al. 1982; Hawthorne et al, 1989; Reddy und Quinn 1999] werden bevorzugt mit dem Gaschromatographen gekoppelt. Darüber hinaus können auch andere Analyseverfahren wie z.B. die Kapillarelektrophorese [Xin und Hurtubise 1998; Kuijt *et al.* 2001; Marlow 2004] verwendet werden. Welches Verfahren letztendlich für den Anwender in Frage kommt, hängt ausschlaggebend von den Anforderungen ab, die an die Analytik gestellt werden. Wichtige Auswahlkriterien sind hierbei z.B. Trennleistung, Selektivität, Empfindlichkeit und die erreichbaren Nachweisgrenzen. In der Praxis hat sich die Bestimmung der PAK mittels GC/MS durchgesetzt, da im Vergleich zur HPLC/UV/VIS eine höhere Auflösung, bessere Selektivität und deutlich geringere Nachweisgrenzen erreicht werden können.

3.2 Sanierungsverfahren teerölkontaminierter Altlasten

Die spezifischen chemischen und physikalischen Eigenschaften polarer und heterozyklischer PAK führen dazu, dass eine reine Bodensanierung teerölkontaminierter Altlasten, z.B. durch Auskofferung des betroffenen Erdreiches, in der Regel nicht

ausreichend ist. Parallel oder im Anschluss muss eine Grundwassersicherungs- bzw. Grundwassersanierungsmaßnahme durchgeführt werden. Bei den Verfahren zur Sicherung/Sanierung ist im Hinblick auf die relevanten Rezeptoren grundsätzlich zu unterscheiden zwischen solchen, die ausschließlich eine Sicherung im klassischen Sinne, d. h. eine Unterbrechung des Emissionspfades bewirken und jenen, die zusätzlich neben der Sicherung auch eine Sanierung, d.h. eine Entfernung von Schadstoffen aus dem zu schützenden Medium, herbeiführen. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von ex-situ und in-situ Sanierungsverfahren entwickelt. Zu den ex-situ Verfahren gehören [Stupp 2004]:

- Auskofferung mit anschließender Deponierung;
- Auskofferung mit anschließender on-site oder off-site Behandlung des kontaminierten Materials:
  - Bodenwäsche
  - Thermische Verfahren
  - Dampfextraktion
  - Biologische Verfahren
  - Immobilisierung
  - Chemische Extraktion
  - Chemische Transformation

Im Bereich der in-situ Techniken gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Altlastensanierung [Stupp 2004]:

- Bodenluftabsaugung (BA)/ thermisch unterstützte BA
- Dampfinjektion in die gesättigte Zone
- Bioventing
- „Pump and Treat“
- Dichtwand-Heber-Reaktor
- Bioslurping
- „dual phase Extraction“
- Unterdruck-Verdampfer-Brunnen
- Koaxiale Grundwasserbelüftung
- Hydro-Airlift/ Bio-Airlift
- Hydroschockverfahren
- In-situ-Stripping
- Mikrobiologische in-situ Sanierung (Natural Attenuation)
- Monitored oder Enhanced Natural Attenuation (MNA bzw. ENA) als biologische Sanierungsverfahren
- Immobilisierung
- Bodenwäsche
- Reaktive Systeme

Zu den in der Praxis am häufigsten zum Einsatz kommenden Sanierungsverfahren für PAK-Altlasten zählen „Pump and Treat“ Maßnahmen als hydraulische in-situ Verfahren sowie NA (Natural Attenuation), MNA (Monitored Natural Attenuation) und ENA (Enhanced Natural Attenuation) als biologische Boden- bzw. Grundwasser-sanierungmaßnahmen. Bei einer „Pump and Treat“-Maßnahme wird über einen Entnahmebrunnen das belastete Grund- oder Schichtwasser mittels Pumpen gefördert und anschließend einer Reinigungsanlage (z. B. Stripper) zugeführt [Trischler *et al.* 1995]. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei NA-, ENA- bzw. MNA-Verfahren um natürliche Schadstoffminderungsprozesse. Diese laufen entweder ohne menschliche Eingriffe (NA) oder mit einer Überwachung durch den Menschen (MNA) ab. Sie können durch Initiierung oder Stimulierung der mikrobiellen Abbauprozesse unterstützt werden (z.B. Gabe von Elektronenakzeptoren bei ENA-Maßnahme) [Bamforth und Singleton 2005; Geller *et al.* 1991; Teutsch *et al.* 1997; LABO 2005; Stupp und Püttmann 2001]. Eine weitere, sehr innovative in-situ Sanierungstechnik sind permeable reaktive Wände, welche detailliert in Kapitel 3.3.1 beschrieben werden.
Die verschiedenen Sanierungsverfahren dienen letztendlich alle dem Ziel der langfristigen Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe im Boden und im Grundwasser. Welche spezielle Sanierungsmaßnahme für den jeweiligen Schadensfall in Betracht kommt, hängt im allgemeinen von den individuellen Standortgegebenheiten, d.h. von Art, von Ausmaß und von der Ausbreitung der Kontamination sowie von der natürlichen Beschaffenheit des Bodens und des Grundwassers (Mikrobiologie, Redoxverhältnisse, Bodenbeschaffenheit usw.) ab.

3.2.1 Reaktive Wandsysteme zur Abreinigung organischer Schadstoffe aus dem Grundwasser

Eine weitere, relativ moderne Variante zur passiven in-situ Sanierung von PAK-Altlasten stellen reaktive durchströmte Wände dar. Diese werden als sogenannte „geochemische Barrieren“ [Morrison und Spangler 1992], „treatment walls“ oder als „permeable reaktive Wände“ bezeichnet. Erstmalig wurde das Konzept dieser Sanierungstechnik von Mc Murty und Elton im Jahr 1985 erwähnt [Mc Murty und Elton 1985]. Die hierfür notwendigen Wandsysteme werden mit standardmäßigen Tiefbautechniken senkrecht zur Grundwasserfließrichtung im Aquifer eingebaut [Dahmke 1997]. Die reaktiven Feststoffe, mit denen das Wandsystem verfüllt ist, werden dabei von der Abflussfahne einer Schadstoffquelle (z.B. LCKW, PAK, Schwermetalle) durchströmt, wobei die Konzentration der Kontaminanten, wie in Abbildung 3-2 dargestellt, durch (bio-)geochemische Prozesse (z.B. Adsorption, biologischer Abbau) signifikant reduziert wird.

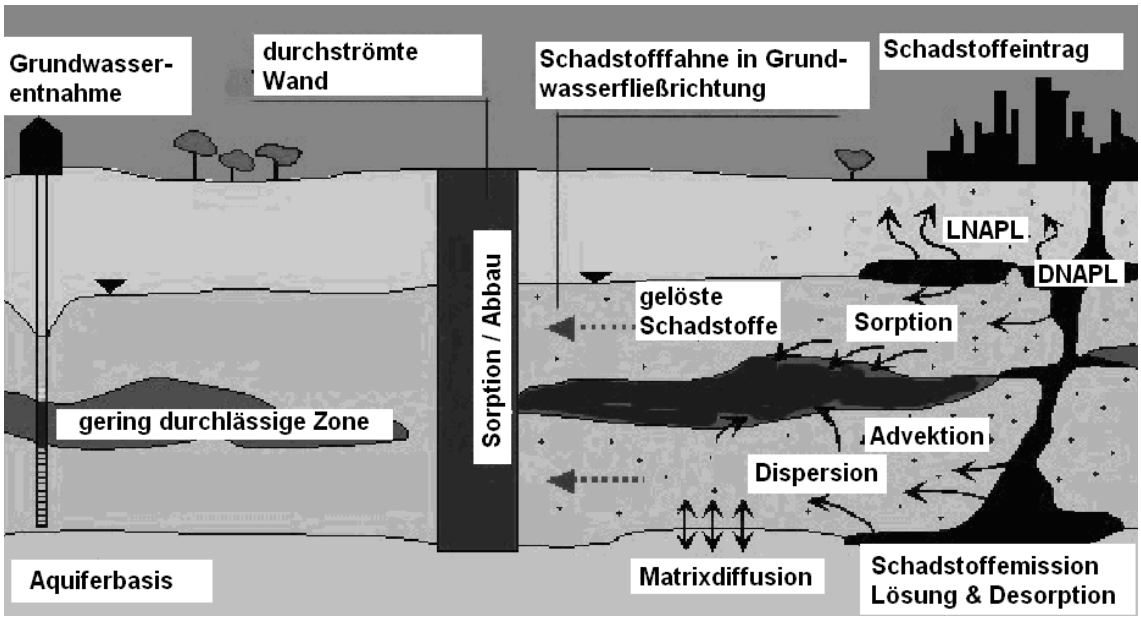


Abb 3-2: Schematische Darstellung der ablaufenden Prozesse zwischen organischen Schadstoffen und dem umgebenden Medium (Boden, Aquifer) sowie des prinzipiellen Sanierungsprinzips der durchströmten reaktiven Wand [Teutsch *et al.* 1996].

Die ersten im Großmaßstab durchgeführten Pilotversuche mit reaktiven Wandsystemen wurden 1993 in Kanada erfolgreich durchgeführt [O`Hannesin und Gilham 1993]. Bereits 1994 wurde dann die erste kommerzielle Wand in Kalifornien errichtet und in Betrieb genommen [EPA 1998]. In den letzten Jahren gewann diese Sanierungstechnik zunehmend an Bedeutung, da das kontaminierte Grundwasser infolge des natürlichen hydraulischen Gradienten fließt. Das bedeutet, dass das mit Schadstoffen belastete Grundwasser ohne äußere Energiezufuhr die reaktive Wand passieren, durch das reaktive Material fließen und somit von Schadstoffen abgereinigt werden kann [Teutsch *et al.* 1996, EPA 1998]. Einen Überblick über bestehende Pilot- und vollinstallierte Anlagen, vor allem in Nordamerika, wo diese Technologie entwickelt wurde, geben Berichte der amerikanischen Umweltbehörde EPA [Vidic und Pohland 1996; EPA 1999 und 1999a; Scherer *et al.* 2000; Burmeier *et al.* 2003; Birke *et al.* 2003; Birke *et al.* 2004; Birke *et al.* 2006]. In Deutschland sind bisher 13 reaktive Wände in Betrieb (Abbildung 3-3) [EPA 1999a; Burmeier *et al.* 2003, Birke *et al.* 2004 und 2009]. Zusammen mit Österreich und der Schweiz kommt man auf 15 Anlagen (Abbildung 3-3), von denen 11 vorrangig zur Abreinigung des Grundwassers von LCKW- und 4 Anlagen zur Abreinigung von PAK-Schadensfällen eingesetzt werden (Stand 2006) [Birke *et al.* 2003,2004, 2006 und 2009]. Deutsche Standorte mit einer reaktiven Wand zur Sanierung eines LCKW-Schadens gibt es z.B. in Tübingen (reaktives Material: Eisen) [Rochmes 2000; Klein 2000], Edenkoben (reaktives Material: Eisen), Denkendorf (reaktives Material: Aktivkohle) [Rochmes 2000] und Rheine (reaktives Material: verschiedene Eisensorten). Standorte mit in Betrieb befindlichen Wänden zur

Sanierung eines PAK-Schadens mit Hilfe von Aktivkohle gibt es z.B. in Offenbach, Karlsruhe, München und Brunn am Gebirge (Österreich) [Birke *et al.* 2003; Birke *et al.* 2004; Birke *et al.* 2009].

Abb. 3-3: Übersicht über bestehende Pilot- und vollinstallierte reaktive Wände mit Eisen- und/ oder Aktivkohlefüllung in Deutschland, Österreich und der Schweiz (Stand 2006) [Birke *et al.* 2006]. Offenbach, Karlsruhe, München und Brunn am Gebirge sind dabei Standorte mit einem PAK-Schadensfall, wohingegen die restlichen Standorte vorrangig einen LCKW-Schaden aufweisen [EPA 1999a; Burmeier et al. 2003; Birke *et al.* 2003, 2004 und 2009].

Als Feststoffe zur Verfüllung der „in-situ Reaktoren“ können z.B. elementare Metalle, wie Eisen, eingesetzt werden [Simon und Meggyes 2000; Scherer 2000]. Sie dienen dann der Reduktion von chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) und Spurenmetallen. Neben elementaren Metallen werden auch Aktivkohle oder andere mineralische Stoffe verwendet, die eine Sorption bzw. Fällung von organischen Schadstoffen bewirken [Dahmke 1997; Simon und Meggyes 2000]. Für reaktive Wände werden auch Materialien verwendet, die Nährstoffe oder Oxidationsmittel freisetzen um so den biologischen Schadstoffabbau zu ermöglichen und zu unterstützen. Die verwendeten Materialien können entweder als Schüttung oder in ausgehobenen Schlitzgräben eingebracht werden. Eine weitere Variante ist das Einbringen des

reaktiven Materials in durchströmte Kassetten [Bianchi-Mosquera *et al.* 1994; Teutsch *et al.* 1996], welche ebenfalls in Schlitzgräben oder Brunnen eingebracht werden. Diese Technik ermöglicht vor allem eine leichtere Austauschbarkeit des Materials, wenn dieses nach einer gewissen Betriebszeit den Anforderungen an Reaktivität oder Permeabilität nicht mehr genügt.

3.2.1.1 Klassifizierung reaktiver Wände

Wie schon von Dahmke 1997 dargestellt, lassen sich reaktive Wände hinsichtlich der wirkenden Prozesse in fünf Typen einteilen [Morrison und Spangler 1993; Starr und Cherry 1994; Dahmke 1997]. In der praktischen Anwendung werden sie häufig als Mischformen installiert.

1. pH-Redox-Wände

Innerhalb der reaktiven Wand verändern sich das Redoxpotential und der pH-Wert, wodurch die Löslichkeit (z.B. pH- und redoxsensitive Spezies) sowie die Abbaurate (z.B. organische Verbindungen) beeinflusst werden können.

2. Fällungswände

Bei dem verwendeten reaktiven Material handelt es sich um Substanzen, deren Lösung eine Fällung des Schadstoffes in unlösliche Verbindungen bewirkt.

3. Sorptionswände

Mit Hilfe des „reaktiven Materials“ werden die Schadstoffe über Sorptionsmechanismen wie Adsorption (z.B. auf Aktivkohle) und Ionenaustausch aus dem kontaminierten Grundwasser entfernt.

4. Nährstoff freisetzende Wände

Der kontaminierte Grundwasserstrom wird innerhalb der reaktiven Wand mit Nährstoffen angereichert um den mikrobiellen Abbau der Schadstoffe zu begünstigen.

5. Physikalische Wände

Die betreffenden Schadstoffe werden physikalisch fixiert bzw. entfernt, z.B. durch in-situ „air sparging“, d.h. ausstrippen volatiler Komponenten [Marley *et al.* 1992].

3.2.1.2 Anforderungen an das reaktive Material

Eine erfolgreiche Sanierung von kontaminiertem Grundwasser mittels reaktiver Wandsysteme hängt entscheidend von dem zum Einsatz kommenden reaktiven Material ab. Neben der Berücksichtigung der am Standort zu behandelnden Schadstoffe und der dort vorherrschenden Grundwasserchemie sind zusätzlich auch die jeweiligen

Materialeigenschaften wie Korngröße, chemische Zusammensetzung, Lagerungsdichte und hydraulischer Durchlässigkeit zu berücksichtigen. Sie können den Datenblätter des in Frage kommenden Materials entnommen werden. Darüber hinaus spielen für die Auswahl eines geeigneten Materials folgende Anforderungen eine entscheidende Rolle [Dahmke *et al.* 1996; Huttenloch 2002; Birke *et al.* 2006]:

- Mechanische Stabilität
- Langzeitstabilität / Lebensdauer
- Hohe Schadstoffretention und Selektivität für den Schadstoff
- Gute Umweltverträglichkeit
- Wirtschaftlichkeit

Um zu gewährleisten, dass die reaktiven Wände mit Erfolg angewendet werden können, müssen zwei Aspekte beachtet werden. Zum einen muss eine ausreichend hohe hydraulische Durchlässigkeit gegeben sein, welche mittels grobkörnigen Materials kleiner spezifischer Oberfläche erreicht wird. Zum anderen muss eine möglichst hohe Sorption der Schadstoffe durch das reaktive Material gewährleistet sein, was nur mit feinkörnigem Material großer spezifischer Oberfläche realisiert werden kann [Teutsch *et al.* 1996; Scherer *et al.* 2000].
Bei den in Frage kommenden Materialien treten auch negative Effekte auf, die den Sanierungserfolg einer reaktiven Wand ungünstig beeinflussen können [Morrison und Spangler 1993; Teutsch *et al.* 1996; Scherer *et al.* 2000; Birke *et al.* 2006; Johnson *et al.* 2008]:

- Blockierung des Porenraumes (clogging): Der vorhandene Porenraum wird aufgrund von Mineralausfällungen oder Ansammlungen von Biomasse zugesetzt, wodurch die hydraulische Leistungsfähigkeit des reaktiven Materials vermindert wird.
- Belagbildung (coating): Auf dem reaktiven Material bilden sich Beläge sekundärer Mineralausfällungen, wie z.B. Karbonate oder Hydroxide. Das bedingt eine Hemmung des Kontaktes zwischen Schadstoffen und reaktiver Oberfläche.
- Materialverbrauch (consumption): Das reaktive Material unterliegt entweder der chemischen Auflösung oder seine Sorptionskapazität ist erschöpft.

Neben allen bisher genannten Effekten und Einflussgrößen auf die Effizienz der reaktiven Materialien, sollte zusätzlich beachtet werden, dass eine ausreichende Aufenthaltszeit der Schadstoffe im Reaktor gewährleistet werden muss und dass die Schadstoffretention trotz wechselnder Milieubedingungen erhalten bleibt. Hierfür ist vor allem die hydraulische Leitfähigkeit von Bedeutung. Eine Verminderung der Durchlässigkeit des reaktiven Materials über die Reaktorstandzeit (z.B. durch „clogging“) kann zu einer unerwünschten Veränderung des Fließsystems und somit zu

einer Umströmung der permeablen Wand führen [Huttenloch 2002; Birke *et al.* 2006]. Darüber hinaus ist der homogene Einbau des reaktiven Materials von großer Bedeutung. Andernfalls kann es zur Bildung von bevorzugten Strömungskanälen kommen, die eine lokale Erschöpfung der Sorptionskapazität des Materials zur Folge hat. Sofern ein Verlust der Sorptionskapazität eintritt, hat dies einen entscheidenden Einfluss auf das Langzeitverhalten der reaktiven Wand und somit auch auf die Kosteneffizienz dieser Anlage. Der Verlust der hydraulischen Leitfähigkeit macht zusätzliche bauliche Maßnahmen vom Austausch des reaktiven Materials bis hin zum Neubau einer Wand erforderlich. Weitere Einflussfaktoren auf das Langzeitverhalten bzw. die Standzeit sind [Huttenloch 2002; Birke *et al.* 2006 und 2009]:

- Art und Konzentration des Schadstoffes,
- Reaktivität und schnelle Reaktionskinetik,
- Typ und Menge des eingesetzten reaktiven Materials,
- Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers,
- Chemisches Milieu, d.h. pH- und Redoxbedingungen.

Da es sich bei dem Einsatz von reaktiven Wänden zur Grundwassersanierung um eine relativ neue Technologie handelt, gibt es nur wenige Untersuchungen zur Langzeitstabilität. Erfahrungen gibt es hauptsächlich für Wände mit Eisen als reaktives Material (Dehalogenierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen und zur Chromreduktion) [O`Hannesin und Gillham 1998; Simon und Meggyes 2000; Scherer 2000; Birke *et al.* 2004, 2006 und 2009]. Die Problematik der Mineralausfällung und dem damit einhergehende Porositätsverlust bei der Verwendung von nullwertigem Eisen wurde bereits von [Mackenzie *et al.* 1999] und später von [Zhang und Gillham 2005] und [Komnitsas *et al.* 2006] für Säulenversuche beschrieben.

Des Weiteren wurde von Robertson *et al.* das Langzeitverhalten von reaktivem organischem Material (z.B. Abfallstoffe wie Sägespähne) zur Nitratbehandlung beschrieben [Robertson *et al.* 2000]. Langzeituntersuchungen zum biologischen Abbau von organischen Schadstoffen an Aktivkohle existieren für reaktive Wände noch nicht. Dennoch wurden die dort ablaufenden Prozesse bereits von Zhang *et al.* beschrieben [Zhang *et al.* 1991]. Aktuell werden mit einer Pilotanlage (Mischform aus Sorptions- und Nährstoff freisetzender Wand) am Standort in Offenbach Untersuchungen zum biologischen Abbau von PAK und PAV an Aktivkohle durchgeführt [Birke *et al.* 2006; Binder 2008].

3.2.1.3 Konstruktionsformen von reaktiven Wänden

In Abhängigkeit vom Konstruktionsprinzip werden reaktive Wände in zwei Gruppen unterteilt [Starr und Cherry 1994]:

- Kontinuierliche Reaktionswände (CRB = continuous reactive barrier) und
- „Funnel & Gate" (f & g) – Konstruktionen.

Bei den kontinuierlichen Wänden handelt es sich um vollflächig durchströmte Wandsysteme, d.h. das reaktive Material wird über die gesamte Länge und Tiefe der Wand eingebracht (Abbildung 3-4).

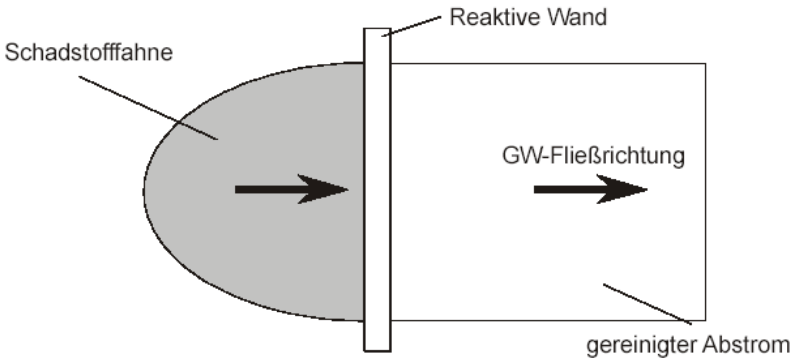


Abb. 3-4: Vollflächig durchströmtes Wandsystem (CRB) [MALBO 2005].

Durch diese Konstruktion wird der Grundwasserstrom, abgesehen von der Bauphase, kaum beeinflusst. Jedoch ist es hier besonders wichtig, dass die hydraulische Leitfähigkeit während der gesamten Betriebszeit deutlich größer ist als die des Aquifers (Grundwasserleiters) um eine Umströmung der Wand zu vermeiden [Melzer 2001; MALBO 2005]. Dabei sind auch weitere Aspekte wie z.B. mögliche Fällungsreaktionen innerhalb der Wand zu berücksichtigen. Bedingt durch die oft erhebliche Wandlänge kann es wirtschaftlich sein, die Tiefe wie auch die Mächtigkeit der Reaktionszone zu variieren. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit muss jedoch davon ausgegangen werden, dass das reaktive Material über die gesamte Betriebszeit nicht ausgetauscht wird. Ein Austausch von reaktivem Material bei diesem Wandtyp ist gleichbedeutend mit einem kompletten Neubau der Wand. Sollte ein Austausch von reaktivem Material in Erwägung gezogen werden, so sollte dies bereits in der Planungsphase, z.B. durch Brunnen als Einbauten, berücksichtigt werden [Teutsch *et al.* 1996; MALBO 2005; Birke *et al.* 2006].

Das Prinzip der zweiten Konstruktionsvariante, das „Funnel & Gate"-System, besteht darin, das mit Schadstoffen kontaminierte Grundwasser mit Hilfe undurchlässiger Leit-

wände („Funnel“) der durchlässige Zone („Gates“), welche mit dem reaktiven Material gefüllt ist, zuzuführen (Abbildung 3-5).

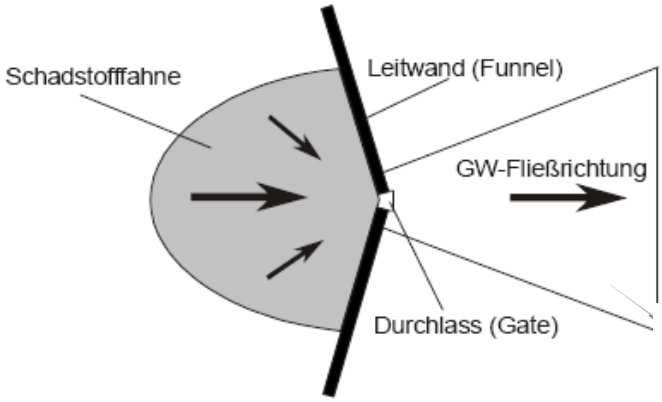


Abb. 3-5: Konstruktionsprinzip eines „Funnel & Gate“ Systems [MALBO 2005].

Mit dem Durchtritt durch das mit Reaktionsmaterial gefüllte Gate erfolgt die Reinigung des Grundwassers. Das Gate dient hierbei als in-situ Reaktor. Aufgrund der flächenmäßigen Begrenzung der Reaktionszone wird ein möglicher Austausch der Reaktorfüllung deutlich erleichtert, was einen wesentlichen Vorteil dieser Konstruktionsform gegenüber der CRB darstellt [Murty und Elton 1985]. Zu dem ermöglicht diese Bauform eine deutlich bessere Überwachung von Funktion und Abreinigungsleistung der reaktiven Wand [Teutsch *et al.* 1996; Dahmke 1997; Melzer 2001; Odensaß und Schroers 2002; Huttenloch 2002].
Entsprechend der möglichen Anordnung der Gates gibt es zwei Typen von „Funnel & Gate“-Systemen [Starr und Cherry 1994]:

- „Single-Gate“-Konfiguration:
  Hier besteht die Wand aus einem Gate, welches zu beiden Seiten von den undurchlässigen Leitwänden begrenzt ist. Dabei sind verschiedene Längen und Öffnungswinkel zum Gate möglich.
- „Multiple-Gates“-Konfiguration:
  Das System besteht aus mehreren, parallel geschalteten Gates, zwischen denen sich undurchlässige Wände befinden. Den äußeren Abschluss bilden ebenfalls die undurchlässigen Leitwände. Ein weiterer Typ dieser Konstruktionsform ist die Bauform mit in Reihe geschalteter Gates. Hier sind die Reaktoren, die jeweils für die Abreinigung unterschiedlicher Schadstoffe verantwortlich sind, hintereinander angeordnet.

Für beide Typen von „F & G“-Systemen ist zu beachten, dass die für die Abreinigung erforderlichen Verweilzeiten des Grundwassers im Gate eingehalten werden, da durch die veränderte Grundwasserströmung in den Reaktoren im Gegensatz zu den vollflächig

durchströmten Wänden, größere hydraulische Gradienten auftreten [Teutsch *et al.* 1996; Dahmke 1997; Huttenloch 2002]. Wie bei den vollflächig durchströmten Wandsystemen muss auch bei den „Funnel & Gate"-Systemen auf eine höhere hydraulische Durchlässigkeit im Bereich des Reaktors im Vergleich zu der im umgebenden Aquifer geachtet werden um auftretende Umströmungsereignisse zu vermeiden.

Die für das mit Schadstoffen kontaminierte Grundwasser erforderliche Verweilzeit bzw. Aufenthaltszeit R im Gate lässt sich aus dem Quotienten des effektiven Porenvolumens der reaktiven Wand und dem Durchfluss berechnen [Dahmke 1997]:

$$R = \frac{n_{eff,gate}}{Q_{gate}} \qquad \text{(Gl. 3-1)}$$

R = Aufenthaltszeit
$n_{eff,\ gate}$ = effektives Porenvolumen in der reaktiven Wand
Q_{gate} = Durchfluss durch die reaktive Wand

Die Aufenthaltszeit des Grundwassers im Gate sollte dabei so bemessen werden, dass der Schadstoff durch Reaktionen innerhalb der reaktiven Wand bis auf die gesetzlich vorgegebenen bzw. angestrebten Grenzkonzentrationen (z.B. Trinkwasserverordnung 2001) abgebaut oder fixiert wird. Unter Annahme einer Abbaukinetik 1. Ordnung für den Schadstoff lässt sich die Anzahl der Halbwertszeiten $N_{1/2}$, welche erforderlich sind um eine bestimmte Grenzkonzentration zu erreichen, wie folgt berechnen [Starr und Cherry 1994]:

$$N_{1/2} = \left(\ln\left(\frac{c_{effluent}}{c_{\inf luent}}\right)\right) \times \left(\ln\frac{1}{2}\right)^{-1} \qquad \text{(Gl. 3-2)}$$

$C_{effluent}$ = Konzentration des Kontaminanten im Abstrom
$C_{influent}$ = Konzentration des Kontaminanten im Zustrom
$N_{1/2}$ = Anzahl der benötigten Halbwertszeiten

Wie Dahmke beschrieben hat, muss eine Mindestaufenthaltszeit in der reaktiven Wand durch entsprechende Dimensionierung garantiert werden (am Beispiel des Abbaus von HCA) [Dahmke 1997]. Dies kann man, wie aus Gleichung 3-1 ersichtlich, entweder über das durchströmbare Porenvolumen der reaktiven Wand oder aber durch die Festlegung des Grundwasserzuflusses aus dem Einzugsgebiet erreichen. Da das reaktive Material in der Wand gut durchlässig und auch unempfindlich gegenüber sogenannten „clogging"-Effekten sein muss, wird der durchströmbare Porenraumanteil am

Gesamtvolumen der reaktiven Wand zwischen 20 und 30 % variieren [Dahmke 1997]. Um das Porenvolumen zu vergrößern, bietet sich an, die Breite der reaktiven Wand entsprechend zu dimensionieren. Der Durchfluss Q durch die Wand kann dann durch die Wahl einer entsprechenden Wandgröße, die in direkter Beziehung zum Einzugsgebiet des Grundwassers steht, ermittelt werden. Eine, falls erforderlich, Verringerung des Durchflusses ist mit Hilfe einer fast vollständigen Einschluss der Schadstoffquelle möglich [Dahmke 1997]. Hier bildet die Wand den einzigen möglichen permeablen Abstrombereich. Der Grundwasserstrom ergibt sich dann ausschließlich aus der Grundwasserneubildung im eingeschlossenen Bereich.

Trotz der vielen positiven Aspekte dieses passiven in-situ Sanierungsverfahrens ergibt sich ein entscheidender Nachteil. Durch die notwendigen Wandkonstruktionen erfolgt ein nicht unerheblicher Eingriff in das Grundwasserregime, der auch nach Ablauf der Sanierungsmaßnahme nur bedingt reversibel ist. Eine Möglichkeit zur Minimierung der Folge dieses Eingriffs ist die Verwendung von Spundwänden als hydraulische Sperren, die nach der Sanierungsmaßnahme aus dem Boden entfernt werden können. Diese Option ist aber direkt an die örtlichen Gegebenheiten, wie z.B. Grad der Kontamination, gekoppelt. In der Praxis kommt es auch häufig zu hydraulischen Problemen, wie z.B. zu einer seitlichen Umströmung des gesamten Systems wie es am Standort einer reaktiven Wand in Karlsruhe geschehen ist [Kühlers und Kohler 2007]. Ferner sind die Anschlüsse von Dichtwand und Reaktor als Schwachstelle zu betrachten. Z. B. ist durch Setzungserscheinungen der Reaktorkonstruktion die Dichtigkeit nicht immer gewährleistet, was zu einem Durchtritt von kontaminierten Grundwasser führen kann. Alles das sind Aspekte, die entsprechend der Standortgegebenheiten in der Bauausführung zu berücksichtigen sind.

Einen weiterführenden Überblick über die verschiedenen Konstruktionsmethoden, Sonderbauformen sowie die Anforderungen an reaktive Wandsysteme bzw. „Funnel & Gate“-Systeme wird in einer Reihe von Arbeiten gegeben [Dahmke 1997; EPA 1998; Day et al. 1999; Pearlman 1999; Gavaskar *et al.* 2000; Meggyes und Simon 2000; Birke *et al.* 2006].

3.2.1.4 Materialien für reaktive Wände

Für einen chemischen oder biologischen Umbau oder eine Sorption der Schadstoffe aus dem Grundwasser kann in den Gates, dem Reaktorraum der in-situ Reinigungswand, eine Vielzahl von Materialien zum Einsatz kommen. Einen Überblick über mögliche Materialien, die für organische oder anorganische Schadstoffe in Frage kommen, gibt Tabelle 3-3. Die dort angegebenen Daten stammen aus der Praxis, d.h. es handelt sich um Ergebnisse aus Pilotanlagen oder Laborversuchen. Bei Tabelle 3-3 handelt es sich

jedoch um eine Auswahl der möglichen Materialien. Angaben in vollem Umfang wurden von Scherer *et al.* zusammengefasst [Scherer *et al.* 2000].

Tab. 3-3: Bisher untersuchte reaktive Materialien für verschiedene im Grundwasser vorkommende Schadstoffe incl. Quellenangabe [Scherer et al. 2000; Birke 2001].

Material	Mechanismus	Schadstoffe	Referenz
Eisenoxihydroxid	Sorption	U, Mo, Cr	Morrison und Spangler 1993, 1996; Morrison *et al.* 1995; Zachara *et al.* 1987
Nullwertiges Eisen	Chemische Reduktion	Cr, U, Tc, Mo, Ag, Hg, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Nitroaromaten, Chloraliphate, DDT, einige Pestizide, Azofarbstoffe	(Dr. Tratnyek, Oregon Graduate) Institut: http://cgr.ese.ogi.edu/ironrefs
Eisenminerale (Oxide, Hydroxide	Chemische Reduktion	Nitroaromaten, chlorierte Aliphaten	Kriegmann-King und Reinhard 1991, 1992, 1994; Butlerund Hayes 1998; Haderlein und Pecher 1998; Sivavec *et al.* 1997; Klausen *et al.* 1995
Bimetallisches Eisen	Chemische Reduktion	Chlorierte Aliphaten, PCB	Grittini *et al.* 1995; Liang *et al.* 1997; Muftikan *et al.* 1995; Orth *et al.* 1998
Tensid-modifizierte Tone	Sorption	Unpolare organische Schadstoffe	Smith und Galan 1995 Smith und Jaffe 1994 Smith 1990
Modifizierte Zeolithe	Sorption	Unpolare organische Schadstoffe, Cd, Cr, Pb, Se, Sulfat	Bowman *et al.* 1995
Kohle, Aktivkohle, Torf, Sägemehl	Sorption	Benzol	Rael *et al.* 1995

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bereits in den 70er und 80er Jahren die Adsorption von PAK bzw. unpolaren organischen Verbindungen aus Wasser und Abwasser an Aktivkohle diskutiert wurde [Weber und Mann 1977; Walters und Luthy 1984].

Bei Aktivkohle, die zur Sanierung eines Grundwasserschadens verwendet wird, handelt es sich um ein feinporöses Material, das meist mittels Wasserdampfaktivierung aus Holz-, Braun- oder Steinkohle hergestellt wird. Die aus amorphen Kohlenstoff bestehende Aktivkohle besitzt an ihrer Oberfläche unvollständig abgesättigte Valenzelektronen und verschiedene funktionelle Gruppen, die vor allem die Sorption organischer wie auch anorganischer Verbindungen bewirken [Snoeyink und Weber 1967; Lei Li *et al.* 2000]. Bei Aktivkohle unterscheidet man drei Porentypen: Makro-, Meso- und Mikroporen [Everett 1972]. Vor allem die Mikroporen (Durchmesser bis 20 Å) führen zu einer großen spezifischen Oberfläche [Weinand und von Kienle 1989]. Die Wirkung von Aktivkohle beruht auf der Adsorption aus der Gas- oder Flüssigphase von Schadstoffen auf der Aktivkohleoberfläche.

Tab. 3-4: Einsatz von Aktivkohle in bestehenden reaktiven Wänden. Standorte in Deutschland und Österreich [EPA 1999a; Burmeier *et al.* 2003; Birke *et al.* 2003, 2004, 2006 und 2009].

Ort	Schadstoffe	Konstruktion
Karlsruhe (Ehemaliges Gaswerk)	PAK, Benzol + VC	„Funnel & Gate“, voll installiert
Essen (Chemiestandort)	BTX, CKW, sonstige Lösungsmittel	Reaktive Wand, voll installiert
Bitterfeld (Chemische Industrie, Braunkohleabbau)	BTXE, LCKW	Reaktoren in Brunnenschächten, Pilotanlage
Offenbach (Ehemalige Teerfabrik)	BTEX, PAK	„Funnel & Gate“, Pilotanlage
Kraichgau	LCKW	EC-PRB, "Dichtwand- Heber/Siphon-Reaktor" voll installiert
Denkendorf	LCKW	EC-PRB, "Drain-and-Gate"- System, Schachtreaktor voll installiert
München (Ehemaliges Gaswerk)	PAK	EC-PRB, Drain-and-Gate voll installiert
Brunn am Gebirge (A) (Ehemalige Teer- und Linoleumfabrik)	PAK, BTXE, LCKW, KW	„Funnel & Gate“, voll installiert

Ein Großteil der im Wasser vorkommenden organischen Schadstoffe können von der Aktivkohle somit mehr oder weniger gut adsorbiert werden. Sie kann zur Beseitigung oder Verminderung von Grundwasserverunreinigungen durch PAK, durch gelöstes Mineralöl, durch BTEX, durch CKW, durch Phenole und Pflanzenschutzmittel verwendet werden [Fritz *et al.* 1978; Weinand und von Kienle 1989; Frimmel *et al.* 1999; Birke *et al.* 2006 und 2009; Baldauf 2006]. Bei den in Betrieb befindlichen reaktiven Wänden dient Aktivkohle vorrangig zur Sorption organischer Schadstoffe wie PAK und LCKW. Einen Überblick, über Standorte an denen Aktivkohle zur passiven in-situ Grundwassersanierung von organischen Schadstoffen verwendet wird, gibt Tabelle 3-4.

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Aktivkohle muss auch die Möglichkeit eines auftretenden „Biofouling“ in Betracht gezogen werden. Durch Eintreten von Luft (z.B. durch mögliche bautechnische Mängel) in die Aktivkohleschicht kommt es zur Ausbildung aerober Bedingungen, welche wiederum ein vermehrtes Wachstum von Mikroorganismen zur Folge haben. Dieses „Biofouling“ hat bereits am Standort in Brunn am Gebirge (Österreich) zur Verblockung an der Oberfläche der Aktivkohle geführt. Erst nach Austausch der betroffenen Kohleschicht konnte der Reaktor wieder einwandfrei arbeiten. Um einen erneuten Lufteintritt erfolgreich zu verhindern, wurde eine auf der Wasseroberfläche flotierende Luftpolsterfolie oberhalb der Filterabdeckung angebracht [Birke *et al.* 2004 und 2006].

Eine Möglichkeit zur Sanierung von komplexen Mischkontaminationen organischer Schadstoffe wird von [Köber *et al.* 2001] vorgeschlagen. Dabei sollen hintereinander geschaltete Reaktoren mit nullwertigem Eisen und Aktivkohle zum Einsatz kommen. Dadurch erhält man die Möglichkeit, reduzierbare Verbindungen wie auch sorbierbare Substanzen gleichzeitig aus dem Grundwasser zu entfernen. Als eine weitere Einsatzmöglichkeit, neben der Adsorption von organischen Schad-stoffen, stellt sie Sorption von Cr(VI) an Aktivkohle dar [Han *et al.* 2000; Owlad *et al.* 2008]. Diese Untersuchungen werden derzeit noch im Labormaßstab durchgeführt.

3.2.1.5 Stofftransport in reaktiven Wänden – Sorptionsmodelle

Prinzipiell hängt der Transport von Schadstoffen von der hydrologischen und physikalischen Beschaffenheit des Aquifers bzw. der reaktiven Wand sowie von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der zu transportierenden Stoffe ab. Hierbei können hydromechanische (Advektion, hydrodynamische Dispersion), chemisch-physikalische (Sorption und Desorption) sowie biologische Prozesse (mikrobieller Abbau) eine Rolle spielen.

Für reaktive Wände mit einer Aktivkohlefüllung spielt vor allem die Sorption eine

entscheidende Rolle. Dabei unterliegen die gelösten organischen und anorganischen Substanzen aus dem Grundwasser Wechselwirkungen mit dem umgebenden Aquifermaterial bzw. dem reaktiven Material in der Wand. Sorption ist demnach der Prozess, bei dem gelöste Substanzen an einem Feststoff an- oder eingelagert werden können. Zu den wichtigsten Sorptionsmechanismen gehören:

- Absorption
- Adsorption
- Physisorption (physikalische Adsorption)
- Chemisorption (chemische Adsorption)

Bei den Anziehungskräften, die zwischen der gelösten Substanz (organischer Schadstoff) und dem Feststoffe (Aktivkohle) wirken, handelt es sich um van der Waals- oder Coulomb-Kräfte. Des Weiteren spielen chemische Bindungen (Chemisorption) eine Rolle.

Bei reaktiven Wänden spielt vor allem die Adsorption eine große Rolle. Sie bewirkt eine Anlagerung der Schadstoffe an die Oberfläche der Aktivkohle und somit auch eine Verringerung der Transportgeschwindigkeit (Retardation) der gelösten Schadstoffe. Da die Aktivkohle nur eine endliche Adsorptionskapazität aufweist, wird nach einer gewissen Betriebszeit der Austausch des Reaktormaterials notwendig. Diese sogenannte Betriebszeit (Standzeit des Reaktors)) ergibt sich dann aus der Retardation der spezifischen Schadstoffe im Reaktor und der Durchströmungsgeschwindigkeit durch den Reaktor. Der Retardationsfaktor (R_d) ist stoffspezifisch und gibt an, wie häufig das Porenvolumen des Aktivkohlereaktors maximal ausgetauscht werden kann, bevor es zum Durchbruch der Schadstoffe kommt. Die Darstellung der Sorptionsprozesse erfolgt häufig mit Hilfe von Adsorptionsisothermen. Diese stellen die Abhängigkeit der Gleichgewichtsbeladung von der Konzentration bzw. dem Partialdruck bei konstanter Temperatur dar. Bei der Betrachtung von Sorptionsisothermen ist vor allem relevant, wie weit oben die Isotherme im Diagramm (Abb. 3-6) liegt und wie steil sie verläuft. Damit ist eine Aussage über die Sorbierbarkeit der betreffenden Substanz möglich. Das einfachste Modell beschreibt ein lineares Sorptionsverhalten mit einem entsprechenden konzentrationsunabhängigen Verteilungsgleichgewicht zwischen der Lösung und dem Feststoff (Gl. 3-3). Diese Sorptionsisotherme wird auch als Henry-Isotherme bezeichnet:

$$C_s = K_d * C_w \qquad \text{Gl. 3-3}$$

mit: K_d = Henry-Sorptionskoeffizient bzw. Verteilungskoeffizient [l/kg]
C_w = Konzentration in Lösung [mg/l] im Gleichgewichtszustand
C_s = sorbierte Stoffmenge [µg/g]

Für die Sorption unpolarer Substanzen an organischem Material wurden häufig lineare Adsorptionsisothermen beschrieben [Chiou *et al.* 1979; Wu *et al.* 1986], welche nur unter der Annahme niedriger Konzentrationen als Modell verwendet werden können [Weber 1970]. Die häufigsten für die praktische Anwendung relevanten Adsorptionsisothermen lassen sich nach der IUPAC-Klassifizierung in sechs Typen unterscheiden (Abbildung 3-6) [Sing *et al.* 1985].

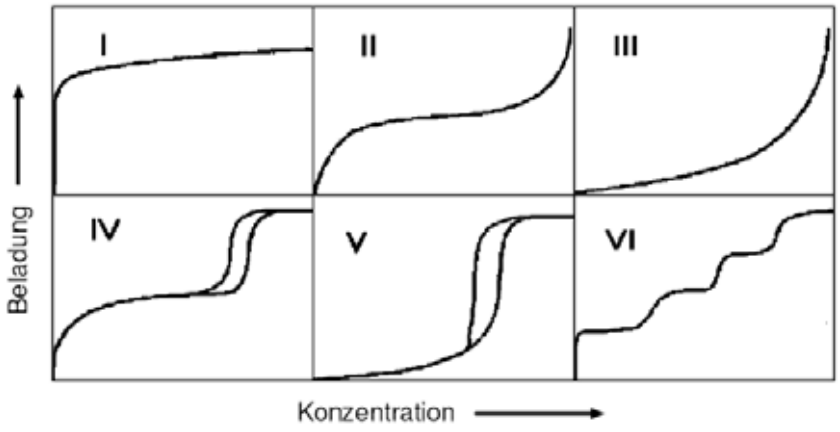


Abb. 3-6: Adsorptionsisothermen nach IUPAC-Klassifizierung [Sing *et al.* 1985].

Vor allem die Typen I, II und IV sind für die praktische Anwendung von Bedeutung, da bei diesen Verlaufsformen hohe Beladungen bei niedrigen Konzentrationen erreicht werden. Typ I entspricht dem Verlauf der Langmuir-Isothermen, welche für mikroporöse Feststoffe gemessen wird. Typ II und IV entsprechen dem Verlauf der BET (Brunauer, Emmet und Teller)–Isothermen. Typ II wird häufig für poröse und makroporöse Feststoffe bestimmt. Typ IV enthält eine Hystereseschleife, die aufgrund von Kapillarkondensation in Mesoporen erklärt wird [Sing *et al.* 1985]. Diese Adsorptionsisotherme wird für viele industriell verwendete Feststoffe gefunden [Pratt 2005].

Entgegen dem linearen Verlauf der Adsorption nach Henry, verläuft die Sorption von organischen Schadstoffen auf Aktivkohle eher exponentiell (Freundlich-Isotherme, Gleichung 3-4) oder strebt sogar einem Maximum zu (Langmuir-Isotherme, Gleichung 3-5). Ursache dafür ist, dass die Sorptionskapazität bzw. der Verteilungskoeffizient (K_d) mit zunehmender Konzentration gelöster Substanz abnimmt, d.h. das mit steigender Konzentration der Schadstoffe in Lösung das Verhältnis von adsorbierter zu gelöster Substanz abnimmt. Demnach werden zur Beschreibung der nichtlinearen Sorptionsisothermen häufig die Modelle von Langmuir, Freundlich und Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Gleichung 3-6) verwendet, da diese Modelle die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption berücksichtigen und über einen weiten Konzentrationsbereich Gültigkeit

besitzen. Ein detaillierter Überblick über diese Sorptionsmodelle wird in [Weber und Miller 1988] sowie in [Hauffe und Morrison 1973] gegeben.

Freundlich-Isotherme: $$C_s = K_{Fr} * C_w^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Gl. 3-4)}$$

Langmuir-Isotherme: $$C_s = C_{s,\max} * \frac{K_L * C_w}{1 + K_L * C_w} \quad \text{(Gl. 3-5)}$$

BET-Isotherme: $$C_s = C_{s,\max} * \frac{K_{BET} * C_w}{\left(C_{w,sat} - C_w\right) * \left(1 + \left(K_{BET} - 1\right) * \frac{C_w}{C_{w,sat}}\right)} \quad \text{(Gl. 3-6)}$$

mit:
- C_s = sorbierte Stoffmenge [µg/g]
- C_w = Konzentration in Lösung [mg/l]
- K_{Fr} = Freundlich-Sorptionskoeffizient [l/kg]
- K_L = Langmuier-Sorptionskoeffizient [l/kg]
- K_{BET} = Sorptionskoeffizient nach dem BET-Modell [l/kg]
- 1/n = empirischer Exponent, häufig < 1
- $C_{s,max}$ = Sorptionskapazität [µg/g]
- $C_{w, sat}$ = Sättigungskonzentration in Lösung [mg/l]

Von Birke *et al.* wird unter Berücksichtigung der Literatur die Verwendung des BET-Modells zur Beschreibung der Sorption von organischen Schadstoffen an Aktivkohle vorgeschlagen, da dieses Sorptionsmodell für Mehrschicht-Physisorption anwendbar ist [Sing *et al.* 1985; Birke *et al.* 2006]. Unter der einfachen Annahme einer linearen Sorptionsisothermen, kann mit Hilfe des Henry-Sorptionskoeffizienten (K_d), der Trockenraumdichte (= Schüttdichte) (ρ) und der Porosität (n) der Retardationsfaktor (R_d) berechnet werden (Gleichung 3-7), welcher eine Aussage über die sorptionsbedingte Verlangsamung des Schadstofftransportes gegenüber der Grundwasserfließgeschwindigkeit erlaubt:

$$R_d = 1 + K_d * \frac{\rho}{n} \quad \text{(Gl. 3-7)}$$

mit:
- R_d = Retardationsfaktor
- K_d = Henry-Sorptionskoeffizient [l/kg]
- ρ = Trockenraumdichte (= Schüttdichte)
- n = Porosität

Aktivkohle besitzt eine Schüttdichte von ca. $\rho = 0{,}5 t/m^3$ und die Porosität liegt bei ca. 50 %, d.h. n = 0,5. Das bedeutet, dass der Retardationsfaktor nur vom Sorptionskoeffizienten der jeweiligen Substanz abhängt [Birke *et al.* 2006]. Wie bereits zuvor beschrieben, gibt der Retardationsfaktor eine Aussage über den Durchbruch eines Stoffes durch den Aktivkohlereaktor und somit auch über die Betriebs- bzw. Standzeit einer reaktiven Wand. Demzufolge kann der Retardationsfaktor zur Dimensionierung (Größe des Reaktors, Aktivkohlemenge) einer Sorptionswand verwendet werden, sofern die Abstandsgeschwindigkeit innerhalb des Reaktors bekannt ist:

$$t_s = \frac{d}{v_a} * R_d \qquad \text{(Gl. 3-8)}$$

mit:
- R_d = Retardationsfaktor
- v_a = Grundwasserfließgeschwindigkeit [m/d]
- d = Wanddicke, durchströmte Mächtigkeit [m]
- t_s = Maximale Lebensdauer der Barriere bis zum Durchbruch [d]

Die Berechnung der Standzeit einer reaktiven Wand gilt aber streng genommen nur für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme und für den Fall der Gleichgewichtssorption. Das bedeutete, dass eine hohe Sorptionsgeschwindigkeit vorliegen muss, so dass unter den gegebenen Bedingungen keine kinetische Limitierung der Sorption berücksichtigt werden muss. Zur Vereinfachung wird auch häufig der Ansatz über den Henry-Sorptionskoeffizienten für nichtlineare Systeme zur Abschätzung der Standzeit verwendet. Es wird dann der Verteilungskoeffizient bei maximal auftretender Lösungskonzentration benutzt um mit Hilfe von Gleichung 3-7 den Retardationsfaktors zu berechnen.

Zur Verdeutlichung soll hier ein aus [Birke *et al.* 2006] entnommenes Rechenbeispiel angegeben werden. Aus rein ökonomischen Gründen werden Retardationsfaktoren von $R_d > 1000$ angestrebt, wenn man berücksichtigt, dass eine hohe Rückhaltekapazität und dadurch lange Betriebszeit des in-situ Reaktors, möglichst ohne kostenintensiven Austausch des reaktiven Materials, gewährleisten werden soll. Als Beispiel für einen Aktivkohlereaktor mit einer durchströmten Mächtigkeit von 1,8m, einer Grundwasserfließgeschwindigkeit von 0,5 m/d und einem Retardationsfaktor $R_d = 3000$ lässt sich eine maximale Standzeit bis zum Schadstoffdurchbruch von 30 Jahren abschätzen.

Von großer Bedeutung für die Dimensionierung von reaktiven Reinigungswänden ist die Sorptionskinetik. Im Fall hoher Grundwasserfließgeschwindigkeiten (bzw. Abstandsgeschwindigkeiten), stark sorbierender Substanzen und kurzer Kontaktzeiten

zwischen gelöstem Schadstoff und reaktivem Material ist nicht immer ein Sorptionsgleichgewicht erreichbar. Das könnte einen vorzeitigen Schadstoffdurchbruch zur Folge haben. Aus diesem Grund muss die Kinetik der Sorption für die jeweilige Verbindung (Schadstoff) bezogen auf das Füllmaterial (Aktivkohle) bei der Abschätzung der maximalen Standzeit des Reaktors mit berücksichtigt werden. Darüber hinaus treten Vorgänge des äußeren Stofftransportes auf, welche die Sorptionskinetik maßgeblich beeinflussen können. Dazu gehört zum einen die Diffusion der Stoffe durch die Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase und zum anderen der Transport der Stoffe in das Innere der Aktivkohlepartikel, wodurch eine direkte Abhängigkeit von der Partikelgröße gegeben ist. Darüber hinaus muss die eigentliche Geschwindigkeit der Sorption berücksichtigt werden [Birke *et al.* 2006].

Weiterhin ist bei der Dimensionierung zu berücksichtigen, dass im Wasser enthaltene Substanzen, vor allem organische Substanzen, entweder als Lösungsvermittler oder auch als Konkurrent bei der Sorption an Aktivkohle auftreten können. Bei diesen Substanzen handelt es sich um im Grundwasser gelöste Humin- und Fulvosäuren, Kohlenhydrate, einfache Fettsäuren und deren Salze, die entweder aus der belebten Bodenzone oder direkt aus dem Grundwasser stammen. Diese Verbindungen werden in der Analytik meist als Summenparameter, dem DOC (dissolved organic carbon) oder dem TOC (total organic carbon) erfasst. Das Vorhandensein dieser Substanzen kann die Kapazität und die Langzeitbeständigkeit einer reaktiven Wand herabsetzen und bei Aktivkohlewänden sogar das sogenannte „fouling“ auslösen. Bei hohen DOC-Gehalten des Grundwasser verstopfen dabei die großen Huminstoffmoleküle die Poren der Aktivkohle [Birke *et al.* 2006].

Im Falle einer Kosorptionen kann sich die Sorptionskapazität bezüglich der Schadstoffe aber auch erhöhen. Vor allem Humin- und Fulvosäuren sowie suspendierte Partikel und Kolloide kommen als Lösungsvermittler in Betracht, da sie selbst hydrophobe Verbindungen, wie organische Schadstoffe (z.B. PAK), adsorbieren können [Dahmke 1997]. Hier führt die lösungsvermittelnde Wirkung aber zu einer Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes in Richtung der wässrigen Phase und letztendlich zu einer Reduzierung der Sorptionskapazität der Aktivkohle selbst. Dieses Konzept der Kosorption von Schadstoffen durch bereits an Aktivkohle sorbierte Substanzen kann z.B. für den Aufbau von Sorptionswänden mittels oberflächensorbierter kationischer Tenside und organophilen Bentoniten genutzt werden [Dahmke 1997; Birke *et al.* 2006].

Ein weiterer Prozess ist die sogenannte konkurrierende Sorption, welche vergleichbar dem Chromatographieeffekt ist. Diese Konkurrenz von organischen Schadstoffen auf Aktivkohle wurde z.B. für den Fall der vergleichsweise gut löslichen und damit

schlechter adsorbierbaren Phenole und substituierten Phenole beobachtet und untersucht [Fritz und Schlunder 1981; Yen und Singer 1984; Srivastava und Tyagi 1995]. Verbindungen mit einer besseren Löslichkeit können dabei z.B. durch unpolare höhermolekulare und damit gut sorbierbare natürliche organische Substanzen verdrängt werden. Insgesamt wird dabei auch die Sorptionskapazität der reaktiven Wand verringert.

4. Material und Methoden

4.1. Altlastenstandorte der Verbundprojekte KORA und RUBIN

Mittels der durchgeführten und validierten Analytik wurden Grundwasserproben von sieben teerölkontaminierten Standorten mit unterschiedlichem Kontaminationsgrad untersucht.

Die Standorte für die notwendigen und durchgeführten Grundwasserprobenahmen waren in das Forschungsvorhaben KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden) sowie in das Forschungsvorhaben RUBIN (Reinigungswände und –barrieren im Netzwerkverbund) eingebunden. Beide Projekte wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.

Übergeordnetes Ziel des KORA-Projektes war es zu untersuchen, ob und wie natürlicherweise im Untergrund ablaufende Abbau- und Rückhalteprozesse die Ausbreitung von Schadstoffen, wie z.B. PAK, in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone verlangsamen und unter günstigen Bedingungen zu einem Schrumpfen von Schadstofffahnen führen können. Dies wird unter dem von der US-EPA definierten Begriff "Natural Attenuation" (NA) zusammengefasst [BMBF 2007]. Diese Thematik wurde im Rahmen der Dissertation von D. Meyer behandelt [Meyer 2006]. In der hier vorliegenden Arbeit wurden die im KORA Themenverbund 2 (TV 2.6[3]) eingebundenen Altlastenstandorte für weiterführende Untersuchungen herangezogen, die einen standortübergreifenden Vergleich ermöglichen sollten. Die Probennahme repräsentativer Grundwasserbrunnen erfolgte durch die Mitarbeiter des jeweiligen Teilprojektes im Forschungsverbund KORA. Folgende Altlastenstandorte (Abb. 4-1) wurden in den Jahren 2005 bis 2006 im Rahmen dieser Untersuchungen beprobt:

- ehemaliges Holzimprägnierwerk in Wülknitz (Technische Universität Dresden),
- „Testfeld Süd“ in Stuttgart (Universität Tübingen),
- ehemaliger Gaswerksstandort in Düsseldorf-Flingern (Stadtwerke Düsseldorf).

Für die vorliegende Arbeit kamen neben diesen drei Standorten weitere Altlasten-standorte hinzu, welche in das Verbundprojekt RUBIN eingegliedert sind. Im Projekt RUBIN sind durchströmte Reinigungswände als ein neues passives Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen direkt im Aquifer Gegenstand der aktuellen Forschung (s. Kapitel 3.3.1) [Birke *et al.* 2006 und 2009]. Die Thematik des im RUBIN-Verbund bearbeiteten Teilprojektes (TP 3[4]) umfasst die erstmalige standortübergreifende Untersuchung zur Effizienz kommerziell erhältlicher Aktivkohle-

[3] Identifizierung und Quantifizierung toxikologisch relevanter PAK-Metabolite und –Begleitstoffe, Hetero-PAK und substituierter PAK an Altlastenstandorten und ihr Verhalten im Aquifer
[4] Standortübergreifende Untersuchungen zur Langzeit-Retardation von BTEX, PAK, Hetero-PAK und Cyaniden in Aktivkohle-Reinigungswänden an ehemaligen Gaswerksstandorten

füllungen in Reinigungswänden für NSO(hetero)-PAV und für eine Vielzahl ihrer Metaboliten. Ein zentrales Ergebnis des KORA – Teilprojektes war, dass polaren Verbindungen in der wässrigen Phase eine besondere Beachtung geschenkt werden muss, da sie dort in erhöhten Konzentrationen auftreten. Das war der Grund dafür, auch die im RUBIN-Teilprojekt eingebundenen Altlastenstandorte (Abb. 4-1) besonders unter diesem Aspekt zu betrachten. Darüber hinaus wurden auch die nachfolgenden Standorte für den in diese Arbeit durchgeführten standortübergreifenden Vergleich herangezogen (Abb. 4-1):

- Standort Zeche Viktoria I/II in Lünen,
- ehemaliges „Gaswerk Karlsruhe Ost“,
- ehemalige Teerfabrik in Offenbach
- ehemalige Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

Für die oben genannten Standorte erfolgte die Grundwasserprobenahme durch die jeweiligen Standortbetreiber oder durch Mitarbeiter der Universität Lüneburg in den Jahren 2006 bis 2008.

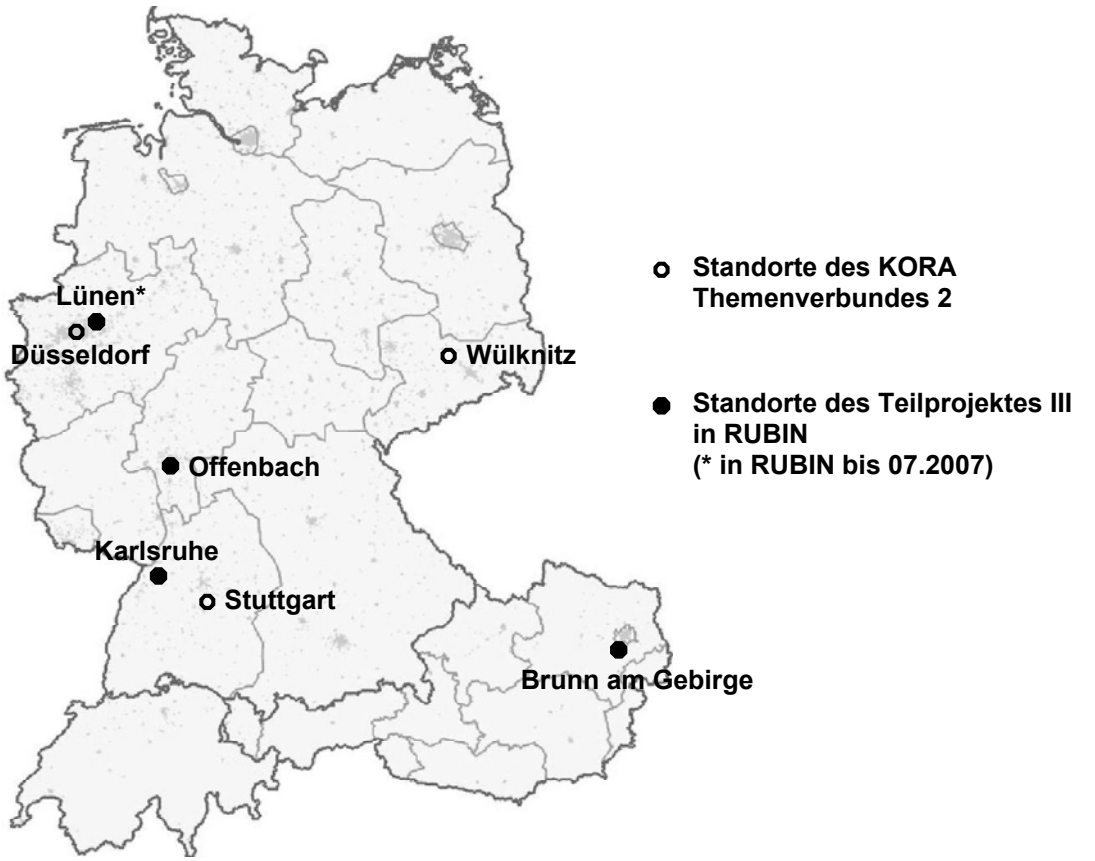


Abb. 4-1: Übersicht über die für die Grundwasseruntersuchungen relevanten sieben Altlastenstandorte aus den Projekten KORA und RUBIN in den Jahren 2005 bis 2008.

4.2. Grundwasserprobenahme, Probenstabilität und -lagerung

Wie bereits erwähnt, wurden in den Jahren 2005 bis 2008 verschiedene teeröl-kontaminierte Altlastenstandorte in Deutschland und Österreich (Abb. 4-1) beprobt. Eine kurze Zusammenfassung über Zeitpunkt und Anzahl der genommenen Grundwasserproben wird in Tabelle 4-1 gegeben. Die durch die Mitarbeiter der anderen Teilprojekte in KORA und RUBIN sowie durch die Mitarbeiter der Universität Lüneburg durchgeführten Grundwasserprobenahmen erfolgten unter Berücksichtigung folgender Richtlinien:

- Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben (DVWK Regel 128),
- Entnahme von Wasserproben bei der Wassererschließung (DVGW Merkblatt W112),
- DIN 38402 A 13 – Probenahme aus Grundwasserleitern,
- ISO 5667-11 (1993-03) – Wasserbeschaffenheit; Probenahme – Teil 11: Hinweise zur Probenahme von Grundwasser,
- DIN EN ISO 5667-3 – Wasserbeschaffenheit; Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (Mai 2004).

Die Arbeit nach den oben genannten Richtlinien sollte zur Qualitätssicherung der Probenahme beitragen und somit die Entnahme repräsentativer, unverfälschter Grund-wasserproben gewährleisten.

Tabelle 4-1: Grundwasserprobenahmen in den Jahren 2005 bis 2008.

Standort	Probenahmedatum			Anzahl beprobter Grundwassermessstellen
Wülknitz	5. - 6.	Dezember	2005	7
Stuttgart	23. - 24.	Januar	2006	5
Düsseldorf	20.	Februar	2006	5
Lünen	5. - 6.	Juli	2006	12
	3.	Juli	2007	5
Karlsruhe	7.	Juli	2007	16
Brunn am Gebirge	17. - 19.	November	2007	19
	11. - 12.	Juli	2008	13
Offenbach	29. - 30.	April	2008	2

Bei der Durchführung der Probenahme wurde darauf geachtet, einen Austrag der gewünschten Analyten bzw. einen Eintrag unerwünschter Kontaminanten z.B. durch

unsachgemäßes Abfüllen der Proben oder Verwendung verunreinigter Geräte zu vermeiden. Dementsprechend wurden die Grundwasserproben vor Ort zur Vermeidung lichtinduzierter chemischer Reaktionen in Braunglasflaschen abgefüllt, fixiert und bis zur weiteren Aufbereitung dunkel und kühl (Kühlboxen und –akkus) transportiert und gelagert. Zur Stabilisierung bzw. Fixierung wurden die Proben mit konzentrierter Salzsäure (pH 2) oder mit Natriumazid versetzt. Mit dieser Maßnahme sollten mögliche Redox- und Fällungsreaktionen sowie ein Abbau der Kontaminanten durch bakterielle und mikrobielle Aktivität im Probenahmegefäß verhindert werden.

Bis zur Analyse lagerten die Proben bei 4°C im Kühlschrank. Die Probenlagerung sollte kurzfristig erfolgen, da mit zunehmender Lagerzeit eine Veränderung der Konzentrationen der Wasserinhaltsstoffe eintritt und die Probe so nicht mehr repräsentativ ist. Das konnte anhand der Ergebnisse eines durchgeführten Versuches mit Salzsäure fixierten Proben, dargestellt in Abb. 4-2, gezeigt werden.

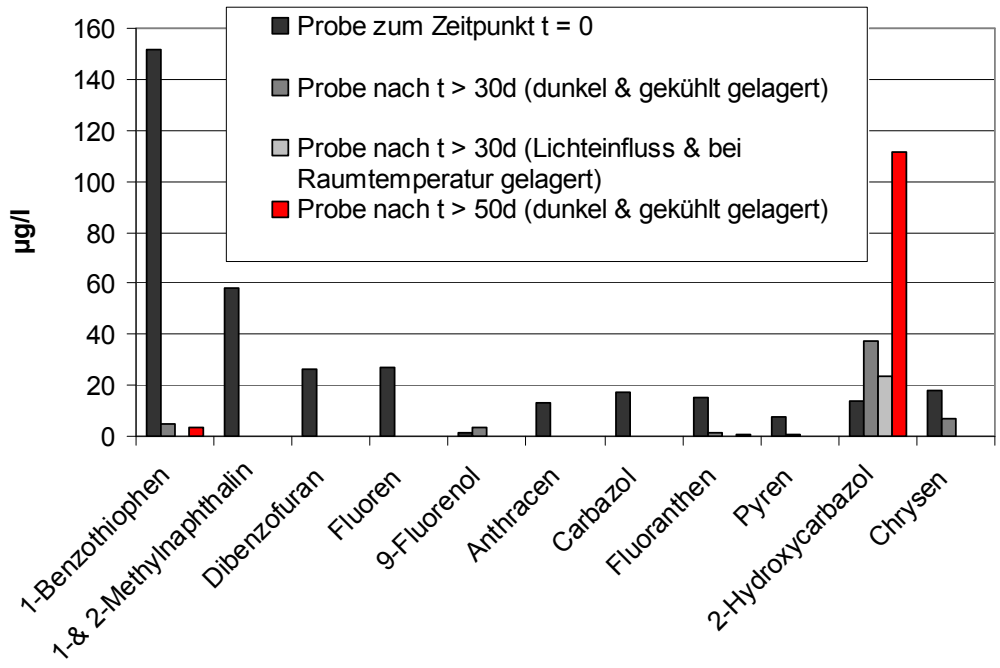


Abb. 4-2: Darstellung des Einflusses von Lagerungsbedingungen und Dauer der Probenlagerung auf die Konzentration bestimmter ausgewählter polyzyklischer aromatischer Verbindungen. Probenahme, Fixierung (HCl) wie auch Transport verliefen für diese Proben in gleicher Weise. Nach Bestimmung der Konzentration zum Zeitpunkt t=0 wurden Äquivalentproben entweder kühl und dunkel oder unter Lichteinfluss bei Raumtemperatur gelagert. Nach einer bestimmten Zeit wurden die Proben erneut untersucht, wobei festgestellt wurde, dass ein Großteil der untersuchten Verbindungen nicht mehr bestimmt werden konnte. Für den Metaboliten von Carbazol, 2-Hydroxycarbazol, konnte eine deutliche Erhöhung der Konzentration mit der Zeit festgestellt werden.

Dieses Ergebnis erklärt ferner die Ursache dafür, dass im Jahr 2006 und auch 2007 einige vor-Ort-Säulenversuche (Lünen) verworfen werden mussten. In der Vergangenheit [Meyer 2006] und bis zu diesem Zeitpunkt erfolgte die Probenfixierung ausschließlich mit Salzsäure. Anhand weiterführender Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Probenfixierung mit Natriumazid der mit Salzsäure zu bevorzugen ist [Mänz 2007].

4.3. Probenvorbereitung

Für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) existiert eine große Bandbreite analytischer Verfahren. Die Auswahl der angewandten Analytik richtet sich maßgeblich nach der zu untersuchenden Probenmatrix und den zu analysierenden Substanzen. Basis für die hier durchgeführte Analytik bildete das in der Dissertation von D. Meyer entwickelte Extraktionsverfahren für ein breites PAK-Spektrum sowie die GC/MS-Analyse mittels einer unpolaren Kapillarsäule [Meyer 2006]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Basisanalytik optimiert und um die GC/MS-Analytik mittels einer mittelpolaren Kapillarsäule erweitert.

4.3.1. Referenzsubstanzen

Zur Erarbeitung und Einschätzung der Methode sowie für die spätere Identifizierung und Quantifizierung war die Verwendung von ausgewählten Referenzsubstanzen erforderlich. Es handelt sich dabei um typische Teerinhaltsstoffe sowie deren Derivate und Metabolite bzw. um Substanzen, wie das 2-Hydroxybiphenyl, mit nachgewiesener toxikologischer Relevanz für teerkontaminierten Altlasten [Blotevogel *et al.* 2007].

Die 16 EPA-PAK wurden als Gemisch von der Dr. Ehrenstorfer GmbH und die übrigen 55 PAV als Einzelstandards von LGC Promochem, Merck KGaA, Fluka und Aldrich bezogen (s. Anhang 10.1). Die verwendeten Substanzen sind in Tab. 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Die für die Analyse der Grundwasserproben verwendeten 71 polyzyklische aromatische Verbindungen (PAK) als externe Standardreferenzen.

Substanz		
EPA- und methyl PAK		
Naphthalin	Fluoranthen	Benzo[a]pyren
Acenaphthen	Pyren	Indeno[1,2,3-cd]pyren
Acenaphthylen	Benzo[a]anthracen	Benzo[ghi]perylen
Fluoren	Chrysen	Dibenzo[a,h]anthracen
Phenanthren	Benzo[b]fluoranthen	1-Methylnaphthalin
Anthracen	Benzo[k]fluoranthen	2-Methylnaphthalin

NSO-Heterozyklen		
Indol	Carbazol	Benzo[b]furan
Chinolin	Acridin	1-Benzothiophen
2-Methylchinolin	Phenanthridin	Dibenzothiophen
4-Methylchinolin	Dibenzofuran	Dibenzothiophensulfon
Isochinolin		
Amino-PAK		
1-Aminonaphthalin		
CN-PAK		
1-Cyanonaphthalin	9-Cyanoanthracen	9-Cyanophenanthren
Nitro-PAK		
Nitrobenzol	2-Nitrofluoren	3-Nitrofluoranthen
1-Nitronaphthalin	9-Nitroanthracen	1-Nitropyrene
5-Nitroacenaphthen		
Keto-PAV		
1-Indanon	6(5H)-Phenanthridinon	Benzanthron
1,4-Naphthochinon	Anthrachinon	Hydrochinon
1,2-Acenaphthochinon	9(10H)-Acridinon	Cumarin
9-Fluorenon	Xanthon	1,8-Naphthalinanhydrid
Hydroxylierte (P)AV		
1-Naphthol	1-Acenaphthenol	2-Hydroxychinolin
2-Naphthol	9-Fluorenol	2-Hydroxycarbazol
1,5-Naphthalindiol	9-Phenanthrol	2-Hydroxydibenzofuran
1,3-Naphthalindiol	1-Pyrenol	2-Hydroxybiphenyl
1,7-Naphthalindiol	2-Hydroxy-9-fluorenon	
Pyridin	Pyrrol	2,- 3- und 4-Methylpyridin

Die in Tab. 4-2 aufgeführten PAK und PAV gehen auf Untersuchungen aus 2003 bis 2005 zurück [Meyer 2007] und bilden die Grundlage der verwendeten PAK-Standardreferenzlösungen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Erweiterung auf Pyridin, Pyrrol sowie 2-, 3- und 4-Methylpyridin.

4.3.1.1. PAK -, PAV - Standardlösungen

Die EPA-PAK Stammlösung (PAH-Mix 9) der Firma Dr. Ehrenstorfer GmbH wurde mit einer Konzentration von 10 µg/ml je Substanz erworben.

Von den übrigen 55 PAV-Einzelverbindungen wurde eine Stammlösung in Acetonitril (für GC SecoSolv® von Merck KGaA) mit einer Konzentration von je 1 mg/ml angesetzt. Die einzelnen Komponenten wurden anschließend so gemischt, dass eine Konzentration von 10 µg/ml für jede Verbindung im PAV-Mix resultierte.

Der vollständige Mischstandard resultierte dann durch Mischen des PAH-Mix 9 und der PAV-Mix der anderen Komponenten im gewünschten Konzentrationsbereich.

4.3.1.2. Interne Standardlösungen

Folgende interne Standards der Firma Dr. Ehrenstorfer GmbH dienten der Quantifizierung der durchgeführten analytischen Messungen:

- Naphthalin D8
- Anthracen D 10
- Dibenzo[a,h]anthracen D14

Die internen Standards wurden mit einer Konzentration von 10 µg/ml in Acetonitril (für GC SecoSolv® von Merck KGaA) angesetzt.

4.3.1.3. Kalibrierstandards

Zur Identifizierung und Quantifizierung der untersuchten PAK und PAV war die Verwendung von internen und externen Standards erforderlich.

Diese Begriffe werden wie folgt definiert:

Interner Standard : Eine nicht in der Probe enthaltene Substanz wird in definierter Menge der Probe zugegeben und als interne Bezugsgröße für die Quantifizierung benutzt. Die relative Signalhöhe bzw. -fläche bekannter Konzentrationen der Analysensubstanz, bezogen auf den inneren Standard in gleich bleibender Konzentration, wird zur Kalibrierung des Verfahrens herangezogen. [Hübschmann *et al.* 1996]

Externer Standard : Quantifizierung durch externe Standardisierung. Die Signalhöhe bzw. -fläche bekannter Konzentrationen der Analysensubstanz wird zur Kalibrierung des Verfahrens herangezogen. Die Kalibrieranalysen laufen getrennt (extern) von den Analysen der Proben. [Hübschmann *et al.* 1996]

Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde der Mischstandard bzw. INTEX (als Abkürzung für die Mischung aus internem und externem Referenzstandard [Hübschmann et al. 1996]) verwendet. Er bestand aus dem externern EPA-PAK-Standard und aus dem selbst hergestellten Gemisch 55 verschiedener PAV (PAK-Derivate und Metabolite). Zusätzlich wurden der Mischung

drei internen Standards zugesetzt. Neben der Stammlösung wurden insgesamt fünf verschiedene Verdünnungsstufen hergestellt.

Die absolute Menge der Substanzen für die jeweilige Stufe betrug:

- 3500 ng (Stammlösung)
- 2000 ng
- 1000 ng
- 660 ng
- 500 ng
- 200 ng

Für alle angesetzten Mischstandards (INTEX) blieb die Konzentration der internen Standards unverändert. In der Regel erfolgte der Einsatz einer Menge von 1000 ng absolut im Vial.

4.3.2. Probenextraktion und Aufkonzentrierung

Die Anreicherung der PAK, Heterozyklen und PAK-Derivate erfolgte mittels einer flüssig -flüssig - Extraktion. Als Extraktionsmittel fand Methylvalerat, welches vor der Extraktion destilliert wurde, Verwendung. Dieses Extraktionsverfahren wurde im Rahmen der Dissertation von D. Meyer, sowie innerhalb des KORA Themenverbundes 2.6, für den Nachweis von PAK und PAV (Derivate, Metabolite der PAK) in Grundwässern teerölkontaminierter Altlasten entwickelt und wurde auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen angewendet. Weiterführende Informationen zu analytischen Details können der Dissertation von D. Meyer [Meyer 2006] und [Meyer et al. 2007] entnommen werden.

Die gekühlt gelagerten Proben wurden vor der Probenaufarbeitung auf Raumtemperatur erwärmt und zur Homogenisierung gut geschüttelt. Die Extraktion erfolgte anschließend in drei Stufen, bei pH 2, pH 7 und pH 10. Zunächst wurden die Probe zur Absättigung mit 1 ml Methylvalerat versetzt und anschließend zur Absättigung 20 min über Kopf geschüttelt. Danach erfolgte die Extraktion mit 2 ml des Esters in den einzelnen pH - Stufen. Der pH-Wert wurde entsprechend durch Zugabe von Salzsäure oder Ammoniakwasser eingestellt. Nach jeder Extraktionsstufe konnte die organische Phase abgenommen und in einem Braunglasfläschchen gesammelt werden. Am Ende lag ein Volumen von 6 ml Extrakt vor. Die Extraktionsausbeuten für diese Methode lagen im Bereich von 84 - 102 % [Meyer 2006]. Nach Zugabe der internen Standards wurde 1 ml des Extraktes am Rotationsverdampfer auf ein Endvolumen von ca. 100 µl eingeengt (Anreicherungsfaktor der Methode: 166) und anschließend mittels GC/MS analysiert. Der verbleibende Extrakt diente als Rückstellprobe.

Da sich die Zugabe des internen Standards nach der Extraktion als unpraktikabel erwies, wurde das bestehende Verfahren dahingehend abgeändert, dass die internen Standards bereits zur Extraktion zugegeben wurden. Dadurch wurde auch die Ermittlung der Wiederfindung über das gesamte Extraktionsverfahren sichergestellt. Ferner musste aufgrund des in der Vergangenheit nicht eingesetzten Keepers davon ausgegangen werden, dass beim einengen der Extrakte nicht unwesentliche Mengen der Analyten verloren gehen. In Abbildung 4-3 soll die Relevanz des Keepers exemplarisch an einem Beispiel zur Wiederfindung verdeutlicht werden. Es ist zu erkennen, dass alle Analyten bis zu einer Retentionszeit von 33 min (Dibenzothiophen bei 32,99 min bezogen auf Tab. 4-6) einen Substanzverlust von mehr als 80 % aufweisen. Erst die höher siedenden Verbindungen konnten auch ohne Keeper innerhalb der Wiederholbarkeit der Messungen zufriedenstellend detektiert werden. Bei diesem Versuch ist zu berücksichtigen, dass beide Proben bei ca. 20 mbar bis auf 50 µl eingeengt und anschließend in 150 µl Acetonitril (ACN) aufgenommen wurden.

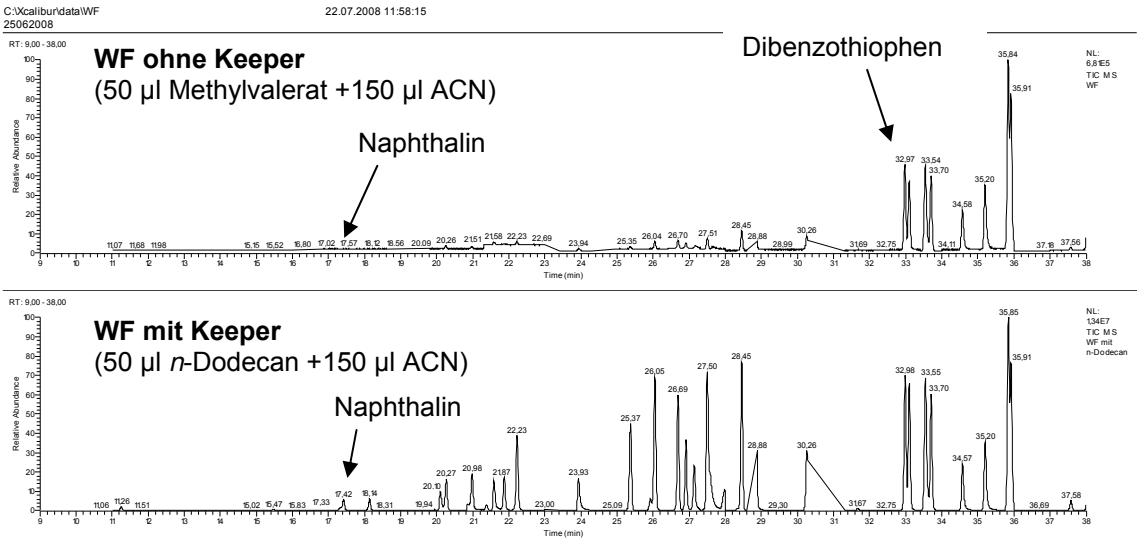


Abb. 4-3: Darstellung von zwei Chromatogrammausschnitten der GC/MS-Messungen von mit Referenzstandards aufgestockten Proben zur Bestimmung der Wiederfindung (WF). Oben die Probe ohne den Einsatz von *n*-Dodecan als Keeper und unten die Probe, die mit *n*-Dodecan versetzt wurde. Ohne den Einsatz des Keepers konnten 29 Verbindungen gar nicht, oder nur unter hohem Verlust gemessen werden.

Ein weiterer Vorteil den der Einsatz eines Keepers bringt, ist die Möglichkeit, das Lösungsmittel nahezu ohne Substanzverlust austauschen zu können. Da Methylvalerat aufgrund seiner hohen Siedetemperatur nicht das Lösungsmittel der Wahl für die GC/MS-Analytik darstellt, wurde der Austausch zu Gunsten von Acetonitril als Lösungsmittel erwogen. Das machte die Auswahl einer geeigneten Substanz als Keeper erforderlich. Die Wahl viel, aufgrund der hohen Siedetemperatur des Methylvalerats

und der Eigenschaften der hier zu untersuchenden Verbindungen, auf *n*-Dodecan (Sdp.: 216 °C) als Keeper. Demzufolge erfolgte im Anschluss an die Extraktion die Überführung von 1 ml des Probenextraktes in Zentrifugengläser unter Zugabe von 50 µl *n*-Dodecan. Anschließend wurde der Probenextrakt am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingeengt und in 150 µl Acetonitril aufgenommen. Das resultierende Probenvolumen betrug 200 µl mit einem Anreicherungsfaktor der Methode von 83. Eine höhere Anreicherung ist bei Verwendung des gesamten Extraktvolumens zu erreichen.

Aufgrund der stark variierenden physikalischen Eigenschaften der PAV, bedingt durch die verschiedenen funktionellen Gruppen der PAK-Derivate und Metabolite, musste bei dieser Art der Probenvorbereitung auf ein Clean-up (Abtrennung von Matrix) verzichtet werden um insbesondere den Verlust polarer Analyten zu vermeiden. Demzufolge kann dieses Verfahren auch als eine nicht-selektive Extraktion der PAK, Hetero-PAK sowie der Derivate und Metabolite angesehen werden.

4.4. GC/MS - Messung und Auswertung

Für den Nachweis von polyzyklischen aromatischen Verbindungen steht eine Vielzahl von analytischen Verfahren zur Verfügung. Wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben stellt die Analyse mittels GC/MS ein geeignetes Verfahren zum Nachweis dieser umfangreichen Verbindungsklasse dar.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Grundwasseranalyse erfolgte mit der GC-MS. Hierfür wurde zum einen die von D. Meyer entwickelte Methode für eine Optima®5MS – Kapillarsäule [Meyer 2006] und zum anderen eine im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeiteten Methode für eine Optima®17 – Kapillarsäule unter Ergänzung von weiteren 5 Verbindungen (Pyridin, Pyrrol, 2-, 3- und 4-Methylpyridin) angewendet. Die quantitative Messung der Proben erfolgte unabhängig von der verwendeten Trennsäule im SIM (selected ion monitoring) – Modus.

Da die Proben keinem Clean-up unterzogen wurden, musste davon ausgegangen werden, dass auch in gering mit PAK und PAV kontaminierten Grundwässern mit einer Vielzahl von unerwünschten Begleitsubstanzen (Matrixbestandteile) zu rechnen ist. Um eine damit verbundene möglichen Störung bzw. Überlagerung der Analysen und damit eine Verfälschung der Messergebnisse zu vermeiden, wurden Blindwerte bestimmt und die Proben zusätzlich im full scan - Modus gemessen um eine eindeutige Identifizierung der Analyten zu gewährleisten.

4.4.1. GC/MS - Messung mit einer Optima®5 MS – Kapillarsäule

Für die Analyse der Proben wurden die in den Tabellen 4-3a und 4-3b angegebenen Geräteparameter verwendet [Meyer 2006]. Ebenso fand die Optima®5MS – Kapillarsäule mit ihrer unpolaren Standardphase (5 % Phenyl – 95 % Methylpoly-siloxan) die sich aufgrund ihres vielseitigen Anwendungsbereiches für die PAK Analytik etabliert hatte, Verwendung.

Tab. 4-3a: Analysenparameter GC/MS für die Optima®5MS [Meyer 2006].

	Parameter Gaschromatographie
Säule	Optima®5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Temperaturprogramm	Start: 70 °C, 5 min halten Rampe 1: mit 5 °C/min auf 300 °C, 5 min halten
Injektortemperatur	180 °C
Injektionsvolumen	3 µl
Trägergas	Helium
Flussrate	1 ml/min (konstante Lineargeschwindigkeit)
Analysenzeit	54 min

Tab. 4-3b: Analysenparameter GC/MS [Meyer 2006].

	Parameter Massenspektrometrie
Modus	SIM (selected ion monitorin)
Ionisierungsenergie	70 eV (EI) - Polarität: positiv
Temperatur Ionenquelle	180 °C
Temperatur Transfer Line	250 °C

Die Messung der Proben erfolgte im Selected Ion Monitoring (SIM) – Modus. Dabei wurden die für jede Verbindung charakteristischen Molekülfragmente nach Elektronenstoßionisation (EI) detektiert. Für die durchzuführenden Analysen stand ein Retentionsindex zur Verfügung [Meyer 2006]. Die verwendeten Molekülfragmente sowie die ermittelten Retentionszeiten sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt. Entsprechend der Abfolge der Substanzen wurden für die Messung sinnvolle SIM-Fenster eingerichtet. Die Zeitfenster wurden durch einen Wechsel in der Unterlegung in Tabelle 4-4 dargestellt.

Die Verwendung von Dibenzo[a,h]anthracen D14 fand erst im Rahmen dieser Arbeit statt. Demzufolge musste dieser interne Standard in die Liste der Retentionszeiten entsprechend neu eingeordnet werden. Dieser interne Standard sollte der Quantifizierung der im oberen Massenbereich befindlichen PAK dienen.

Tabelle 4-4: Optima®5MS: Retentionszeiten (RT) der PAK und PAV sowie Haupt- (HM) und Nebenmassen (NM) als charakteristische Massenfragmente für die Quantifizierung und Identifizierung. Die für ein SIM-Fenster zugehörigen Verbindungen, d.h. die analysierten Massenfragmente, sind durch Wechsel in der Unterlegung gekenn-zeichnet.

Verbindungen	RT	[m/z]		Verbindungen	RT	[m/z]	
	[mim]	HM	NM		[mim]	HM	NM
Benzo[b]furan	6,26	118	90	Phenanthridin	26,67	179	151
Nitrobenzol	8,55	123	77	1,5-Naphthalindiol	26,70	160	131
Naphthalin D8	11,21	**136**		Carbazol	26,94	167	139
Naphthalin	11,29	128	102	1,3- und 1,7-Naphthalindiol	27,14	160	131
1-Benzothiophen	11,50	134	89	2-Hydroxydibenzofuran	27,42	184	128
Chinolin	12,67	129	102	Xanthon	27,46	196	168
Isochinolin	13,27	129	102	1,2-Acenaphthenchinon	27,55	182	154
1-Indanon	13,80	132	104	Anthrachinon	29,57	208	180
Hydrochinon	13,68	110		5-Nitroacenaphthen	30,36	199	152
Indol	14,23	117	89	1,8-Naphtholsaeureanhydrid	30,69	198	154
2-Methylnaphthalin	14,33	142	115	Fluoranthen	31,33	202	101
2-Methylchinolin	14,63	143	115	9-Cyanoanthracen	31,90	203	176
1-Methylnaphthalin	14,77	142	115	9-Cyanophenanthren	32,03	203	176
4-Methylchinolin	16,44	143	115	2-Hydroxy-9-fluorenon	32,06	196	139
1,4-Naphthochinon	17,19	158	130	2-Nitrofluoren	32,17	211	165
Cumarin	17,89	146	118	Pyren	32,27	202	101
Acenaphthylen	18,29	152	76	Dibenzothiophensulfon	32,32	216	187
Acenaphthen	19,17	154	153	9-Phenanthrol	32,47	194	165
1-Cyanonaphthalin	19,35	153	126	9-Nitroanthracen	32,73	223	176
1-Naphthol	19,79	144	115	2-Hydroxycarbazol	33,33	183	154
2-Hydroxybiphenyl	19,88	170	141	6(5H)-Phenanthridinon	34,31	195	167
Dibenzofuran	19,94	168	139	9(10H)-Acridinon	36,54	195	167
2-Naphthol	19,97	144	115	Benzo[a]anthracen	37,94	228	114
1-Aminonaphthalin	20,26	143	115	Chrysen	38,09	228	114
Fluoren	21,51	166	165	1-Pyrenol	38,46	218	189
1-Nitronaphthalin	21,93	173	127	Benzanthron	38,62	230	202
1-Acenaphthenol	23,37	170	152	3-Nitrofluoranthen	39,45	247	200
2-Hydroxychinolin	23,65	145	117	1-Nitropyren	40,28	247	200
9-Fluorenon	24,91	180	152	Benzo[b]fluoranthen	42,65	252	126
9-Fluorenol	24,95	182	152	Benzo[k]fluoranthen	42,75	252	126
Dibenzothiophen	25,24	184	139	Benzo[a]pyren	43,87	252	126
Anthracen D10	25,95	**188**		Indeno[1,2,3-cd]pyren	47,99	276	138
Phenanthren	25,82	178	152	**Dibenzo[a,h]anthracen D14**	**48,02**	**292**	
Anthracen	26,02	178	152	Dibenzo[a,h]anthracen	48,13	278	139
Acridin	26,22	179	151	Benzo[ghi]perylen	48,80	276	138

4.4.2. GC/MS - Messung mit einer Optima®17 - Kapillarsäule

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Analyse der Grundwasserproben zusätzlich mit einer mittelpolaren Kapillarsäule, der Optima®17, durchgeführt. Bei dieser Säule handelt es sich um eine Phenylmethylpolysiloxanphase mit einem Anteil von 50 % Phenyl, die vorrangig für den Nachweis von Steroiden und Pestiziden sowie in der Drogenanalytik zum Einsatz kommt. Darüber hinaus sollte diese Säule auch sehr gut für die quantitative Analyse der unpolaren polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe [Wenzl *et al.* 2007] sowie, aufgrund ihrer mittelpolaren Phase, für polarere Verbindungen wie die PAK-Derivaten und Metabolite geeignet sein.

Da das hier untersuchte Substanzspektrum erstmalig im Rahmen dieser Arbeit mit der mittelpolaren Säule gemessen werden sollte, musste zunächst eine geeignete Methode für die GC/MS entwickelt werden (Tab. 4-5). Das war erforderlich, da die zu analysierenden Verbindungen mit den in Tabelle 4-3a genannten Parametern für das GC-Temperaturprogramm nicht zufriedenstellend vermessen werden konnten. Besonders häufig mussten Überlagerungen von Substanzsignalen, was vor allem für Isomere der Fall war, beobachtet werden. Demzufolge musste ein Temperaturprogramm für die Optima®17 entwickelt werden, mit dessen Hilfe alle Substanzen als diskrete Peaks im Chromatogramm (Abb. 4-4) zu erkennen waren.

Zusätzlich sollte unter Verwendung der Optima®17 das Substanzspektrum um die polaren und leichter flüchtigen Verbindungen Pyrrol, Pyridin sowie das 2-, 3- und 4-Methylpyridin erweitert werden. Mit der Optima®5MS konnte keine erfolgreiche Bestimmung dieser Substanzen erreicht werden. Entsprechend wurde der PAK-, PAV-Referenzstandard um diese fünf Substanzen erweitert und ein geeignetes Temperatur-programm erarbeitet. Für die Analyse der Proben wurden dann die in Tabelle 4-5 angegebenen Geräteparameter für den Gaschromatographen verwendet. Für das Massenspektrometer galten die gleichen Parameter wie bereits in Tabelle 4-3b angegeben.

Tab. 4-5: Analysenparameter GC/MS für die Optima®17.

	Parameter Gaschromatographie
Säule	Optima®17 (25 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Temperaturprogramm	Start: 50 °C, 3 min halten
	Rampe 1: mit 5 °C/min auf 75 °C
	Rampe 2: mit 5 °C/min auf 300 °C, 2 min halten
	Rampe 3: mit 7 °C/min auf 310 °C, 10 min halten
Injektortemperatur	180 °C
Injektionsvolumen	3 µl
Trägergas	Helium
Flussrate	1 ml/min (konstante Lineargeschwindigkeit)
Analysenzeit	66,43 min

Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der Optima®17 im Vergleich zur Optima®5MS retardierten die analysierten PAK und PAV in unterschiedlicher Reihenfolge (Tab. 4-6 und Abb. 4-4). Dementsprechend mussten die Retentionszeiten für alle untersuchten Verbindungen unter Verwendung der bekannten charakteristischen Molekülfragmente neu bestimmt werden. Für Pyrrol, Pyridin und das 2-, 3- und 4-Methylpyridin wurden die Molekülfragmente durch Einzelmessungen eines Standards anhand des erhaltenen Massenspektrums ermittelt. Die bestehende SIM-Methode wurde anschließend um diese Massen erweitert. Aus diesem Grund war das Einrichten neuer Zeitfenster (SIM-Fenster) für die Detektion der Verbindungen mit dem MS erforderlich. Die neu ermittelten Retentionszeiten der Optima®17 für die PAK, PAK-Derivate, Metabolite sowie für Pyrrol, Pyridin und 2-, 3-, 4-Methylpyridin sind in Tabelle 4-6 zusammengestellt.

Zur Veranschaulichung der in Tabelle 4-6 aufgeführten Substanzen und deren Retentionszeiten ist in Abbildung 4-4 ein für die Optima®17 charakteristisches Chromatogramm eines Referenzstandards dargestellt. Die einzelnen SIM-Fenster mit den dazugehörigen zu detektierenden Massenfragmenten sind in Tabelle 4-6 durch einen Wechsel in der Unterlegung der entsprechenden Verbindungen, Retentionszeiten und Massen dargestellt.

Tabelle 4-6: Optima®17: Retentionszeiten (RT) der PAK und PAV sowie Haupt- (HM) und Nebenmassen (NM) als charakteristische Massenfragmente für die Quantifizierung und Identifizierung. Die für ein SIM-Fenster zugehörigen Verbindungen, d.h. die analysierten Massenfragmente, sind durch Wechsel in der Unterlegung gekennzeichnet.

Verbindungen	RT	[m/z]		Verbindungen	RT	[m/z]	
	[mim]	HM	NM		[mim]	HM	NM
Pyrrol	4,72	67		Acridin	34,58	179	151
Pyridin	4,81	79	52	2-Hydroxychinolin	34,60	145	117
2-Methylpyridin	6,15	93	66	Phenanthridin	35,20	179	151
3- & 4-Methylpyridin	7,70	93	66	Carbazol	35,85	167	139
Benzo[b]furan	11,30	118	90	2-Hydroxydibenzofuran	35,92	184	128
Nitrobenzol	15,44	123	77	Xanthon	35,92	196	168
Naphthalin D8	17,29	**136**		1,3-;1,5&1,7-Naphthalindiol	36,20	160	131
Naphthalin	17,38	128	102	1,2-Acenaphthenchinon	37,59	182	154
1-Benzothiophen	18,12	134	89	Anthrachinon	38,65	208	180
Chinolin	20,10	129	102	5-Nitroacenaphthen	39,31	199	152
2-Methylnaphthalin	20,26	142	115	Fluoranthen	39,51	202	101
Isochinolin	20,79	129	102	9-Nitroanthracen	40,66	223	176
1-Methylnaphthalin	20,98	142	115	9-Cyanoanthracen	40,81	203	176
4-Methylchinolin	21,58	143	115	Pyren	40,83	202	101
Hydrochinon	21,66	110		2-Nitrofluoren	41,05	211	165
1-Indanon	21,88	132	104	9-Cyanophenanthren	41,11	203	176
Indol	22,22	117	89	1,8-Naphtholsaeureanhydrid	41,22	198	154
2-Methylchinolin	23,93	143	115	2-Hydroxy-9-fluorenon	41,66	196	139
Acenaphthylen	25,38	152	76	9-Phenanthrol	41,69	194	165
1,4-Naphthochinon	25,93	158	130	Dibenzothiophensulfon	43,20	216	187
Acenaphthen	26,06	154	153	2-Hydroxycarbazol	43,77	183	154
Dibenzofuran	26,70	168	139	6(5H)-Phenanthridinon	44,46	195	167
Cumarin	26,92	146	118	Benzo[a]anthracen	46,77	228	114
2-Hydroxybiphenyl	27,12	170	141	9(10H)-Acridinon	46,94	195	167
1-Cyanonaphthalin	27,52	153	126	Chrysen	47,14	228	114
1-Naphthol	27,54	144	115	Benzanthron	48,57	230	202
2-Naphthol	27,89	144	115	3-Nitrofluoranthen	49,05	247	200
Fluoren	28,46	166	165	1-Pyrenol	50,22	218	189
1-Aminonaphthalin	28,86	143	115	1-Nitropyren	50,25	247	200
1-Nitronaphthalin	30,27	173	127	Benzo[b]fluoranthen	51,96	252	126
1-Acenaphthenol	31,74	170	152	Benzo[k]fluoranthen	52,70	252	126
Dibenzothiophen	32,99	184	139	Benzo[a]pyren	53,70	252	126
9-Fluorenon	33,10	180	152	**Dibenzo[a,h]anthracen D14**	58,80	**292**	
9-Fluorenol	33,24	182	152	Indeno[1,2,3-cd]pyren	59,01	276	138
Phenanthren	33,55	178	152	Dibenzo[a,h]anthracen	59,01	278	139
Anthracen D10	33,61	**188**		Benzo[g,h,i]perylen	60,85	276	138
Anthracen	33,72	178	152				

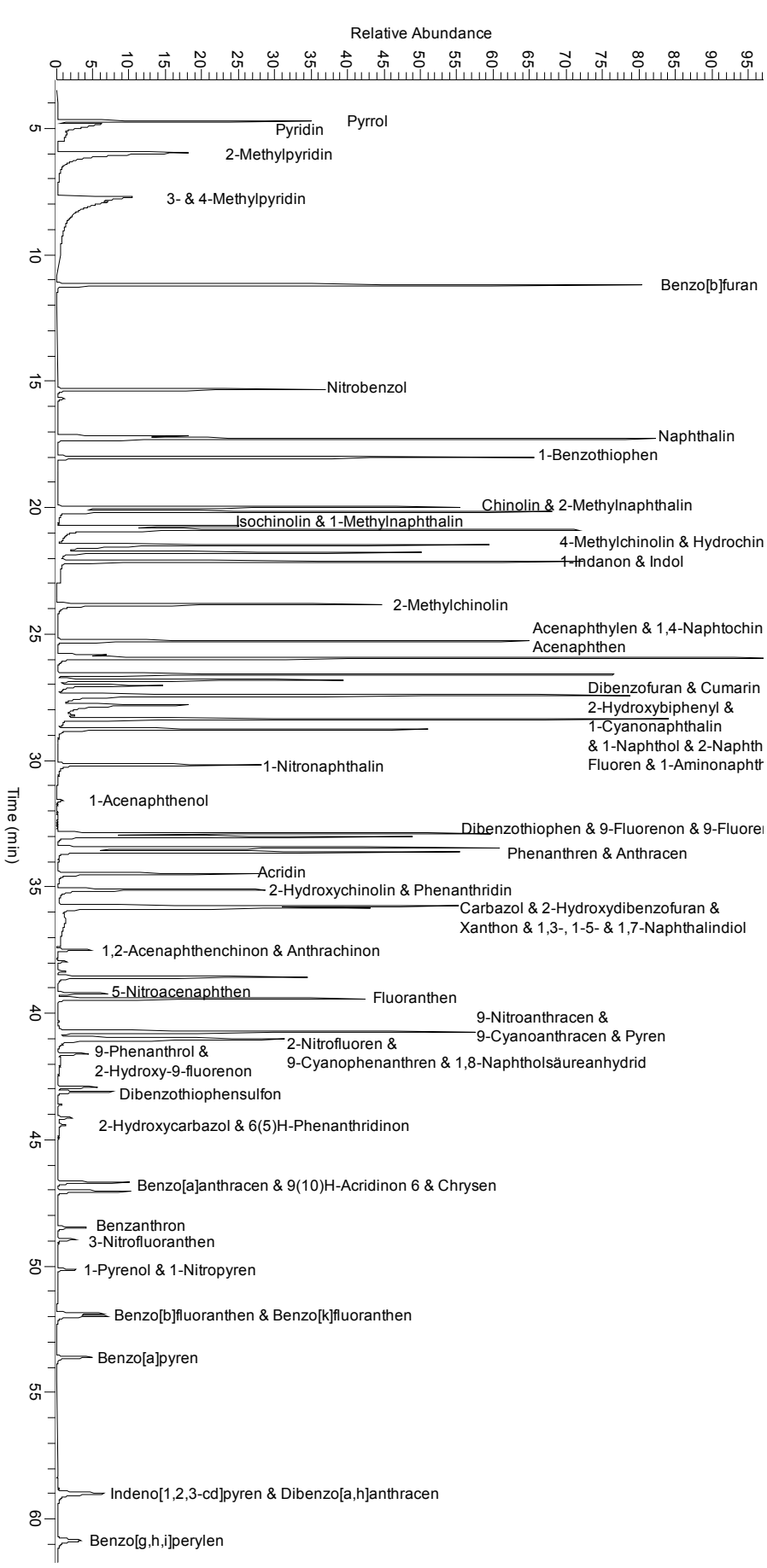


Abb. 4-4: GC-Chromatogramm der 71 analysierten PAK und PAV. Die Trennung der Substanzen erfolgte mit einer mittelpolaren Säule entsprechend der in Tabelle 4-5 genannten GC-Geräteparameter bei Einsatz der Optima®17 – Kapillarsäule.

4.4.3. Auswertung der GC/MS - Messung

Die Auswertung der GC/MS Rohdaten hinsichtlich der Flächenermittlung erfolgte automatisch mit Hilfe der Gerätesoftware (Turbomass Vers. 4.1.1). Jedes Chromatogramm wurde nach den in Tab. 4-6 angegebenen Massenspuren durchsucht, wobei das Signal zu Rausch - Verhältnis nicht ≤ 3 sein sollte. Eine Kontrolle und gegebenenfalls notwendige Korrektur der automatischen Integration erfolgte manuell.

Die Quantifizierung der Proben wurde über die Hauptmassen durchgeführt. Die Nebenmassen dienten bei den Untersuchungen zur eindeutigen Identifizierung des jeweiligen Substanzpeaks. Als Grundlage für die Berechnung dienten die Chromatogramme der entsprechenden Mischstandards (INTEX). Über die Gleichung 4-1 erfolgte dann die Bestimmung der Berechnungsfaktoren (BF) für jedes einzelne PAK, PAK-Derivat oder jeden Metabolit.

$$BF = \frac{A_{INT}}{M_{INT}} \times \frac{M_{EX}}{A_{EX}} \qquad \text{[Gl. 4-1]}$$

BF – Berechnungsfaktor
A_{INT}, A_{EX} – Fläche des internen bzw. externen Standards
M_{INT}, M_{EX} – absolute Menge im Vial des internen bzw. externen Standards

Mit Kenntnis der Berechnungsfaktoren ist es möglich, über den internen Standard als Bezugsgröße, die Konzentrationen in den jeweiligen Proben zu bestimmen. Für die Berechnung wurde folgende Gleichung verwendet:

$$M^{i}{}_{\mathrm{Pr}obe} = BF \times \frac{M_{INT}(\mathrm{Pr}obe)}{A_{INT}(\mathrm{Pr}obe)} \times \frac{A^{i}{}_{\mathrm{Pr}obe}}{[X]} \qquad \text{[Gl. 4-2]}$$

$M^{i}_{,Probe}$ – Konzentration der Substanz i in [µg/l] in der Probe
$A^{i}_{,Probe}$ – Fläche der in der Probe detektierten Substanz i
M_{INT} – absolute Menge des internen Standards in der Probe [µg]
A_{INT} – Fläche des internen Standards in der Probe
[X] – Probenvolumen [l]

4.5. Validierung der chromatographischen Methoden

Um die Leistungsfähigkeit des Analyseverfahrens bezüglich der Probenvorbereitung und der GC/MS – Messung mit der Optima®17 einschätzen zu können, müssen verschiedene Parameter wie z.B. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Blindwerte und Wiederfindung ermittelt und beurteilt werden. Erst nach Betrachtung dieser Parameter ist eine Bewertung des gesamten Analyseverfahrens möglich.

Aus diesem Grund erfolgte neben der Extraktion der einzelnen Grundwasserproben auch die Extraktion von mit PAK und PAV aufgestocktem Reinstwasser zur Ermittlung der Wiederfindung (WF). Die Extraktion erfolgte ebenfalls nach der in Kapitel 4.3.2. beschriebenen Verfahrensweise. Demzufolge wurden 100 ml Reinstwasser mit einem Mischstandard aller 71 Einzelverbindungen mit definierter Konzentration (PAK mit 300 µl á 0,1 µg/l und PAV mit 600 µl á 10 µg/l) dotiert und extrahiert. Die Zugabe der internen Standards erfolgte vor der Extraktion. Die Blindwerte wurden in gleicher Weise ermittelt, wobei hier keine PAK/ PAV-Referenzstandards zum Einsatz kamen. Es erfolgte lediglich die Extraktion von 100 ml Reinstwasser, welches mit internem Standard versetzt wurde. Um die ermittelten Daten statistisch abzusichern, wurden die Extraktionen für die Bestimmung von Wiederfindung und Blindwerten dreifach durchgeführt.

4.5.1. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ist erforderlich, um für Realproben entscheiden zu können, ob eine Substanz tatsächlich nachgewiesen wurde. Hierbei gibt die Nachweisgrenze (NG) die niedrigste Konzentration an, bei der eine Substanz noch eindeutig nachgewiesen werden kann. Im Unterschied zur Nachweisgrenze gibt die Bestimmungsgrenze (BG) die untere Grenzkonzentration an, die sich signifikant von einem Blindwert unterscheidet und eindeutig quantitativ bestimmt werden kann. Die Werte sind dabei von den experimentellen Bedingungen und vom Tuning-Zustand des Gerätes abhängig. Gezielte Veränderungen von Geräteparametern können einen großen Einfluss auf Nachweis- und Bestimmungsgrenze haben. Die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für die untersuchten PAK und PAV erfolgte bei Verwendung der in Tab. 4-3b angegebenen Gerätearameter. Darauf bezogen wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen über das gesamte analytische Verfahren (Anreicherungsfaktor: 83) ermittelt. Das erfolgte für die Optima®5MS - sowie für die Optima®17 – Kapillarsäule. Mit dem Mischstandard aller 66 (Optima®5MS) bzw. 71 (Optima®17) Substanzen wurden 6-Punkt-Kalibrationsreihen gemessen und entsprechend DIN 32645 erfolgte die Auswertung und somit die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen [DIN 32645: *Nachweis-,*

Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Mai 1994]. Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden statistisch durch Mehrfachmessungen (n = 3) abgesichert.

Tabelle 4-7: Nach DIN 32645 ermittelte Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie deren Derivate und Metabolite für die GC/MS mit der unpolaren Optima®5MS – bzw. mittelpolaren Optima®17 – Kapillarsäule nach Anreicherung um den Faktor 83.

	Optima®5MS		Optima®17	
	NG [µg/l]	BG [µg/l]	NG [µg/l]	BG [µg/l]
Pyridin			0,027	0,322
Pyrrol			0,006	0,019
2-Methylpyridin			0,128	10,588
3- & 4-Methylpyridin			0,078	3,765
Benzo[b]furan	0,012	0,098	0,004	0,014
Nitrobenzol	0,007	0,028	0,003	0,011
Naphthalin	0,01	0,073	0,005	0,014
1-Benzothiophen	0,011	0,083	0,004	0,013
Chinolin	0,011	0,089	0,007	0,072
Isochinolin	0,011	0,091	0,008	0,027
1-Indanon	0,012	0,107	0,003	0,009
Hydrochinon	0,02	0,166	0,033	0,516
Indol	0,015	0,084	0,003	0,01
2-Methylnaphthalin	0,011	0,087	0,004	0,011
2-Methylchinolin	0,007	0,035	0,002	0,007
1-Methylnaphthalin	0,007	0,035	0,003	0,011
4-Methylchinolin	0,009	0,032	0,003	0,009
1,4-Naphthochinon	0,012	0,102	0,007	0,057
Cumarin	0,015	0,08	0,007	0,063
Acenaphthylen	0,007	0,028	0,003	0,009
Acenaphthen	0,008	0,026	0,003	0,009
1-Cyanonaphthalin	0,008	0,038	0,003	0,01
1-Naphthol	0,01	0,036	0,002	0,006
2-Hydroxybiphenyl	0,013	0,064	0,002	0,005
Dibenzofuran	0,006	0,018	0,003	0,011
2-Naphthol	0,009	0,031	0,002	0,006
1-Aminonaphthalin	0,008	0,025	0,005	0,014
Fluoren	0,008	0,024	0,003	0,008
1-Nitronaphthalin	0,009	0,033	0,003	0,009
1-Acenaphthenol	0,012	0,1	0,004	0,011
2-Hydroxychinolin	0,064	2,711	0,551	1,65
9-Fluorenon	0,008	0,028	0,003	0,008
9-Fluorenol	0,041	3,857	0,115	8,608
Dibenzothiophen	0,006	0,018	0,003	0,01
Phenanthren	0,009	0,056	0,003	0,009
Anthracen	0,006	0,020	0,003	0,009
Acridin	0,009	0,034	0,002	0,006

Phenanthridin	0,008	0,024	0,002	0,006
1,5-Naphthalindiol	0,009	0,03	0,134	11,811
Carbazol	0,007	0,024	0,002	0,007
2-Hydroxydibenzofuran	0,014	0,076	0,039	0,842
Xanthon	0,008	0,025	0,002	0,007
1,2-Acenaphthenchinon	0,087	3,698	0,006	0,038
Anthrachinon	0,017	0,11	0,007	0,055
5-Nitroacenaphthen	0,013	0,119	0,003	0,008
1,8-Naphtholsaeureanhydrid	0,014	0,135	0,002	0,006
Fluoranthen	0,006	0,019	0,002	0,006
9-Cyanoanthracen	0,014	0,153	0,002	0,005
9-Cyanophenanthren	0,014	0,14	0,002	0,006
2-Hydroxy-9-fluorenon	0,043	0,787	n.b.	n.b.
2-Nitrofluoren	0,012	0,049	0,002	0,008
Pyren	0,006	0,017	0,002	0,006
Dibenzothiophensulfon	0,005	0,015	0,007	0,063
9-Phenanthrol	0,011	0,048	0,016	0,104
9-Nitroanthracen	0,015	0,157	n.b.	n.b.
2-Hydroxycarbazol	0,023	0,216	0,053	2,508
6(5H)-Phenanthridinon	n.b.	n.b.	0,045	6,807
9(10H)-Acridinon	0,157	0,534	0,015	0,168
Benzo[a]anthracen	0,015	0,177	0,009	0,103
Chrysen	0,008	0,028	0,004	0,014
1-Pyrenol	0,312	1,06	n.b.	n.b.
Benzanthron	0,011	0,048	0,005	0,018
3-Nitrofluoranthen	0,015	0,086	0,009	0,101
1-Nitropyren	0,014	0,069	0,008	0,094
Benzo[b]fluoranthen	0,015	0,163	0,01	0,152
Benzo[k]fluoranthen	0,016	0,098	0,009	0,114
Benzo[a]pyren	0,01	0,04	0,009	0,126
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,014	0,138	0,011	0,153
Dibenzo[a,h]anthracen	0,013	0,067	0,01	0,146
Benzo[ghi]perylen	0,011	0,05	0,01	0,151

Bei Betrachtung der in Tabelle 4-7 ermittelten Werte wird deutlich, dass mit der Optima®17 – Kapillarsäule in der Regel eine deutliche Verbesserung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen um einen Faktor von etwa 10 möglich war. Das bestätigt die Annahme, dass diese Säule für die Analyse von PAK und den meisten polaren Derivaten und Metaboliten der PAK und PAV besser geeignet ist als die Optima®5MS. Das deckt sich mit den Ergebnissen aus 2007, wonach der Einsatz der mittelpolaren Optima®17-Kapillarsäule aufgrund ihrer Selektivität deutlich bessere Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die EPA-PAK ermöglicht [Wenzel *et al.* 2007]. Es zeigte sich aber auch, dass bei einigen Verbindungen, wie z.B. 9-Fluorenol und 2-Hydroxychinolin eine Verschlechterung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen zu beobachten war.

Zu dem konnte bei Verwendung der Optima®17 eine deutlich bessere Wiederholbarkeit (3-fach Bestimmung für jede einzelne Substanz in der Mischung) der Messungen für die untersuchten Substanzen erreicht werden. Im Vergleich zur unpolaren Kapillarsäule mit einer Standardabweichung in der Wiederholbarkeit von 10 - 15 % konnten für die mittelpolare Säule Werte unterhalb von 5 % erzielt werden. Dieser Aspekt lässt sich nur mit besseren chromatographischen Eigenschaften dieser mittelpolaren Säule für das umfangreiche und hinsichtlich der Polarität unterschiedliche Substanzspektrum erklären.

4.5.2. Blindwerte

Die Messung von Blindwerten (Extraktion, Aufkonzentrierung und Messung von substanzfreien Wasserproben) dient der Feststellung, ob eine Substanz detektiert wurde. Danach sollte das kleinste von der Substanz detektierte Signal deutlich vom Blindwert zu unterscheiden sein.

Zur Auswertung der Blindwerte wurden die einzelnen Massenspuren auf mögliche Interferenzen untersucht. Für alle Blindwerte wurde das in Abb. 4-5 gezeigte Ergebnis erhalten. Dabei konnte festgestellt werden, dass in den Massenspuren unbekannte Substanzpeaks mit hohem Signal zu Rausch-Verhältnis auftraten. Der Vergleich mit den Retentionszeiten aus den Chromatogrammen der Referenzstandards ergab, dass keine Überlagerungen von Substanzpeaks durch den Blindwert im SIM-Modus zu erwarten waren. Darüber hinaus konnte ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verhältnis der einzelnen Massenspuren für jedes Massenfragment festgestellt werden. Das ermöglichte eine eindeutige Differenzierung der Analysensubstanz von den nicht identifizierbaren Störsignalen.

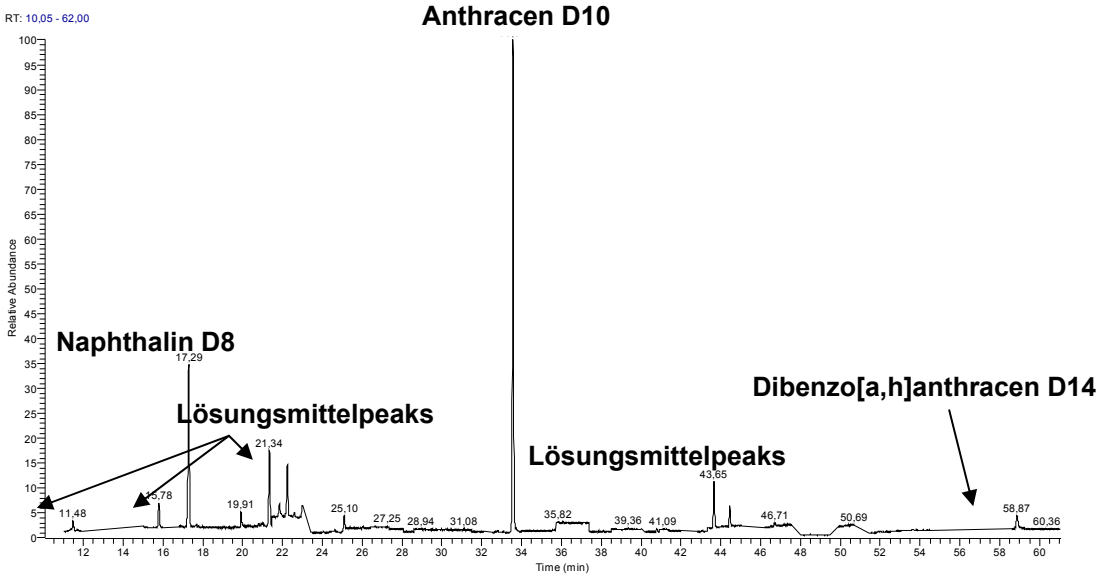


Abb. 4-5: Chromatogramm (Optima®17-Kapillarsäule) über alle analysierten Massenspuren einer Blindwertprobe (substanzfreie Probe).

Als Ursache für das Auftreten dieser Substanzpeaks wurden Massenfragmente des bei der Extraktion verwendete Methylvalerats sowie des Keepers *n*-Dodecan angenommen. Aufgrund eines nicht durchgeführten Clean-up der Proben musste ferner damit gerechnet werden, dass Verschmutzungen durch Matrixbestandteile oder Begleitsubstanzen von einem zum nächsten Analysenlauf übertragen wurden. Durch abwechselndes Vermessen von Probe und einem reinen Lösungsmittel (BLANK) konnte schließlich vermieden werden, dass die Chromatogramme der Proben durch Verschleppung von Substanz in den nächsten Lauf verfälscht wurden.

4.5.3. Wiederfindung

Ein weiteres wesentliches Gütekriterium für das Analysenverfahren stellt die Wiederfindung von aufgestockten Proben dar. Damit können Einflüsse der Aufarbeitungsschritte auf die Messwertgewinnung aufgedeckt werden. Die Wiederfindung definiert sich aus dem Verhältnis zwischen dem gefundenem Wert und dem konventionell richtigen Wert bezogen auf 100% (Gl. 4-3).

$$WF = \frac{x}{x_{Soll}} \times 100\% \qquad \text{[Gl. 4-3]}$$

WF – Wiederfindung [%]
x – gefundene Konzentration [pg/µ]
x_{Soll} – Sollkonzentration [pg/µl]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wiederfindungen (Tab. 4-9) über das gesamte analytische Verfahren bei Verwendung der Optima®17 als chromatographische Trennsäule bestimmt. Für die Optima®5MS-Kapillarsäule wurde auf die erneute Bestimmung der Wiederfindung verzichtet. Hier sei auf die Dissertation von D. Meyer verwiesen [Meyer 2006].

Tabelle 4-8: Extraktionsausbeuten (E in %) der PAK in Gruppen zusammengefasst [Meyer 2006].

PAK Gruppe	Anzahl der PAK in der Gruppe	E [%]
EPA & Methyl EPA PAK	18	98
O-, S- Hetero PAV	5	99
Cyano-PAK	3	99
Nitro-PAK	7	102
Keto-PAV	7	101
N-PAV	8	88
Hydroxy-PAV	12	71
Amino-PAK	3	60

In Tab. 4-8 sind die Extraktionsausbeuten für die einzelnen PAK und PAV in Gruppen zusammengefasst [Meyer 2006]. Diese Ausbeuten wurden nach flüssig-flüssig-Extraktion mit Methylvalerat für verschiedene PAK und PAV bestimmt.

Bei der Betrachtung der Werte aus den Tabellen 4-8 und 4-9 muss beachtet werden, dass es sich bei dem beschriebenen Extraktionsverfahren um ein nicht-selektives Verfahren handelt. Aufgrund der Tatsache, dass sich die hier untersuchten Substanzen hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften teilweise stark voneinander unterscheiden, war ein Standardverfahren nicht geeignet oder anwendbar [Meyer 2006].

Tabelle 4-9: Wiederfindung (WF) und Standardabweichung (σ) für die PAK sowie PAK-Derivate und Metabolite über das gesamte analytische Verfahren unter Verwendung einer mittelpolaren Säule (Optima®17), (Anzahl der Messungen: 5).

	WF [%]	± σ		WF [%]	± σ
Benzo[b]furan	47	1	Phenanthridin	84	28
Nitrobenzol	35	1	Carbazol	89	27
Naphthalin	77	14	2-Hydroxydibenzofuran	92	33
1-Benzothiophen	115	3	Xanthon	87	26
Chinolin	63	4	1,2-Acenaphthenchinon	71	31
2-Methylnaphthalin	90	12	Anthrachinon	58	33
Isochinolin	46	8	5-Nitroacenaphthen	64	27
1-Methylnaphthalin	64	4	Fluoranthen	39	10
4-Methylchinolin	69	5	9-Cyanoanthracen	85	25
1-Indanon	70	5	Pyren	46	11
Indol	92	7	2-Nitrofluoren	69	29
2-Methylchinolin	119	9	9-Cyanophenanthren	60	29
Acenaphthylen	94	5	1,8-Naphtholsaeureanhydrid	68	35
1,4-Naphthochinon	51	9	9-Phenanthrol	81	16
Acenaphthen	88	4	Dibenzothiophensulfon	72	34
Dibenzofuran	64	11	2-Hydroxycarbazol	41	21
Cumarin	64	11	6(5H)-Phenanthridinon	93	35
2-Hydroxybiphenyl	60	9	Benzo[a]anthracen	60	13
1-Cyanonaphthalin	49	16	9(10H)-Acridinon	91	36
1-Naphthol	40	12	Chrysen	59	13
2-Naphthol	47	16	Benzanthron	62	6
Fluoren	71	9	3-Nitrofluoranthen	37	7
1-Nitronaphthalin	65	19	1-Nitropyren	36	4
1-Acenaphthenol	59	39	Benzo[b]fluoranthen	46	6
Dibenzothiophen	67	18	Benzo[k]fluoranthen	44	4
Fluoren-9-on	76	24	Benzo[a]pyren	39	6
Phenanthren	89	9	Indeno[1,2,3-cd]pyren	27	4
Anthracen	79	8	Benzo[ghi]perylen	31	5
Acridin	73	24	Dibenzo[a,h]anthracen	39	7

In der Vergangenheit und bis heute finden für die EPA-PAK oder für wenige ausgewählte Hetero-PAK und Metabolite [Meyer 1999 und 2001] selektive Standardextraktionsverfahren, z.B. nach Methoden der EPA [Riggin und Strup 1984], Anwendung. Da in dieser Arbeit und bereits auch von D. Meyer ein sehr umfangreiches Substanzspektrum abgedeckt werden musste, war ein nicht-selektives Extraktionsverfahren erforderlich. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes wird deutlich, dass es nicht möglich war, für alle untersuchten Verbindungen eine gleichwertig gute Wiederfindung zu erreichen (s. Tab. 4-8 und 4-9).

Unabhängig vom Extraktionsverfahren wurden für die höhermolekularen Verbindungen bei Verwendung der mittelpolaren Optima®17 weniger gute Werte für die Wiederfindung erhalten. Ursache dafür waren maßgeblich die sehr langen und bei niedriger Temperatur (50 °C) beginnenden Analysenläufen (s. Tab. 4-5). Das führte zu einem Empfindlichkeitsverlust für die höher siedenden Verbindungen. Darüber hinaus wurden für 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen Wiederfindungen oberhalb von 100 % bestimmt. Diese hohen Werte waren bedingt durch Überlagerungen gleicher Massenfragmente (m/z = 115; 143 für 2-Methylchinolin; m/z = 89; 134 für 1-Benzothiophen) wie z.B. von Matrixbestandteilen oder vom Lösungsmittel.

Die bei Verwendung der Optima®17 zusätzlich betrachteten Verbindungen (Pyrrol, Pyridin, 2-, 3- und 4-Methylpyridin) konnten aufgrund des unerwartet langen und intensiven Lösungsmittelsignals des *n*-Dodecans nicht detektiert werden. Eine Ermittlung der Wiederfindung war demzufolge nicht möglich.

Trotz der Schwierigkeit, ein großes Substanzspektrum analytisch zu erfassen, handelt es sich um ein geeignetes und leistungsfähiges Verfahren zur Bestimmung von PAK und PAV.

5. Vorkommen und Verteilung von PAK und PAV an mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten

In den Jahren 2005 bis 2008 wurden zahlreiche Grundwasserprobenahmen an verschiedenen mit Teeröl kontaminierten Standorten durchgeführt. Details zu den einzelnen Probenahmen sind den Kapiteln 4.1 und 4.2 sowie in der Tabelle 10-4 des Anhanges zu entnehmen. Bei den verschiedenen Standorten in Deutschland und in Österreich wurde die Kontamination mit PAK und PAV durch die in der Vergangenheit ansässige Industrie direkt verursacht, was eine bis heute zum Teil massive Boden- und Grundwasserverschmutzung mit organischen Schadstoffen zur Folge hat. In der Regel waren die heutigen Sanierungsgebiete früher Standorte von Gaswerken, Kokereien, Zechen, Imprägnierwerken der Holzindustrie, Linoleumfabriken und auch von reinen Teerfabriken.

Der Standort Düsseldorf-Flingern, als einer der im KORA-Verbundprojekt aufgeführten Standorte, fließt im Rahmen dieser Arbeit nicht in die weiteren Betrachtungen ein. Dieser Standort ist vor allem durch sehr geringe Schadstoffgehalte gekennzeichnet. Nur zwei Verbindungen konnten in den untersuchten Grundwasserproben nachgewiesen werden (s. Tab. 10-9). Dieser geringe Kontaminationsgrad der untersuchten Grundwasserproben aus dem Abstrombereich ist allerdings eher untypisch und somit wenig aussagekräftig für teerölkontaminierte Altlasten. Um den standortübergreifenden Vergleich über Vorkommen und Verteilung der PAK und PAV an teerölkontaminierten Standorten zu erweitern wurden zusätzliche Standortdaten herangezogen. Dabei handelt es sich um Daten der ehemaligen Zeche Viktoria 3/4 in Castrop Rauxel. Grundwasserproben dieses Standortes wurden im Rahmen des KORA-Verbundprojektes hinsichtlich eines vergleichbaren Substanzspektrums untersucht. Angaben zu den einzelnen Messergebnissen sind der Dissertation von D. Meyer zu entnehmen [Meyer 2006].

5.1 PAK, NSO(hetero)-PAV und Metabolite an sieben verschiedenen Altlastenstandorten

An sechs mit PAK und PAV belasteten Standorten in Deutschland und einem in Österreich (s. Abb. 4-1) wurden innerhalb von drei Jahren Grundwasserprobenahmen durchgeführt. Sie dienten zur Ermittlung des Auftretens und des Kontaminationsgrades (Grundmonitoring) des Grundwassers mit verschiedenen polyzyklischen aromatischen Verbindungen (s. Tabellen 10-7 bis 10-15). Für die untersuchten Standorte in Lünen, Karlsruhe und Brunn am Gebirge wurden neben einer Bestimmung der PAK- und PAV-Gehalte auch die BTEX (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol)-Konzentrationen bestimmt (s. Tabelle 10-16, 10-17 und 10-18).

Von den 71 untersuchten polyzyklischen Aromaten (Tab. 4-2) konnten im Rahmen der untersuchten 138 Grundwasserproben insgesamt 45 verschiedene Verbindungen nachgewiesen und quantifiziert werden. Die für die untersuchten Standorte ermittelten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 5-1 im Einzelnen aufgeführt. Bei den dort angegebenen Konzentrationen handelt es sich um Maximalwerte für den jeweiligen Standort. Aufgrund der großen Datenmenge, welche detailliert in den Kapiteln 10.7 bis 10.9 des Anhanges dokumentiert ist, wurde für die Darstellung der Ergebnisse die Angabe der Maximalkonzentrationen gewählt um so einen besseren Überblick über die einzelnen Standorte geben zu können. In der Regel resultieren die angegebenen Konzentrationen aus Grundwasserproben nahe dem Schadensherd.

Tabelle 5-1: Maximale Konzentrationen der identifizierten und quantifizierten unpolaren PAK, NSO-Heterozyklen, Metabolite und der mit funktionellen Gruppen substituierten PAK in schadensherdnahen Grundwasserproben von sieben teerölkontaminierten Standorten in Deutschland und Österreich.

Verbindungen	Castrop Rauxel[1,2] [µg/l] N[a]=61	Wülknitz[2] [µg/l] N[a]=8	Stuttgart[2] [µg/l] N[a]=5	Karlsruhe [µg/l] N[a]=16	Brunn a. G. [µg/l] N[a]=32	Lünen[2] [µg/l] N[a]=14	Offenbach [µg/l] N[a]=2
EPA & methyl PAK							
Naphthalin [b]	4279	1001	2	1357	5501	8071	823
Acenaphthylen [b]	60	9	5	93	15	26	27
Acenaphthen [b]	190	1217	278	1633	1526	419	68
Fluoren [b]	86	245	24	1219	840	204	34
Phenanthren	31	169	< LOD	1510	182	34	89
Anthracen [b]	3	9	< 1	140	28	4	16
Fluoranthen [b]	20	16	< 1	378	43	< 1	19
Pyren	< 1	9	< LOD	119	17	< 1	9
Benzo[a]pyren	2	< LOD	< LOD	< 1	< LOD	< LOD	3
Benzo[a]anthracen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< 1	< LOD	22
Chrysen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< 1	< LOD	20
1-Methylnaphthalin [b]	652	693	< 1	221	323	1347	54
2-Methylnaphthalin [b]	574	19	< 1	104	9	441	49
NSO-(hetero)PAV							
Indol	90	< LOD	< LOD	1	3	< LOD	2
Chinolin	1634	2	< 1	< 1	1	2	< LOD
2-Methylchinolin	40	15	< 1	51	42	16	< LOD
4-Methylchinolin	4	1	< 1	< 1	8	< LOD	< 1
Isochinolin	62	18	< LOD	7	1	159	< LOD
Carbazol [b]	101	51	19	532	159	135	37
Acridin [b]	2	5	< 1	91	3	3	< 1
Phenanthridin	7	3	< LOD	1	2	< 1	1

Dibenzofuran [b]	295	382	19	380	488	377	41
Benzo[b]furan [b]	3904	90	4	39	3	177	57
1-Benzothiophen [b]	1420	947	1	149	184	1572	205
Dibenzothiophen [b]	4	15	2	47	24	4	4
CN-PAK							
1-Cyanonaphthalin [b]	15	68	< 1	36	12	139	6
9-Cyanoanthracen	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	7	< LOD	3
keto-PAV							
1-Indanon [b]	1025	50	< 1	3	5	938	20
1,4-Naphthochinon	13	7	< LOD	2	4	43	< LOD
9-Fluorenon [b]	24	< 1	< 1	1	8	2	1
Anthrachinon [b]	2	6	< 1	< 1	8	2	< 1
9(10H)-Acridinon [b]	3	10	13	33	381	4	43
6(5H)-Phenanthridinon	< LOD	< LOD	< LOD	813	214	201	111
Xanthon	< LOD	7	< LOD	2	4	2	< 1
1,8-Naphthalinanhydrid	1443	63	< LOD	14	9	< LOD	1
OH-PAV							
1-Naphthol [b]	136	352	< 1	118	9	260	9
2-Naphthol [b]	188	93	< 1	48	1	180	18
1-Acenaphthenol	8	< LOD	< LOD	< LOD	8	18	3
9-Fluorenol	8	< LOD	< LOD	4	10	2	2
9-Phenanthrol	< 1	< LOD	< LOD	38	10	48	< LOD
1-Pyrenol	1	< LOD	< LOD	2	< LOD	7	< LOD
2-Hydroxychinolin	3149	1515	< LOD	61	9	7	n.b.
2-Hydroxycarbazol	31	< LOD	< 1	2	171	4	23
2-Hydroxydibenzofuran	5	29	< LOD	58	< LOD	104	53
2-Hydroxybiphenyl [b]	37	147	2	15	12	141	6

[a] N = Anzahl analysierter Grundwasserproben; < LOD = unterhalb der Nachweisgrenze; < 1 = die Verbindung wurde oberhalb der Nachweisgrenze mit einer Konzentration < 1 µg/l detektiert [b] 22 PAK die an allen untersuchten Standorten nachgewiesen wurden; n.b. = Substanz konnte im Rahmen der Messreihe nicht bestimmt werden. [1] Messergebnisse von [Meyer 2006]. [2] Messergebnisse von [Schlanges *et al.* 2008].

Bei Betrachtung der in Tabelle 5-1 aufgelisteten Ergebnisse des durchgeführten Grundmonitoring der einzelnen Standorte wird deutlich, dass von den genannten 45 nachgewiesenen PAK und PAV insgesamt 22 Substanzen an allen der sieben untersuchten Standorte identifiziert und quantifiziert werden konnten.

Neben den verbreiteten PAK wie z.B. Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren, die auch die Hauptkontaminanten an den betrachteten Standorten bilden, war auch eine Vielzahl heterozyklischer polyzyklischer Aromaten (Dibenzofuran, Benzo[b]furan, Benzothiophen), hydroxylierter polyzyklischer Aromaten (z.B. 1- und 2-Naphthol) und

keto-PAV (z.B. 1-Indanon, 9(10)H-Acridinon) in signifikanten Konzentrationen nachweisbar (s. Tab. 5-1). Konzentrationen von mehr als 1 mg/l wurden nicht nur für unpolare PAK wie das 1-Methylnaphthalin gefunden, sondern auch für Derivate und Metabolite der PAK wie Chinolin, Benzo[b]furan, 1-Benzothiophen, 1-Indanon, 1,8-Naphthalin-anhydrid und 2-Hydroxychinolin. Wie aus Tabelle 5-1 ersichtlich wird, war Naphthalin mit einem Wert von 8071 µg/l die höchste je gemessene Konzentration im Rahmen dieser Untersuchungen. Darüber hinaus ist es äußerst bemerkenswert, dass die häufig toxischen [EPA 2009] höhermolekularen PAK nur an einem der sieben untersuchten Standorte nachgewiesen werden konnten (Tab. 10-14). Dieser Umstand lässt sich leicht durch den direkten Kontakt des Grundwassers mit einer Teeröl führenden Schicht im unteren Bereich des Aquifers am Standort der ehemaligen Teerfabrik in Offenbach erklären. Trotz der sehr geringen Löslichkeit der höhermolekularen PAK kann angenommen werden, dass bedingt durch den direkten Kontakt des Grundwassers mit Teeröl, ein geringer Teil der Substanzen in Lösung ging und somit im Rahmen der Grundwasseruntersuchungen nachgewiesen werden konnte (s. Kapitel 5.3.) Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass die toxischen höhermolekularen PAK [EPA 2009] wenn überhaupt nur im direkten Schadensbereich bei entsprechend hoher Quellkonzentration und günstigen Lösungsbedingungen nachgewiesen werden können (die Anwesenheit von Lösungsvermittlern wie Tensiden und Huminsäuren führt unter Umständen zur Erhöhung der Löslichkeit der PAK [Mackay und Gschwend 2001]). Gestützt wird diese Annahme damit, dass die höhermolekularen PAK nicht im Abstrom der Schadstofffahne, d.h. im Zustrom zur reaktiven Wand in Offenbach, bestimmt werden konnten (Tab. 10-14). Betrachtet man jedoch die PAK, die eine hohe Wasserlöslichkeit besitzen, wie z.B. Naphthalin, dann stellt man fest, dass diese unter Umständen auch weit entfernt vom Schadensherd noch in hohen Konzentrationen im Grundwasser nachweisbar sind [Meyer 2006; Schlanges *et al.* 2008]. Neben Naphthalin kamen auch die EPA-PAK Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren im Vergleich zu allen übrigen polyzyklischen Aromaten in deutlich höheren Konzentrationen vor.

Neben den im Rahmen von Grundwasseruntersuchungen konventionell analysierten PAK wurden im Vergleich zu diesen unpolaren Substanzen auch heterozyklische polyzyklische aromatische Verbindungen (PAV) sowie die mit funktionellen Gruppen substituierten PAV in deutlich erhöhten Konzentrationen nachgewiesen. Wie aus Tabelle 5-1 zu ersehen ist, konnten die heterozyklischen PAV, welche im originären Teer nur einen geringen Anteil ausmachen [Zamfirescu und Grathwohl 2001; Johansen *et al.* 1996], in den betrachteten Grundwasserproben in relativ hohen Konzentrationen bestimmt werden. Hier ist unter anderem die höhere Wasserlöslichkeit und die damit verbundene höhere Mobilität der polaren Derivate der PAK zu berücksichtigen. Vor allem Chinolin, 1-Methylchinolin, Isochinolin, Carbazol, Dibenzofuran, Benzo[b]furan und 1-Benzothiophen wurden in relativ hohen Konzentrationen von bis zu 4000 µg/l in

den untersuchten Grundwasserproben der hinsichtlich geographischer Lage und Kontaminationsart und –grad unterschiedlichen Altlastenstandorte nachgewiesen.

Neben der großen Vielzahl an polyzyklischen Aromaten wurden auch die BTEX-Konzentrationen für die betrachteten Grundwasserproben untersucht. Diese Analysen fanden, wie bereits beschrieben, nur für die Standorte in Lünen, Karlsruhe und Brunn am Gebirge (Österreich) statt (Tab. 10-15, 10-16 und 10-17). Es wurden maximale Konzentrationen von 375 µg/l (Karlsruhe), 79 µg/l (Brunn am Gebirge) und für den Standort in Lünen sogar bis zu 4200 µg/l nachgewiesen [Mänz 2007[b] und 2008] Diese Konzentrationen wurden im Bereich der höchsten Kontamination des jeweiligen Standortes detektiert. Die BTEX zeigten im Abstrom eine deutliche Konzentrationsabnahme oder konnten dort gar nicht mehr nachgewiesen werden. Eine Ausnahme bildeten die BTEX Konzentrationen am Standort in Lünen. Dort waren auch Konzentrationen von bis zu 2300 µg/l im Abstrom nachweisbar [Mänz 2007[b]].

Schließlich lässt sich feststellen, dass bei dem durchgeführten Vergleich aller sieben betrachteten Standorte hinsichtlich des analysierten PAK-Pools 45 polyzyklische Aromaten an allen Altlastenstandorten identifiziert und quantifiziert werden konnten, und dass diese auch in durchaus signifikanten Konzentrationen auftraten. In allen analysierten Grundwasserproben konnten darüber hinaus charakteristische Derivate und Metabolite der unpolaren PAK nachgewiesen werden. Das zeigt deutlich, dass teerölkontaminierte Altlasten trotz unterschiedlicher Kontaminationsursachen ein neben den EPA-PAK vergleichbares PAV-Substanzpektrum aufweisen (Tab. 5-1).

5.1.1 Identifizierung charakteristischer Mutter-Tochter-Paare

Die in dieser Arbeit durchgeführte standortübergreifende Untersuchung von Grundwasserproben verschiedener mit Teeröl kontaminierter Altlastenstandorte ermöglichte die Identifizierung charakteristischer Metabolite und Derivate der PAK und PAV als Ursprungskontaminanten.

Als Beispiel eines Mutter-Tochter-Paares können in diesem Zusammenhang 1-Naphthol und 2-Napthol als hinlänglich bekannte Metabolite des Naphthalin genannt werden [Cerneglia 1992; Wilson et al. 1997; Chen und Hung 1999]. Diese beiden Abbauprodukte konnten im Grundwasser von sechs der sieben untersuchten Altlastenstandorte nachgewiesen werden (Tab. 5-1). Dabei muss berücksichtigt werden, dass polyzyklische aromatische Verbindungen mit phenolischen Gruppen, wie die eben genannten Naphthole, auch einen geringen Anteil am originären Teer ausmachen können [Zander 1995]. Nur bei Kenntnis der genauen ursprünglichen Teerölzusammensetzung kann die Herkunft als Metabolit und/ oder originärer Teerölinhaltsstoff bestimmt werden. Das ist in der Praxis aber häufig nicht möglich, da

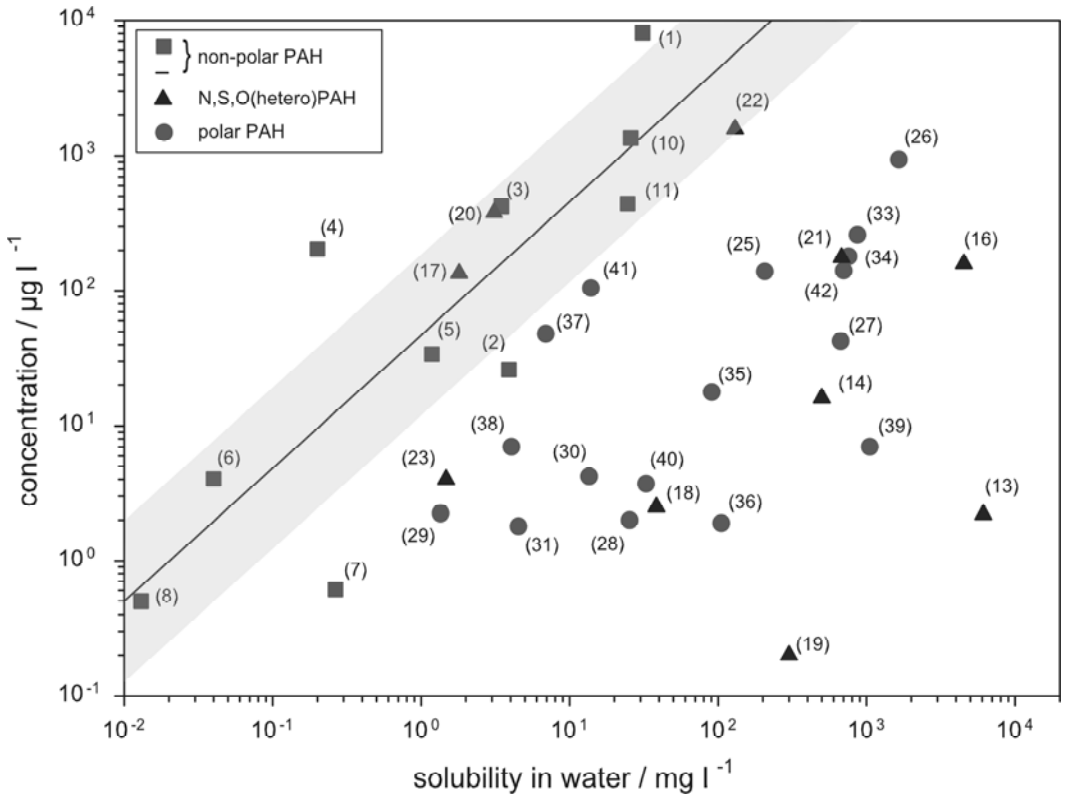
kein Zugang zum ursprünglichen Teer oder Teeröl besteht. Als weitere Mutter-Tochter-Paare der EPA-PAK sind Acenaphthen – Acenaphthenol und Fluoren – 9-Fluorenon, 9-Fluorenol zu nennen. Darüber hinaus konnten 9(10)H-Acridinon, 2-Hydroxybiphenyl, 2-Hydroxydibenzofuran und 2-Hydroxycarbazol als charakteristische Abbauprodukte/ Derivate von Acridin, Dibenzothiophen, Dibenzofuran und Carbazol in den untersuchten Grundwasserproben nachgewiesen werden. Wie aus Tabelle 5-1 ersichtlich, wurden diese Metabolite in signifikanten Konzentrationen gemessen.

Das zeigt deutlich, dass es nicht ausreichend ist, das Grundwasser teerölkontaminierter Altlasten nur hinsichtlich Vorkommen und Verteilung der EPA-PAK zu untersuchen [Andersson et al. 2006]. Ferner müssen auch die NSO(hetero)-PAV, keto- und OH-PAV in einem Grundmonitoring Berücksichtigung finden, da sie, wie oben beschrieben, aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften und ihres charakteristischen Auftretens eine hohe Relevanz besitzen können. Die Identifizierung und Quantifizierung dieser Substanzen an verschiedenen Altlastenstandorten wurde sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch im Zusammenhang mit dem Forschungsprojekt KORA als ein zentrales Ergebnis erhalten. Es floss mit ein in die Erarbeitung einer Prioritätenliste für NSO-Heterozyklen innerhalb eines KORA-Leitfadens [Werner *et al.* 2008]. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit der Durchführung eines umfangreichen Grundmonitoring von mehr als 60 Substanzen für alle betrachten Standorte 22 PAK und PAV nachgewiesen werden konnten. Von diesen 22 Verbindungen gehören sechs PAV zu den Top 20 der Prioritätenliste für NSO(hetero)-PAV und Metabolite.

5.1.2 Korrelation zwischen Löslichkeit und Konzentration der PAK und PAV am Beispiel der Grundwasserzusammensetzung auf dem ehemaligen Zechengelände (Victoria 1/2) in Lünen

In der nachfolgenden Abbildung 5-1 wurden die für den Standort Lünen ermittelten Konzentrationen der identifizierten polyzyklischen Aromaten gegen ihre Löslichkeiten in Wasser aufgetragen. Untersucht wurde die am Standort mit PAK und PAV am höchsten kontaminierte Grundwassermessstelle 12Q. Die dargestellten Wasser-löslichkeiten wurden aus [EPI-SUITE 2007] entnommen, wobei berücksichtigt werden muss, dass es sich bei einigen dieser Werte um berechnete Werte handelt, welche auf der Basis häufig abgeschätzter K_{OW} ermittelt wurden. Aufgrund der daraus resultierenden hohen Unsicherheit der Werte für die Löslichkeit, besonders für die zahlreichen Derivate und Metabolite, sollen diese auch nur für qualitative Betrachtungen herangezogen werden. So sollen trotz der Unsicherheit für die Wasserlöslichkeiten um einen angenommenen Faktor 10 generelle Schlussfolgerungen aus Abbildung 5-1 gezogen werden. Nimmt man eine ergiebige Quelle unpolarer PAK an, die sich im Gleichgewicht mit dem umgebenden Grundwasser befindet, dann ergibt

sich eine Korrelation zwischen der ermittelten Konzentration im Wasser und ihrer korrespondierenden Löslichkeit (Abb. 5-1). Im Rahmen der Unsicherheiten für die ermittelten Konzentrationen und des verfügbaren Datenmaterials für die Löslichkeiten (qualitativ dargestellt als schraffierte Fläche in Abbildung 5-1) ist die oben gemachte Annahme erfüllt.



1	Naphthalin	15	4-Methylchinolin	29	Anthrachinon
2	Acenaphthylen	16	Isochinolin	30	9(10H)-Acridinon
3	Acenaphthen	17	Carbazol	31	Xanthon
4	Fluoren	18	Acridin	32	1,8-Naphtholsäureanhydrid
5	Phenanthren	19	Phenanthridin	33	1-Naphthol
6	Anthracen	20	Dibenzofuran	34	2-Naphthol
7	Fluoranthen	21	Benzo[b]furan	35	1-Acenaphthenol
8	Pyren	22	1-Benzothiophen	36	9-Fluorenol
9	benzo[a]pyren	23	Dibenzothiophen	37	9-Phenanthrol
10	1-Methylnaphthalen	24	Dibenzothiophensulfon	38	1-Pyrenol
11	2-Methylnaphthalen	25	1-Cyanonaphthalen	39	2-Hydroxychinolin
12	Indol	26	1-Indanon	40	2-Hydroxycarbazol
13	Chinolin	27	1,4-Naphthochinon	41	2-Hydroxydibenzofuran
14	2-Methylchinolin	28	9-Fluorenon	42	2-Hydroxybiphenyl

Abb. 5-1: Auftragung der Konzentrationen der detektierten PAK und PAV am Standort Lünen (12Q) gegen ihre korrespondierenden Wasserlöslichkeiten. Die dargestellte Linie stellt die Korrelation zwischen Wasserlöslichkeit und Konzentration für die unpolaren PAK dar. Die schraffierte Fläche kennzeichnet dabei den Bereich der angenommenen Messunsicherheit. [Schlanges et al. 2008]

Die in Abb. 5-1 am Beispiel des mit PAK kontaminierten Altlastenstandortes in Lünen dargestellte Korrelation beschreibt einen theoretischen Grenzbereich zwischen maximal möglicher Konzentration und ihrer korrespondierenden Löslichkeiten. Dabei wird eine Quelle mit ausreichend vorhandenen polyzyklischen Aromaten angenommen. Neben den unpolaren PAK erfüllen insbesondere auch die drei heterozyklische PAV, Carbazol, Dibenzofuran und 1-Benzothiophen, diese Beziehung. Dabei wird deutlich, dass genau diese Verbindungen als besonders wichtige Heterozyklen sowohl für den Standort Lünen als auch für andere PAK-Altlasten zu betrachten sind [Werner *et al.* 2008]. Im Gegensatz dazu liegen alle übrigen polaren PAV jenseits der in Abb. 5-1 dargestellten theoretischen Grenzlinie. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit und der damit verbundenen erhöhten Mobilität wurde angenommen, dass diese Verbindungen kein Konzentrationsgleichgewicht zwischen Quelle und Grundwasser ausbilden konnten. Das bedeutet, dass diese PAV über einen längeren Zeitraum nahezu vollständig in Lösung gegangen sind. Aufgrund des nicht gebildeten Gleichgewichtes, des möglichen biologischen Abbaus sowie möglicher chemischer Reaktionen (Substitutionsreaktionen usw.) liegen diese polaren PAV nicht in dem in Abb. 5-1 dargestellte theoretisch abgeschätzten Bereich. Polare PAV wie Heterozyklen, Metabolite und Derivate der PAK und PAV, ihr Vorkommen und ihre Verteilung in den untersuchten Grundwasserproben von verschiedenen Standorten wird in Kapitel 5.2 genauer betrachtet.

5.2 Vergleich der Grundwasserkontamination mit PAK und PAV (hetero-, keto-, hydroxy-PAV)

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die relevanten nachweisbaren EPA-PAK, NSO(hetero)-PAV, Metabolite und Derivate der PAK und PAV zu ermitteln und Leitsubstanzen unter besonderer Betrachtung der polaren PAK-Derivate zu identifizieren. Zusätzlich konnte ihr Anteil an der Gesamtbelastung des Grundwassers im Bereich der Schadensherde bestimmt werden, was einen Vergleich der sieben verschiedenen mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorte ermöglichte.

5.2.1 Anteil der PAK und PAV an der Gesamtbelastung des Grundwassers

Die als Ergebnis der Grundwasseruntersuchung für den Altlastenstandort in Offenbach nachgewiesenen PAK und PAV sind in Abbildung 5-2 in Gruppen zusammengefasst dargestellt. Abbidlung 5-2 stützt dabei die Annahme, wie bereits in vielen Abhandlungen beschrieben, dass der Anteil von heterozyklischen PAV im originären Teer geringer ist als in der korrespondierenden Wasserphase [Johansen *et al.* 1996; Zamfirescu und Grathwohl 2001; Meyer 2006].

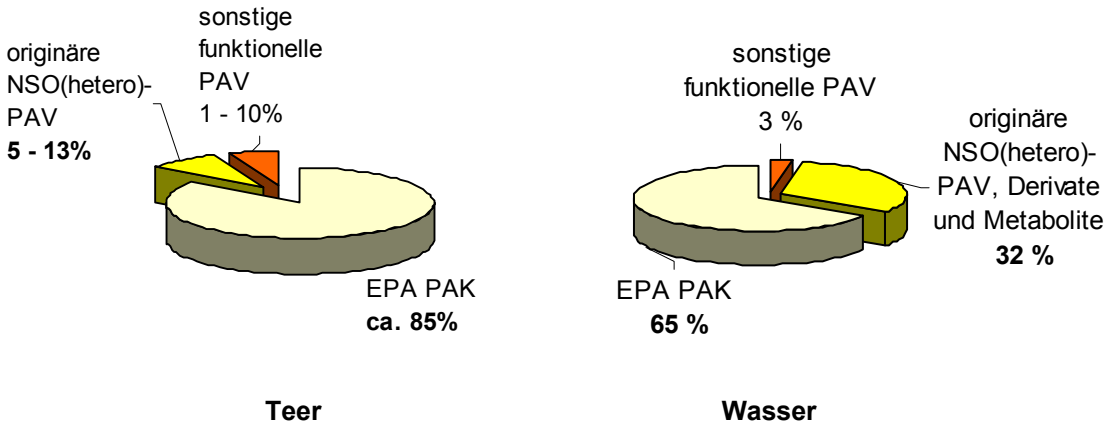


Abb. 5-2: Anteil der NSO(hetero)-PAV zur Gesamtbelastung des Teer [Collin und Zander 1985; Wright *et al.* 1985; Peters und Luthy 1993] bzw. des direkt mit Teeröl im Kontakt befindlichen Grundwassers am Beispiel der ehemaligen Teerfabrik Offenbach.

Unter Berücksichtigung der bereits gewonnenen Resultate wurde im Rahmen dieser Arbeit neben der Identifizierung und Quantifizierung auch der prozentuale Anteil von unpolaren PAK, NSO(hetero)-PAV, PAK-Derivaten und Metaboliten für sechs verschiedene Altlastenstandorte bestimmt um einen Überblick über Anteile an der Gesamtbelastung des Grundwassers geben zu können (Tab. 5-2).

Tabelle 5-2: Zusammensetzung der PAK (%) im Grundwasser (schadensherdnahe Proben) von sieben mit Teer kontaminierten Altlastenstandorten aus Deutschland und Österreich. Die PAK wurden unterteilt in EPA-PAK & methyl-PAK, NSO(hetero)-PAV und PAK-Derivate & Metabolite (keto-, hydroxy- und sonstige PAV). Die Werte für den Standort Castrop Rauxel stammen aus [Meyer 2006] und die Ergebnisse für die Standorte Wülknitz, Stuttgart und Lünen aus [Schlanges *et al.* 2008]

PAK-Gruppen	Zusammensetzung in %						
	Castrop Rauxel	Wülknitz	Stuttgart	Lünen	Karlsruhe	Brunn a. G.	Offenbach
EPA-PAK & methyl PAK	30	47	83	70	73	83	66
NSO(hetero)-PAV	39	21	12	16	14	9	19
PAK & PAV-Derivate, Metabolite	31	32	5	14	13	8	15

Vergleicht man die in Tabelle 5-2 dargestellte prozentuale Zusammensetzung der EPA-PAK, NSO(hetero)-PAV, hydroxy- und keto-PAV für die verschiedenen mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten, dann fällt auf, dass heterozyklische PAV, keto-PAV und OH-PAV als Metabolite einen Anteil von bis zu 70 % an der Gesamtbelastung des Grundwassers im Bereich des Schadensherdes ausmachen können [Meyer 2006; Meyer *et al.* 2007; Schlanges *et al.* 2008]. Damit zeigt sich deutlich, dass

die NSO(hetero)-PAV wie auch die polaren Derivate und Metabolite der PAK eine sehr hohe Relevanz bei der Betrachtung von teerölkontaminiertem Grundwasser haben.

Wie schon in Tabelle 5-1 zu sehen ist, konnte Naphthalin mit einem sehr hohen Anteil an der Gesamtbelastung des Grundwassers bestimmt werden. Als eine von 45 nachgewiesenen Verbindungen kann Naphthalin die Hälfte an der Gesamtkonzentration ausmachen. Das ist z.B. für die untersuchten Altlasten in Lünen, Offenbach und Brunn am Gebirge (Österreich) der Fall. Nimmt man Naphthalin aus der Betrachtung der prozentualen Anteile heraus, dann verringert sich der Anteil der EPA-PAK deutlich. Dass hat dann zur Folge, dass sich die prozentualen Anteile der übrigen Substanzen, vor allem der Heterozyklen, rechnerisch erhöhen. So steigt z.B. für den Standort Lünen der NSO(hetero)-PAV Anteil von 16 % auf 35 % und für Offenbach von 19 % auf 33 %. Am Standort in Österreich war auch eine rechnerische Erhöhung der Heterozyklenanteiles um 10 % zu verzeichnen. Das verdeutlicht wiederum die hohe Relevanz der NSO(hetero)-PAV und auch der Derivate und Metabolite bei der Betrachtung von mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten.

Die Variation der prozentualen Zusammensetzung an den untersuchten Standorten ist eine Folge des unterschiedlichen Grades und der Art der Kontamination, der mikrobiellen Aktivität sowie des vorherrschenden Redoxsystems (im Boden und Grundwasser) am jeweiligen Standort.

5.2.2 Vorkommen und Vergleich der PAK bzw. PAV-Gruppen

5.2.2.1 EPA- und methyl-PAK

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, gehört die Gruppe der EPA-PAK zu den umfangreich erforschten und häufig betrachteten Substanzen im Zusammenhang mit Umweltfragestellungen. Vor allem bei der Sanierung von terröl-kontaminierten Altlasten, wie z.B. ehemalige Gas- und Imprägnierwerke, spielen diese PAK eine Rolle. Betrachtet werden dabei entweder alle 16 EPA-PAK, die nach der US amerikanischen Umweltbehörde (EPA) als prioritäre Stoffe spezifiziert wurden, oder sechs PAK, welche nach der deutschen Trinkwasserverordnung von Bedeutung sind. Dabei spielen die von der Trinkwasserverordnung vorgegebenen Grenzwerte eine entscheidende Rolle. Für die betrachteten vier EPA-PAK (Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen) gilt für die Summe an Substanz ein Grenzwert von 0,1 µg/l. Das früher in der Trinkwasserverordnung mit berücksichtigte Fluoranthen wurde herausgenommen. Es macht zwar den Hauptanteil am Summenwert aus ist aber im Vergleich zu den anderen fünf Verbindungen toxikologisch unbedeutend [Mendel *et al.* 2001].

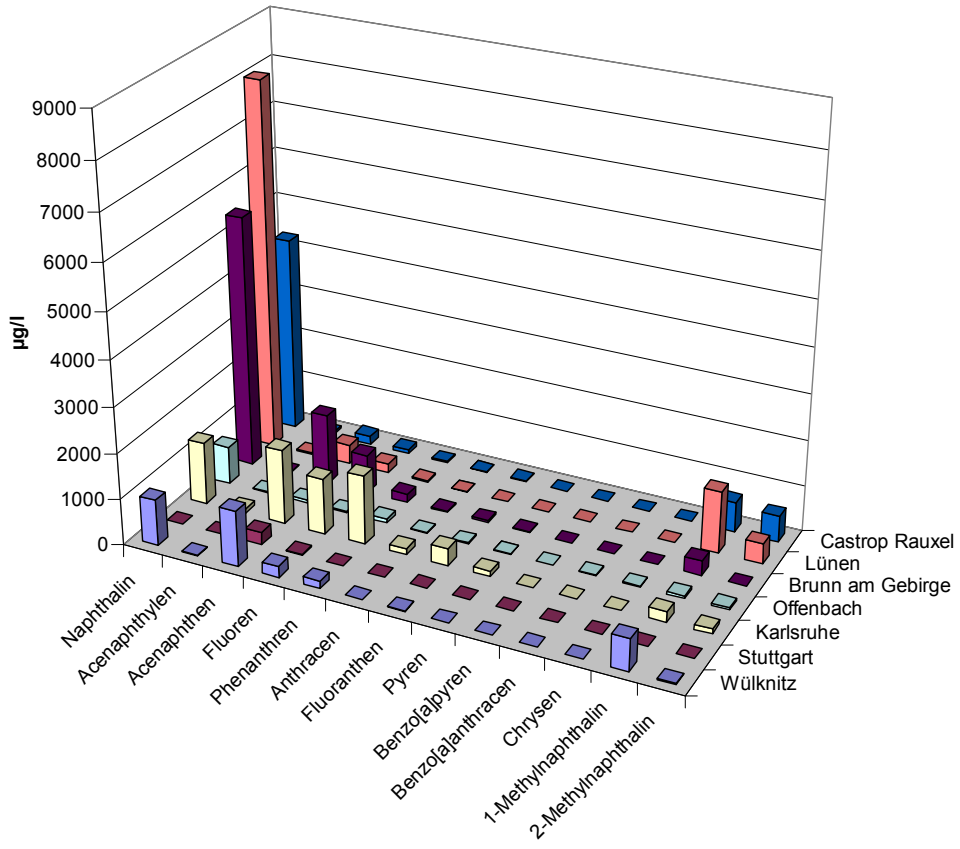


Abb. 5-3: Vorkommen der EPA- und methyl-PAK als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.

Ferner wurde für das früher ebenfalls zur Summe der PAK gehörende Benzo[a]pyren aufgrund seiner kanzerogenen Potenz ein eigener Grenzwert von 0,01 µg/l etabliert [Mendel *et al.* 2001]. In Bezug auf die Sanierung von Altlasten lehnen sich die angestrebten Sanierungszielwerte in der Regel an die festgesetzten Grenzwerte der Trinkwasserverordnung an, da die Trinkwasserqualität bereits den strengsten Richtlinien unterliegt [TrinkwV. 2001].

Da die oben genannten vier Substanzen ausschließlich im Grundwasser der Altlast in Offenbach nachgewiesen werden konnten, wurde auf ihre Darstellung in Abbildung 5-3 verzichtet. Für den Standort Offenbach ist allerdings zu berücksichtigen, dass die vier EPA-PAK (Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]-fluoranthen, Indeno[1,2,3-cd]pyren und Benzo[ghi]perylen) nur in Grundwasserproben detektiert wurden, die nachweislich in direktem Kontakt mit der Teerölphase standen (Tab. 10-14). Im Abstrombereich konnten auch für den Standort in Offenbach keine höhermolekularen EPA-PAK nachgewiesen werden. (Für weiterführende Informationen s. Kapitel 5.3.)

Aus Abbildung 5-3 wird somit deutlich, dass vor allem die niedermolekularen PAK im Grundwasser in zum Teil sehr hohen Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. Das trifft besonders für Naphthalin zu, für das eine kanzerogene Wirkung ebenfalls nicht auszuschließen ist [Sagunski und Heger 2004; Umweltbundesamt 2007; Förster 2008]. Aufgrund der physiko-chemischen Eigenschaften stellt diese Verbindung neben Acenaphthen einen, wenn nicht sogar den Hauptkontaminaten innerhalb der EPA-PAK für die sieben betrachteten Standorte dar. Bedingt durch die hohe Wasserlöslichkeit und die damit verbundene hohe Mobilität gehört Naphthalin zu den unpolaren PAK, die auch weit entfernt von der ursprünglichen Quelle auftreten können [Meyer 2006; Schlanges *et al.* 2008]. Neben Naphthalin wurden darüber hinaus die EPA-PAK Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und die beiden methyl-PAK 1- und 2-Methylnaphthalin als charakteristische unpolare polyzyklische Aromaten für verschiedene Altlasten identifiziert. Auch sie traten in signifikant hohen Konzentrationen auf (Abb. 5-3). Wie die Untersuchungen gezeigt haben, scheinen die übrigen analysierten EPA-PAK für teerölkontaminierte Altlasten eine nur untergeordnete Rolle zu spielen. Das liegt einerseits an ihrem deutlich geringeren Auftreten (Abb. 5-3) und andererseits, wie beim Fluoranthen, an ihrer vernachlässigbaren Toxizität.

5.2.2.2 NSO(hetero)-PAV

Teeröle enthalten neben den 80 % – 90 % PAK auch einen Anteil von bis zu 13 % an NSO(hetero)-PAV [Wright 1985; Zander 1995]. Bei den Heterozyklen handelt es sich um eine Substanzklasse zyklischer organischer Verbindungen, welche neben Kohlenstoff noch andere Atome, sogenannte Heteroatome, im Ringsystem enthalten (Tab. 3-1). Für diese Verbindungsklasse spielen vor allem die Heteroatome Stickstoff (N), Schwefel (S) und Sauerstoff (O) eine wichtige Rolle. Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, sind diese Substanzen im Vergleich zu ihren homologen Aromaten wesentlich polarer und damit auch besser wasserlöslich. Die Folge ist, dass diese Verbindungen in deutlich höheren Konzentrationen im Grundwasser vorkommen. Dieses wird aus den Daten aus Tabelle 5-1 und aus Abbildung 5-4 ersichtlich. Wie bereits in Kapitel 5.2.1 diskutiert, können aufgrund der eben genannten Eigenschaften die NSO(hetero)-PAV einen Anteil von bis zu 40 % an der Grundwasserbelastung mit organischen Schadstoffen ausmachen (Tab. 5-2). Weiterhin kann die Wasserlöslichkeit durch eine Protonierung dieser Verbindungen zusätzlich erhöht werden. Diese mobilen und persistenten Verbindungen können dadurch zur Ausbildung langer Schadstofffahnen an teerölkontaminierten Standorten führen [Johansen *et al.* 1997; Jarsjö *et al.* 2005; Zamfirescu und Grathwohl 2001]. Weiterhin ist es eine Tatsache, dass wie auch für die EPA-PAK die Wasserlöslichkeit mit zunehmendem Alkylierungsgrad und damit steigender Anzahl von Ringen abnimmt.

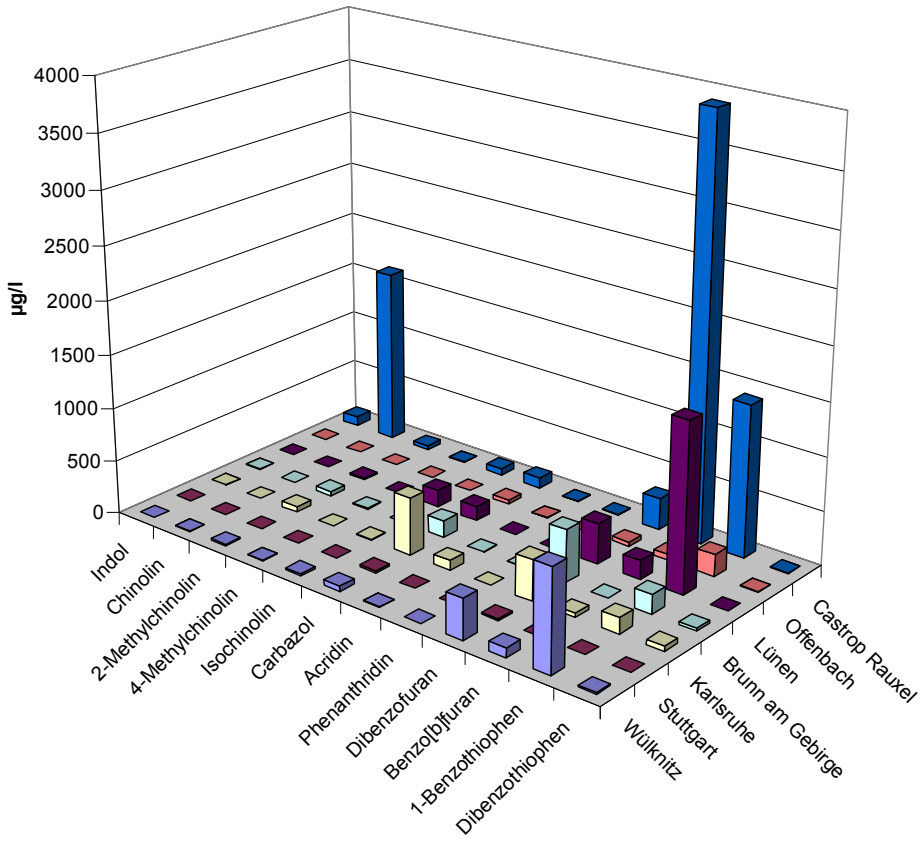


Abb. 5-4: Vorkommen der NSO(hetero)-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.

Das konnte bereits durch Abbildung 5-1 verdeutlicht werden und wird auch anhand von Abbildung 5-4 bestätigt. Für die hier untersuchten Standorte konnten die 2-Ring Heterozyklen (Benzo[b]furan, 1-Benzothiophen, Dibenzofuran u.a.) zum Teil häufiger und in höheren Konzentrationen als die 3-Ring Heterozyklen (Acridin, Phenanthridin und z.B. Carbazol) nachgewiesen werden. Höhermolekulare Heterozyklen sind wie die höhermolekularen unpolaren EPA-PAK weniger im Grundwasser zu erwarten. Aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften gehen sie weniger in Lösung und besitzen eher eine erhöhte Tendenz zur Sorption am Boden, wodurch auch ihr natürlicher Rückhalt zunimmt und eine Verbreitung dieser toxischen Substanzen in Grundwasserfließrichtung einge-schränkt ist [Werner *et al.* 2008; Kern *et al.* 2008].

Bei der Betrachtung der Grundwasserkontamination sind auch die einkernigen Substanzen wie Pyridin, Thiophen oder Furan nur von untergeordneter Rolle. Das liegt darin begründet, dass diese Verbindungen eine hohe Flüchtigkeit besitzen und somit eine gesteigerte Tendenz zur Ausgasung aus dem Boden zeigen. Wie die höhermolekularen NSO(hetero)-PAV sind auch die einkernigen Vertreter dieser Gruppe

kaum oder gar nicht in Grundwasserfließrichtung weg vom Schadensherd zu erwarten [Werner et al. 2008; Kern *et al.* 2008].

Aus den bisherigen Betrachtungen folgt also, dass besonders die 2- und 3-kernigen Heterozyklen aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften und ihres toxischen Potentials (siehe Kapitel 3.1.1) eine wichtige Rolle für teerölkontaminierte Altlasten spielen. In der Vergangenheit wurde diesen Verbindungen jedoch wenig Beachtung geschenkt. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des nationalen KORA-Forschungsprojektes eine Prioritätenliste für NSO(hetero)-PAV erarbeitet, in die auch Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten standortübergreifenden Untersuchung der Grundwasserkontamination eingeflossen sind. Wie der Abbildung 5-4 zu entnehmen ist, sind vor allem die Heterozyklen Chinolin, Carbazol, Dibenzofuran, 1-Benzothiophen und Benzo[b]furan für teerkontaminierte Altlasten von Bedeutung, da diese im Abstrom der betrachteten Schadstofffahnen noch weit entfernt vom Schadensherd nachweisbar waren. Diese Verbindungen sind ebenfalls in der erwähnten Prioritätenliste, welche 20 Substanzen umfasst, enthalten (siehe Leitfaden KORA – TV 2 (Tabelle 8) [Werner *et al.* 2008]).

Möchte man bei der Beurteilung von teerölkontaminierten Altlasten die Verbindungsklasse der PAK um die der NSO(hetero)-PAV erweitern, so wird im KORA- Leitfaden die Empfehlung gegeben, die Summe an Substanz, z.B. den Prüfwert der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung [BBodSchV 1999] von 0,2 µg/l, zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden - Grundwasser heranzuziehen [Werner *et al.* 2008].

5.2.2.3 Keto-PAV

Die Gruppe der keto-PAV umfasst vor allem biologische Abbauprodukte, d.h. Metabolite, der ursprünglichen EPA-PAK und der NSO(hetero)-PAV. Diese werden bislang nicht im Rahmen einer Prioritätenliste erfasst bzw. ihnen wird keine erhöhte Aufmerksamkeit bei der Betrachtung teerölkontaminierter Altlasten gewidmet. In der Regel dienen sie bei der Beurteilung von Altlasten vor allem dem Nachweis eines natürlichen biologischen Abbaus der Ursprungskontaminanten.

Die keto-PAV sind aufgrund ihres Vorkommens in signifikanten Konzentrationen sowie bedingt durch die funktionelle keto-Gruppe und der Fähigkeit zur keto-enol-Tautomerie und der damit verbundenen erhöhten Wasserlöslichkeit, Mobilität und des toxischem Potential [Werner *et al.* 2008] von Relevanz. Dabei können 6(5H)-Phenanthridinon, 9(10H)-Acridinon und 9-Fluorenon als Metabolite von typischen Teerölrückständen betrachtet werden, welche ebenfalls in toxikologischer Hinsicht bei der Betrachtung von Altlastenstandorten von Interesse sind [Mundt und Hollender 2005; Meyer 2006; Meyer *et al*. 2007; Schlanges *et al.* 2008]. Das macht die Untersuchung hinsichtlich

Vorkommen und Verteilung dieser oxidierten Aromaten im Grundwasser sinnvoll und zeigt, dass die Beurteilung von teerölkontaminierten Altlasten um diese Verbindungen erweitert werden sollte.

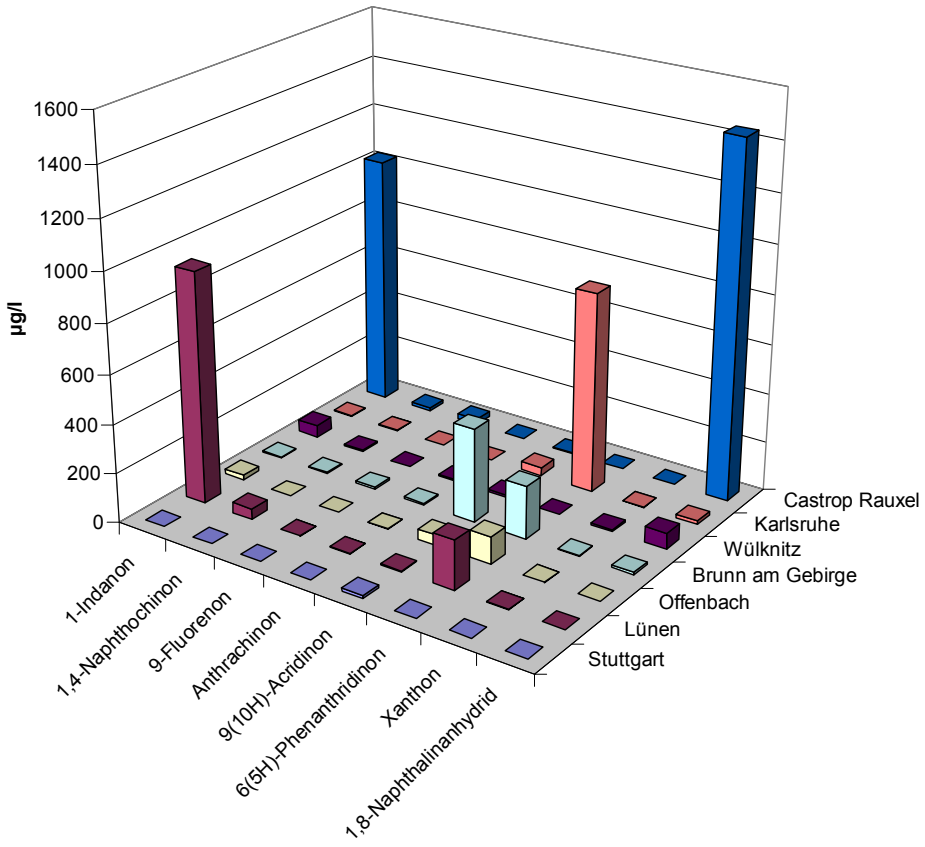


Abb. 5-5: Vorkommen der keto-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.

Abbildung 5-5 lässt deutlich erkennen, dass vor allem die keto-PAV 1-Indanon, 6(5H)-Phenanthridinon und 9(10H)-Acridinon aufgrund ihrer teilweise hohen Konzentrationen für die betrachteten Altlasten von Bedeutung sind. Bis auf 6(5H)-Phenanthridinon konnten diese Substanzen im Grundwasser der sieben untersuchten Standorte, vor allem auch entfernt vom Schadensherd bestimmt werden [Meyer 2006; Meyer *et al.* 2007; Schlanges *et al.* 2008]. Die Messungen ergaben für 9(10H)-Acridinon Konzentrationen von bis zu 400 µg/l, für 6(5H)-Phenanthridinon sogar 800 µg/l. Das keto-PAV mit der höchsten Konzentration an den verschiedenen Standorten ist 1-Indanon mit einem Wert von oberhalb 1 mg/l. Alle übrigen in Abbildung 5-5 dargestellten keto-PAV wurden zwar an fast allen untersuchten Standorten nachgewiesen, dies jedoch mit deutlich geringeren Konzentrationen < 50 µg/l (Tab. 5-1). Nur 1,8-Naphthalinanhydrid scheint für den Standort Castrop Rauxel eine Ausnahme zu bilden. Hohe Konzentrationen dieser Verbindung konnten nur von D. Meyer an einem Standort bestimmt werden

[Meyer 2006]. Aus diesem Grund soll auf diese Verbindung in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

5.2.2.4 Hydroxy-PAV

Die Gruppe der hydroxy-PAV umfasst, wie auch die keto-PAV, homozyklische als auch heterozyklische polyzyklische Aromaten. Es handelt sich bei diesen Verbindungen in der Regel um Derivate oder Metabolite der ursprünglichen EPA- und NSO(hetero)-PAV (Tab. 3-2) [Meyer 2006; Meyer *et al.* 2007; Schlanges *et al.* 2008; Werner *et al.* 2009].

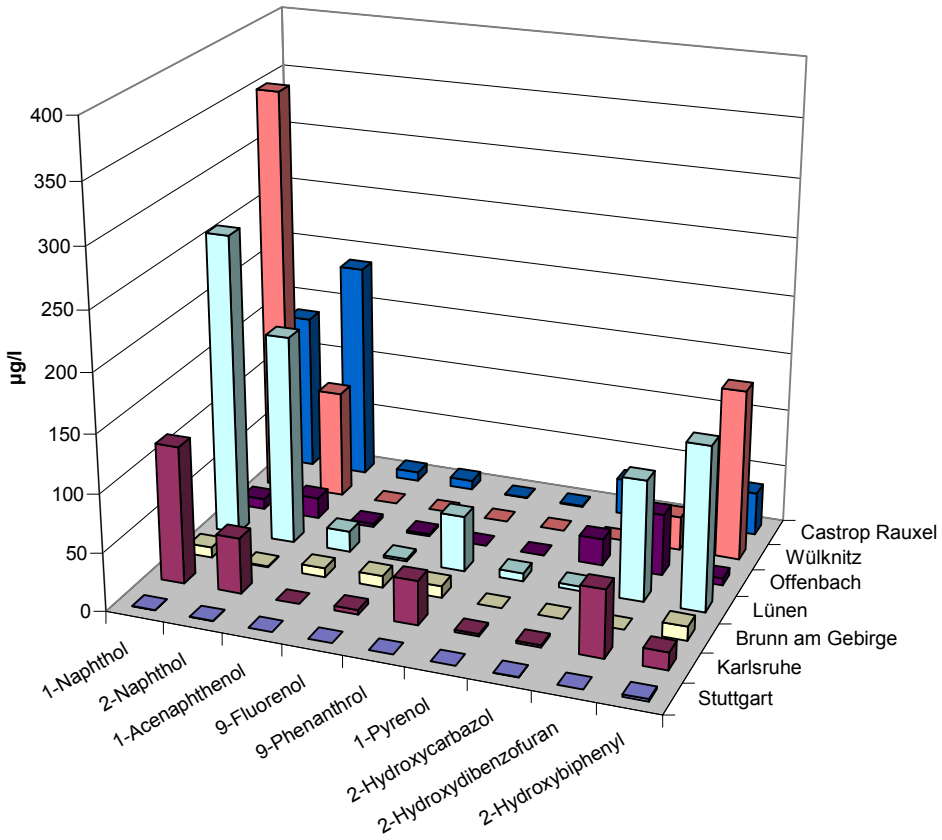


Abb. 5-6: Vorkommen der hydroxy-PAV als maximal gemessene Konzentration an jedem in den Projekten KORA und RUBIN untersuchten Standorten. Die Werte für den Standort Castrop Rauxel sind [Meyer 2006] entnommen.

Betrachtet man diese Gruppe genauer, dann stellt 2-Hydroxychinolin die relevante Substanz unter den hydroxy-PAV dar. Mit nachgewiesenen Konzentrationen für die Standorte Wülknitz und Castrop Rauxel von weit über 1 mg/l (Tab. 5-1) bildet 2-Hydroxychinolin die Hauptkontaminante unter den hydroxylierten PAV. Aufgrund der hohen Konzentration wurde auf die Darstellung des 2-Hydroxychinolins in Abbildung 5-6 verzichtet um eine bessere graphische Betrachtung der übrigen hydroxy-PAV zu ermöglichen. Anhand von Abbildung 5-6 ist deutlich erkennbar, dass z.B. die bekannten Metabolite des Naphthalin, 1-Naphthol und 2-Napthol [Cerneglia 1992; Wilson et al.

1997; Chen und Hung 1999] relevante hydroxy-PAV darstellen. Weiterhin spielen bei der Betrachtung von teerkontaminierten Altlasten auch die hydroxylierten Derivate des Acenaphthens, des Fluorens, Phenanthrens und Pyrens eine Rolle. Jedoch treten diese vier hydroxy- PAK im Vergleich zu anderen hydroxylierten Vertretern in nur geringen Konzentrationen von maximal 50 µg/l an den untersuchten Standorten auf (Tab. 5-1). Neben den Derivaten der EPA-PAK ist als hydroxylierter Vertreter der NSO(hetero)-PAV vor allem das 2-Hydroxydibenzofuran und das 2-Hydroxychinolin zu nennen (Abb. 5-6). Diese beiden Substanzen konnten in Konzentrationen oberhalb von 100 µg/l nachgewiesen werde. Zu dem konnte festgestellt werden, dass diese Verbindungen z.B. am Standort Castrop Rauxel im Abstrom höhere Konzentration aufwiesen, als für den Schadensherd ermittelt wurde. Dieser Umstand zeigt auch hier deutlich den Einfluss der gesteigerten Wasserlöslichkeit und Mobilität der Derivate oder Metabolite im Vergleich zu ihren originären NSO(hetero)-PAK. Für die hydroxylierten Derivate und Metabolite der EPA-PAK kann die gleiche Aussage getroffen werden. Aufgrund der bereits für den Schadensherd bestimmten geringen Konzentrationen waren im Abstrom oftmals keine positiven Nachweise möglich (z.B. durch Verdünnungseffekte). Darüber hinaus ist noch eine weitere Verbindung unter den hydroxylierten Substanzen von Relevanz, dass 2-Hydroxybiphenyl. Dabei handelt es sich wie in Abbildung 5-7 dargestellt um das Transformationsprodukt des Dibenzothiophen.

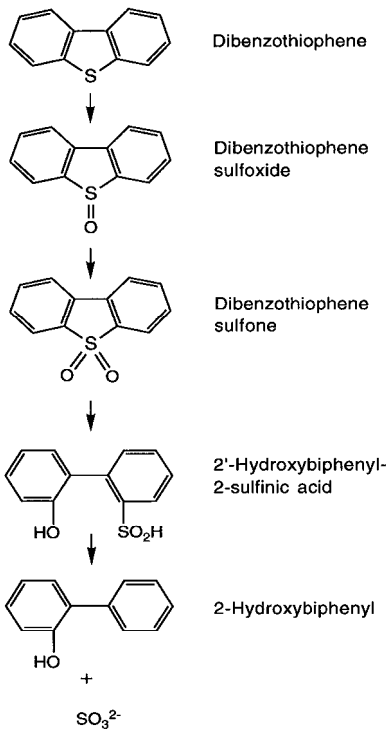


Abb. 5-7: Desulfurisation von Dibenzothiophen unter Oxidation des S-Heteroatoms [Bressler *et al.* 1998].

Diese Verbindung gehört als Biphenyl laut Nomenklatur eigentlich nicht zu den polyzyklischen Aromaten, dennoch wird sie als relevanter Kontaminant mit in die Betrachtungen einbezogen. Grund ist vor allem das hohe toxikologische Potenzial dieser Verbindung [Blotevogel et al. 2007] sowie deren Bildung durch aeroben Abbau des typischen Teerölinhaltsstoffes Dibenzothiophen [Bressler *et al.* 1998; Werner *et al.* 2008]. Der positive Nachweis dieser Substanz an vielen teerölkontaminierten Altlastenstandorten sowie bei den auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (Abb. 5-6) führte zur Aufnahme des 2-Hydroxybiphenyls in die Top 10 der Prioritätenliste [Werner *et al.* 2008].

5.3 Standort Offenbach – Teeröl und Grundwasser-zusammensetzung

Dem Standort Offenbach soll wegen der Verfügbarkeit von standorttypischem Teeröl ein separates Kapitel gewidmet werden. In der Regel war bei der Untersuchung von teerkontaminierten Altlasten der Zugang zur direkten Schadensquelle bzw. der Urkontamination nicht mehr möglich.

Die am Standort Offenbach nicht mehr vorhandene Teerfabrik bestand aus einer Vielzahl unterschiedlicher Gebäude. Dazu zählten z.B. das Kesselhaus zur Teerdestillation, mehrere Hallen für die Lagerung von Pech sowie Bürogebäude. In den späten 20er Jahren des vorigen Jahrhunderts erfolgte eine Erweiterung um Laboratorien sowie Kühl- und Entwässerungseinrichtungen. Im Jahr 1931 wurde die Produktion der Fabrik eingestellt und das Gelände wurde im Laufe der Zeit als Lagerfläche für verschiedene Güter genutzt. Da das Gelände in der Folgezeit nicht gesichert wurde, finden sich die schädlichen Rückstände der Teerherstellung mittlerweile auf einem 1000 qm großen Gelände und reichen bis in eine Bodentiefe von 2 m. Diese Bodenkontamination führt direkt zu einer Verschmutzung der Grundwasser führenden Schicht mit organischen Schadstoffen wie PAK.

Bei denen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es möglich, eine Probe des Teeröles vom Standort zu erhalten. Dabei handelt es sich um Teeröl welches in der Produktionszeit der Teerfabrik in den Boden und somit auch in das Grundwasser gelang. Da die Teerölschicht im Grundwasserleiter überaus mächtig war, wurde und wird dieses in regelmäßigen Abständen vor Ort abgepumpt, in einem Tank gelagert (Abb. 5-8) und dann einer entsprechenden Entsorgung zugeführt. Bei dem in dieser Arbeit betrachteten Teeröl handelt es sich um eine Probe aus dem Lagertank (Abb. 5-8), welcher ein Teeröl-Wasser-Gemisch enthält.

Abb. 5-7: Gefördertes Teeröl vom Standort der ehemaligen Teerfabrik in Offenbach. Das Teeröl wurde direkt aus einem Brunnen abgepumpt und bis zur weiteren Entsorgung in speziellen Tanks gelagert (CDM Consult GmbH).

Neben den unpolaren PAK und den methyl-PAK konnten im Teeröl die relevanten NSO(hetero)PAK wie Dibenzothiophen, Carbazol, Dibenzofuran, 1-Benzothiophen und Acridin zweifelsfrei nachgewiesen werden. Um einen Vergleich zwischen Teeröl und Grundwasser machen zu können, wurde darüber hinaus Wasser aus direkter Schadensnähe benötigt. Erfreulicherweise war es für den Standort möglich, eine Grundwasserprobe zu erhalten, die von Teeröl unterschichtet war. Das stellte sicher, dass ein direkter Kontakt zwischen Wasser und Teeröl bestand.

Betrachtet man das Ergebnis der untersuchten Grundwasserproben aus Tabelle 5-1, dann fällt auf, dass im Grundwasser neben den originären EPA- und NSO(hetero)-PAK auch eine Vielzahl von keto- und hydroxy-PAV oberhalb von 1 µg/l nachweisbar war. Hierbei sind z.B. 1-Indanon, Cumarin, 6(5H)-Phenanthridinon, 9(10H)-Acridinon, Benzanthron, das 1- und 2-Naphthol, 2-Hydroxycarbazol, 2-Hydroxy-dibenzofuran und das 2-Hydroxybipenyl sowie zwei cyano-PAK (Tab. 10-14) zu nennen. Diese Derivate bzw. Metabolite konnten im originären Teeröl nicht nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass sich die Metabolite und Derivate erst an der Grenzfläche Teeröl-Wasser aufgrund von biologischen Abbauprozessen oder chemischen Transformations-reaktionen gebildet haben können. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Konzentration dieser Verbindungen in Grundwasserfließrichtung zunahm (Tab. 10-14). Das liegt natürlich vor allem in der sehr guten Wasserlöslichkeit und der einhergehenden Mobilität der Verbindungen begründet (Abb. 5-1). Dieses Ergebnis zeigt wiederholt, welche Relevanz die Metabolite und Derivate, neben den originären EPA- und NSO(hetero)-PAK, für teerkontaminierte Altlasten besitzen.

Das Gebiet um die ehemalige Teerfabrik Lang in Offenbach gehört ebenfalls zu den aktuellen Sanierungsgebieten. Dort sollte die Altlastensanierung mittels eines „Funnel & Gate“-Systems erfolgen. Dabei handelt es sich nicht um eine klassische Sorptionswand (Aktivkohle als reaktives Material), sondern um eine Mischform aus einer Sorptions- und Nährstoff freisetzender Wand. Neben der reinen Sorption an das reaktive Material sollen in Offenbach die Schadstoffe, wie PAK, auch biologisch abgebaut werden [Birke *et al.* 2006; Binder 2008]. Da es sich bei dem in Offenbach befindlichen System um eine Pilotanlage im eingeschränkten Betrieb handelte, konnte der Standort hinsichtlich des „Funnel & Gate“-Systems selbst nicht untersucht werden. Aus diesem Grund findet der Standort der ehemaligen Teerfabrik Lang in Offenbach im nachfolgenden Kapitel 6 keine weitere Berücksichtigung.

6. Reaktive Aktivkohlewände zur Grundwassersanierung PAK-kontaminierter Standorte

Bei der Betrachtung teerölkontaminierter Altlasten spielt die Rückführung und Revitalisierung dieser oftmals brach liegenden und mit Schadstoffen belasteten Flächen eine zentrale Rolle. Für dieses Flächenrecycling steht eine Vielzahl möglicher Sanierungskonzepte zur Verfügung, welche bereits in Kapitel 3.3 benannt bzw. ausführlich beschrieben wurden. Welche der möglichen Sanierungstechniken für den jeweiligen Schadensfall zum Einsatz kommt, hängt entscheidend von der Art sowie von der Ausprägung der Kontamination und des Gefahrenpotentials für Mensch und Umwelt ab. Als sichere Maßnahmen zur Verhinderung des Vordringens einer bestehenden mit Teer belasteten Grundwasserfahne in unbelastete Gebiete haben sich die Sanierungsverfahren „Pump and Treat“ und der Einbau reaktiver Wände bewährt. Durchströmte Reinigungswände gelten dabei als ein neues Verfahren zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen direkt im Aquifer. Es handelt sich dabei um ein passives Sanierungsverfahren, welches ohne nennenswerten oder gar keinen Energieeintrag von außen erfolgen kann. Diese in den Boden eingebrachten Wände unterbinden oder reduzieren den Schadstoffstrom, wohingegen das Grundwasser selbst die Wand passieren kann. Details zu Konzeption und Funktion von reaktiven Wänden wurden bereits im Kapitel 3.3.1 behandelt.

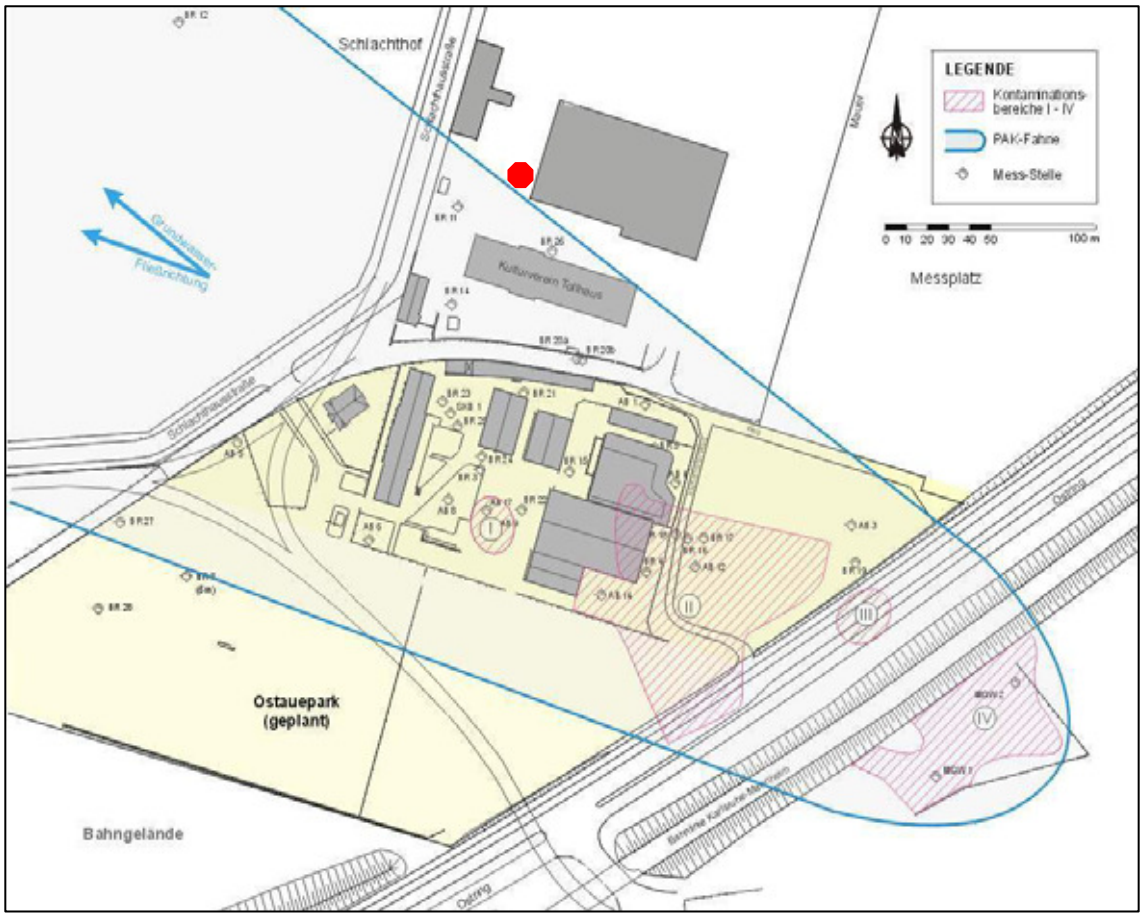
Wie schon zuvor beschrieben, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene teerölkontaminierte Altlastenstandorte untersucht. Im Zusammenhang mit reaktiven Wandsystemen sind die PAV-Altlasten in Karlsruhe und Brunn am Gebirge (Österreich) interessante Standorte. Diese beiden Strandorte besitzen eine langjährig in Betrieb befindliche reaktive Wand mit einer Aktivkohlefüllung zur Abreinigung des mit PAK kontaminierten Grundwassers.

Bei den Untersuchungen sollten erstmalig besonders die in der Schadstofffahne befindlichen NSO(hetero)-PAV sowie Derivate und Metabolite der PAK und PAV betrachtet werden. Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, fanden diese Substanzen bisher keine weitere Berücksichtigung bei der Betrachtung und bei dem regulären Monitoring dieser Standorte. Vor allem der Rückhalt dieser Verbindungen durch die mit Aktivkohle gefüllten Wandsysteme wird in diesem Kapitel genauer untersucht und dargestellt. Zudem werden die Ergebnisse eines Säulenversuches vom Standort Lünen (ehemaliger Standort einer geplanten reaktiven Wand) mit dem dortigen belasteten Grundwasser zur exemplarischen Beschreibung des Rückhaltevermögens von Aktivkohle für PAK, PAV und BTEX benutzt.

6.1 Standort Karlsruhe

6.1.1 Historie des Altlastenstandortes

In der Oststadt von Karlsruhe wurde in den Jahren von 1885 bis 1965 das städtische Gaswerk betrieben. Das betreffende Gelände wurde im Westen begrenzt von der Schlachthausstraße, der Bahnlinie Manheim-Basel im Osten und der Durlacher Allee im Norden (Abb. 6-1). Aus den verschiedenen Produktions- wie auch Lagerbereichen gelangte im Verlauf von Jahrzehnten Teeröl in den Untergrund. Das verursachte eine bis heute präsente Verunreinigung des Grundwassers und des Bodens mit vor allem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und BTEX. Die betreffenden Bereiche der Hauptkontamination sind in Abbildung 6-1 als schraffierte Flächen dargestellt.



Bereich der Grundwasserhaltungsmaßnahme 2001 - 2003

Abb. 6-1: Darstellung des Geländes des ehemaligen Gaswerkes „Karlsruhe Ost“. Es sind die verschiedenen Grundwassermessstellen auf dem Gelände eingezeichnet. Als schraffierte Flächen wurden die mit PAK kontaminierten Bereiche dargestellt. [Kühlers und Kohler 2007]

Da große Bereiche des ehemaligen Gaswerkes in der Vergangenheit bereits versiegelt wurden, besteht keine unmittelbare Gefahr für die Gesundheit der Bevölkerung. Als zusätzliche Sicherungsmaßnahme erfolgte eine Auskofferung von mehr als 10.000 Tonnen kontaminiertem Bodenmaterial. Trotzdem konnte eine Verunreinigung des Grundwassers nicht vermieden werden. Ursache dafür war die langsame und stetige Ausbreitung der Schadstofffahne in Richtung Nordwesten (Grundwasserfließrichtung). Aus diesem Grund war eine Sanierung dieses Areals unvermeidbar.

Im Zusammenhang mit einer Machbarkeitsstudie und weiteren Gutachten wurde 1996 die Sanierungsnotwendigkeit für den Standort Karlsruhe festgestellt und die „Funnel & Gate"-Technik als für den Standort geeignete und wirtschaftlichste Sanierungsmaßnahme empfohlen [Regierungspräsidium Karlsruhe 2008]. Bei einem „F&G"-System wird nach [Starr und Cherry 1994] der Grundwasserstrom mittels einer wasserdichten Spundwand gezielt aber passiv auf einen oder mehrere Gates hingeleitet. Diese Gates sind Reaktoren die mit Aktivkohle gefüllt sind. Strömt das kontaminierte Grundwasser nun durch ein Gate, so werden die Schadstoffe aus dem Grundwasser durch die Aktivkohle entfernt bzw. zurückgehalten. Detailliertere und weiterführende Informationen zur „Funnel & Gate"-Technik als Bauform einer reaktiven Aktivkohle-Wand sind den Kapiteln 3.3.1.2 bis 3.3.1.4 zu entnehmen.

In den Jahren 2000/ 2001 wurde das „Funnel & Gate" System in Karlsruhe gebaut und in Betrieb genommen. Die in Abbildung 6-2 schematisch dargestellte Anlage ist ein auf 250 m full scale „F&G" mit 8 Gates, die ca. 18 m Tief im Boden eingebaut und mit Aktivkohlegranulat gefüllt sind [Stadtwerke Karlsruhe 2000; Birke *et al.* 2003 und 2004; Kühlers und Kohler 2007].

6.1.2 „Funnel & Gate" - System zur Grundwassersanierung am Standort in Karlsruhe

Die einzelnen A-Kohle Reaktoren der reaktiven Wand werden, wie in Abbildung 6-2 ersichtlich, durch seitliche Verfilterungen vom Grundwasser durchströmt, wodurch eine Abreinigung des mit organischen Schadstoffen belasteten Grundwassers erreicht wird. Breits in den Jahren 2001 bis 2003, d.h. kurz nach der Inbetriebnahme der reaktiven Wand kam es zu einer signifikanten Nordumströmung (s. Abbildung 6-4) [Birke *et al.* 2004 und 2006; Kühlers und Kohler 2007]. Dieses wurde durch eine regionale ungünstige Grundwasserfließrichtung begünstigt welche in direktem Zusammenhang mit einer gleichzeitig durchgeführten Grundwasserhaltungsmaßnahme im Norden der Schadensherde stand (s. Abbildung 6-1).

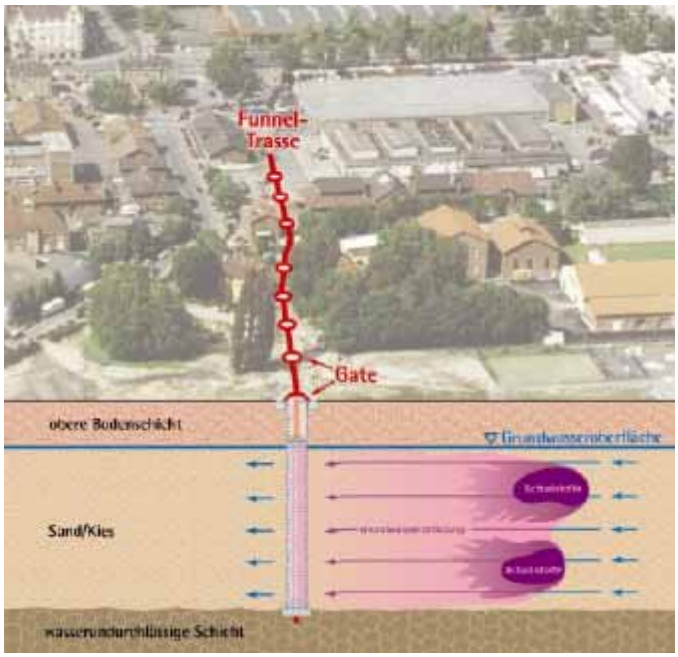


Abb. 6-2: „Funnel & Gate"-System auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerks Karlsruhe-Ost [Stadtwerke Karlsruhe 2000].

Im gleichen Zeitraum traten Probleme mit der Abreinigungsleistung einiger Gates auf, die durch eine Überströmung der Aktivkohle verursacht wurden. Durch eine Verlängerung der Gates nach oben konnte die Funktion der Gates wieder hergestellt werden. Bereits im Frühjahr 2004 konnte die Anlage wieder sehr gute Werte für die Abreinigungsleistung liefern [Birke *et al.* 2004 und 2006; Kühlers und Kohler 2007].

Das System wird regelmäßig durch die Stadtwerke Karlsruhe hinsichtlich der Abreinigungsleistung überprüft. Dieses Monitoring wird aber ausschließlich für die EPA-PAK vorgenommen. Für die acht Aktivkohlereaktoren konnte demnach eine Abreinigungsleistung von bis zu 99,9 % für die PAK (ohne Naphthalin) und 100 % für Benzol ermittelt werden [Kühlers und Kohler 2007]. Wie bereits in Kapitel 5 festgestellt wurde, ist es nicht ausreichend PAK-Schadensfälle die saniert wurden nur hinsichtlich der EPA-PAK zu überwachen. Im Fall von reaktiven Wandsystemen, wie in Karlsruhe, könnte das Auftreten weiterer problematischer Verbindungen zu Veränderungen in den konzipierten Standzeiten der Reaktoren führen. Im Gegensatz zu den EPA-PAK besitzen die NSO(hetero)-PAV unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften. Für diese Substanzen sind nur geringe Kenntnisse über das Adsorptionsverhalten an Aktivkohle vorhanden. Aus diesem Grund ist es wichtig, das Auftreten wichtiger NSO(hetero)-PAV, sowie der Derivate und Metabolite der PAK und PAV für Standorte reaktiver Wände zu ermitteln und ihre Relevanz, auch hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens für den Standort zu bestimmen.

Die Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAK, PAK-Derivate und der alkylierten PAK (ohne EPA-PAK und BTEX) wird in Abbildung 6-3 für das Sanierungsgebiet Karlsruhe in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd Richtung des „F&G“-Systems veranschaulicht. Für die Darstellung erfolgte eine Beschränkung auf die Angabe der Konzentrationen der höchst kontaminierten Grundwassermessstelle und der Zu- bzw. Abstromkonzentrationen. Betrachtet man den Schadensherd gemäß Abb. 6-3 sowie die Daten aus Tabelle 5-1 und 6-1 so wird deutlich, dass im untersuchten Grundwasser neben den EPA-PAK eine Vielzahl von unpolaren alkylierten PAK sowie heterozyklischen Verbindungen und Metabolite identifiziert und quantifiziert werden konnten.

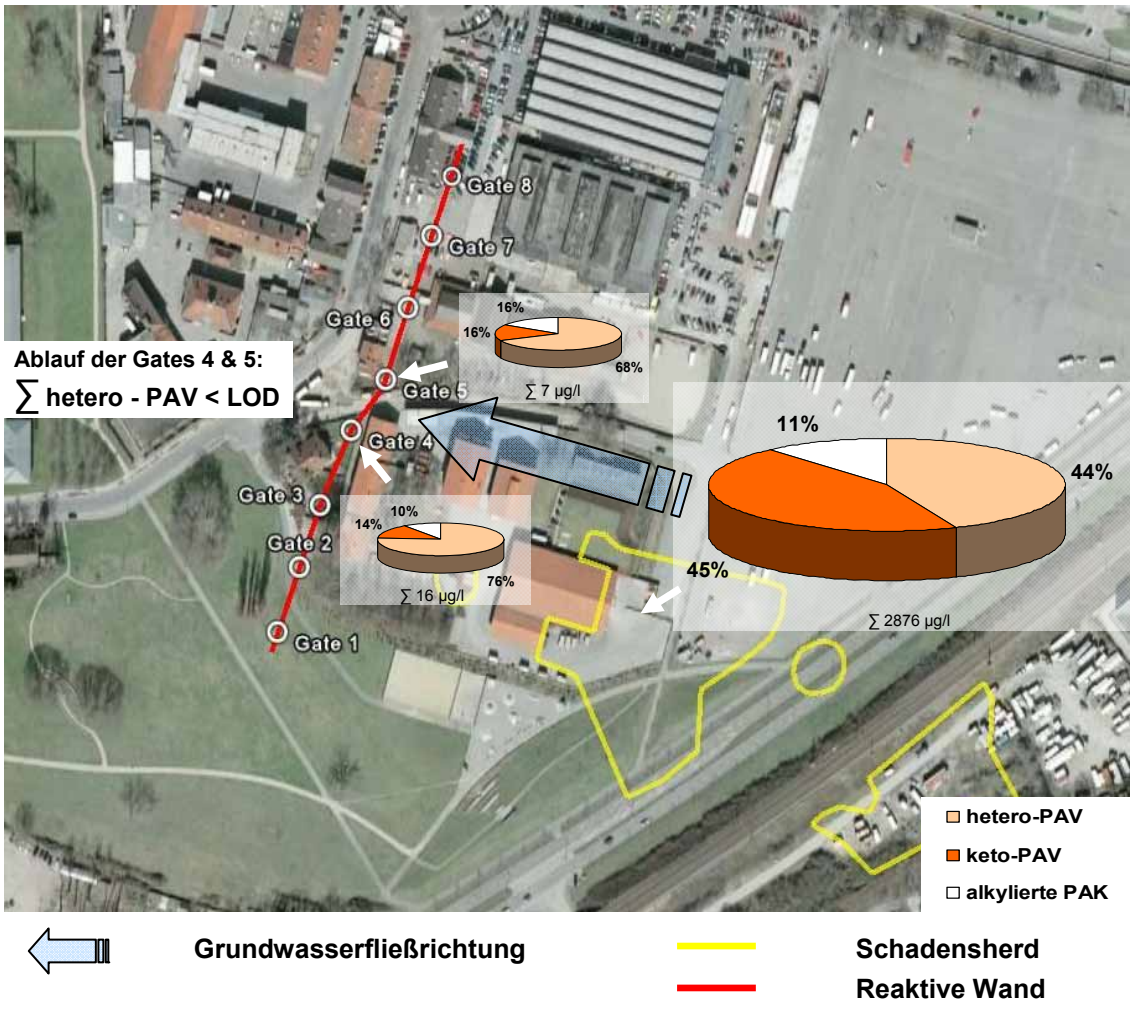


Abbildung 6-3: Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAV, PAK/PAV- Derivate & Metabolite und alkylierten PAK im Grundwasser des ehemaligen Gaswerksstandortes Karlsruhe Ost (Probenahme Juli 2007). Die Konzentrationen nehmen in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd in Richtung des „Funnel & Gate“-Systems ab. Alle im Zulauf der Gates nachgewiesenen Verbindungen wurden durch die mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren aus dem Grundwasser eliminiert. Im Ablauf der Gates wurden keine heterozyklischen PAV oder Derivate nachgewiesen.

Vor allem im Bereich des Schadensherdes, d.h. der Grundwassermessstelle AB12 (s. Abb. 6-1), konnten für 35 verschiedene Verbindungen eine Konzentration von insgesamt 2876 µg/l bestimmt werden. Anhand der Abbildung 6-3 wird deutlich, dass sich die Konzentrationen und die prozentuale Zusammensetzung der Verbindungen im Zulauf der Gates im Vergleich zum Schadensherd (Tabelle 5-1; Tabelle 6-1) deutlich verringern. Im Zulauf konnten noch 1-Benzothiophen, Isochinolin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Carbazol als NSO(hetero)-PAV nachgewiesen werden. Neben den genannten klassischen hetero-zyklischen PAV konnten im Zulauf noch 6(5)-Phenanthridinon (keto-PAV) und 1-Methylnaphthalin (alkylierte PAK) detektiert werden. Im Ablauf der Gates wurde keine Substanz oberhalb der Nachweisgrenze detektiert. Die im Zulaufwasser auftretenden PAV wurden somit vollständig durch die Aktivkohle abgereinigt

Wie aus Tabelle 6-1 zu entnehmen ist, konnten im Gegensatz zum Schadensherd (Tabelle 5-1) im direkten Zustrom zu den beiden betrachteten Gates 4 und 5 der reaktiven Wand deutlich geringere Konzentrationen von 325 µg/l (Gate 4) und 244 µg/l (Gate 5) nachgewiesen werden, was vermutlich in der sehr langsamen Grundwasser-fließgeschwindigkeit und somit in einer langsamen Ausbreitung der Schadstofffahne begründet ist.

Tab. 6-1: Konzentrationen der PAK und PAV im Zustrom und Abstrom der Gates 4 und 5 sowie die berechnete Abreinigungsleistung. Die Daten für die reaktive Wand in Karlsruhe wurden im Rahmen der Probenahme im Juli 2007 ermittelt.

	G4Z [µg/l]	G4A [µg/l]	Reinigungs-leistung %	G5Z [µg/l]	G5A [µg/l]	Reinigungs-leistung %
EPA-PAK (ohne Naphthalin)						
Acenaphthylen	7	< 0,05	**100**	1	< 0,05	**100**
Acenaphthen	287	0,1	**99,9**	224	0,4	**99,8**
Fluoren	0,8	< 0,06	**100**	0,4	< 0,06	**100**
Phenanthren	0,1	< 0,03	**100**	0,1	< 0,03	**100**
Anthracen	0,4	< 0,04	**100**	0,2	< 0,04	**100**
Fluoranthen	1	< 0,03	**100**	0,2	< 0,03	**100**
Pyren	1	< 0,03	**100**	0,4	< 0,03	**100**
1-Methylnaphthalin	2	< 0,05	**100**	1	< 0,05	**100**
NSO-PAV						
Isochinolin	0,2	< 0,09	**100**	< 0,09	< 0,09	**-**
Carbazol	0,1	< 0,04	**100**	< 0,04	< 0,04	**-**
1-Benzothiophen	0,9	< 0,04	**100**	0,6	< 0,04	**100**
Dibenzothiophen	0,4	< 0,05	**100**	0,2	< 0,05	**100**
Dibenzofuran	0,6	< 0,04	**100**	0,3	< 0,04	**100**

Für die im Rahmen dieser Arbeit im Bereich der Kontaminationsquelle bestimmten BTEX konnten Konzentrationen von 132 µg/l nachgewiesen werden. Für die beiden untersuchten Gates war es allerdings nicht möglich, eine dem Schadensherd vergleichbare Vielfalt im Auftreten dieser Verbindungen zu bestimmen. Für die beiden betreffenden Gates konnten im Zustrom nur die NSO(hetero)-PAV Isochinolin, Carbazol, 1-Benzothiophen, Dibenzofuran und Dibenzothiophen sowie das keto-PAV 6(5H)-Phenanthridinon und das unpolare alkyl-PAK 1-Methylnaphthalin nachgewiesen werden. Damit ist der Zustrom der Gates 4 und 5 insgesamt nur mit sehr geringen Mengen von organischen Schadstoffen belastet. Für die beiden betrachteten Gates ergab sich demnach eine Abreinigungsleistung für die EPA - PAK (ohne Naphthalin) von nahezu 100 %, wie es auch durch die Stadtwerke Karlsruhe festgestellt wurde.

Die im Zustrom der Gates auch nachgewiesenen Verbindungen wie keto-PAV und alkylierte PAK konnten ebenfalls vollständig durch die A-Kohle adsorbiert und somit aus dem Grundwasser entfernt werden. Es ergab sich demnach für die im Zustrom der Gates identifizierten NSO(hetero)-PAV eine Abreinigungsleistung von 100 % (Tabelle 6-1).

Unter Berücksichtigung der im Rahmen der Probenahme 2007 ermittelten Gehalte an NSO(hetero)-PAV im Zustrom der reaktiven Wand könnte eine grobe Standzeit-abschätzung vorgenommen werden. Eine Abschätzung der Standzeit macht allerdings nur dann Sinn, wenn ein im „kontinuierlichen“ Betrieb befindliches System betrachtet wird. Für den hier betrachteten Fall am Standort Karlsruhe bedeutet das, dass mit den im Rahmen der Probenahme 2007 ermittelten Konzentrationen keine repräsentative Abschätzung durchgeführt werden kann, da zum Zeitpunkt der Probenahme das Phänomen der Nordumströmung aufgetreten war. Wie in Abbildung 6-4 deutlich zu sehen ist, kam es wie in den Jahren 2001 und 2003 zu einer Änderung der Grundwasserfließrichtung und somit auch zu einer veränderten Fließrichtung der Schadstofffahne in nördliche Richtung. Dies ist deutlich an dem hohen Anstieg der Konzentrationen für die Grundwassermessstellen MNF 1 und MNF 2 ab März 2007 erkennbar (Abb. 6-4). Aufgrund der Verschiebung der Grundwasserfließrichtung kann demnach angenommen werden, dass sich unter Umständen die Zusammensetzung bzw. der Gehalt des Zustromes an polyzyklischen aromatischen Verbindungen zu den Gates 4 und 5 signifikant verändert hat. Die Abschätzung mit den im Sommer 2007 ermittelten Daten für diese beiden Reaktoren würde somit zu unrealistischen Standzeiten führen. Eine vertretbare und repräsentative Abschätzung der Reaktor-standzeit war demzufolge im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

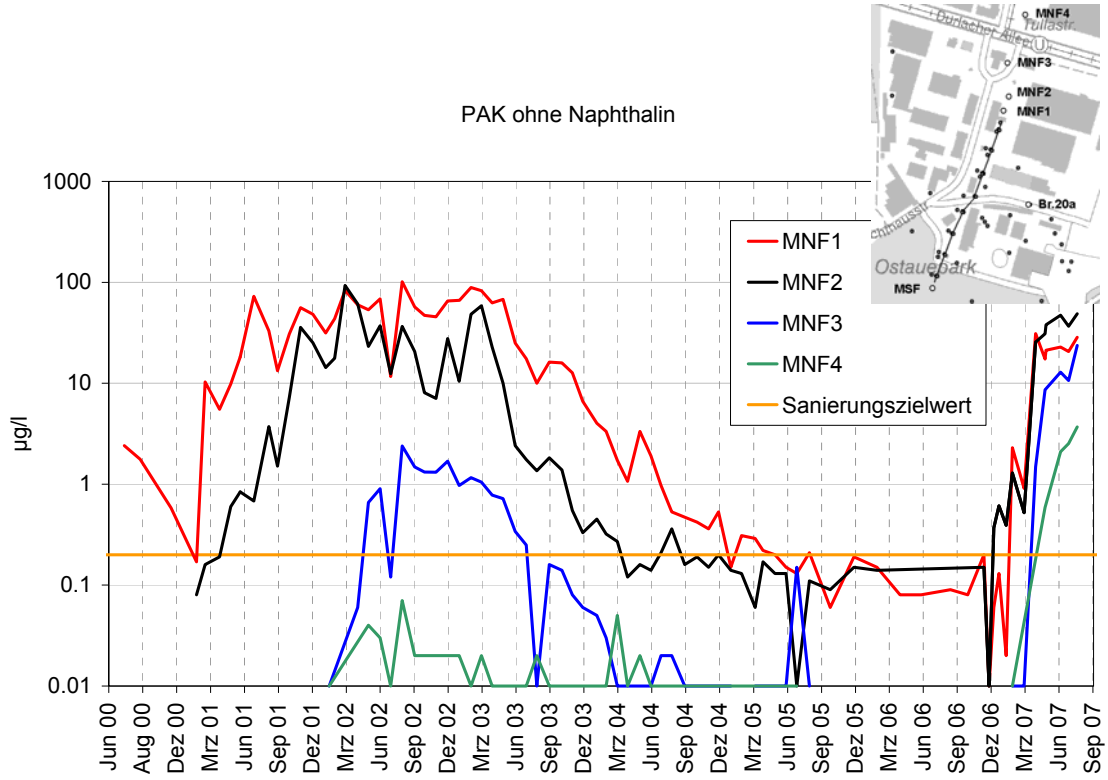


Abb. 6-4: Darstellung der PAK-Konzentrationen (ohne Naphthalin) für vier Grundwassermessstellen im Norden der reaktiven Wand in Karlsruhe. Es ist der Verlauf über einen Zeitraum von sieben Jahren abgebildet. Man erkennt deutlich den Anstieg der Konzentrationen in den Jahren 2001 bis 2003, was in direktem Zusammenhang mit einer durchgeführten Grundwasserhaltungsmaßnahme im Norden der Wand steht. Nach Ende dieser Maßnahme und nachfolgendem Zurückschwenken der Schadstofffahne in die alte Fließrichtung sanken die Konzentrationen wieder, bis es Anfang 2007 zu einer erneuten Nordumströmung kam. Die Abbildung ist aus [Kühlers und Kohler 2007] entnommen.

Die mit Hilfe von Abbildung 6-4 veranschaulichte Nordumströmung zeigt, dass es sich hier um ein schwer kalkulierbares Problem für den Betrieb der reaktiven Wand handelt. Aus diesem Grund streben die Stadtwerke Karlsruhe als dauerhafte Lösung eine Verlängerung des Funnel um ca. 30 m in Richtung Norden an um so eine Umströmung mit kontaminiertem Grundwasser zu vermeiden. Zusätzlich soll im Rahmen dieser geplanten Verlängerung das System um ein weiteres Gate, d.h. Gate 9, erweitert werden, was natürlich mit hohen Kosten für den Standort verbunden ist [Kühlers und Kohler 2007]. Diese geplante bauliche Erweiterung der reaktiven Wand soll das Problem einer Umströmung lösen um die Sanierung des betreffenden Areals und den einwandfreien Betrieb der Anlage langfristig sicherzustellen.

6.2 Standort Brunn am Gebirge (Österreich)

6.2.1 Historie und Standortgegebenheiten der Altlast

Auf dem Gelände des heutigen Businesspark Campus21 (siehe z.B. Abbildung 6-6 und 6-8) in Brunn am Gebirge befand sich in den Jahren 1878 bis 1932 auf einer Fläche von 6 ha eine Teerfabrik mit mehreren Destillationskesseln und danach von 1933 bis 1965 eine Linoleumfabrik (Abbildung 6-5 und 6-6). Nach der Stilllegung und dem Abbruch der Linoleumfabrik im Jahr 1965 wurde das Gelände bis 1975 als Lager benutzt.

Abb. 6-5: Situation am ehemaligen Altlastenstandort in Brunn am Gebirge bis 1974 vor der Flächenrevitalisierung [Schad 2007]. Dargestellt ist das Gelände der ehemaligen „Linoleumfabrik Brunn“ der österreichischen Linoleum-, Wachstuch- und Kunstleder-fabriken A.G.

Aufgrund der komplexen Nutzungsgeschichte resultierte eine charakteristische Bodenbelastung durch feste und flüssige Rückstände der Teerverarbeitung, Linoleumherstellung sowie von Betriebsmitteln. Vor allem Ablagerungen von Teer-, Schlacken- und Aschenresten, Gruben von kristallinem Naphthalin sowie Bereiche extrem hoher Konzentration an Teerölinhaltsstoffen stellen die Hauptkontaminations-quellen des Areals dar (Abb. 6-6). Aufgrund der langen und unterschiedlichen Nutzung des Geländes wurde in unterschiedlichen Zeiträumen kontaminiertes Material zur Auffüllung des Bodens, d.h. zum Geländeausgleich verwendet. Eingesetzte Materialien waren dabei vor allem die Produktionsreste wie z.B. Teerraffinate und Dachpappe der jeweils ansässigen Industrie [Niederbacher 1999; Niederbacher und Gregori 1999; Birke *et al.* 2004 & 2006]. Das führte über Jahrzehnte zu einer Boden- und Grund-wasserbelastung mit PAK, BTEX und weiteren monozyklischen Aromaten, wie z.B. Indan, CKW und Phenole, als Hauptkontaminanten. Der Bereich der noch heute vorliegenden hohen Boden- und Grundwasserkontamination ist in Abbildung 6-6 schematisch dargestellt. In einer Messkampagne in den Jahren 1998/ 1999 wurden im Rahmen der durchgeführten Grundwasseruntersuchungen Konzentrationen z.B. von 8,6

mg/l für die EPA-PAK, 0,3 mg/l für Phenole und 0,29 µg/l für Benzol bestimmt [Niederbacher und Gregori 1999; Birke *et al.* 2004].

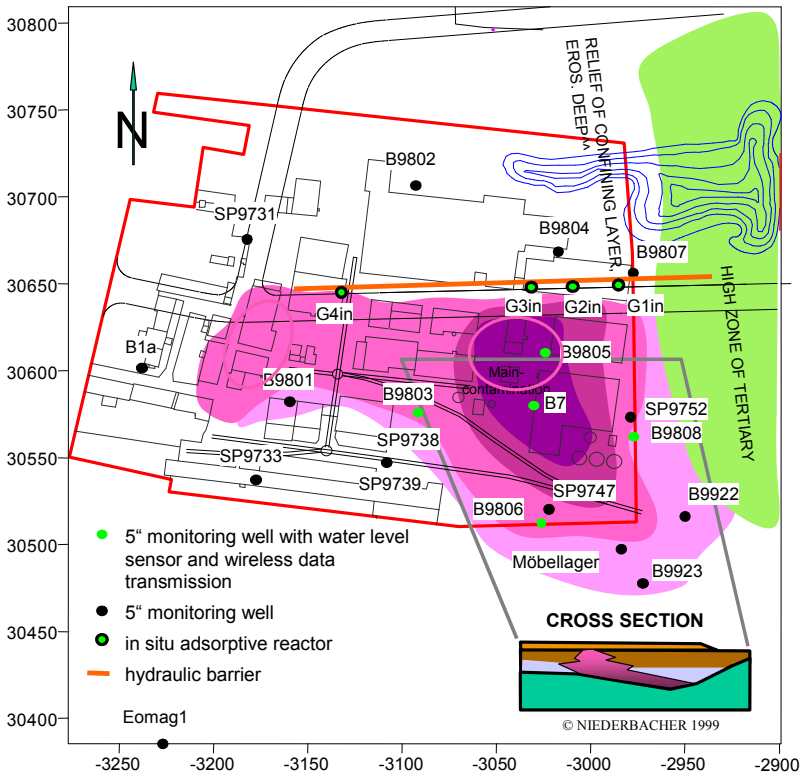


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung der Gegebenheiten und der Lage der ehemaligen Fabrikgebäude am Standort Brunn am Gebirge (A). Die lila-schraffierte Fläche charakterisiert den Bereich der Hauptkontamination mit diversen organischen Schadstoffen. Weiterhin sind die zahlreichen Grundwassermessstellen, die zur Überwachung der Sanierungsmaßnahme dienen, eingezeichnet. Der rot markierte Bereich ist ein aufgrund möglicher Änderungen der Grundwasserfließrichtung potentiell gefährdetes Gebiet. [Niederbacher 1999]

Aufgrund des hohen Kontaminationsgrades an organischen Schadstoffen wurden in einer ersten Sanierungsphase über 76.000 Tonnen des kontaminierten Erdreiches ausgekoffert. Im Anschluss wurde als eine weitere für den Standort notwendige Sanierungsmaßnahme das „AR&B"-System (**A**dsorptive **R**eaktor und **B**arriere System) als Bauform einer reaktiven Wand errichtet und 1999 in Betrieb genommen [Niederbacher 1999; Niederbacher und Gregori 1999; Birke *et. al* 2004]. Es handelt sich hierbei, wie in Abbildung 6-6 schematisch dargestellt, um eine 220 m lange full scale Anlage mit vier in-situ Reaktoren, die mit Aktivkohlegranulat gefüllt sind.

6.2.2 „AR & B“ – System zur Grundwassersanierung am Standort Brunn am Gebirge (A)

Am Standort in Brunn am Gebirge liegt eine besondere Situation hinsichtlich der Grundwasserfließrichtung vor. Aufgrund der geologischen Bedingungen gibt es eine bevorzugte Fließrichtung in Richtung Süd – Südost, wodurch auch die Schadstoffausbreitung sowie die Lage der Hauptkontamination geprägt wurden (Abbildung 6-6). Im Zusammenhang mit dem Bau der Dichtwand mit ihren vier Reaktoren wurde zusätzlich ein künstlicher Landschaftsteich angelegt. Mit einem Wasserspiegel des Teiches unterhalb des Grundwasserspiegels sollte neben einer Grundwasserabsenkung an der reaktiven Wand gleichzeitig eine lokale passive Lenkung des Grundwasserstromes erreicht werden [Niederbacher 1999; Birke *et al.* 2004; Niederbacher 2005]. Der Bau des „AR&B“-Systems sowie des künstlichen Landschaftsteiches als Vorflut ermöglichten eine großräumige Erfassung des kontaminierten Grundwasserstromes, der der Wand passiv zugeleitet wird (s. Abbildung 6-7) [Niederbacher 1999; Birke *et al.* 2004; Niederbacher 2005].

Wie Abbildung 6-7 zeigt, wird das Grundwasser dem in-situ Reaktor zugeleitet und durchströmt den mit Aktivkohle gefüllten Reaktor von oben nach unten. Nachdem das Wasser den jeweiligen Reaktor durchflossen hat, gelangt es in ein Drainagesystem. Dabei wird das Ablaufwasser von jedem Gate über dieses Drainagesystem zuerst in den Mess-/ Sammelschacht geleitet, wo die Abläufe zusammengeführt werden.

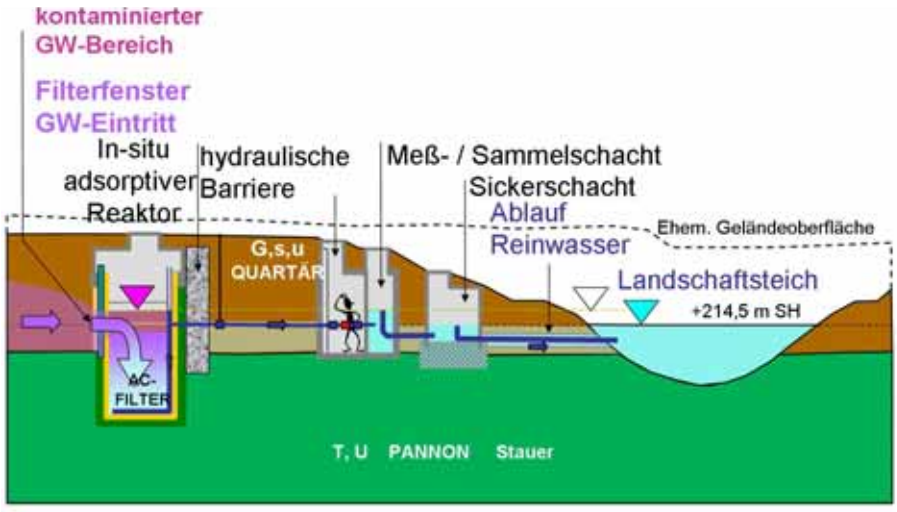


Abbildung 6-7: Schematische Darstellung eines Reaktors und Funktionsprinzip des „AR&B“-Systems in Brunn am Gebirge (Österreich) [Niederbacher 2005].

In diesem Bereich des Systems ist der Gradient zwischen Zu- und Ablauf über einen höhenverstellbaren Ablauf regelbar. Der maximal mögliche Gradient ist durch die

Differenz zwischen Grundwasser- und Wasserspiegel des Landschaftsteiches (ca. 1,5 m) gegeben [Birke et al. 2004]. Das abgereinigte Grundwasser fließt schließlich aus den vier Gates über einen Sickerschacht in den künstlich angelegten Landschaftsteich (Abbildung 6-7 und 6-8). Es sei noch erwähnt, dass neben den in Abbildung 6-7 dargestellten Bestandteilen des Systems zusätzlich Messgeräte wie z.B. Temperatur- und Leitfähigkeitselektroden zum Zwecke der Fernüberwachung installiert wurden. Das „AR&B"-System ging 1999 nach einem erfolgreichen Test in Betrieb und liefert seitdem für alle überwachten organischen Schadstoffe sehr gute und auch konstante Abreinigungsleistungen. Das bedeutet, dass alle relevanten Ablaufwerte unterhalb der Nachweisgrenze und somit auch unterhalb der staatlich vorgegebenen Einleitungsgrenzwerte lagen (Tab. 6-2). Das regelmäßige Monitoring der reaktiven Wand am Standort Brunn am Gebirge erfolgt durch das Ingenieurbüro Technische Geologie Niederbacher, das auch die Planung und den Bau des Systems betreute.

Tab. 6-2: Einleitungsgrenzwerte ausgewählter organischer Schadstoffe für den Standort Brunn am Gebirge (Österreich). Es handelt sich um behördliche Vorgaben Österreichs. [Birke *et al.* 2004]

Analyt	Einleitungsgrenzwert [µg/l]
Benzol	1
BTEX	10
PAK nach DIN 38407-F8	0,2
Naphthalin	2

Bei der betrachteten reaktiven Wand kam es in der Vergangenheit nur einmal zu einem partiellen Austausch von Aktivkohle in einem Reaktor. Ursache dafür war das sogenannte „Biofouling", bei dem durch Sauerstoffeintrag über die Wasseroberfläche das Wachstum von Mikroorganismen begünstigt wird [Birke *et al.* 2004 & 2006]. Dieser Vorgang führt wie bereits unter Kapitel 3 ausgeführt zu einer Verblockung an der Aktivkohleoberfläche. Die betroffene A-Kohle wurde in dem betroffenen Reaktor erneuert. Um ein wiederholtes verblocken des Reaktormaterials zu verhindern, wurde eine flotierende Luftpolsterfolie auf die Wasseroberfläche gelegt, die den Sauerstoffzutritt unterbinden soll.

Wie schon zuvor erwähnt wird das System regelmäßig beprobt um die Abreinigungsleistung zu kontrollieren. Wie beim Monitoring des Standortes Karlsruhe werden auch für den Standort Brunn am Gebirge nur in eingeschränktem Maße Analysen hinsichtlich der PAK durchgeführt. Auf Grundlage der dabei untersuchten BTEX und 6 EPA-PAK nach DIN 38407-F sowie des Naphthalin konnte durch das Ingenieurbüro Niederbacher

eine Abreinigungsleistung für alle vier Reaktoren von 100 % ermittelt werden [Birke *et al.* 2004].

Um auch für diesen Standort eine umfassende Aussage über die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivate und Metabolite der PAK und PAV machen zu können, erfolgten im Rahmen dieser Arbeit zwei umfangreiche Beprobungen des Geländes der ehemaligen Linoleumfabrik Brunn in den Jahren 2007 und 2008. Bei den beiden durchgeführten Probenahmen wurden bis zu 11 Grundwassermessstellen auf dem Gelände sowie die Zu- und Abläufe der Aktivkohlereaktoren untersucht. Dabei wurden jedoch nur drei der vier Reaktoren beprobt, da das Gate 4 zum Zeitpunkt der jeweiligen Probenahme kaum vom Grundwasser angeströmt wurde. Zudem ist Gate 4 der Reaktor, der am weitesten entfernt vom Schadensbereich liegt und durch die Ablenkung der Grundwasserfließrichtung kaum vom kontaminierten Grundwasser durchströmt wird (Abbildung 6-6). Wie in Abbildung 6-8 zu sehen ist, wird vor allem Gate 2 stark von der Schadstofffront angeströmt. Im Vergleich daz weisen Gate 1 und 3 nur geringe Zulaufkonzentrationen auf.

Der Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung am Standort Brunn a. G. lag auf den möglicherweise bestehenden Einfluss der Verbindungen, wie den NSO(hetero)-PAV sowie den Derivaten und Metaboliten der PAK und PAV auf die Abreinigungsleistung. In Abbildung 6-8 wird die Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAK, PAK-Derivate und alkylierten PAK (ohne EPA-PAK und BTEX) für das Sanierungsgebiet in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd in Richtung des „AR&B“-Systems veranschaulicht. Wie beim Standort Karlsruhe wurde entschieden, sich auf die Angabe der Konzentrationen der höchst kontaminierten Grundwassermessstelle, einer Referenzmessstelle auf dem Gelände ohne Schadstoffbelastung vor der Wand, und auf die Angabe der Zu- bzw. Abstromkonzentrationen der Reaktoren zu beschränken. Betrachtet man die Zusammensetzung am Schadensherd (s. Tabelle 5-1) oder am Zulauf zum Gate 2 (s. Tabelle 6-3), dann wird deutlich, dass im untersuchten Grundwasser, neben den EPA-PAK, eine relativ große Anzahl von heterozyklischen Verbindungen, Metaboliten, Derivaten sowie unpolaren alkylierten PAK nachgewiesen werden konnte. So wurden im Bereich des Schadensherdes, d.h. an der Grundwassermessstelle B7, 23 verschiedene NSO(hetero)-PAV, Derivate/ Metabolite der PAK und PAV sowie alkylierte PAK quantifiziert. In Abbildung 6-8 ist ersichtlich, dass im Bereich des Schadensherdes (lila schraffierte Fläche) Konzentrationen der PAV in Summe von bis zu 721 µg/l ermittelt wurden (ohne EPA-PAK und BTEX), wobei die heterozyklischen PAK den größten Anteil an der Zusammensetzung ausmachten. Darüber hinaus konnten hohe Konzentrationen von 2243 µg/l im Zulauf von Gate 2 ermittelt werden,

wohingegen Gate 1 und Gate 3 nur Zulaufkonzentrationen von 69 bzw. 100 µg/l aufwiesen. Als Ursache dafür kann der geringe Anstrom der Gates 1 und 3 durch die Schadstofffahne angenommen werden. Bemerkenswert ist, dass für Gate 2 viele Heterozyklen wie Benzo[b]furan, 1-Benzothiophen, Chinolin, Isochinolin, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Phenanthridin und Carbazol nachgewiesen werden konnten.

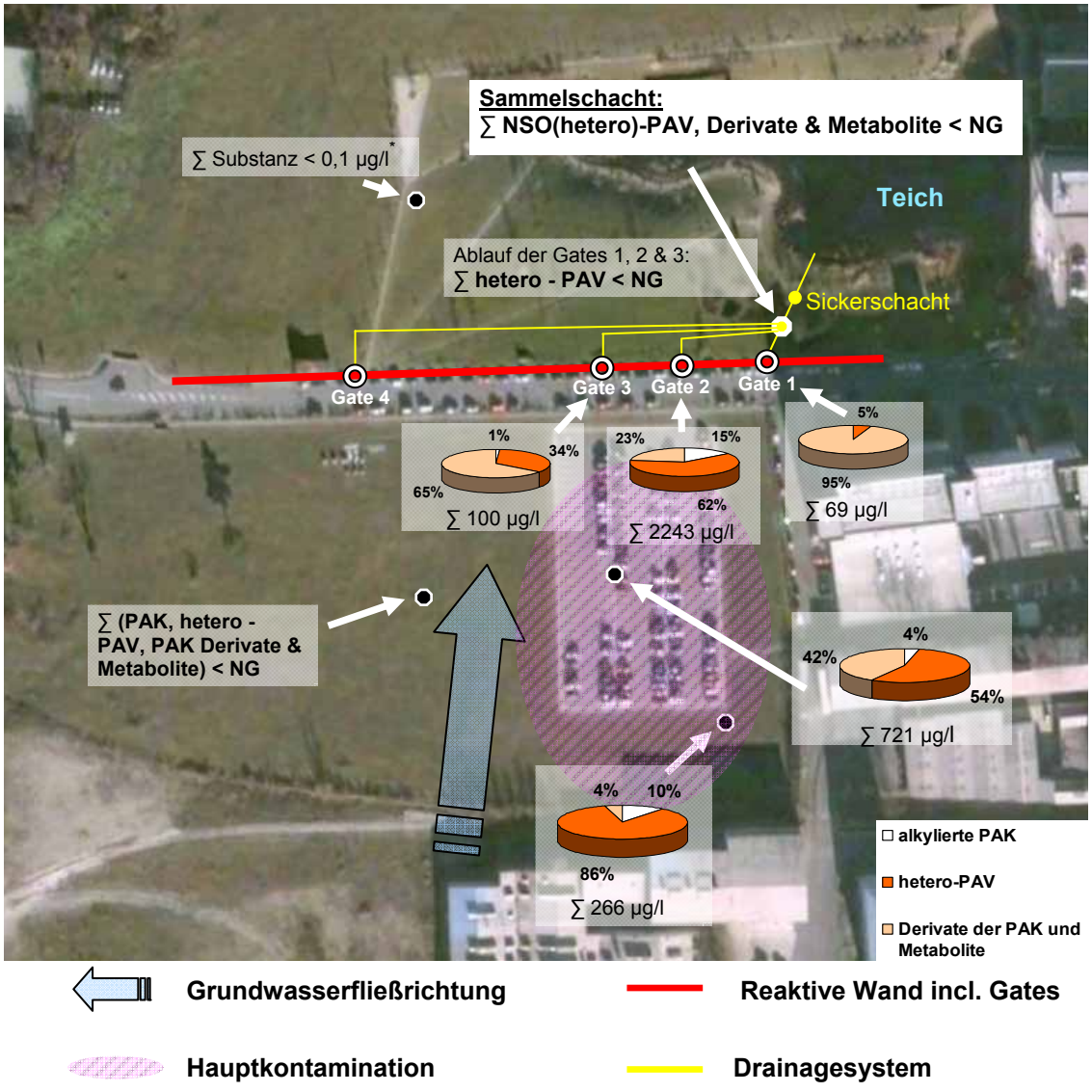


Abbildung 6-8: Verteilung und prozentuale Zusammensetzung der heterozyklischen PAV, PAK/ PAV- Derivate/ Metabolite und alkylierten PAK im Grundwasser der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). Die Konzentrationen nehmen in Grundwasserfließrichtung vom Schadensherd in Richtung der reaktiven Wand ab, mit Ausnahme von Gate 2. Dort wurden deutlich höhere Konzentrationen als im Bereich des Schadensherdes ermittelt. Alle im Zulauf der Gates nachgewiesenen Verbindungen wurden durch die mit Aktivkohle gefüllten Reaktoren aus dem Grundwasser eliminiert. Im gemeinsamen Ablauf der Gates (Sammelschacht) wurden keine heterozyklischen PAV oder Derivate nachgewiesen. Die Darstellung basiert auf den Daten der Probenahme vom Juli 2008. (* Messergebnis der Probenahme aus dem Jahr 2007)

Zu dem erfolgte für den Zulauf von Gate 2 der Nachweis der PAV und PAK-Derivate 1-Indanon, Indol, 1-Cyanonaphthalin, 1,2-Acenaphthenchinon, 2-Hydroxycarbazol, 2-Naphthol, 9-Fluorenon, Xanthon, Anthrachinon und 9-Fluorenol sowie des alkylierten PAK 1-Methylnaphthalin. Die keto-PAV als Metabolite der NSO(hetero)-PAV 6(5H)-Phenanthridinon und 9(10H)-Acridinon wurden ebenfalls im Zulauf der drei Gates detektiert.

Für die Gates 1 und 3 konnte weiterhin festgestellt werden, dass keiner der NSO(hetero)-PAV, PAV-Derivate und alkylierten PAK im Ablauf nachweisbar waren. Für das Gate 2 wurden jedoch einige Verbindungen (z.B. 1-Benzothiophen) mit Konzentrationen von bis zu 1 µg/l im Ablaufwasser nachgewiesen (Tab. 6-3). Diese Messwerte wurden aber nur bei den Grundwasserproben der Probenahme 2007 erhalten. Bei der erneut durchgeführten Beprobung im Sommer 2008 wurden im Ablauf aller untersuchten Gates keine dieser Substanzen nachgewiesen. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass zum Zeitpunkt der Probenahme 2007 eine ungünstige Wetterlage die Funktion der reaktiven Wand kurzzeitig negativ beeinflusste. Dabei handelt es sich um lang anhaltende Niederschläge, die zu einem Anstieg des Wasserspiegels des Landschaftsteichs führten. Die Folge war das Verschwinden des natürlichen Gefälles zwischen Grundwasserspiegel und Teich, da der Pegel des Teiches nun oberhalb des Grundwasserspiegels lag. Das verursachte einen über Wochen deutlich reduzierten Durchfluss der Gates. Ein weiteres Problem war zu dieser Zeit die Verstopfung des Sickerschachtes mit Wurzelwerk, was ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Durchströmung der Gates hatte. Aussagen über den Einfluss dieser Situation auf die Messergebnisse der Probenahme 2007 sind deshalb nur schwer möglich. Beispielsweise ist die Auswirkung des Abpumpens des Standwassers aus dem jeweiligen Ablaufbrunnen der Gates auf den Gatedurchfluss aufgrund des kurzzeitig künstlich geschaffenen Gradienten kaum abschätzbar. Es ist naheliegend, dass die im Jahr 2007 positiv nachgewiesenen Verbindungen im Ablauf von Gate 2 nur als ein untypischer Sonderfall aufgrund der zum Probenahmezeitpunkt herrschenden Bedingungen zu betrachten sind. Generell können für die Unterschiede in den ermittelten Abreinigungsleistungen für einzelne Substanzen zwei Aspekte in Betracht gezogen werden. Zum einen ist die am Standort vorherrschende Situation zum Zeitpunkt der Probenahme entscheidend. Schließlich handelt es sich bei den genommenen Proben immer um „Momentaufnahmen“. Zum anderen darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass es am Standort Brunn aufgrund der unterschiedlichen Kontaminationsquellen zu teilweise starken Schwankungen in den Schadstoffgehalten kommen kann.

Tab. 6-3: Konzentrationen der PAK und PAV im Zustrom und Abstrom des Gate 2 sowie die berechnete Abreinigungsleistungen. Die Daten für die reaktive Wand in Brunn am Gebirge wurden im Rahmen der Probenahme im November 2007 und Juli 2008 ermittelt.

	2007		Reinigungs-leistung %	2008		Reinigungs-leistung %
	G2 ZL	G2 AL		G2 ZL	G2 AL	
EPA-PAK						
Naphthalin	761	9	98,8	5501	< 0,003	100
Acenaphthylen	2	< 0,05	100	6	< 0,006	100
Acenaphthen	190	0,7	99,6	369	< 0,007	100
Fluoren	71	< 0,06	100	188	< 0,006	100
Phenanthren	37	< 0,03	100	182	< 0,01	100
Anthracen	6	< 0,04	100	21	< 0,01	100
Fluoranthen	2	< 0,03	100	26	< 0,005	100
Pyren	0,5	< 0,03	100	10	< 0,005	100
1-Methylnaphthalin	180	0,4	99,8	324	< 0,007	100
2-Methylnaphthalin	< NG			9	< 0,006	100
NSO-PAV						
Indol	0,8	< 0,05	100	0,4	< 0,005	100
Chinolin	0,1	< 0,07	100	0,4	< 0,02	100
2-Methylchinolin	0,1	< 0,07	100	9	< 0,006	100
4-Methylchinolin	0,1	< 0,08	100	< NG		
Isochinolin	0,1	< 0,09	100	1	< 0,05	100
Carbazol	35	< 0,04	100	159	< 0,005	100
1-Benzothiophen	203	1	99,6	717	< 0,004	100
Dibenzothiophen	4	< 0,05	100	13	< 0,006	100
Benzo[b]furan	1	0,2	81,8	3	< 0,006	100
Dibenzofuran	136	0,1	99,9	488	< 0,006	100
Phenanthridin	< NG			0,3	< 0,2	100
Keto-PAV						
1-Indanon	0,8	< 0,09	100	3	< 0,01	100
1,2-Acenaphthenchinon	1074	< 0,9	100	27	< 0,2	100
9-Fluorenon	0,7	< 0,07	100	1	< 0,008	100
Xanthon	0,5	< 0,08	100	4	< 0,01	100
Anthrachinon	< NG			1	< 0,02	100
9(10H)-Acridinon	nicht quantifiziert		100	381	< 1,5	100
6(5H)-Phenanthridinon	nicht quantifiziert		100	75	< 0,2	100
OH-PAV						
2-Naphthol	0,2	< 0,08	100	1	< 0,07	100
1-Naphthol	< NG			3	< 0,07	100
9-Fluorenol	2	< 0,22	100	< NG		
2-Hydroxybiphenyl	< NG			6,6	< 0,03	100
CN-PAK						
1-Cyanonaphthalin	3	< 0,03	100	12,2	< 0,006	100
9-Cyanoanthracen	< NG			3,9	< 0,02	100

Bei der im Sommer 2008 erneut durchgeführten Probenahme gab es keine Probleme hinsichtlich der Funktion des Systems. Bei der Auswertung der entsprechenden Daten konnten dann keine der oben genannten Substanzen im Ablaufwasser von Gate 2 wie auch von Gate 1 und 3 nachgewiesen werden. Betrachtet man nun Tabelle 6-3 und berücksichtigt dabei die Zulaufkonzentrationen der einzelnen Verbindungen aus dem Jahr 2008, dann resultiert für das Gate 2 eine Abreinigungsleistung von 100 %.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass alle im Zulaufwasser der drei betrachteten Gates enthaltenen Schadstoffe größtenteils vollständig von der Aktivkohle abgereinigt wurden. Die Angaben in Tabelle 6-3 zeigen auch, dass für die untersuchten EPA-PAK ebenfalls Abreinigungsleistungen von bis zu 100 % ermittelt wurden. Das geht konform mit den Ergebnissen des Ingenieurbüros Niederbacher hinsichtlich der sechs nach der DIN 38407-F bestimmten EPA-PAK. Nur für Naphthalin wurde 2007 eine oberhalb des behördlichen Einleitungsgrenzwertes liegende Konzentration ermittelt. Bei der erneut durchgeführten Probenahme im Sommer 2008 wurde weder Naphthalin, noch ein anderes EPA-PAK im Ablaufwasser einer der Reaktoren nachgewiesen. In Bezug auf die Ergebnisse der zweiten Probenahmekampagne lässt sich also feststellen, dass für alle im Zulauf nachgewiesenen Verbindungen eine Abreinigungsleistung von 100 % erreicht wurde (s. Tab. 6-3), d.h. es konnten keine EPA-PAK, NSO(hetero)-PAV, Derivate oder Metabolite der PAK/PAV im Ablauf oberhalb der Nachweisgrenze gefunden werden. Aufgrund eines Messfehlers bei der Grundwasseranalyse konnten die beiden keto-PAV 9(10H)-Acridinon und 6(5H)-Phenanthridinon für die Proben aus dem Jahr 2007 nicht quantifiziert werden. Die Auswertung der Daten der Probenahme aus dem Jahr 2008 ergab eine vollständige Abreinigung dieser beiden Verbindungen aus dem Grundwasserstrom.

Die Tatsache, dass zahlreiche Verbindungen die im Zulauf der Gates nachgewiesen werden konnten, auch in der seit 2008 verfügbaren Prioritätenliste [Werner *et al.* 2008] für NSO(hetero)-PAV sowie für Derivate und Metabolite zu finden sind, zeigt die Relevanz dieser Verbindungen für den Standort Brunn am Gebirge. So gehören Verbindungen wie 9(10H)-Acridinon, Benzo[b]furan, Benzothiophen, Carbazol, Chinolin, Dibenzofuran, Hydroxybiphenyl und Isochinolin aufgrund ihres toxischen Potentials bzw. ihrer nachgewiesenen Umweltgefährdung zu den Top 10 in der Prioritätenliste. Das macht auch an dieser Stelle wiederholt deutlich, wie wichtig eine Berücksichtigung dieser Substanzen für Sanierungsgebiete ist. Besonders für einen Standort mit einer reaktiven Wand wie Brunn am Gebirge ist die Kenntnis über das Auftreten dieser Verbindungen notwendig, da sie einen maßgeblichen Einfluss auf die dimensionierte Reaktorstandzeit haben können. Diese Annahme ist berechtigt, da die NSO(hetero)-PAV sowie Derivate und Metabolite im Vergleich zu den hohen EPA-

PAK (Monitoring der 6 EPA-PAK nach DIN) völlig andere physikalisch-chemische Eigenschaften und somit unter Umständen auch ein anderes Adsorptionsverhalten auf Aktivkohle besitzen. Unter der Annahme einer schlechteren Adsorption auf Aktivkohle als die Leitsubstanz Phenol [Niederbacher und Gregori 1999] könnte ein vorzeitiger und unbemerkter Durchbruch von Kontaminanten die Folge sein. Eine weiterführende Diskussion zum Durchbruchsverhalten und dem möglichen Einfluss der heterozyklischen PAV auf die Reaktorstandzeit erfolgt im nachfolgenden Kapitel 6.2.3.

Neben den klassischen EPA-PAK und den zahlreichen PAV wurden auch die BTEX für diese Altlast bestimmt. So konnten im Rahmen der Probenahme 2008 BTEX-Konzentrationen von 19 µg/l (Probenahme 2007) bzw. 30 µg/l (Probenahme 2008) für den Schadensherd (GWM B7) und 77 µg/l im Zulauf von Gate 2 bestimmt werden [Mänz 2007[b] & 2008]. Im Rahmen der Beprobung im Jahr 2007 konnten 79 µg/l für das Zulaufwasser von Gate 2 nachgewiesen werden. Das zeigt wiederholt, wie stark der Standort den Schwankungen der Schadstoffgehalte unterliegt. Diese Unterschiede in den Schadstofffrachten sind auch durch frühere Untersuchungen belegt worden [Niederbacher und Gregorie 1999; Schad 2007]. Im Ablaufwasser der drei untersuchten Gates wurden keine BTEX nachgewiesen. Damit ergab sich für diese Verbindungen eine Abreinigungsleistung von 100 %.

6.2.3 Adsorption von aromatischen Verbindungen auf Aktivkohle - Abschätzung der Reaktorstandzeit

Eine Abschätzung der Standzeiten der drei betrachteten mit Aktivkohle befüllten Reaktoren am Standort Brunn am Gebirge ist angebracht, da im Vergleich zum Standort in Karlsruhe eine hohe Fracht an organischen Schadstoffen den Zulauf der Reaktoren erreicht. Die hohe Vielfalt an zu adsorbierbaren Substanzen macht Konkurrenz-reaktionen bzw. Verdrängungsprozesse auf der Aktivkohle sehr wahrscheinlich. Dieser Umstand kann maßgeblich die Reaktorstandzeit beeinflussen. Aus diesem Grund muss eine nähere Betrachtung des Adsorptionsverhaltens der PAK und PAV sowie der Einflussgrößen auf die Adsorption erfolgen, bevor Aussagen zu Reaktorstandzeiten möglich sind.

Im Zusammenhang mit Säulenversuchen synthetischer PAV-Mischungen sowie bei der Durchführung von vor-Ort-Säulenversuchen mit Wasser eines teerölkontaminierten Standortes zeigte sich, dass die Matrix bzw. andere im Gemisch vorkommende Substanzen das Adsorptionsverhalten der Einzelsubstanzen stark beeinflussen (s. Abbildung 6-9) [Mänz 2007]. Betrachtet man eine Mischung, dann treten wie schon zuvor erwähnt, vorrangig Verdrängungsprozesse durch konkurrierende und besser adsorbierende Komponenten auf. Die Adsorption organischer Verbindungen ist

abhängig von der Zusammensetzung der Mischung [Palm *et al.* 2007]. In Batchversuchen mit dem Realwasser vom Standort Lünen, mit einer künstlichen Mischung sowie mit der Einzelsubstanz Benzol wurden entsprechende Versuche zur Adsorption durchgeführt. Die Resultate sind in Abbildung 6-9 dargestellt.

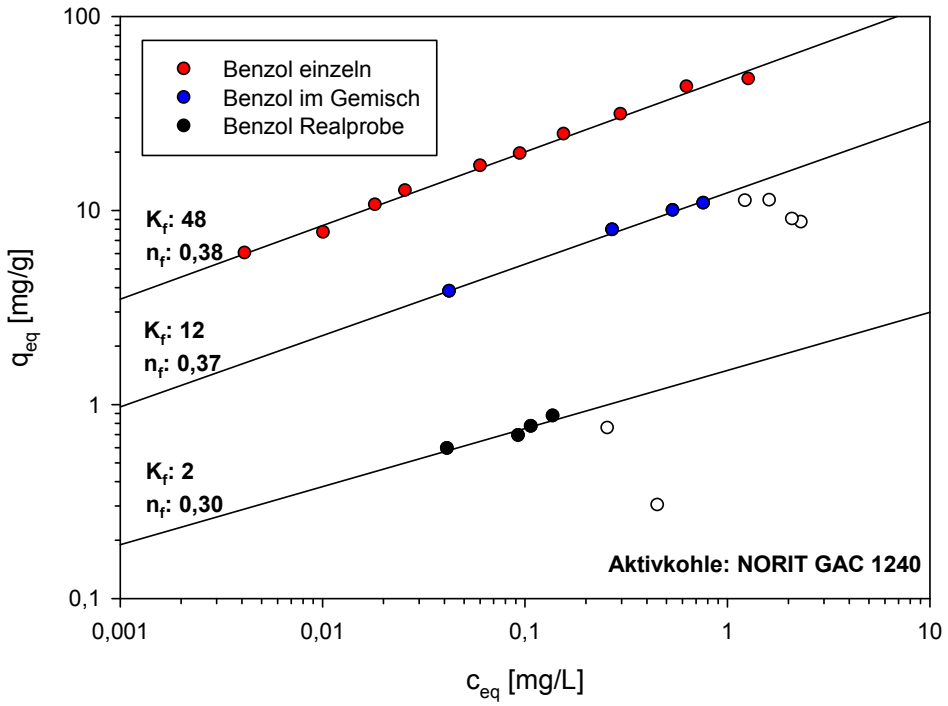


Abbildung 6-9: Freundlich Adsorptionsisothermen von Benzol unter verschiedenen Konkurrenzbedingungen. Dargestellt ist die Gleichgewichtsbeladung von Benzol auf Aktivkohle (Norit GAC 1240) als Einzelsubstanz, Benzol in einem künstlichen Gemisch und in einem Realwasser vom Altlastenstandort Lünen (ehemalige Zeche Victoria 1/2). [Mänz 2007]

Wie aus Abbildung 6-9 zu entnehmen ist, zeigte der Versuch mit dem künstlichen Gemisch aus Benzol (2.951 mg/L), Toluol (2.206 mg/L), Ethylbenzol (2.240 mg/L), m,p-Xylol (4.356 mg/L), o-Xylol (2.512 mg/L) und Benzo[b]furan (2.613 mg/L) in Reinstwasser, dass der Einfluss auf die Adsorption nicht so stark ausgeprägt ist wie für Realwasser. Die geringste Adsorption wurde aus dem Versuch mit dem Realwasser vom Standort Lünen ermittelt. Hier könnte das in der Probe vorkommende Naphthalin die Adsorption des Benzols stark beeinträchtigt haben [Mänz 2007]. Wie in Abbildung 6-10 zu sehen ist, erfolgt der Durchbruch von Benzol im realen Gemisch deutlich vor Naphthalin. Um die Laborergebnisse zu untermauern und einen Anhaltspunkt über die Durchbruchsreihenfolge zu erhalten, wurde ein vor-Ort-Säulenversuch mit Standortwasser der Altlast in Lünen durchgeführt. Dieser Versuch wird in Kapitel 10.10 (Anhang) näher beschrieben. Die bei einem Versuch über mehr als 14 Tage erhaltenen Ergebnisse sind für ausgewählte Verbindungen in Abbildung 6-10 dargestellt. Die

ermittelten Durchbruchskurven für verschiedene NSO(hetero)-PAV und Metabolite lassen die Relevanz dieser Verbindungen für die Untersuchung reaktiver A-Kohle Wände wie in Brunn am Gebirge erkennen. Bei den in Abbildung 6-10 betrachteten Substanzen handelt es sich fast ausschließlich um die Verbindungen, die an allen in dieser Arbeit untersuchten Altlastenstandorten gefunden wurden (siehe dazu Tab. 5-1). Ausnahmen bilden dabei Isochinolin und 2-Methylchinolin, die nur im Grundwasser von fünf der sieben Standorte nachweisbar waren. Angesichts der Messresultate kann angenommen werden, dass die neun in Abbildung 6-10 dargestellten PAK bzw. PAV repräsentativ für alle Altlasten mit PAK-Schadensfall sind. Das lässt demzufolge auch Schlussfolgerungen für den Standort in Brunn am Gebirge zu.

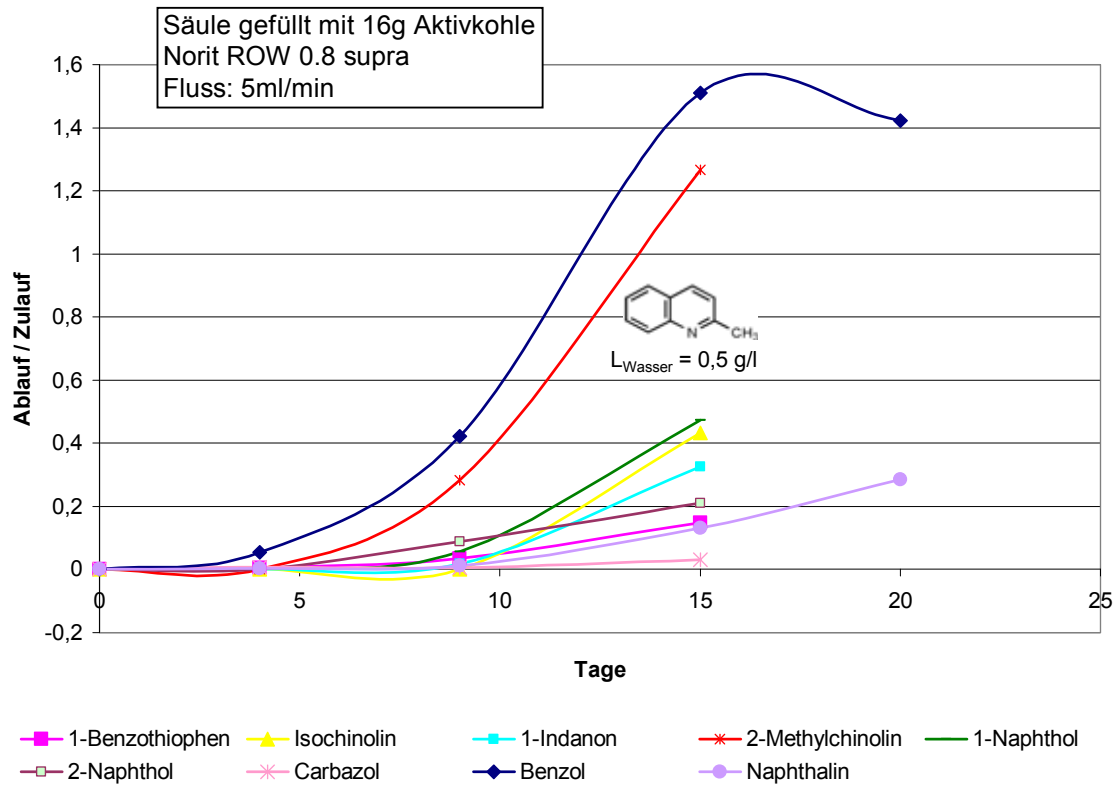


Abb. 6-10: Darstellung der Durchbruchskurven eines Säulenversuches mit Realwasser vom ehemaligen Kokereistandort Lünen über einen Zeitraum von zwei bzw. drei Wochen. Es wurden die Durchbruchskurven für verschiedene organische Schadstoffe wie Benzol, Naphthalin sowie ausgewählte NSO(hetero)-PAK sowie Metabolite bestimmt.

In Abbildung 6-10 ist zu sehen, dass Benzol die erste Durchbruchskomponente des Gemisches ist. Das gut in Wasser lösliche 2-Methylchinolin, als heterozyklischer Aromat, ist die zweite Durchbruchskomponente. Betrachtet man die Abfolge im Durchbruch genauer, dann fällt auf, dass das erste EPA-PAK Naphthalin die achte Durchbruchskomponente in dem betrachteten Gemisch ist. Demzufolge adsorbieren die

beiden Metabolite des Naphthalins (1- und 2-Naphthol); die beiden Heterozyklen 1-Benzothiophen und Isochinolin und das keto-PAV 1-Indanon schlechter als das Naphthalin auf Aktivkohle und brechen somit schneller durch. Berücksichtigt man aber beim Monitoring reaktiver Wände die umweltrelevanten NSO(hetero)-PAV und Metabolite wie bisher nicht, so bliebe ihr Durchbruch unbemerkt. Eine Ausbreitung dieser toxikologisch relevanten Substanzen [Blotevogel *et al.* 2007] in bisher nicht kontaminiertes Gebiet ist dann die Folge.

Neben den bereits genannten Verdrängungsprozessen auf der Aktivkohle können noch weitere Parameter einen generellen Einfluss auf die Adsorption haben. Zum Beispiel kann der Salzgehalt eines kontaminierten Grundwassers das Adsorptionsverhalten von aromatischen Verbindungen auf Aktivkohle beeinflussen. Für eine entsprechende Untersuchung wurde wiederholt das Realwasser vom Standort Lünen herangezogen, da es eine relativ hohe Salzkonzentration aufwies. Im Vergleich zu einem Versuch mit Reinstwasser konnte jedoch festgestellt werden, dass der Salzgehalt eines Grundwassers nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Adsorption der organischen Komponenten hat (siehe auch [Mänz 2007]).

Neben den bisher genannten Einflussgrößen auf die Adsorption von organischen Verbindungen auf Aktivkohle und damit auch auf ihren Durchbruch spielt die Aufenthaltszeit der Substanzen im Reaktionsraum eine wichtige Rolle. Speziell für Aktivkohlereaktoren sind im Vergleich zu dem kleiner dimensionierten Säulenversuch höhere Aufenthaltszeiten und damit ein späterer Durchbruch anzunehmen. Darüber hinaus hat der Durchsatz von Grundwasser durch den Reaktor einen Einfluss auf die Aufenthaltszeit. Da die Durchflussgeschwindigkeit durch das System einer reaktiven Wand jedoch schwankt, z.B. 0,5 bis 2 l/s [Niederbacher und Gregori 1999] für den Standort Brunn a.G., ist generell nur eine grobe Abschätzung der Standzeit möglich. Wie aus Abbildung 6-10 folgt, kann zusätzlich die Annahme gemacht werden, dass Benzol die erste Durchbruchskomponente eines Gemisches darstellt. Das wurde zusätzlich durch weiterführende Untersuchungen von Mänz für den Standort Brunn bestätigt [Mänz *et al.* 2009] Mit Hilfe kleiner Säulenversuche konnte weiterhin ermittelt werden, dass Benzol nach einer Beladung auf Aktivkohle von 8 % durchbricht [Palm et al. 2007]. Bei der Betrachtung von Standzeiten muss man bedenken, dass reale Vielstoffgemische sehr komplexe Systeme darstellen. Die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der einzelnen Substanzen im Gemisch ist nicht trivial [Palm *et al.* 2009; Mänz *et al.* 2009] und sollte zusätzlich in Abhängigkeit von der Kontamination des jeweiligen Standortes sowie der Reaktorbauweise betrachtet werden. Um dennoch einen zeitlichen Rahmen für Standzeiten zu erhalten ist es möglich grobe Näherungen heranzuziehen. Für eine zur Orientierung dienende grobe Abschätzung,

nach den in 2007 erhaltenen Erkenntnissen für den Standort Brunn a.G., ist es näherungsweise möglich, alle im Zulauf bestimmten Konzentrationen in Summe der Konzentration des Benzols gleichzusetzen, d.h. $\sum$Konzentration $_{\text{organische Substanz}}$ (BTEX, PAK, PAV) ≡ Konzentration Benzol [Palm *et al.* 2007]. Bei Verwendung dieser Annahme muss beachtet werden, dass an teerölkontaminierten Standorten oftmals kein Benzol oder nur geringe Konzentrationen dieser Verbindung nachweisbar sind. Da schon bei geringen Konzentrationen an Benzol Naphthalin die nächste und besser adsorbierende Komponente ist, kann es zu Konkurrenz auf der Aktivkohle kommen. Das verursacht schließlich einen früheren Durchbruch unter Verringerung der Reaktorstandzeit [Palm 2010]. Es handelt sich dabei um einen generellen Aspekt, der bei Annahme einer bestimmten Durchbruchskomponente (z.B. Phenol [Niederbacher und Gregori 1999] oder Benzol) zur Standzeitabschätzung berücksichtigt werden muss. Die unter den oben beschriebenen Annahmen abgeschätzten Standzeiten für die drei Aktivkohlereaktoren vom Standort Brunn am Gebirge sind Tabelle 6-4 zu entnehmen.

Tab. 6-4: Abgeschätzte Reaktorstandzeiten für die drei beprobten Reaktoren des „AR&B"-Systems in Brunn am Gebirge (Österreich). Die „worst case"-Abschätzung erfolgte für die ermittelten Zulaufkonzentrationen der Probenahme aus dem Jahr 2008 und für die maximale Durchflussgeschwindigkeit von 2 l/s durch die Reaktoren.

Reaktor	∑ BTEX und PAK/PAV [µg/l]	Abgeschätzte Standzeit [a]
Gate 1	279	23
Gate 2	8793	1
Gate 3	223	29

Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die abgeschätzten Standzeiten aus Tabelle 6-4 nur eine sehr grobe Nährung unter der Annahme eines „worst-case"-Falles darstellen. Es wurden dabei Standzeiten von mehr als 20 Jahren abgeschätzt. Das ist kein unrealistischerer Zeitraum, da die Aktivkohlereaktoren seit über 10 Jahren das Grundwasser erfolgreich abreinigen. Im Zusammenhang mit der Planung und Dimensionierung der Großfilter wurden Standzeiten von 12 Jahren abgeschätzt [Niederbacher und Gregori 1999]. Aufgrund der hohen Schadstoffkonzentration im Zulauf zum Zeitpunkt der Probenahme und der groben Nährung für die Standzeitabschätzung bildet Gate 2 eine Ausnahme. Der abgeschätzte Wert von einem Jahr muss sehr kritisch betrachtet werden und ist nicht realistisch. Das zeigt deutlich, dass das reale System sehr kompliziert ist und eine grobe Nährung zur Berechnung der Standzeit somit maximal einen groben zur Orientierung dienenden Zeitrahmen liefern kann.

Prinzipiell muss man bei einer Abschätzung der Reaktorstandzeit bedenken, dass Schwankungen, z.B. in den Schadstoffgehalten wie vom Standort Brunn a.G. bereits bekannt [Niederbacher und Gregori 1999; Schad 2007], nur schwer erfasst werden können. So kann durch eine hohe Schadstofffracht zum Zeitpunkt der Probenahme eine sehr kurze Standzeit resultieren, die aber nicht repräsentativ ist. Das war am Standort Brunn a.G. für das Gate 2 der Fall. Allein aufgrund der Schwankungen in den Schadstoffkonzentrationen z.B. um den Faktor sieben, wie es z.B. bei den Messungen für Naphthalin in den Jahren 2007 und 2008 auftrat, sowie durch die Änderungen bei der Durchflussgeschwindigkeit kann die abgeschätzte Standzeit für den Standort Brunn a.G. um den Faktor zehn schwanken. Dieser Faktor kann unter Umständen bei Kenntnis einer mittleren Zulaufkonzentration reduziert werden, was die Abschätzung verbessern würde. Eine weitere Verbesserung bei der Standzeitabschätzung könnte durch die Entwicklung eines fundierten Adsorptionsmodelles erreicht werden. Dabei würden das Adsorptionsverhalten sowie die Konzentration jeder einzelnen der hier untersuchten Verbindung Berücksichtigung finden. Diese Thematik ist jedoch die Aufgabe weiterer Forschungen. In diesem Zusammenhang konnten bereits neuere Erkenntnisse erhalten werden, die mit Hilfe eines fundierten Adsorptionsmodelles eine konkrete Standzeitabschätzung zulassen [Mänz *et al.* 2009; Palm *et al.* 2009; Mänz und Palm 2010].

7. Diskussion und Ausblick

Die in den Jahren 2005 bis 2008 untersuchten Grundwasserproben konnten mit dem im Rahmen dieser Arbeit angewendeten analytischen Verfahren (GC/MS) erfolgreich analysiert werden. Zum Einsatz kamen die Methode von [Meyer 2006] sowie die in dieser Arbeit erarbeitete Methode für eine neue GC-Kapillarsäule, die bisher keine Anwendung für die PAK/PAV-Analytik fand. Vor allem die Verwendung eines Keepers und der Wechsel hin zu der mittelpolaren Kapillarsäule Optima®17 führte zu einer Verbesserung von Wiederfindungen und Nachweisgrenzen im Vergleich zur Methode von [Meyer 2006]. Insgesamt handelt es sich bei der angewendeten Methode um eine schnelle, kostengünstige und geeignete Methode, welche auch die simultane Analyse einer Vielzahl von unpolaren bis polaren Substanzen (PAK, PAV, Derivate & Metabolite) erlaubt.

Aus den Ergebnissen (Abb. 5-2) der untersuchten Grundwasserproben von sieben verschiedenen mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten wird deutlich, dass neben den 16 EPA-PAK vor allem die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivate und Metabolite der PAK und PAV einen wesentlichen Anteil an der Grundwasserkontamination ausmachen. Insgesamt konnten 22 Substanzen in allen untersuchten Grundwasserproben nachgewiesen werden. Bei Betrachtung dieses Ergebnisses fällt auf, dass neben den auch durch die Standortbetreiber routinemäßig untersuchten EPA-PAK vor allem Heterozyklen und Metabolite in den Proben zu finden waren. Dabei konnten im Rahmen dieser Arbeit z.B. Dibenzofuran, Benzo[b]furan, Benzothiophen, 1- und 2-Naphthol sowie 1-Indanon und 9(10H)Acridinon in signifikanten Konzentrationen gefunden werden (Tab. 5-1). Weiterhin konnte festgestellt werden, dass diese NSO(hetero)-PAV bzw. die Derivate und Metabolite der PAK und PAV, welche oftmals eine gesteigerte Polarität und somit erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen (Abb. 5-1), im Abstrombereich in höheren Konzentrationen auftraten [Meyer 2006; Schlanges et al. 2008]. Das ist schlüssig, da die in Teeröl vorkommenden Heterozyklen aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in Wasser eine wesentlich höhere Mobilität in der wässrigen Phase besitzen. Auf der anderen Seite sind natürlich Derivate oder Metabolite nicht im originären Teeröl vorhanden, sondern bilden sich erst durch biologische Abbauprozesse (s. Tab. 3-2) oder chemische Reaktionen im Boden oder Wasser [Ondrus und Steinheimer 1990; Knezovich *et al.* 1990; Cerniglia 1997; Rockne *et al.* 1998; Leys *et al.* 2005; Cajthalm *et al.* 2002; May *et al.* 1997; Sutherland *et al.* 2005; Werner et al. 2008]. Derivate und Metabolite können sich auch aufgrund ihrer oftmals hohen Wasserlöslichkeit gut im Grundwasserleiter ausbreiten und stellen durch ihr mögliches toxisches Potential (z.B. 2-Hydroxybiphenyl) eine nicht zu unterschätzende Umweltgefahr dar [Werner *et al.* 2008]. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigte Relevanz der NSO(hetero)-PAV sowie der Derivate und Metabolite der PAK und PAV

für mit Teeröl kontaminierten Altlasten geht konform mit der Prioritätenliste für heterozyklische Verbindungen, die im Zusammenhang mit dem KORA-Projekt [Werner *et al.* 2008] erarbeitet wurde. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die Bewertung von Altlasten sowie die einhergehende Analytik des Grundwassers hinsichtlich der Einschätzung der Schadstoffkontamination über die 16 EPA-PAK hinausgehen müssen. Das bedeutet, das ein umfangreiches Grundmonitoring über eine hohe Bandbreite der NSO(hetero)-PAV sowie der Derivate und Metabolite durchgeführt werden muss um jeden einzelnen Altlastenstandort für sich bewerten zu können. Anhand des Grundmonitoring kann anschließend das reguläre Monitoring auf die standorttypischen PAK und PAV angepasst und begrenzt werden.

Als ein weiteres zentrales Ergebnis dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die oben beschriebenen NSO(hetero)-PAV sowie deren Derivate und Metabolite demzufolge auch für mit Aktivkohle gefüllte reaktive Wände als Sanierungsmaßnahme eine wichtige Rolle spielen müssen. Dabei sind vor allem das Adsorptionsverhalten dieser Verbindung auf Aktivkohle und ihre Gehalte im Grundwasser von Bedeutung, da dies neben weiteren Faktoren maßgeblich die Standzeit von Aktivkohlereaktoren beeinflusst. Auch wenn bei der Untersuchung von zwei Standorten mit einer reaktiven Wand (Karlsruhe und Brunn am Gebirge) die EPA-PAK den dominierenden Teil an der Grundwasserkontamination ausmachten, erwiesen sich auch heterozyklische PAV als relevant, da sie in signifikanten Konzentrationen nachgewiesen werden konnten. In Abhängigkeit vom betrachteten Standort der reaktiven Wand, konnte im Bereich des Schadensherdes sowie im Zustrom zu den Aktivkohlereaktoren eine Vielzahl von Heterozyklen mit zum Teil hohen Konzentrationen bestimmt werden. Zu den nachgewiesenen Verbindungen gehörten z.B. Chinolin, Isochinolin, Carbazol, 1-Benzothiophen, Phenanthridin Dibenzofuran und Dibenzothiophen. Besonders der Standort in Österreich mit dem „AR&B“-System zeichnete sich im Vergleich zum Standort Karlsruhe durch eine hohe Vielfalt in der Schadstoffbelastung des Grundwassers mit Heterozyklen sowie deren Derivaten und Metaboliten aus. Dabei sind vor allem die PAV und PAK-Derivate/Metabolite 1-Indanon, Indol, 1-Cyanonaphthalin, 1,2-Acenaphthenchinon, 2-Hydroxycarbazol, 2-Naphthol, 9-Fluorenon, Xanthon, Anthrachinon und 9-Fluorenol sowie des alkylierten PAK 1-Methylnaphthalin zu nennen. Das keto-PAV 6(5H)-Phenanthridinon, als Metabolit des Phenanthridin, konnte für beide Standorte in Karlsruhe und Brunn am Gebirge nachgewiesen werden. Wie die Untersuchungen zeigten, adsorbieren einige der an den Standorten vorkommenden Heterozyklen bzw. Derivate oder Metabolite der PAK und PAV besser als Benzol aber schlechter als das Naphthalin und die übrigen EPA-PAK (s. Abb. 6-10). Das bedeutet, dass je nach Schadstoffmuster der Durchbruch von NSO(hetero)-PAV oder Metaboliten vor den bisher überwachten Substanzen in der Zukunft möglich ist. Demnach sollten die NSO(hetero)-PAV sowie die Derivate und Metabolite für beide Sanierungsprojekte im

Monitoring mit erfasst werden. Die im Jahr 2008 im Zusammenhang mit dem KORA-Leitfaden publizierte Prioritätenliste für Heterozyklen soll dabei eine Hilfestellung für Eigner, Ingenieurbüros und Behörden sein [Werner *et al.* 2008]. Die Prioritätenliste umfasst Verbindungen wie 9(10H)-Acridinon, Benzo[b]furan, Benzothiophen, Carbazol, Chinolin, Dibenzofuran, Hydroxybiphenyl und Isochinolin, die aufgrund ihres toxischen Potentials bzw. ihrer nachgewiesenen Umweltgefährdung in den Top 10 zu finden sind. Alle die oben genannten Verbindungen konnten ebenfalls für die Altlast Brunn a.G. nachgewiesen werden.

Mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Schadstoffkonzentrationen konnten Standzeiten für die Aktivkohlereaktoren vom Standort Brunn a.G. von > 20 Jahren ermittelt werden. Das zeigte, dass die nachgewiesenen NSO(hetero)-PAV sowie die Derivate und Metabolite bei der durchgeführten groben Abschätzung keinen wesentlichen Einfluss auf die Lebensdauer der installierten Reaktoren vom Standort Brunn am Gebirge hatten. Dennoch muss beachtet werden, dass für eine Abschätzung von Reaktorstandzeiten Schwankungen im System wie z.B. Schadstoffgehalte, die Zusammensetzung oder die Fließgeschwindigkeit sehr sensible Einflussfaktoren darstellen. Es handelt sich also um ein sehr komplexes System, dessen Beschreibung nur durch ein fundiertes Modell möglich ist. Mit Hilfe eines solchen Modelles sollte sich dann das Adsorptions- und damit auch Durchbruchsverhalten für ein individuelles Gemisch eines Altlastenstandortes genauer bestimmen lassen. Wesentliche Eingabeparameter wären u.a. die Adsorptionseigenschaften der einzelnen Verbindungen sowie die mittlere Schadstoffkonzentration im Zulauf. Letztere müsste durch Probenahmen statistisch ermittelt werden. Für die Praxis würden sich damit neue Möglichkeiten ergeben. Zum Beispiel wäre es damit möglich in Planung befindliche Reaktoren hinsichtlich der geplanten Standzeiten genauer zu dimensionieren. In diesem Fall können Kosten bezüglich der Aktivkohlereaktoren (Größe, Füllmenge an A-Kohle) und auch der Nachsorge reduziert werden. Durch die Kenntnis des genauen standorttypischen Schadstoffmusters wird weiterhin eine gezielte auf den individuellen Standort zugeschnittene routinemäßige Überwachung möglich, die in jedem Fall über ein Monitoring der EPA-PAK hinausgehen wird.

8. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, Grundwasserproben von verschiedenen mit Teeröl kontaminierten Altlasten in Deutschland und Österreich hinsichtlich des Substanzspektrums der PAK und PAV zu analysieren, d.h. ein umfangreiches Grundmonitoring durchzuführen. Ein Schwerpunkt sollte der Nachweis der in der Schadstoffanalytik bisher wenig berücksichtigten NSO(hetero)-PAV sowie ihrer Derivate und Metabolite sein. Neben einem standortübergreifenden Vergleich sollte weiterhin das Sanierungskonzept einer reaktiven Wand in den Fokus gerückt werden. Hierbei wurde vor allem die Leistungsfähigkeit von bestehenden reaktiven Wänden hinsichtlich der in diesem Zusammenhang bisher nicht betrachteten NSO(hetero)-PAV sowie deren Derivate und Metabolite untersucht.

Mit Hilfe einer bestehenden und einer in dieser Arbeit neu erarbeiteten analytischen Methode für die GC/MS wurden insgesamt 138 Grundwasserproben von sieben verschiedenen Standorten analysiert. Bei der verwendeten Methode handelt es sich um eine flüssig-flüssig-Extraktion, die aufgrund des vielfältigen Analytenspektrums von unpolaren bis polaren Substanzen ohne clean-up erfolgt. Anschließend wurden die Proben mit einer unpolaren Optima®5- bzw. mit einer mittelpolaren Optima®17-Kapillarsäule gemessen. Bewertet man die gesamte Methode, dann konnten insgesamt gute Wiederfindungen sowie Nachweisgrenzen für die verschiedenen mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften vorkommenden PAK und PAV erzielt werden.

Ein Resultat aus den Untersuchungen der Grundwasserproben von sieben mit Teeröl kontaminierten Altlastenstandorten in Deutschland und Österreich ist der Nachweis von 45 im Grundwasser vorkommenden PAK und PAV. Damit konnte gezeigt werden wie wichtig die Durchführung eines umfangreichen Grundmonitoring des Grundwassers ist. Weiterhin konnten 22 PAK, NSO(hetero)-PAV sowie Derivate und Metabolite der PAK und PAV an allen sieben untersuchten Altlastenstandorten nachgewiesen werden. Damit erfolgte die Identifizierung standorttypischer PAK und PAV, die für teerölkontaminierte Altlastenstandorte als relevant angesehen werden. Dabei zeigte sich, dass neben sechs EPA-PAK weitere umweltrelevante Verbindungen wie Dibenzofuran, Benzo[b]furan, Dibenzothiophen, 1-Benzothiophen sowie 9(10H)-Acridinon und 2-Hydroxybiphenyl für ein weiteres Monitoring von Bedeutung sind. Mit Hilfe des durchgeführten umfangreichen Grundmonitoring für jeden einzelnen Standort war es möglich das Analysenspektrum auf wenige Substanzen für ein Folgemonitoring zu begrenzen. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Schadstoffkontamination der sieben Standorte ergab darüber hinaus, dass die NSO(hetero)-PAV und auch die Derivate und Metabolite der PAK und PAV in bedeutendem Maße zu der Gesamtbelastung des Grundwassers

beitragen. Das liegt zum einen an den chemisch-physikalischen Eigenschaften (zum Teil hohe Löslichkeit, gesteigerte Mobilität sowie toxisches Potential) sowie an der Konzentration und der Häufigkeit in der die PAV auftreten. Das alles macht sie zu relevanten Kontaminanten für teerölkontaminierte Altlasten.

Darüber hinaus wurden zwei Standorte einer reaktiven Wand, mit Aktivkohle als reaktivem Material, untersucht. Dazu gehörte das „Funnel & Gate"-System in Karlsruhe und das „Active Reaktive & Barrier"-System in Brunn am Gebirge (Österreich). Dabei wurde den NSO(hetero)-PAK sowie den Derivaten und Metaboliten der PAK und PAV eine besondere Beachtung geschenkt, da diese Verbindungen im regulären Monitoring der Standorte keine Berücksichtigung fanden. Die Analyse des Zulaufwassers der Aktivkohlereaktoren ergab, dass eine Vielzahl von Heterozyklen sowie Derivaten und Metaboliten gefunden wurde. Betrachtet man die Zusammensetzung wie auch die Konzentrationen im Zulaufwasser, so konnte im Rahmen der durchgeführten Probenahmen ermittelt werden, dass für alle untersuchten Substanzen (EPA-PAK wie auch Heterozyklen, Derivate und Metabolite) Abreinigungsleistungen von bis zu 100 % für beide Standorte erzielt wurden. Das bedeutet, dass diese im Vergleich zu den EPA-PAK polareren und mobileren Verbindungen, trotz signifikanter Konzentrationen im Zulauf, im Ablauf der Reaktoren nicht nachgewiesen werden konnten. Somit wurden die NSO(hetero)-PAV sowie ihre Derivate und Metabolite mit Hilfe der seit ca. 10 Jahren in Betrieb befindlichen Aktivkohlereaktoren erfolgreich aus dem Grundwasser entfernt. Dieses Ergebnis ist aber nicht gleichbedeutend damit, dass NSO(hetero)-PAV sowie Metabolite und Derivate eine untergeordnete Rolle für Standorte mit Aktivkohlewänden spielen. Betrachtet man das Adsorptionsverhalten von PAV in einem realen Gemisch, dann fällt auf, dass einige Heterozyklen wie 2-Methylchinolin und 1-Benzothiophen wesentlich schlechter adsorbieren und somit schneller durchbrechen als die EPA-PAK. Ein vorzeitiger Durchbruch der Heterozyklen oder der Metabolite ist zu erwarten, wenn sie schlechter adsorbieren als die vom Standort festgelegte kritische Substanz („kritischer Adsorptionsparameter"). Aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften, des toxischen Potentials und des Adsorptionsverhaltens einiger NSO(hetero)-PAV sowie ihrer Derivate und Metabolite sollten diese in die Überwachung der betrachteten Standorte einer reaktiven Wand mit aufgenommen werden. Das ist sinnvoll, da das Adsorptionsverhalten verschiedener realer Gemische auf Aktivkohle und dabei mögliche konkurrierende Prozesse nicht im Detail abgeschätzt werden können.

9. Literaturverzeichnis

van Afferden, M., Schacht, S., Klein, J. und H. G. Trüper. 1990. Degradation of dibenzothiophene by *Brevibacterium* sp.DO. *Arch. Microbiol.* 153: 324-328

Andersson, J. T., Hegazi, A. H. und B. Roberz. 2006. Polycyclic aromatic sulphur heterocycles as information carriers in environmental studies. *Anal. Bioanal. Chem.* 386: 891-905

ASTM Standard E 1739. 1995. *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action at Petroleum Release Sites*. Table X1.2, X2.7, and text.

Baldauf, G. 2006. Removal of Pesticides in Drinking Water Treatment. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 21(4): 203-208

Bamforth, S. M. und I. Singleton. 2005. Review. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80: 723-736

Barnabas, I. J., Dean, J. R., Tomlinson, E. R. und S. P. Owen. 1995. Experimental Design Approach for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Carbon Dioxide. *Anal. Chem.* 67(13): 2064–2069

Baron, I. und M. Szustakowski. 1997. Correlation between PAH, tar and ashes in tobacco smoke. *Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luf.* 57: 463-465

Baumard, P., Budzinski, H. und Ph. Garrigues. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environ Toxicol Chem*. 17(5): 765-776

Bianchi-Mosquera, G. C., Allen-King, R. M. und D. M. Mackay. 1994. Enhanced Degradation of Dissolved Benzene and Toluene Using a Solid Oxygen-Releasing Compound. *GWMR.* 120-128

Binder, D. 2008. Sicherung der Altlast ehemalige Teerfabrik Lang, Offenbach, mittels eines neuartigen Funnel & Gate-Systems. Altlasten Annual 2008. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Wiesbaden 2009. S. 65-72

Birke, V. (2001): „Schadstoffe und reaktive Materialien“, ITVA-Fachtagung „Reinigungswände auf dem Vormarsch“, Magdeburg, 24.10.2001.

Birke, V., Burmeier, H., und D. Rosenau. 2003. Design, Construction and Operation of Tailored Permeable Reaktive Barrieres. *ASCE*. 7(4): 264-280

Birke, V., Burmeier, H., Niederbacher, P., Wegner, M. Maier, M., Kühlers, D., Eggers, J., Maier, D., Weindl, J. und M. Koch. 2004. Zur Abreinigungsleistung durchströmter Reinigungswände (PRP): Hinweise und Rückschlüsse für die Sanierungspraxis und weitere Entwicklung. *altlasten spektrum.* 13(6): 301-317

Birke, V., Ebert, M., Finkel, M., Rosenau, D. und H. Schad, Burmeier, H. (Koordinator). 2006. Handbuch, ‚Anwendung von durchströmten Reinigungswänden zur Sanierung von Altlasten". Universität Lüneburg (Hrsg.)

Birke, V., Schuett, Ch., Burmeier, H., Schlanges,I., Palm, W.-U., Ruck, W. Permeable Reactive Barriers (PRBs) for Ground Water Remediation at Contaminated Former Manufactured Gaswork Plants (MGPs) and Related Sites: Design Features, Performances Achieved, and Outlook. *Proceedings of the International Conference on the redevelopment of Manufactured Gas Plants (MGP), Dresden/Germany,* March 04-06, 2008.

Birke, V., Vigelahn, L., Schütt, Ch., Burmeier, H., Mänz, S., Schlanges, I., Palm, W.-U. und W. Ruck. 2009. Durchströmte Reinigungswände zur in-situ Behandlung von kontaminierten Grundwässern – Aufgaben, Ziele und Ergebnisse des BMBF-Förderschwerpunktes „RUBIN“ 2000-2010. ICP Eigenverlag Bauen und Umwelt. Karlsruhe

Bleeker, E. A. J., Van Der Geest, H. G., Klamer, H. J. C., De Voogt, P., Wind, E. und M. H. S. Kraak. 1999. Toxic and genotoxic effects of azaarenes: Isomers and metabolites. *Polycyclic Aromat. Compds*.13: 191-203

Blotevogel, J., Held, Th., Rippen, G. und P.Wiesert. 2007. Heterocyclische Aromaten und andere teeröltypische Schadstoffe im Grundwasser – TP 1: Bewertung der Stoffeigenschaften und des Vorkommens und im Hinblick auf das Potenzial an natürlichem Rückhalt und Abbau. Förderkennzeichen: 02WN0355, Abschlussbericht, 194 S.

Blumer, M. 1961. Benzopyrenes in Soil. *Science.* 134: 474-475

Blumer, M. und W. W. Youngblood. 1975. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. *Science.* 188: 53-55

BMBF (2007). Internetseite zum vom BMBF geförderten Schwerpunkt KORA, http://www.natural-attenuation.de/

Boehm, P. D. und J. W. Farrington. 1984. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. *Environ. Sci. Technol.* 18 (11): 840–845

Bouchez, M., Blanchet, D. und J.-P. Vandecasteele. 1996. The microbiological fate of polycilclic aromatic hydrocarbons: carbon and oxygen balances for bacterial degradation of model compounds. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 45: 556-561

Bressler, D. C., Norman, J. A. und Fedorak, P.M. 1998. Ring cleavage of sulfur heterocycles: how does it happen? *Biodegradation.* 8(5): 297-311

BSH (Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie). 2007. Organische Schadstoffe http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/Meereschemische_Daten/Organische_Schadstoffe.jsp (Stand 12.01.2007)

Bundes – Bodenschutzgesetz. 1998. Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten vom 17.03.1998. §2 Abs. 6

Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. 1999. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 16 des Gesetzes vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585) geändert worden ist

Burmeier, H. und V. Birke. 2000. Forschungsverbund des BMBF "Reinigungswände zur Sanierung von Altlasten"; RUBIN I 2000-2006 - Vorstellung des BMBF-Verbundvorhabens RUBIN – www.rubin-online.de

Burmeier, H.; Dahmke, A.; Teutsch, G. und V. Birke: 2003. Reinigungswände in Deutschland und der Welt: Entwicklungen und Potenziale einer neuen Sanierungstechnik. *Grundwasser.* 8(3): 137-139

Cajthaml, T., Möder, M., Kacer, P. Sasek, V. und P. Popp. 2002. Study of Fungal Degradation Products of Polyciclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography with ION Trap Mass Spectrometry Detection. J. *Chromatogr. A.* 974: 213-222

Casellas, M., Grifoll, M., Bayona, J. M. und A. M. Solanas. 1997. New metabolites in the degradation of fluorene by Arthrobacter sp. strain F101. *Appl. Environ. Microbiol*. 63: 819-826

Cerniglia, C. E. 1984. Microbial transformation of aromatic hydrocarbons. *Petroleum Microbiology*. 99–128

Cerniglia, C. E. 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation.* 3: 351-368

Cerniglia, C. E. 1997. Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 19(5-6):324-333

Chen, C. F. und I. F. Hung. 1999. Determination of 1-naphthol in urine by HPLC method. *Polycyclic Aromat. Compds.* 17: 171-177

Chiou, C. T., Peters, L. J. und V. H. Freed. 1979. A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds. *Science.* 206(4420): 831-832

Collin, G. und M. Zander. 1985. Ullmans Enzyklopädie der Technischen Chemie (Kapitel 22). Weinheim: Verlag Chemie. 411-446

Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M. M. A. und P. C. M. van Noort. 1998. Rapidly Desorbing Fractions of PAHs in Contaminated Sediments as a Predictor of the Extent of Bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 32 (7): 966–970

Cousins, I. T., Gevao, B. und K. C. Jones. 1999. Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data. *Chemosphere.* 39(4): 2507-2518

Dahmke, A., Lensing, H. J., Schäfer, D., Schäfer, W. und W. WÜST. 1996. Perspektiven der Nutzung geochemischer Barrieren – Ein Konzept zur In-situ-Sanierung und Sicherung von Grundwasserkontaminationen. – Geowissenschaften, 14: 186 – 192

Dahmke, A. 1997. Aktualisierung der Literaturstudie „Reaktive Wände“, pH-redoxreaktive Wände. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. 1. Auflage. Karlsruhe 1997

Day, S. R., O`Hannesin, S.F. und L. Marsden. 1999. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. *J. Haz. Mat.* (67): 285 – 297

Deutscher Bundestag. 2004. Umweltgutachten 2004 des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen: Umweltpolitische Handlungsfähigkeit sichern (Stand 02.07.2004).

DIN 38402-13:1985-12. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13).*

DIN EN ISO *5667*–3. 2004. *Wasserbeschaffenheit – Probennahme* Teil 3*: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben.*

Doll, T. E., Frimmel, F. H., Kumke, M. U. und G. Ohlenbusch. 1998. Interaction between natural organic matter (NOM) and polycyclic aromatic compounds (PAC) – comparison of fluorescence quenching and solid phase micro extraction (SPME). J. Anal. Chem. 364(4): 313-319

DVGW Merkblatt W 112. 2001. Entnahme von Wasserproben bei der Erschließung, Gewinnung und Überwachung von Grundwasser.

DVWK Regel 128/ 1992: Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK). Bonn

EPA. 1994.Technical Appendix B: Physicochemical Properties for TRI Chemicals and Chemical Categories. B17-B51

EPA[a]. 1996. Soil Screening Guidance Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Table 36.

EPA[b]. 1996. Soil Screening Guidance Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Table 39 geometric mean of measured Koc values.

EPA[c]. 1996. Soil Screening Guidance Technical Background Document. EPA/540/R-95/128. Table 39 (calculated values).

EPA. 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Re-mediation. U.S. EPA Remedial Technology Fact Sheet. EPA/600/R-98/125

EPA. 1999. Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers. U.S. EPA, EPA 542-R-99-002

EPA. 1999a. NATO/CCMS Pilot Study, Annual Report, No. 235. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater (Phase III). EPA/542/R-99/007

EPA. 2009. Integrated Risk Information System (IRIS). http://www.epa.gov/iris/subst

EPI-SUITE, Version 3.20. 2007. U.S. Environmental Protection Agency. Available from the internet via: http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/episuitedl.htm. EPI System. 2008. http://www.thegoodscentscompany.com/episys/ep1108421.html

Everett, D. H. 1972. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure & Appl. Chem.* 31(4): 577-638

Fiedler, H., Mertens, Ch., Morgenstern, M., Scheidt, M. und O. Hutzinger. 1997. „Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung“: Stoffverhalten von Gaswerksspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe 1997

Footprint PPBD. 2008. Creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe. Research Project funded by the European Commission. The project aims at developing computer tools to evaluate -and reduce- the risk of pesticides impacting on water resources in the EU (surface water and groundwater). www.eu-footprint.org

Förster, K. 2008. Entwicklung und Anwendung analytischer Verfahren für ein Human-Biomonitoring von Naphthalin im Rahmen arbeits- und umweltmedizinischer Fragestellungen. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg

Franck H. - G. und A. Knop. 1980. Kohleveredlung an der Schwelle der 80er Jahre. Naturwissenschaften. 67 (9): 421-430

Franzius, V. 1994. Aktuelle Entwicklungen zur Altlastenproblematik in der Bundesrepublik Deutschland : Erfassung von Altlasten und anstehende Aufgaben. *Umwelt-Technologie aktuell* . 5: 443-449

Frimmel, F. H., Assenmacher, M.; Sörensen M.; Abbt-Braun, G. und G. Gräbe. 1999. Removal of hydrophilic pollutants from water with organic adsorption polymers*1: Part I. Adsorption behaviour of selected model compounds. *Chem Eng Process.* 38(4-6): 601-609

Fritz, W. und E. U. Schlunder. 1981. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon. Pt.1: adsorption equilibria. *Chem. Eng. Sci.* 36(4): 721-730

Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Janosy, R. und J. Hicks. 2000. Final Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation. *Batelle Press.* Columbus, Ohio. www.cluin.org

Geller, Brauch, Werner und Berberich. 1991. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe 1991

Grimmer G. und H. Böhnke. 1972. Bestimmung des Gesamtgehaltes aller polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Luftstaub und Kraftfahrzeugabgas mit der Capillar-Gas-Chromatographie. *J. Anal. Chem.* 261 (4-5): 310-314

Grimmer G. und H. Böhnke. 1976. Anreicherung und gas-chromatographische Profil-Analyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Schmieröl. *Chromatographia.* 9(1): 30-40

Hammel, K. E., Gai, W. Z., Green, B. und M. A. Moen. 1992. Oxidative degradation of phenanthrene by the ligninolytic fungus Phanerochaete chrysosporium. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 1832-1838

Hauffe, K. Und S. R. Morrison. 1973. Adsorption. - Walter de Gruyter-Verlag

Hawthorne, S. B., Krieger, M. S. und D. J. Miller. 1989. Supercritical carbon dioxide extraction of polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, heteroatom-containing polycyclic aromatic hydrocarbons, and n-alkanes from polyurethane foam sorbents. *Anal. Chem.* 61 (7): 736-740

Hawthorne, S. B., Trembley, S., Moniot, C. L., Grabanski, C. B. und D. J. Miller. 2000. Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solids. *J. Chrom. A.* 886 (1-2): 237-244

Hoffmann, D. und I. Hoffmann. 1997. The changing cigarette, 1950-1995. *J Toxicol Environ Health.* 50: 307-364

Huttenloch, P. 2001. Neue Sorptionsmedien für die Grundwassersanierung mit Reaktiven Wänden. Dissertation, Universität Karlsruhe

ISO 5667-11, Ausgabe: 1993-03. *Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 11: Hinweise zur Probenahme von Grundwasser.*

Hübschmann, H.-J. 1996. "Handbuch der GC/MS". Weinheim. VCH Verlags-gesellschaft

Jarsjö, J., Bayer-Raich, M. und Th. Ptak. 2005. Monitoring groundwater contamination and delineating source zones at industrial sites: Uncertainty analyses using integral pumping tests. *J. Contam. Hydrol.* 79 (4-5): 107-134

Johansen, S. S., Hansen, A. B., Mosbaek, H. und E. Arvin. 1996. Method development for trace analysis of heteroaromatic compounds in contaminated groundwater. *J. Chrom. A.* 738: 295-304

Johanson, S. S., Licht, D., Arvin, E., Mosbæk, H. and A. B. Hansen. 1997. Metabolic pathways of quinoline, indole and their methylated analogs by Desulfobacterium indolicum. *Appl. Mikrobiol. Biotechnol.* 47: 292-300

Johnson, R. L., Thomas, R. B., O´Brien Johnson, R. und T. Krug. 2008. Field Evidence for Flow Reduction through a Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barrier. *Ground Water Monit. & Rem.* 28(3): 47-55

Johnston, N., Sadler, R., Shaw, G. R. und D. W. Connell. 1993. Environmental modification of PAH composition in coal tar containing samples. *Chemosphere.* 27: 1151-1158

Kern, W. 1947. Über das Vorkommen von Chrysen in Erde. *Helv. Chim. Acta.* 30: 1595-1599

Kern, F., Möhser, H., Reinhard, M., Sagner, A., Sorg, K.-P. und A. Thiem. 2008. NSO-Heterozyklen, Vorkommen, Analytik, Beurteilung – Hinweise für die Praxis. Altlastenforum Baden Württemberg e.V. Heft 12

Kicinski, H. G., Adamek, S. und A. Kettrup. 1989. Trace enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS diode-array and fluorescence detection. *Chromatographia.* 28(3-4): 203-208

Knezovich, J. P., Bishop, D. J., Kulp, T. J., Gribic-Galic, D. und J. Dewitt. 1990. Anaerobic microbial degradation of acridine and the application of remote fiber spectroscopy to monitor the transformation process. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1235-1243

Köber, R., Ebert, M., Schäfer, D. und A. Dahmke. 2001. Kombination von Fe^0 und Aktivkohle in Reaktionswänden zur Sanierung komplexer Mischkontaminationen im Grundwasser. *Altlasten Spektrum.* 2: 91 – 95

Koka, S. J., Verkaika, M., Gooijera, C., Velthorsta, N. H. und J. W. Hofstraatb. 1993. Synchronous fluorescence spectrometry of fish bile: A rapid screening method for the biomonitoring of PAH exposure. *Aquatic Toxicology*. 26(3-4): 273-286

Komnitsas, K., Bartzas, G. und I. Paspaliaris. 2006. Inorganic Contaminant Fate Assessment in Zero-Valent Iron Treatment Walls. *Environmental Forensics*. 7: 207–217

König, W., Delschen, T. und M. Hannen. 1993. Bodenschutz und schädliche Stoffeinträge. *Wasser & Boden.* 45(9): 681-686

Krone, C. A., Burrows, D. G., Brown, D. W., Robisch, P. A., Friedman, A. J. und D. C. Malins. 1986. Nitrogen-containing aromatic compounds in sediments from a polluted harbour in Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.* 20: 1144-1150

Kühlers, D. und W. Kohler. 2007. Funnel & Gate Anlage Karlsruhe. RUBIN Statusseminar 2007. Hannover, 06.-07.09.2007

Kuijt, J., García-Ruiz, C., Stroomberg, G. J., Marina, M. L., Ariese, F., Brinkman U. A. Th. und C. Gooije. 2001. Laser-induced fluorescence detection at 266 nm in capillary electrophoresis: Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in biota. *J. Chrom. A.* 907(1-2): 291-299

Langbehn, A. und H. Steinhart. 1995. Biodegradation studies of hydrocarbons in soils by analyzing metabolites formed. *Chemosphere.* 30: 855

LABO. 2005. Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. Positionspapier vom 01.06.2005. Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO). Ständiger Ausschuss Altlastenausschuss – ALA: Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation"

Ledesma, E. B., Kalish, M. A., Nelson, P. F., Wornat, M. J. und J. C. Mackie. 2000. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. *Fuel.* 79: 1801-1814

Lei Li, P., Quinlivan, A. und R. U. Detlef. 2002. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon.* 40(12): 2085-2100

Leys, N. M., Bastiaens, L., Verstraete, W. und D. Springael. 2005. Influence of the Carbon/Nitrogen/Phosphorus Ratio on Polycylcic Aromatic Hydrocarbon Degradation by Mycobacterium and Aphingomonas in Soil. Apll. *Microbiol. Biotechnol.* 66: 726-736

Licht, D., Ahring, B. K. und E. Avin. 1996. Effects of electron acceptors, reducing agents and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. *Biodegradation.* 7: 83-90

Lundstedt, S., Haglund, P. und L. Öberg. 2003. Degradation and Formation of Polycyclic Aromatic Compounds During Bioslurry Treatment of an Aged Gasworks Soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 1413-1420

Mackay, A.A., Gschwend, P.M. 2001. Enhanced Concentrations of PAHs in Groundwater at a Coal Tar Site. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1320-1328

Mackenzie, P. D., Horney D. P. und T. M. Sivavec. 1999. Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *J. Hazard. Mat.* 68(1-2): 1-17

Mänz, J.-S. 2007. Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Grundwasserproben auf Aktivkohlen. Diplomarbeit Universität Lüneburg.

Mänz, J.-S. 2007[b]. Persönliche Mitteilung.

Mänz, J.-S. 2008. Persönliche Mitteilung.

Mänz, J. S., Palm, W.-U., Birke, V. und W. Ruck. 2009. Standortübergreifende Untersuchungen zur Langzeit-Retardation von BTEX, PAK und N,S,O-Heterocyclen in Aktivkohle-Reinigungswänden. Dechema Symposium Strategien zur Boden und Grandwassersanierung, 23.-24. 11. 2009, Frankfurt, S. 32.

Mänz, J. S. und W.-U. Palm. 2010. Persönliche Mitteilung.

Mänz, J. S., Siemers, A. K., Palm, W.-U. und W. Ruck. 2010. Einfluss der Teerölaltlast "Zeche Victoria" in Lünen auf die Belastung des Fließgewässersedimentes der Lippe durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole (Tagung Umwelt 2010, Dessau-Roßlau 6.-9.9.2010). UWSF 22 (2010)

Marlow, M., Hurtubise, R. J. 2004. Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for the Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites Investigated with Fluorescence Spectroscopy and Capillary Electrophoresis. *Anal. Chim. Act.* 526: 41-49

Maier, M., Maier, D. und B. J. Lloyd. 2000. Factors influencing the mobilisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the coal-tar lining of water mains. *Wat. Res.* 34: 773-786

MALBO 2005. Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz. Leistungsbuch Altlasten und Flächenentwicklung 2004/2005. Leistungsbereich 60: Reaktive Systeme. Band 20. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen. Essen 2005

May, R., Schröder, P. und H. Jr. Sandermann. 1997. Ex-Situ Process for Treating PAH-Contaminated soil with phanerochaete chrysosporium. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2626-2633

Mc Murty, D. C. und R. O. Elton. 1985. New Approach to In-Situ Treatment of Contaminated Groundwaters. *Env. Progr.* 4(3): 168 - 170

Meggyes, T. und F.-G. Simon. 2000. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers Part 2 Engeneering of Permeable Reactive Barrieres. *Land Contam. & Reclam.* 8 (3): 175-187

Melzer, R. 2001. „*Bautechnische Realisierung* – Potentiale und Grenzen“, ITVA – Fachtagung „Reinigungswände auf. dem Vormarsch, Magdeburg, 24.10.2001

Mendel, B., Ließfeld, R. und C. Castell-Exner. 2001. Die neue Trinkwasserverordnung, Teil 2. *Energie Wasser Praxis.* 5: 32-37

Merkel, T., Maier, M., Sacher, F. und D. Maier. 1998. Reactions of PAH with chlorine and chlorine dioxide in coal tar lined pipes. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26: 279-287

Meyer, D. 2006. Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten polyzyclischer aromatischer Verbindungen an teerkontaminierten Standorten. Dissertation, Universität Lüneburg

Meyer, D., Schlanges, I., Palm, W.-U. und W. Ruck. 2007. Identifizierung und Quantifizierung toxikologisch relevanter PAK-Metabolite und -Begleitstoffe, Hetero-PAK und substituierter PAK an Altlastenstandorten und ihr Verhalten im Aquifer. (Abschlussbericht des KORA-Teilprojektes 2.6)

Meyer, S. 1999. Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont. Dissertation, Universität Hamburg

Meyer, S. und H. Steinhart. 2001. Fate of PAHs and hetero-PAHs during biodegradation in a model soil/compost-system: formation of extractable metabolites. *Water, Air and Soil Pollution.* 132: 215-231

Morrison, S. J. und Spangler, R. R. 1992. Extraction of Uranium and Molybdenium from Aqueous Solutions: A Survey of Industrial Materials for Use in Chemical Barriers for Uranium Mill Tailings Remediation. *Environ. Sci. Technol.* 26: 1922-1931

Morrison, S. J. und Spangler, R. R. 1993. Chemical Barriers for Controlling Groundwater Contamination. *Environ. Progr.* 12(3): 175-181

Mottier, P., Parisod, V. und J. Turesky. 2000. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in barbecued meat sausages by gas chromatography coupled to mass spectrometry. J. *Agric. Food. Chem.* 48(4):1160-1166

Müller, J. G., Chapman, P. J. und P. H. Pritchard. 1989. Creosote-contaminated sites. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1197-1201

Mundt, M. und J. Hollender. 2005. Simultaneous determination of NSO-heterocycles, homocycles and their metabolites in groundwater of tar oil contaminated sites using LC with diode array UV and fluorescence detection. *J. Chrom. A.* 2: 211-218

Neff, J. M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. Applied Science Publishers Ltd. London, (15A NEF). 274 S.

Newsted, J. L. und J. P. Giesy. 1987. Predictive Models for Photoinduced Acute Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *DAPHNIA MAGNA*, Strauss (Cladocera, Crustacea). *Envirn. Tox. Chem.* 6: 445-461

Niederbacher, P. 1999. Passive in-situ Remediation Technologies – Part 2. 1st IMAGE-TRAIN ASC. 1999

Niederbacher, P. und M. Gregori. 1999. Umsetzungsbeispiel: Ehemalige Linoleumfabrik Brunn. Bayrisch-Österreichischer Altlastentag. 18. Oktober 1999

Niederbacher, P. 2005. Durchströmte Reinigungswände (PRB‘s) Stand der Entwicklung. ÖVA – Akademie für Umwelt und Natur. Referat am 28. Februar 2005 in Linz

Nieva-Cano, M. J., Rubio-Barroso, S. und M. J. Santos-Delgado. 2001. Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. *The Analyst.* 126: 1326-1331

Odensaß, M. und S. Schroers. 2002. Durchströmte Reinigungswände - aktueller Kenntnisstand -. LUA – Fortbildungsveranstaltung „Gefährdungsabschätzung und Sanierung von Altlasten“ vom 02.07. – 03.07.2002 beim BEW Essen

O`Hannesin, S. F. und R. W. Gillham. 1993. In Situ Degradation of Halogenated Organics by Permeable Reaction Wall. *Ground Water Currents*. EPA/542/N-93/003: 1 – 2

O`Hannesin, S. F. und R. W. Gillham. 1998. Long-Term Performance of an In Situ “Iron Wall” for Remediation of VOCs. *Ground Water.* 36(1): 164 – 170

Ondrus, M. G. und T. R. Steinheimer. 1990. High-performance liquid chromatographic determination of azaarenes and their metabolites in groundwater affected by creosote wood preservatives. *J. Chrom. Sci.* 28: 324-330

Owlad, M., Aroua, M. K., Daud, W. A. W. und Baroutian, S. 2008. Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution.* (1-4): 59-77

Palm, W.-U., Opel, O. und W. Ruck. 2007. Anwendung von Reinigungswänden für die Sanierung von Altlasten: Untersuchungen zum Einsatz von Aktivkohlen zur Eliminierung von PAK und Hetero-PAK in der Reinigungswand an der ehemaligen

Zeche und Kokerei Victoria 1/2 in Lünen. Bericht an die Gesellschaft für Vermögensverwaltung AG (Dortmund)zum BMBF-Vorhaben. Universität Lüneburg 2007

Palm, W.-U., Mänz, J. S. und W. Ruck. 2009. Eigenschaften und Adsorption von N,S,O-Heterocyclen auf Aktivkohle. Dechema Symposium Strategien zur Boden und Grandwassersanierung, 23.-24. 11. 2009, Frankfurt, S. 97.

Palm, W.-U. 2010. Persönliche Mitteilung.

Pearlman, L. 1999. Subsurface Containments and Monitoring Systems: Barriers and Beyond (Overview Report). EPA. http://www.clu-in.org

Peters, C. und R. Luthy. 1993. Coal tar dissolution in water-miscible solvents: Experimental evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 17: 2831-2843

Popp, P., Keila, P., Möder, M., Paschke, A. und U. Thuss. 1997. Application of accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography–mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in solid wastes. *J. Chrom. A.* 774 (1-2): 203-211

Pott, P., Hawes, L., Clark, W. und R. Collins. 1775. Chirurgical Observations relative to the cancer of scrotum: London (1775)

Pratt, S. R. 2005. Zur Adsorption und Reaktion von Stickstoffmonoxid an Aktivkohle. Dissertation, Universität Kassel

Ramaswami, A., Ghoshal, S. und R. G. Luthy. 1994. Mass transfer and biodegradation of PAH compounds from coal tar. *Water Sci. Technol.* 30: 61-70

Ramdahl, Th. und K. Urdal. 1982. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by fused silica capillary gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.* 54 (13): 2256–2260

Reddy, Ch. M. und J. G. Quinn. 1999. GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill. *Marine Poll. Bulletin.* 38 (2): 126-135

Regierungspräsidium Karlsruhe. Altlastenbearbeitung: Modellvorhaben Standort "Gaswerk Karlsruhe Ost". (Stand 21.01.2008).
http://www.rp.baden-wuerttemberg.de/servlet/PB/menu/1109564/index.htm

Renger M. und B. Mekiffer. 1998. Belastungen und Gefährdungspotentiale urbaner Böder. *Bodenoekol*. *Bodengenese*. 26: 3-22

Riggin, R. und P. E. Strup. 1984. Screening Methods for PAH Priority Pollutants in Wastewater. EPA Project Summary. EPA.600/S4-84-007 März 1984

Robertson, W. D., Blowes, D.W., Ptacek, C. J. und J. A. Cherry. 2000. Long-Term Performance oh In Situ Reactive Barriers for Nitrate Remediation. *Ground Water.* 38(5): 689-695

Rockne, K und S. E. Strand. 1998. Biodegradation of bicyclic and polyciclic aromatic hydrocarbons in anaerobic enrichments. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3962-3967
RUBIN. 2004. www.rubin-online.de (01. Mai 2004)

Sagner, A., Schulze, S., Stieber, M. und A. Thiem. 2004. Occurrence and Biodegradation of NSO-Heteroaromatic Compounds in Tar-oil Polluted Groundwater. *Proceedings of the Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May 2004).* Battelle Press

Sagunski, H. und W. Heger. 2004. Richtwerte für die Innenraumluft: Naphthalin. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*. 47 (7): 705-712

Schad, H. 2007. Vor- und Nachteile verschiedener Reinigungswandtypen und mögliche Bauverfahren zu ihrer Herstellung. RUBIN-Seminar Reinigungswände 3. Juli 2007 in Dresden.
http://www.rubin-online.de/deutsch/bibliothek/downloads/workshop/index.html

Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W.-U. und W. Ruck. 2008. Identification, Quantification and Distribution of PAC-metabolites, Heterocyclic PAC and Substituted PAC in Groundwatersamples of Tar-contaminated Sites from Germany. *Polycyclic Aromat. Compds.* 28: *320 – 338*

Schuetzle, D., Riley, T. L., Prater, T. J., Harvey, T. M. und D. F. Hunt. 1982. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulates. *Anal. Chem.* 54 (2): 265-271

Schwarz, G., Bauder, R., Speer, M., Rommel, T. O. und F. Lingens. 1989. Microbial metabolism of quinoline and related compounds. II. Degradation of quinoline by *Pseudomonas fluorescens* 3, *Pseudomonas putida* 86 and *Rhodococcus* spec. B1. *Biol. Chem.* 370: 1183–1189

Selifonov, S. A., Grifoll, M., Eaton, R. W. und P. J. Chapman. 1996. Oxidation of Naphthenoaromatic and Methyl-Substituted Aromatic Compounds by Naphthalene 1,2-Dioxygenase. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 507-514

Selifonov, S. A., Chapman, P. J., Akkerman, S. B., Gurst, J. E., Bortiatynski, J. M., Nanny, M. A. und P. G. Hatcher. 1998. Use of ^{13}C Magnetic resonance to Assess Fossil Fuel Biodegradation: Fate of [1-^{13}C] Acenaphthene in Creosote Polycyclic Aromatic Mixtures Degraded by Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 1447-1453

Simon, F.-G. und T. Meggyes. 2000. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers Part 1. Treatment processes for pollutants. *Land Contam. & Reclam.* 8 (2): 103-117

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. und T. Siemieniewska. 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* 57: 603-619

Snoeyink, V. L., Walter J. und Jr. Weber. 1967. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. Environ. Sci. Technol. 1(3): 228–234

Srivastava, S. K. und R. Tyagi. 1995. Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry. *Water Research.* 29(2): 483-488

Socolo, H. H., Garrigues, Ph. und M. Ewald. 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Mar. Poll. Bull.* 40(5): 387-396

Stadtwerke Karlsruhe; Arcadis GmbH; I.M.E.S. GmbH. 2000. „Grundwassersanierung mit Funnel-and-Gate“ – Informationsflyer zum Projekt

Stupp, D. und W. Püttmann. 2001. Migrationsverhalten von PAK in Grundwasserleitern - Hinweise für die Anwendung von MNA bei sanierungsbedürftigen Grundwasserverunreinigungen durch PAK. *Altlasten Spektrum.* 3/ 2001

Stupp Consulting GmbH – DSC. 2004. Sanierungsverfahren Stand Februar 2004. www.sanierungsverfahren.de

Sutherland, J. B., Cross, E. L., Heinze, T. M., Freeman, J. P. und J. D. Moody. 2005. Fungal biotransformation of benzo[f]quinoline, benzo[h]quinoline, and phenanthridine. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 67: 405–411

Teutsch, G., Grathwohl, P., Schad, H. und P. Werner. 1996. In-situ-Reaktionswände – ein neuer Ansatz zur passiven Sanierung von Boden- und Grundwasser-verunreinigungen. Grundwasser. 1: 12-20

Teutsch, G., Gratwohl, P. und Th. Schiedik. 1997. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt / Abbau von Schadstoffen im Grundwasser. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe 1997

Trinkwasserverordnung – TrinkwV. 2001. Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Vom 21. Mai 2001, in Kraft getreten am 1. Januar 2003, zuletzt geändert am 31. Oktotober 2006 mit in Kraft treten der Änderung am 8. November 2006.

Trischler und Partner GmbH, Dörr, H., Hettler, A. und D. Reiersloh.1995. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle: Hydraulische und pneumatische in-situ Verfahren. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe 1995

Turlough, F. G. 1999. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. *J. Environ. Monit.* 1: 63-67

Umweltbundesamt. 2003. Ergebnisbericht über ausgewählte Kennzahlen zur Altlastenstatistik der Länder (Stand 20.02.2003).

Umweltbundesamt. 2004. Umweltbundesamt, eigene Zusammenstellung aus der Datenerhebung der Länder aus 2004.

Umweltbundesamt. 2006. Umweltbundesamt, eigene Zusammenstellung auf Basis der im Altlastenausschuss des LABO abgestimmten Datenerhebung aus den Ländern vom 16.10.2006.

Umweltbundesamt. 2007. Naphthalin/Naphthole und Human- Biomonitoring. Stellungnahme der Kommission Human-Biomonitoring des Umweltbundesamtes. *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz.* 50 (10): 1357-1364

Varanasi, U., Stein, J. E. und M. Nishimoto. 1989. Biotransformation and Disposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Fish. Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. *CRC Press.* 93-149

Vicentea, F. und M. Sarobeb. 2003. Solid-phase clean-up in the liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils. *J. Chrom. A.* 998(1): 33-40

Vidic, R. D. und F. G. Pohland. 1996. Treatment Walls. – GWRTAC, Pittsburgh. Technology Evaluation Report TE-96-01

Walters, R. W. und R. G. Luthy. 1984. Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 18(6): 395–403

Weber, H. H. und Th. Mann. 1977. Abwasserreinigung Ökologische, technische und ökonomische Aspekte. *Naturwissenschaften.* 64: 82-86

Weber, W. J., Hopkins, Ch. B. Jr., und R. Bloom, Fr. 1970. Physicochemical processes for water quality control. Journal (Water Pollution Control Federation). 42(1): 83-99

Weber,W. J. Jr. und C. T. Miller. 1988. Modeling the Sorption of Hydro-phobic Contaminants by Aquifer Materials (I): Rates and Equilibria. *Wat. Res.* 22(4): 457 - 464

Weinand, R. und H. von Kienle. 1989. Sanierung von Grundwasserschäden – Einsatz von Aktivkohle zur Beseitigung organischer Chlorverbindungen. Chemie in unserer Zeit. VCH. Weinheim 1989

Wenzl, Th., Ruiz, J. G., Rupert, S. und L. Karasek. 2007. GC-MS analysis of 15+1 EU priority PAHs. *Proceedings of the 21th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim/Norway,* August 5-10, 2007.

Werner, P., Börke, P. und N. Hüsers. 2008. Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten, im BMBF Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58. ISBN 978-3-934253-50-6

Wilson, A. S., Davis, C. D., Williams, D. P., Buckpitt, A. R., Pirmohamed, M. und B. K. Park. 1997. Characterisation of the toxic metabolite(s) of naphthalene: Quinones of l-naphthol rather than naphthalene-1,2 epoxide are the toxic metabolites**.** *Toxicology.* 114: 233-242

Witt, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Mar. Poll. Bull.* 31(4-12):237-248

White, S.; Rose, M.; Fernandes, A.; Mortimer, D. und A. Dowding. 2007. Investigation of the Contamination of Barbecued Foods by PAHs Formed During Cooking. *Proceedings of the 21th International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim/Norway,* August 5-10, 2007.

Wischmann, H. und H. Steinhart. 1997. The formation of PAH oxidation products in soils and soil compost mixture. *Chemosphere.* 8: 1681-1698

Wright, C. W, Later, D. W. und B. W. Wilson. 1985. Comparative Chemical Analysis of Commercial Creosotes and Solvent Refined Coal-II Materials by High Resolution Gas Chromatography. *J. High Resol. Chromatogr.* 8: 283-289

Wu, S und Ph. M. Gschwend. 1986. Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments and Soils. *Environ. Sci. Technol.* 20: 71 7-725

Yen, C. Y. und P. C. Singer. 1984. Competitive Adsorption of Phenols on Activated Carbon. *J. Environ. Eng.* 110(5): 976-988

Xin X. und R. J. Hurtubise. 1998. Influence of organic solvents in the capillary zone electrophoresis of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites. *J. Chrom. A.* 829 (1-2): 289-299

Zamfirescu, D. und P. Grathwohl. 2001. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *J. Contam. Hydrol.* 53: 407 – 427

Zander, M. 1995. Aspects of Coal tar Chemistry/A Review. *Polycyclic Aromat. Compds.* 7: 209-221

Zhang, X., Wang, Z. und G. Xiasheng. 1991. Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption - The Mechanism of the Biological Activated Carbon Process. *Wat. Res.* 25(2): 165-172

Zhang, Y. und R. W. Gillham. 2005. Effects of Gas Generation and Precipitates on Performance of Fe° PRBs. *Ground Water.* 43(1): 113-121

10. Anhang

10.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 10-1: Liste der verwendeten PAK- und PAV-Standardreferenzsubstanzen und interne PAK-Standards.

Substanz	M [g/mol]	CAS	Reinheit [%]	Hersteller
16 EPA-PAK				
PAH-9 MIX				Dr. Ehrenstorfer GmbH
Naphthalin				
Acenaphthen	*128,2*	*91-20-3*	*99,5 %*	
Acenaphthylen	*154,2*	*83-32-9*	*99,5 %*	
Fluoren	*152,2*	*208-96-8*	*99,5 %*	
Phenanthren	*166,2*	*86-73-7*	*99,5 %*	
Anthracen	*178,2*	*85-01-8*	*99,5 %*	
Fluoranthen	*178,2*	*120-12-7*	*99.5 %*	
Pyren	*202,3*	*206-44-0*	*98,5 %*	
Benzo[a]anthracen	*202,3*	*129-00-0*	*99,5 %*	
Chrysen	*228,3*	*56-55-3*	*99,5 %*	
Benzo[b]fluoranthen	*228,3*	*218-01-9*	*99,5 %*	
Benzo[k]fluoranthen	*252,3*	*205-99-0*	*99,0 %*	
Benzo[a]pyren	*252,3*	*207-08-9*	*99,0 %*	
Indeno[1,2,3-cd]pyren	*252,3*	*50-32-8*	*99,0 %*	
Benzo[ghi]perylen	*276,3*	*193-39-5*	*99,8 %*	
Dibenzo[a,h]anthracen	*276,3*	*191-24-2*	*99,5 %*	
	278,4	*53-70-3*	*99,0 %*	
Alkylierte PAK				
1-Methylnaphthalin	142,2	90-12-0	> 96	Merck KGaA
2-Methylnaphthalin	142,2	91-57-6	> 95	Merck KGaA
NSO-Heterozyklen				
Indol	117,2	120-72-9	> 99	Merck KGaA
Chinolin	129,2	91-22-5	> 98	Aldrich
2-Methylchinolin	143,2	91-63-4	> 95	Aldrich
4-Methylchinolin	143,2	491-35-0	> 99	Aldrich
Isochinolin	129,2	119-65-3	> 97	Aldrich
Carbazol	167,2	86-74-8	> 95	Merck KGaA
Acridin	179,2	260-94-6	> 97	Aldrich
Phenanthridin	179,2	229-87-8	> 99	Aldrich
Dibenzofuran	168,2	132-64-9	> 97	Merck KGaA
Benzo[b]furan	118,1	271-89-6	> 99	Merck KGaA
1-Benzothiophen	134,2	95-15-8	> 98	Merck KGaA
Dibenzothiophen	184,3	132-65-0	> 99	Aldrich
Dibenzothiophensulfon	216,3	1016-05-3	> 97	Aldrich
Amino-PAK				
1-Aminonaphthalin	143,2	134-32-7	> 99	Merck KGaA

CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	153,2	86-53-3	> 98	Aldrich
9-Cyanoanthracen	203.2	1210-12-4	> 97	Aldrich
9-Cyanophenanthren	203,2	2510-55-6	> 97	Aldrich
Nitro-PAK				
Nitrobenzol	123,1	98-95-3	> 99	Aldrich
1-Nitronaphthalin	173,2	86-57-7	> 99	Merck
5-Nitroacenaphthen	199,2	602-87-9	> 85	Aldrich
2-Nitrofluoren	211,2	607-57-8	> 98	Aldrich
9-Nitroanthracen	223,2	602-60-8	> 97	Aldrich
3-Nitrofluoranthen	247,3	892-21-7	> 90	Aldrich
1-Nitropyrene	247,3	5522-43-0	> 99	LGC Promochem
Keto-PAV				
1-Indanon	132,2	83-33-0	> 99	Aldrich
1,4-Naphthochinon	158,2	130-15-4	> 97	Merck KGaA
1,2-Acenaphthochinon	182,2	82-86-0	> 97	Merck KGaA
9-Fluorenon	180,2	486-25-9	> 99	Merck KGaA
6(5H)-Phenanthridinon	195,2	1015-89-0	> 99	Aldrich
Anthrachinon	208,2	84-65-1	> 98	Merck KGaA
9(10H)-Acridinon	195,2	578-95-0	> 99	Aldrich
Xanthon	196,2	90-47-1	> 97	Fluka
Benzanthron	230,3	82-05-3	> 90	Aldrich
Hydrochinon	110,1	123-31-9	> 99	Merck KGaA
Cumarin	146,2	91-64-5	> 99	Merck KGaA
1,8-Naphthalinanhydrid	198,2	81-84-5	> 98	Fluka
Hydroxylierte (P)AV				
1-Naphthol	144,2	90-15-3	> 99	Merck KGaA
2-Naphthol	144,2	135-19-3	> 99	Merck KGaA
1,5-Naphthalindiol	160,2	83-56-7	> 98	Merck KGaA
1,3-Naphthalindiol	160,2	132-86-5	> 98	Merck KGaA
1,7-Naphthalindiol	160,2	575-38-2	> 98	Merck KGaA
1-Acenaphthenol	170,2	6306-07-6	> 99	Aldrich
9-Fluorenol	182,2	1689-64-1	> 98	Aldrich
9-Phenanthrol	194,2	484-17-3	> 78	Aldrich
1-Pyrenol	218,3	5315-79-7	> 98	Aldrich
2-Hydroxy-9-fluorenon	196,2	6949-73-1	> 80	Aldrich
2-Hydroxychinolin	145,2	59-31-4	> 98	Aldrich
2-Hydroxycarbazol	183,2	86-79-3	> 97	Aldrich
2-Hydroxydibenzofuran	184,2	86-77-1	> 98	Aldrich
2-Hydroxybiphenyl	170,2	90-43-7	> 98	Aldrich
Interne Standards				
Naphthalin D8	136	1146-65-2	99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Anthracen D10	188	1719-06-8	99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH
Dibenzo[a,h]anthracen D14	292	nicht verfügbar	99,5	Dr. Ehrenstorfer GmbH

Zusätzliche Verbindungen:

Pyridin	(≥99 %) von Sigma
Pyrrol	(≥98,0%) von Alfa Aesar
2-Methylpyridin	(≥98,0% (GC)) von Fluka
3-Methylpyridin	(≥99,5%) von Aldrich
4-Methylpyridin	98% von Alfa Aesar

Verwendete Lösungsmittel der Merck KGaA:

- Acetonitril (SecoSolv® für die Gaschromatographie)
- N-Hexan (SecoSolv® für die Gaschromatographie)
- Methanol (SecoSolv® für die Gaschromatographie)
- Aceton (SecoSolv® für die Gaschromatographie)
- Toluol (SecoSolv® für die Gaschromatographie)
- Methylvalerat (zur Synthese)
- *n*-Dodecan (als Bezugssubstanz für die Gaschromatographie)

- Salzsäure zur Analyse (konz. 37 %)
- Ammoniakwasser zur Analyse (konz. 25 %)
- Natriumsulfat (wasserfrei zur Analyse)
- Natriumazid (reinst)

10.2 Verwendete Geräte

Tab. 10-2: Liste der verwendeten Geräte

Gerät	Bezeichnung	Hersteller
Überkopfschüttler	Reax 2; Reax 20	Heidolph GmbH
Ultraschallbad	Sonorex Super 10P	Bandelin electronic GmbH & Co. KG
Pipetten	Transferpettor 100 µl	Brand GmbH
Pasteurpipetten	230 mm; 150 mm	VWR GmbH
Rotationsverdampfer	LABORATO 4010 digital	Heidolph GmbH
Waage	Sartorius BP 3100 S	Sartorius AG
Feinwaage	Sartorius Research R 200 D	Sartorius AG
GC-MS		
GC	Autosystem XL	Perkin Elmer
MS	Turbomass	Perkin Elmer

10.3 Ausgewählte physikalisch-chemische Eigenschaften der PAK und PAV

Tab. 10-3: Ausgewählte physikalische Eigenschaften der PAK und PAV.

Substanz	M [g/mol]	L(H_2O) [mg/l] (25°C)	logK_{OW}	Smp. [°C]	Sdp. [°C]
16 EPA-PAK					
Naphthalin	128,2	30	3,3	79-82	218
Acenaphthylen	152,2	16,1	3,9	95	278
Acenaphthen	154,2	3,4	3,9	92	280
Fluoren	166,2	1,8	4,2	113-115	295
Phenanthren	178,2	1,3	4,5		
Anthracen	178,2	0,073	4,5	213-216	340
Fluoranthen	202,3	0,26	5,2	109-111	384
Pyren	202,3	0,13	4,9	151	404
Benzo[a]anthracen	228,3	0,014	5,8	162	438
Chrysen	228,3	0,0006	5,8	258	448
Benzo[b]fluoranthen	252,3	0,0012	5,8	168	443
Benzo[k]fluoranthen	252,3	0,00055	6,1	217	480
Benzo[a]pyren	252,3	0,0038	6,1	177	495
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276,3	0,062	6,7	164	536
Benzo[g,h,i]perylen	276,3	0,00026	6,6	278	> 500
Dibenzo[a,h]anthracen	278,4	0,0005	6,8	267	524
Alkylierte PAK					
1-Methylnaphthalin	142,2	25,8	3,9	- 30	245
2-Methylnaphthalin	142,2	24,6	3,9	34	241
NSO-Heterozyklen					
Indol	117,2	356	2,1	53	254
Chinolin	129,2	611	2,0	- 15	237
2-Methylchinolin	143,2	250	2,6	- 2	247
4-Methylchinolin	143,2	/	2,6	10	262
Isochinolin	129,2	452	2,1	27	243
Carbazol	167,2	1,8	3,7	246	355
Acridin	179,2	38	3,4	108	346
Phenanthridin	179,2	/	3,5	107	349
Dibenzofuran	168,2	3,1	4,1	87	287
Benzo[b]furan	118,1	unlöslich	2,7	< - 18	174
1-Benzothiophen	134,2	130	3,1	32	221
Dibenzothiophen	184,3	1,5	4,4	97	333
Dibenzothiophensulfon	216,3	3,7	2,6	130	369
Amino-PAK					
1-Aminonaphthalin	143,2	1700	/	49	301
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	153,2	13,7	2,7	38	299
9-Cyanoanthracen	203.2	0,4	4,3	175	375
9-Cyanophenanthren	203,2	0,3	3,9	126	375

Nitro-PAK					
Nitrobenzol	123,1	209	1,8	6	211
1-Nitronaphthalin	173,2	9,1	3,2	61	304
5-Nitroacenaphthen	199,2	0,9	3,9	101	340
2-Nitrofluoren	211,2	0,2	3,4	157	355
9-Nitroanthracen	223,2	0,1	4,8	146	275
3-Nitrofluoranthen	247,3	0,02	4,8	171	428
1-Nitropyrene	247,3	0,001	5,1	155	428
Keto-PAV					
1-Indanon	132,2	193	2,1	42	243
1,4-Naphthochinon	158,2	66,8	1,7	129	301
1,2-Acenaphthochinon	182,2	90	1,9	261	350
9-Fluorenon	180,2	25,3	3,6	84	342
6(5H)-Phenanthridinon	195,2	/	/	/	/
Anthrachinon	208,2	1,4	3,4	286	377
9(10H)-Acridinon	195,2	16,1	2,8	367	/
Xanthon	196,2	4,5	3,4	174	351
Benzanthron	230,3	0,2	4,8	170	403
Hydrochinon	110,1	7200	0,6	172	287
Cumarin	146,2	190	1,4	71	302
1,8-Naphthalinanhydrid	198,2	1	3,2	270	342
Hydroxylierte (P)AV					
1-Naphthol	144,2	86,6	2,9	95	288
2-Naphthol	144,2	75,5	2,7	123	285
1,5-Naphthalindiol	160,2	17	1,9	262	326
1,3-Naphthalindiol	160,2	180	2	124	/
1,7-Naphthalindiol	160,2	573	1,9	181	326
1-Acenaphthenol	170,2	27	2,6	131	369
9-Fluorenol	182,2	13	2,7	154	336
9-Phenanthrol	194,2	30	3,9	121	363
1-Pyrenol	218,3	2,8	4,5	180	407
2-Hydroxy-9-fluorenon	196,2	71	3,1	205	367
2-Hydroxychinolin	145,2	105	1,3	200	333
2-Hydroxycarbazol	183,2	44	2,5	129	353
2-Hydroxydibenzofuran	184,2	69	3,6	112	337
2-Hydroxybiphenyl	170,2	70	3,1	60	286

10.4 Probenahme – Standorte und beprobte Grundwassermessstellen

Tabelle 10-4: Standorte und Probenahmestellen in den Jahren 2005 bis 2008.

Standort	Probenahmedatum	Probenahmestellen
Wülknitz	5. - 6. Dezember 2005	13.01MP, 13.01UP, 20.05OP, 20.05MP, 20.05OP, 24.05OP, 24.05MP, 24.05UP
Stuttgart	23. - 24. Januar 2006	B42, B85, B86, B93, B98
Düsseldorf	20. Februar 2006	19201_7m, 19201_8m, 19201_9m, 19209_8m, 19209_9m
Lünen	5. - 6. Juli 2006	Lippe vor, Lippe nach, Q12, Q17, Q19, Q21, Q22, Q23, Q26, Q33, Q37, Q39
	3. Juli 2007	Q17, Q19, Q21, Q22, Q23
Karlsruhe	7. Juli 2007	AB12; BR23, BR12, BR15, BR18, BR31, G4A, G4Z, G5A, G5Z, GW1, MA1, MAG4, MNF, MSF, MNF2
Brunn am Gebirge	17. - 19. November 2007	G1ZL, G1AL, G2ZL, G2AL 50%, G2AL75%, G2AL, G3ZL, G3AL, B7, B2006/30, B2006/31, B2006/32, B9808, B9804, B9802, B9803, B9806, Sammelschacht, Teich
	11. - 12. Juli 2008	G1ZL, G1AL, G2ZL, G2AL 50%, G2AL75%, G2AL, G3ZL, G3AL, B7, B2006/31, B9808, B9804, Sammelschacht
Offenbach	29. - 30. April 2008	GWM 17; SK ZU

10.5 Probenahmeparameter – Karlsruhe 2007

Tab. 10-5: Probenahmeparameter der Probenahme am Standort einer reaktiven Wand in Karlsruhe (Österreich) aus dem Jahr 2007.

Probenahme vom 24.07.07 bis 26.07.07

Datum	**GWM**	**Temp** [°C]	**Leitfähigkeit** [mS/cm]	**Redox** [mV]	**pH**	**O_2-Gehalt** [mg/L]	**Pegel** [m unter GOK]	**Endteufe** [m unter GOK]
24.7.07	BR12	14,5	1115	-163	6,88	0,17	2,95	8,40
24.7.07	GW1	15,9	991	-108	6,89	0,15	2,93	14,20
24.7.07	MA1	13,6	1127	-97	6,89	0,13	2,90	14,20
24.7.07	BR31	13,7	1119	-124	6,89	0,13	2,65	14,20
24.7.07	MAG5	13,7	1119	-124	6,89	0,13	2,65	14,20
24.7.07	MAG4	13,7	1120	-148	6,89	0,09	2,65	14,60
25.7.07	G4A	14,2	1109	-151	6,87	0,12	2,60	14,65
25.7.07	G5A	14,8	1172	-186	6,88	0,14	2,60	14,95
25.7.07	MNF2	14,4	1037	-149	6,81	0,10	2,80	16,90
25.7.07	MNF	14,6	1063	-99	6,80	0,16	2,60	17,70
25.7.07	MSF	13,5	1116	-125	6,86	0,20	2,70	14,85
25.7.07	G4Z	14,3	1141	-150	6,90	0,17	2,40	14,40
25.7.07	G5Z	14,4	1190	-166	6,89	0,11	2,50	14,65
26.7.07	BR23	14,0	1163	-108	6,91	0,19	2,60	17,30
26.7.07	BR15	13,6	1130	-156	6,89	1,32	2,80	11,80
26.7.07	BR18	13,5	1123	-250	6,90	1,39	2,30	13,30
26.7.07	AB12	14,8	1109	-296	6,93	0,18	2,30	9,50

10.6 Probenahmeparameter – Brunn am Gebirge 2007

Tab. 10-6: Probenahmeparameter der Probenahme am Standort einer reaktiven Wand in Brunn am Gebirge (Österreich) aus dem Jahr 2007.

Probenahme vom 17.11.07 bis 19.11.07

Datum	GWM	Temp [°C]	Leitfähigkeit [mS/cm]	Redox [mV]	pH	O_2-Gehalt [mg/L]
17.11.07	B 9803	13,7	1369	152	6,98	0,68
17.11.07	B 9806	12,3	1350	-43	6,99	0,68
17.11.07	B 9802	13,4	1663	160	6,83	**7,22**
17.11.07	B 9804	13,4	1892	161	6,83	nb
17.11.07	Teich	nb	nb	nb	nb	nb
17.11.07	Sammelschacht	nb	nb	nb	nb	nb
17.11.07	B 2006/30	13,0	1508	-131	6,83	0,90
17.11.07	B 2006/31	14,7	1943	-132	6,79	1,40
17.11.07	B 2006/32	11,4	1423	159	6,88	1,36
18.11.07	B 7	15,1	1790	-186	6,94	0,10
18.11.07	B 9808	15,1	1655	-114	6,88	nb
18.11.07	Gate 2 ZL	16,1	1933	-133	6,98	0,47
18.11.07	Gate 2 AL	15,9	1873	-114	6,87	nb
18.11.07	Gate 3 ZL	15,6	1841	14	6,82	nb
18.11.07	Gate 3 AL	15,9	1877	49	6,78	nb
18.11.07	Gate 1 ZL	15,0	1524	100	6,84	nb
18.11.07	Gate 1 AL	15,1	1527	66	6,84	nb

Wenig Messwerte für den Sauerstoffgehalt, da die Sauerstoffelektrode defekt war.

10.7 Ergebnisse der Grundwasseruntersuchen – KORA

Tabelle 10-7: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Dezember 2005 vom Altlastenstandort „ehemaligen Holzimprägnierwerk Wülknitz“.

	Konzentrationen in µg/l			
	13.01 MP	**13.01 UP**	**20.05 OP**	**20.05 MP**
EPA-PAK				
Naphthalin	18,2	488,3	450,1	6,9
Acenaphthylen	3,1	< 0,06	4,1	1,2
Acenaphthen	256,3	0,9	317,7	180,1
Fluoren	48,4	0,2	0,6	13,3
Phenanthren	28,9	0,1	5,8	69,1
Anthracen	0,6	< 0,03	2,8	6,7
Fluoranthen	< 0,02	< 0,02	0,1	15,0
Pyren	< 0,02	< 0,02	< 0,02	9,4
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,3
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,2
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	60,8	0,9	3,9	318,5
2-Methylnaphthalin	< 0,05	1,0	2,0	5,3
NSO-PAV				
Indol	0,2	0,3	< 0,05	< 0,05
Chinolin	0,7	0,3	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	0,4	< 0,02	< 0,02	12,7
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Isochinolin	3,7	< 0,03	< 0,03	18,1
Carbazol	25,0	< 0,02	0,6	7,1
Acridin	2,5	0,1	4,0	4,9
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	3,0	< 0,03
1-Benzothiophen	123,2	66,6	946,9	23,9
Dibenzothiophen	3,9	< 0,08	5,8	6,6
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	1,1	17,2	89,5	67,1
Dibenzofuran	117,5	0,2	11,5	22,5
Keto-PAV				
1-Indanon	3,7	10,1	< 0,01	50,0
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	1,1	0,1	6,9	0,7
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,07	< 0,08	< 0,09
9-Fluorenon	0,6	< 0,05	< 0,05	0,6

	Konzentrationen in µg/l			
	13.01 MP	**13.01 UP**	**20.05 OP**	**20.05 MP**
6(5H)-Phenanthridinon	48,8	< NG	60,1	76,8
Anthrachinon	2,2	< 0,09	1,4	2,8
9(10H)-Acridinon	4,9	< 0,4	6,4	9,9
Xanthon	5,9	< 0,05	6,1	4,7
1,8-Naphthalinanhydrid	4,6	7,3	62,9	5,8
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	4,0	1,1	92,9	61,8
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,05	17,3	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV				
1-Naphthol	70,5	24,0	463,0	366,0
2-Naphthol	0,8	22,4	49,9	54,3
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
2-Hydroxychinolin	147,2	21,0	1515,1	1064,2
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	13,3	< 0,2	< 0,2	20,7
2-Hydroxybiphenyl	0,7	1,4	98,0	61,0
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	0,1	< 0,02	67,7	57,0
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Fortsetzung Tabelle 10-7: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Dezember 2005 vom Altlastenstandort „ehemaligen Holzimprägnierwerk Wülknitz“.

	Konzentrationen in µg/l			
	20.05 UP	**24.05 OP**	**24.05 MP**	**24.05 UP**
EPA-PAK				
Naphthalin	76,3	331,0	1000,9	53,5
Acenaphthylen	< 0,06	1,0	8,5	< 0,06
Acenaphthen	19,7	95,4	1216,9	32,4
Fluoren	23,7	23,1	244,7	35,8
Phenanthren	58,4	14,8	169,1	87,3
Anthracen	8,5	1,8	6,9	9,1
Fluoranthen	16,3	0,5	4,1	14,8
Pyren	7,5	< 0,02	1,4	6,6
Benzo[a]anthracen	0,2	< 0,05	0,1	0,1
Chrysen	0,1	< 0,03	< 0,03	0,1
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	16,9	77,2	692,6	22,6
2-Methylnaphthalin	18,5	4,0	17,9	15,3
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	0,4	0,6	0,2
Chinolin	0,4	1,0	1,7	0,3
2-Methylchinolin	3,3	0,2	14,9	2,6
4-Methylchinolin	1,1	< 0,09	< 0,09	0,6
Isochinolin	< 0,03	< 0,03	2,7	< 0,03
Carbazol	4,0	11,3	50,7	2,3
Acridin	0,6	0,6	5,0	0,6
Phenanthridin	0,6	0,1	< 0,03	0,9
1-Benzothiophen	14,6	42,0	490,2	8,3
Dibenzothiophen	3,3	2,3	15,2	4,9
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	9,0	2,3	< 0,2	1,1
Dibenzofuran	19,0	140,6	382,2	24,9
Keto-PAV				
1-Indanon	1,9	1,1	7,3	1,0
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	0,4	1,6	5,5	0,6
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,10	< 0,11	< 0,12	< 0,13
9-Fluorenon	0,3	0,7	0,9	< 0,05
6(5H)-Phenanthridinon	1,0	40,7	74,4	0,4
Anthrachinon	0,2	1,0	6,1	0,2

	Konzentrationen in µg/l			
	20.05 UP	**24.05 OP**	**24.05 MP**	**24.05 UP**
9(10H)-Acridinon	< 0,4	1,7	4,0	< 0,4
Xanthon	0,1	0,6	7,2	0,1
1,8-Naphthalinanhydrid	7,9	1,2	< 0,07	1,4
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< NG	0,3	37,6	< NG
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV				
1-Naphthol	6,9	24,8	194,1	< 0,03
2-Naphthol	10,3	2,1	15,4	0,8
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
2-Hydroxychinolin	< 0,55	< 0,55	437,5	< 0,55
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,2	< 0,2	29,1	< 0,2
2-Hydroxybiphenyl	0,8	0,7	6,0	< 0,04
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	1,0	4,1	23,7	1,0
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabelle 10-8: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Januar 2006 vom Altlastenstandort „Testfeld Süd“ in Stuttgart.

	Konzentrationen in µg/l				
	B 42	**B 85**	**B 86**	**B 93**	**B 98**
EPA-PAK					
Naphthalin	1,7	0,7	1,6	1,8	0,4
Acenaphthylen	4,8	5,4	2,6	< 0,06	2,7
Acenaphthen	217,9	277,7	137,4	0,8	146,4
Fluoren	0,6	23,6	0,3	0,2	0,4
Phenanthren	0,1	0,3	0,2	< 0,08	< 0,08
Anthracen	0,4	0,8	0,3	< 0,03	0,1
Fluoranthen	0,1	0,4	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	< 0,02	0,1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	0,7	1,5	1,2	1,4	0,2
2-Methylnaphthalin	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
NSO-PAV					
Indol	0,3	0,3	0,1	0,2	0,3
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	0,5
Isochinolin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Carbazol	< 0,02	19,3	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acridin	0,1	0,2	0,1	< NG	< NG
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Benzothiophen	0,3	0,7	1,2	1,4	0,1
Dibenzothiophen	0,9	2,3	0,6	< 0,08	0,8
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	1,0	1,9	2,8	3,9	0,1
Dibenzofuran	0,6	19,0	0,3	0,3	0,5
Keto-PAV					
1-Indanon	0,1	0,2	0,1	< 0,02	< 0,02
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	< 0,55	< 0,55	0,2	< 0,55	< 0,55
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
9-Fluorenon	< 0,05	0,3	0,1	< 0,05	< 0,05
6(5H)-Phenanthridinon	21,8	40,1	31,3	< NG	2,1
Anthrachinon	0,1	0,2	< 0,09	< 0,09	< 0,09
9(10H)-Acridinon	2,0	12,5	< 0,35	< 0,35	< 0,35

	Konzentrationen in µg/l				
	B 42	**B 85**	**B 86**	**B 93**	**B 98**
Xanthon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	4,2	3,6	1,0	< NG	5,6
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV					
1-Naphthol	0,3	0,1	0,3	< 0,03	< 0,03
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	0,2	< 0,07	< 0,07
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
2-Hydroxychinolin	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	0,3	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
2-Hydroxybiphenyl	0,5	1,7	0,1	< 0,04	< 0,04
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,2	< 0,02
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabelle 10-9: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Februar 2006 vom ehemaligen Gaswerks-standort Düsseldorf-Flingern.

	Konzentrationen in µg/l				
	19201 7m	**19201 8m**	**19201 9m**	**19209 8m**	**19209 9m**
EPA-PAK					
Naphthalin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaphthylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Acenaphthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fluoren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Phenanthren	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Fluoranthen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV					
Indol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Isochinolin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Carbazol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acridin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Benzothiophen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Dibenzothiophen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Dibenzofuran	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Keto-PAV					
1-Indanon	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
9-Fluorenon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Anthrachinon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35

	Konzentrationen in µg/l				
	19201 7m	**19201 8m**	**19201 9m**	**19209 8m**	**19209 9m**
Xanthon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV					
1-Naphthol	8,9	8,5	4,7	29,6	45,1
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
2-Hydroxychinolin	57,6	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
2-Hydroxybiphenyl	1,5	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

10.8 Ergebnisse der Grundwasseruntersuchungen – RUBIN

Tabelle 10-10: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2006 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.

	Konzentrationen in µg/l			
	Q26	**Lippe vor**	**Q23**	**Q17**
EPA-PAK				
Naphthalin	< 0,02	< 0,02	6,1	41,3
Acenaphthylen	< 0,06	< 0,06	1,4	1,6
Acenaphthen	0,3	0,2	106,6	193,1
Fluoren	< 0,01	< 0,01	14,9	7,9
Phenanthren	< 0,08	0,1	1,3	1,1
Anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Fluoranthen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	2,3	0,7	< 0,05
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	5,8	< 0,02	2,6	0,8
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Isochinolin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	7,8
Carbazol	< 0,02	< 0,02	0,8	0,4
Acridin	< NG	< NG	2,5	0,5
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Benzothiophen	0,3	< 0,03	4,8	102,1
Dibenzothiophen	< 0,08	< 0,08	0,5	0,1
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	< 0,2	< 0,2	< 0,2	2,0
Dibenzofuran	0,1	0,1	37,2	58,0
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,02	< 0,02	8,2	5,8
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
9-Fluorenon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

	Konzentrationen in µg/l			
	Q26	**Lippe vor**	**Q23**	**Q17**
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	< NG	36,7	3,4
Anthrachinon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	4,2	0,2
Xanthon	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< NG	< NG	9,1	0,1
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,03	< 0,03	9,6	0,4
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	1,4
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	< 0,35	3,5	4,0
2-Hydroxychinolin	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,2	< 0,2	11,1	1,4
2-Hydroxybiphenyl	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,02	< 0,02	19,9	1,6
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Fortsetzung Tabelle 10-10: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2006 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.

	Konzentrationen in µg/l			
	Q19	**Q21**	**Q22**	**Q12**
EPA-PAK				
Naphthalin	2,2	< 0,02	13,9	2343,4
Acenaphthylen	0,8	1,9	1,0	21,9
Acenaphthen	198,9	243,3	320,9	281,2
Fluoren	16,0	< 0,01	75,8	104,1
Phenanthren	0,1	< 0,08	7,0	29,2
Anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Fluoranthen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	0,1	< 0,02	15,4	16,4
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Isochinolin	1,1	1,5	4,6	3,0
Carbazol	7,3	< 0,02	3,7	82,5
Acridin	0,3	0,2	0,4	< NG
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Benzothiophen	8,6	0,2	156,7	579,3
Dibenzothiophen	0,2	0,1	1,0	3,8
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	< 0,2	< 0,2	0,3	177,4
Dibenzofuran	3,3	0,1	188,3	267,2
Keto-PAV				
1-Indanon	1,3	0,1	3,7	47,9
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
9-Fluorenon	0,1	< 0,05	0,1	< 0,05
6(5H)-Phenanthridinon	1,4	< NG	25,2	167,1
Anthrachinon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09

	Konzentrationen in µg/l			
	Q19	**Q21**	**Q22**	**Q12**
9(10H)-Acridinon	0,1	< 0,35	0,9	< 0,35
Xanthon	< 0,05	< 0,05	0,6	1,8
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	0,4	0,1	0,5	2,3
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV				
1-Naphthol	0,3	< 0,03	4,1	41,6
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	30,0
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	1,3	0,6	0,9	2,7
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	0,5	0,4	6,1	6,8
2-Hydroxychinolin	< 0,6	< 0,6	< 0,6	3,2
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	0,3	< 0,2	5,3	26,1
2-Hydroxybiphenyl	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	3,9	< 0,02	14,6	58,1
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Fortsetzung Tabelle 10-10: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2006 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.

	Konzentrationen in µg/l			
	Q33	**Q37**	**Q39**	**Lippe nach**
EPA-PAK				
Naphthalin	4,1	2,9	1141,5	< 0,02
Acenaphthylen	1,9	1,3	26,1	< 0,06
Acenaphthen	5,7	250,5	248,6	< 0,05
Fluoren	1,6	14,6	103,2	< 0,01
Phenanthren	0,2	1,4	33,9	< 0,08
Anthracen	0,1	0,2	3,2	< 0,03
Fluoranthen	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Pyren	< 0,02	< 0,02	0,5	< 0,02
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[ghi]perylen	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Methylnaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	< 0,02	0,2	11,9	< 0,02
4-Methylchinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Isochinolin	< 0,03	2,9	36,9	< 0,03
Carbazol	0,1	12,3	3,7	< 0,02
Acridin	0,1	0,2	< NG	< NG
Phenanthridin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Benzothiophen	3,9	15,7	463,9	< 0,03
Dibenzothiophen	0,1	0,5	3,8	< 0,08
Dibenzothiophensulfon	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]furan	0,3	< 0,2	80,0	< 0,2
Dibenzofuran	2,4	49,7	173,4	< 0,03
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,02	1,5	103,9	< 0,02
Cumarin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,4-Naphthochinon	< 0,55	< 0,55	< 0,55	< 0,55
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
9-Fluorenon	< 0,05	0,1	2,1	< 0,05
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	10,7	14,0	< NG
Anthrachinon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09

	Konzentrationen in µg/l			
	Q33	**Q37**	**Q39**	**Lippe nach**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	0,4	0,7	< 0,35
Xanthon	< 0,05	< 0,05	0,7	< 0,05
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Hydrochinon	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
Benzanthron	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< NG	0,1	< NG	< NG
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,05	< 0,05	1,9	< 0,05
1-Nitronaphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
5-Nitroacenaphthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Nitrofluoren	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Nitroanthracen	< 2	< 2	< 2	< 2
3-Nitrofluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitropyren	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,03	< 0,03	23,2	0,1
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1,5-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Acenaphthenol	< 0,03	< 0,03	8,3	< 0,03
9-Fluorenol	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,65	< 0,65	< 0,65	< 0,65
9-Phenanthrol	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Pyrenol	< 0,35	0,5	3,5	< 0,35
2-Hydroxychinolin	< 0,6	< 0,6	< 0,6	0,7
2-Hydroxycarbazol	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,2	1,4	3,9	< 0,2
2-Hydroxybiphenyl	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	0,1	0,7	29,5	< 0,02
9-Cyanoanthracen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanophenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03

Tabelle 10-11: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.

	Konzentrationen in µg/l				
	Q17	**Q19**	**Q21**	**Q22**	**Q23**
EPA-PAK					
Naphthalin	53,4	6,5	5,1	76,9	19,5
Acenaphthylen	3,6	2,0	2,8	2,9	3,6
Acenaphthen	10,6	1368,5	1432,2	2908,8	1074,8
Fluoren	24,0	87,7	2,0	1062,4	95,3
Phenanthren	5,2	0,6	0,2	180,0	19,7
Anthracen	< 0,04	0,2	< 0,04	< 0,04	1,3
Fluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	3,0	0,8
Pyren	0,1	0,2	< 0,03	1,0	0,8
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	239,9	29,4	45,8	1118,0	659,1
2-Methylnaphthalin	0,2	0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV					
Indol	0,8	0,5	0,4	1,1	0,8
Chinolin	0,7	0,1	0,1	1,6	0,5
2-Methylchinolin	1,2	0,4	< 0,07	143,3	15,4
4-Methylchinolin	< 0,08	0,3	0,3	4,0	2,4
Isochinolin	9,1	1,3	0,7	19,7	3,2
Carbazol	0,5	32,1	0,2	41,0	5,3
Acridin	0,7	0,4	0,1	2,6	7,5
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	160,8	18,0	28,2	495,4	23,7
Dibenzothiophen	0,2	0,5	0,1	5,6	1,3
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	7,8	3,7	4,5	41,8	11,4
Dibenzofuran	74,4	6,8	5,5	651,0	130,9
Keto-PAV					
1-Indanon	0,1	0,3	< 0,09	3,5	3,9
Cumarin	0,6	1,2	< 0,11	4,7	33,3
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	3,6	2,0
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	54,6
9-Fluorenon	< 0,07	0,1	< 0,07	0,6	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	5,5	2,3	4,4	200,9	160,5
Anthrachinon	< 0,2	0,1	< 0,2	0,6	0,3

	Konzentrationen in µg/l				
	Q17	**Q19**	**Q21**	**Q22**	**Q23**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	10,6	23,5
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	11,1	< 0,2	65,0	46,8
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< 0,08	0,1	< 0,08	< 0,08	4,0
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	1,3	1,4	0,8	5,2	4,5
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV					
1-Naphthol	0,3	0,4	< 0,14	24,3	64,0
2-Naphthol	0,3	0,5	0,1	2,6	3,4
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	2,5	5,4
2-Hydroxy-9-fluorenon	1,1	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	300,4	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	0,5	< 0,27	< 0,27	1,7	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	0,6	0,3	< 0,16	51,7	71,3
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	18,8	< 0,03	85,9	101,3
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 10-12: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe.

	Konzentrationen in µg/l			
	BR 23	**BR 12**	**BR 15**	**BR 18**
EPA-PAK				
Naphthalin	1,4	1,5	93,8	145,0
Acenaphthylen	1,2	< 0,05	2,4	6,9
Acenaphthen	147,9	1,8	334,2	428,8
Fluoren	0,4	0,2	5,9	284,2
Phenanthren	0,2	< 0,03	1,5	123,6
Anthracen	0,7	< 0,04	0,4	15,5
Fluoranthen	2,0	< 0,03	0,2	10,3
Pyren	0,9	< 0,03	0,3	3,2
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	0,5	0,2	2,8	7,7
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	0,8	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	0,9	0,4	0,9
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
2-Methylchinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	9,5
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	1,0
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Carbazol	0,3	0,3	1,2	23,6
Acridin	< 0,07	< 0,07	0,1	1,6
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	0,3	0,1	3,2	9,6
Dibenzothiophen	0,5	< 0,05	0,2	7,7
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	8,7	7,8	14,9	31,0
Dibenzofuran	0,3	0,2	4,8	105,4
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	0,2
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	< NG	< NG	< NG
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l			
	BR 23	**BR 12**	**BR 15**	**BR 18**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	1,7	1,5	0,4	2,2
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-12: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe.

	Konzentrationen in µg/l			
	BR 31	**G4A**	**G4Z**	**G5A**
EPA-PAK				
Naphthalin	0,9	1,1	11,7	1,0
Acenaphthylen	< 0,05	< 0,05	6,7	< 0,05
Acenaphthen	0,8	0,1	287,2	0,4
Fluoren	0,1	< 0,06	0,8	< 0,06
Phenanthren	< 0,03	< 0,03	0,1	< 0,03
Anthracen	< 0,04	< 0,04	0,4	< 0,04
Fluoranthen	< 0,03	< 0,03	1,3	< 0,03
Pyren	< 0,03	< 0,03	1,0	< 0,03
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	0,1	< 0,05	1,5	< 0,05
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	< 0,05	< 0,05	0,3	< 0,05
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
2-Methylchinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	0,2	< 0,09
Carbazol	0,1	< 0,04	0,1	< 0,04
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	< 0,04	< 0,04	0,9	< 0,04
Dibenzothiophen	< 0,05	< 0,05	0,4	< 0,05
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	9,1	< 0,05	6,3	< 0,05
Dibenzofuran	0,1	< 0,04	0,6	< 0,04
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	0,1	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	< NG	11,9	< NG
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l			
	BR 31	**G4A**	**G4Z**	**G5A**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,14	< 0,14	0,5	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	0,1	< 0,08	0,1	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-12: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe.

	Konzentrationen in µg/l			
	G5Z	**GW1**	**MA1**	**MAG4**
EPA-PAK				
Naphthalin	9,8	1,3	8,3	1,1
Acenaphthylen	1,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenaphthen	224,4	0,9	1,1	< 0,05
Fluoren	0,4	0,1	0,1	< 0,06
Phenanthren	0,1	0,1	< 0,03	< 0,03
Anthracen	0,2	0,2	< 0,04	< 0,04
Fluoranthen	0,2	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Pyren	0,4	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	1,1	0,7	0,2	< 0,05
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	0,5	0,7	0,5	< 0,05
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
2-Methylchinolin	< 0,07	0,4	< 0,07	< 0,07
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Carbazol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	0,6	0,4	0,2	< 0,04
Dibenzothiophen	0,2	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	4,6	8,2	6,6	6,7
Dibenzofuran	0,3	0,1	0,1	< 0,04
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	4,7	< NG	< NG	< NG
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l			
	G5Z	**GW1**	**MA1**	**MAG4**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	< 0,35
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	0,3	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	0,8	1,1	0,7	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	0,1	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	1,1	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-12: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe.

	Konzentrationen in µg/l			
	MNF	**MSF**	**MNF2**	**AB12**
EPA-PAK				
Naphthalin	0,6	1,0	1,0	1356,6
Acenaphthylen	0,1	< 0,05	0,2	92,6
Acenaphthen	23,8	1,8	74,1	1632,6
Fluoren	< 0,06	0,1	0,4	1219,1
Phenanthren	< 0,03	0,1	0,0	1509,5
Anthracen	< 0,04	< 0,04	0,1	139,5
Fluoranthen	< 0,03	0,2	< 0,03	377,6
Pyren	< 0,03	4,3	< 0,03	119,1
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	3,4
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,4
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	2,4
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	1,6
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	0,2
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	0,5	0,9	1,4	220,5
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	103,8
NSO-PAV				
Indol	0,3	0,5	0,4	1,4
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	0,7
2-Methylchinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	51,4
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,4
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	6,7
Carbazol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	531,9
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	90,5
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	1,3
1-Benzothiophen	0,3	0,5	0,6	148,5
Dibenzothiophen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	47,0
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	4,3	5,7	5,4	1248,1
Dibenzofuran	0,0	0,1	0,1	380,4
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	3,1
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	1,2
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,8
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	0,1	< 0,07	1,2
6(5H)-Phenanthridinon	< NG	< NG	< NG	813,0
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,7

	Konzentrationen in µg/l			
	MNF	**MSF**	**MNF2**	**AB12**
9(10H)-Acridinon	< 0,35	< 0,35	< 0,35	33,4
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	1,8
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	14,3
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,2
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	0,6	0,6	0,6	1,2
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	118,1
2-Naphthol	0,1	< 0,08	< 0,08	48,1
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	2,6	0,2	< 0,001
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	3,6
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	38,4
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	1,6
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	61,4
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	1,9
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	58,2
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	15,1
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	36,1
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 10-13: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2007 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l				
	Teich	**Sammelschacht**	**B9804**	**B9802**	**B9803**
EPA-PAK					
Naphthalin	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Acenaphthylen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenaphthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Fluoren	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Phenanthren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Anthracen	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	0,1
Fluoranthen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Pyren	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV					
Indol	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
2-Methylchinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Carbazol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Dibenzothiophen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Dibenzofuran	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Keto-PAV					
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l				
	Teich	**Sammelschacht**	**B9804**	**B9802**	**B9803**
9(10H)-Acridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV					
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-13: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2007 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l				
	B9806	**B9808**	**B7**	**B2006/32**	**B2006/31**
EPA-PAK					
Naphthalin	2,8	8,9	188,4	0,1	46,4
Acenaphthylen	< 0,05	4,5	12,0	< 0,05	5,6
Acenaphthen	31,0	486,6	1195,7	< 0,05	946,0
Fluoren	16,2	192,1	666,1	< 0,06	147,1
Phenanthren	< 0,03	27,8	108,8	< 0,03	8,1
Anthracen	< 0,04	8,4	21,5	< 0,04	3,8
Fluoranthen	0,4	7,1	21,1	< 0,03	2,1
Pyren	0,2	1,8	5,6	< 0,03	0,5
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	1,5	27,8	106,6	< 0,05	10,0
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV					
Indol	< 0,05	1,3	2,2	0,8	1,7
Chinolin	< 0,07	0,5	1,0	< 0,07	0,9
2-Methylchinolin	< 0,07	4,0	6,9	< 0,07	39,0
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	0,6	< 0,09	< 0,09
Carbazol	< 0,04	21,8	35,8	< 0,04	17,5
Acridin	< 0,07	0,6	2,5	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	0,5	0,7	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	1,9	118,8	62,4	< 0,04	26,0
Dibenzothiophen	0,6	8,2	19,2	< 0,05	3,4
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	< 0,05	0,5	1,0	0,2	0,4
Dibenzofuran	1,0	70,5	287,2	< 0,04	37,1
Keto-PAV					
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	3,8	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	0,4	2,0	< 0,11	1,3
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	0,3	0,7	< 0,07	6,6
6(5H)-Phenanthridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthrachinon	< 0,2	3,1	7,5	< 0,2	5,8

	Konzentrationen in µg/l				
	B9806	**B9808**	**B7**	**B2006/32**	**B2006/31**
9(10H)-Acridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Xanthon	< 0,08	< 0,08	0,9	< 0,08	0,1
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	6,0	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV					
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	< 0,08	< 0,08	0,7	< 0,08	0,3
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	5,1	2,6	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	4,8	< 0,24	6,6
9-Fluorenol	< 0,22	2,1	5,7	< 0,22	5,2
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	0,7	3,7	< 0,03	1,3
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-13: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2007 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l				
	B2006/30	**G1 ZL**	**G1 AL**	**G2 ZL**	**G2 AL 50%**
EPA-PAK					
Naphthalin	14,2	0,2	2,2	760,9	1,3
Acenaphthylen	1,1	0,1	< 0,05	2,0	< 0,05
Acenaphthen	190,0	1,8	0,4	189,6	< 0,05
Fluoren	30,9	0,6	< 0,06	71,3	< 0,06
Phenanthren	6,4	< 0,03	< 0,03	36,8	< 0,03
Anthracen	0,8	< 0,04	< 0,04	5,9	< 0,04
Fluoranthen	0,3	0,1	< 0,03	2,1	< 0,03
Pyren	0,1	0,0	< 0,03	0,5	< 0,03
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	25,9	< 0,05	0,2	180,0	< 0,05
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV					
Indol	0,9	0,7	< 0,05	0,8	0,9
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	0,1	< 0,07
2-Methylchinolin	2,8	< 0,07	< 0,07	0,1	< 0,07
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,1	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	0,1	< 0,09
Carbazol	2,3	< 0,04	< 0,04	35,2	< 0,04
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	10,1	1,1	0,2	203,2	0,1
Dibenzothiophen	0,7	< 0,05	< 0,05	4,3	< 0,05
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	0,2	< 0,05	< 0,05	1,1	< 0,05
Dibenzofuran	13,4	< 0,04	0,2	136,3	< 0,04
Keto-PAV					
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	0,8	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	1073,8	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	0,7	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l				
	B2006/30	**G1 ZL**	**G1 AL**	**G2 ZL**	**G2 AL 50%**
9(10H)-Acridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,5	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV					
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	< 0,08	< 0,08	< 0,08	0,2	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	1,7	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	0,6	< 0,03	< 0,03	3,0	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Fortsetzung Tabelle 10-13: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2007 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l			
	G2 AL 75%	**G2 AL**	**G3 ZL**	**G3 AL**
EPA-PAK				
Naphthalin	0,2	8,8	0,5	4,3
Acenaphthylen	< 0,05	< 0,05	0,1	< 0,05
Acenaphthen	< 0,05	0,7	6,3	1,1
Fluoren	< 0,06	< 0,06	1,2	< 0,06
Phenanthren	< 0,03	< 0,03	0,3	0,2
Anthracen	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Fluoranthen	< 0,03	< 0,03	0,1	< 0,03
Pyren	< 0,03	< 0,03	0,1	< 0,03
Benzo[a]anthracen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chrysen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[b]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[k]fluoranthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Benzo[a]pyren	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Benzo[ghi]perylen	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15
1-Methylnaphthalin	< 0,05	0,4	0,3	< 0,05
2-Methylnaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
NSO-PAV				
Indol	0,6	< 0,05	0,7	< 0,05
Chinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
2-Methylchinolin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
4-Methylchinolin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Isochinolin	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Carbazol	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Acridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Phenanthridin	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
1-Benzothiophen	< 0,04	0,9	1,5	0,3
Dibenzothiophen	< 0,05	< 0,05	0,2	< 0,05
Dibenzothiophensulfon	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Benzo[b]furan	< 0,05	0,2	0,1	0,2
Dibenzofuran	< 0,04	0,1	0,9	0,1
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Cumarin	< 0,11	< 0,11	< 0,11	< 0,11
1,4-Naphthochinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9
9-Fluorenon	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
6(5H)-Phenanthridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Anthrachinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

	Konzentrationen in µg/l			
	G2 AL 75%	**G2 AL**	**G3 ZL**	**G3 AL**
9(10H)-Acridinon	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Xanthon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Hydrochinon	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
Benzanthron	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
1-Nitronaphthalin	< 0,18	< 0,18	< 0,18	< 0,18
5-Nitroacenaphthen	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
2-Nitrofluoren	< 0,13	< 0,13	< 0,13	< 0,13
9-Nitroanthracen	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
3-Nitrofluoranthen	< 0,41	< 0,41	< 0,41	< 0,41
1-Nitropyren	< 0,31	< 0,31	< 0,31	< 0,31
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,14	< 0,14	< 0,14	< 0,14
2-Naphthol	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,5-Naphthalindiol	< 0,23	< 0,23	< 0,23	< 0,23
1,3-&1,7-Naphthalindiol	< NG	< NG	< NG	< NG
1-Acenaphthenol	< 0,24	< 0,24	< 0,24	< 0,24
9-Fluorenol	< 0,22	< 0,22	< 0,22	< 0,22
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,53	< 0,53	< 0,53	< 0,53
9-Phenanthrol	< 0,59	< 0,59	< 0,59	< 0,59
1-Pyrenol	< 1,39	< 1,39	< 1,39	< 1,39
2-Hydroxychinolin	< 1,06	< 1,06	< 1,06	< 1,06
2-Hydroxycarbazol	< 0,27	< 0,27	< 0,27	< 0,27
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,16	< 0,16	< 0,16	< 0,16
2-Hydroxybiphenyl	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
9-Cyanoanthracen	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Cyanophenanthren	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Tabelle 10-14: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom April 2008 von der ehemaligen Teerfabrik in Offenbach.

	Konzentrationen in µg/l		
	GWM 17 I	**GWM 17 II**	**SK ZU**
EPA-PAK			
Naphthalin	594,0	822,5	683,0
Acenaphthylen	14,9	27,4	3,2
Acenaphthen	11,1	20,1	68,0
Fluoren	19,5	34,4	20,0
Phenanthren	52,6	88,7	12,6
Anthracen	10,0	16,2	0,6
Fluoranthen	11,7	18,8	0,8
Pyren	6,0	9,3	0,4
Benzo[a]anthracen	17,7	21,7	< 0,26
Chrysen	16,0	19,5	< 0,22
Benzo[b]fluoranthen	2,8	3,0	< 0,22
Benzo[k]fluoranthen	1,7	1,6	< 0,2
Benzo[a]pyren	3,3	3,3	< 0,3
Dibenzo[a,h]anthracen	0,8	< 0,5	< 0,5
Benzo[ghi]perylen	1,4	1,5	< 0,4
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1,3	1,4	< 0,4
1-Methylnaphthalin	13,9	34,3	54,0
2-Methylnaphthalin	19,9	48,8	0,8
NSO-PAV			
Indol	0,6	1,6	0,2
Chinolin	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2-Methylchinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02
4-Methylchinolin	0,3	0,4	0,0
Isochinolin	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Carbazol	12,7	22,5	36,5
Acridin	0,2	0,5	0,1
Phenanthridin	0,4	1,3	0,2
1-Benzothiophen	98,6	205,0	145,2
Dibenzothiophen	2,1	3,7	0,6
Dibenzothiophensulfon	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Benzo[b]furan	55,1	57,2	52,7
Dibenzofuran	18,9	33,7	40,5
Keto-PAV			
1-Indanon	19,7	61,0	4,4
Cumarin	1,9	4,5	< 0,03
1,4-Naphthochinon	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,3	< 0,3	< 0,3
9-Fluorenon	0,6	1,0	0,2
6(5H)-Phenanthridinon	36,4	85,3	111,2
Anthrachinon	0,3	0,7	0,2

	Konzentrationen in µg/l		
	GWM 17 I	**GWM 17 II**	**SK ZU**
9(10H)-Acridinon	18,2	36,1	42,8
Xanthon	0,5	0,9	0,0
1,8-Naphthalinanhydrid	0,3	0,6	1,3
Hydrochinon	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Benzanthron	1,7	3,9	< 0,6
NH_2-(P)AK			
1-Aminonaphthalin	0,1	0,1	0,2
NO_2-(P)AK			
Nitrobenzol	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitronaphthalin	< 0,06	< 0,06	< 0,06
5-Nitroacenaphthen	< 0,09	< 0,09	< 0,09
2-Nitrofluoren	< 0,1	< 0,1	< 0,1
9-Nitroanthracen	< NG	< NG	< NG
3-Nitrofluoranthen	< 0,9	< 0,9	< 0,9
1-Nitropyren	< 1	< 1	< 1
OH-PAV			
1-Naphthol	3,2	8,5	4,7
2-Naphthol	7,1	17,9	5,9
1,3-, 1,5- &1,7-Naphthalindiol	< 0,3	< 0,3	0,9
1-Acenaphthenol	0,9	2,8	0,8
9-Fluorenol	0,7	2,2	< 0,2
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,4	< 0,4	< 0,4
9-Phenanthrol	< 0,6	< 0,6	< 0,6
1-Pyrenol	< 7	< 7	< 7
2-Hydroxychinolin	n.b.	n.b.	n.b.
2-Hydroxycarbazol	5,0	22,9	14,8
2-Hydroxydibenzofuran	7,4	16,5	53,2
2-Hydroxybiphenyl	2,4	6,3	6,1
CN-PAK			
1-Cyanonaphthalin	2,9	6,4	3,8
9-Cyanoanthracen	2,2	3,3	0,1
9-Cyanophenanthren	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Tabelle 10-15: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l				
	G1 ZL	**G1 AL**	**G2 ZL**	**G2 AL 50%**	**G2 AL 75%**
EPA-PAK					
Naphthalin	5,7	< 0,003	5501,3	0,7	0,5
Acenaphthylen	< 0,006	< 0,006	5,8	< 0,006	< 0,006
Acenaphthen	2,7	< 0,007	368,7	0,1	0,2
Fluoren	2,3	< 0,006	187,7	0,1	0,2
Phenanthren	1,2	< 0,01	182,4	< 0,01	< 0,01
Anthracen	0,5	< 0,01	20,6	< 0,01	< 0,01
Fluoranthen	5,2	< 0,005	26,1	< 0,005	< 0,005
Pyren	2,4	< 0,005	9,5	< 0,005	< 0,005
Benzo[a]anthracen	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Benzo[ghi]perylen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1-Methylnaphthalin	< 0,007	< 0,007	323,9	< 0,007	0,1
2-Methylnaphthalin	< 0,006	< 0,006	8,9	< 0,006	< 0,006
NSO-PAV					
Indol	< 0,005	< 0,005	0,4	< 0,005	< 0,005
Chinolin	< 0,02	< 0,02	0,4	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	< 0,006	< 0,006	8,9	< 0,006	< 0,006
4-Methylchinolin	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009	< 0,009
Isochinolin	< 0,05	< 0,05	1,1	< 0,05	< 0,05
Carbazol	< 0,005	< 0,005	158,6	< 0,005	< 0,005
Acridin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phenanthridin	< 0,2	< 0,2	0,3	< 0,2	0,2
1-Benzothiophen	1,3	< 0,004	717,0	< 0,004	< 0,004
Dibenzothiophen	0,7	< 0,006	13,4	< 0,006	< 0,006
Dibenzothiophensulfon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzo[b]furan	< 0,006	< 0,006	3,4	< 0,006	< 0,006
Dibenzofuran	1,5	< 0,006	487,8	0,2	0,2
Keto-PAV					
1-Indanon	< 0,01	< 0,01	2,5	< 0,01	< 0,01
Cumarin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,4-Naphthochinon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,2	< 0,2	27,2	< 0,2	< 0,2
9-Fluorenon	< 0,008	< 0,008	1,3	< 0,008	< 0,008
6(5H)-Phenanthridinon	< 0,2	< 0,2	75,1	< 0,2	< 0,2
Anthrachinon	< 0,02	< 0,02	1,4	< 0,02	< 0,02

	Konzentrationen in µg/l				
	G1 ZL	**G1 AL**	**G2 ZL**	**G2 AL 50%**	**G2 AL 75%**
9(10H)-Acridinon	61,1	< 1,5	380,9	< 1,5	< 1,5
Xanthon	< 0,01	< 0,01	3,5	< 0,01	< 0,01
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Hydrochinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzanthron	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NH_2-(P)AK					
1-Aminonaphthalin	< 0,01	< 0,01	0,5	< 0,01	< 0,01
NO_2-(P)AK					
Nitrobenzol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitronaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5-Nitroacenaphthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
2-Nitrofluoren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Nitroanthracen	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
3-Nitrofluoranthen	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1-Nitropyren	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
OH-PAV					
1-Naphthol	< 0,07	< 0,07	3,1	< 0,07	< 0,07
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	0,9	< 0,07	< 0,07
1,3-, 1,5- &1,7-Naphthalindiol	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
1-Acenaphthenol	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Fluorenol					
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	2,8
9-Phenanthrol	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1-Pyrenol					
2-Hydroxychinolin	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
2-Hydroxycarbazol	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
2-Hydroxybiphenyl	< 0,03	< 0,03	6,6	< 0,03	< 0,03
CN-PAK					
1-Cyanonaphthalin	< 0,006	< 0,006	12,2	< 0,006	< 0,006
9-Cyanoanthracen	1,0	< 0,02	3,9	< 0,02	< 0,02
9-Cyanophenanthren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fortsetzung Tabelle 10-15: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l			
	G2 AL	**G3 ZL**	**G3 AL**	**B2006/31**
EPA-PAK				
Naphthalin	< 0,003	1,5	< 0,003	419,4
Acenaphthylen	< 0,006	1,2	< 0,006	5,1
Acenaphthen	< 0,007	19,6	< 0,007	923,2
Fluoren	< 0,006	7,1	< 0,006	149,0
Phenanthren	< 0,01	1,7	< 0,01	25,3
Anthracen	< 0,01	1,7	< 0,01	6,1
Fluoranthen	< 0,005	6,0	< 0,005	13,5
Pyren	< 0,005	2,8	< 0,005	5,0
Benzo[a]anthracen	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
Chrysen	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Benzo[ghi]perylen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1-Methylnaphthalin	< 0,007	0,8	< 0,007	15,2
2-Methylnaphthalin	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,9
NSO-PAV				
Indol	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,5
2-Methylchinolin	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,9
4-Methylchinolin	< 0,009	< 0,009	< 0,009	7,7
Isochinolin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Carbazol	< 0,005	0,5	< 0,005	23,9
Acridin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Phenanthridin	< 0,2	< 0,2	< 0,2	1,5
1-Benzothiophen	< 0,004	16,7	< 0,004	108,1
Dibenzothiophen	< 0,006	1,9	< 0,006	3,7
Dibenzothiophensulfon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzo[b]furan	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Dibenzofuran	< 0,006	5,8	< 0,006	58,2
Keto-PAV				
1-Indanon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cumarin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,4-Naphthochinon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
9-Fluorenon	< 0,008	3,0	< 0,008	3,5
6(5H)-Phenanthridinon	< 0,2	< 0,2	< 0,2	213,6
Anthrachinon	< 0,02	< 0,02	< 0,02	6,1

	Konzentrationen in µg/l			
	G2 AL	**G3 ZL**	**G3 AL**	**B2006/31**
9(10H)-Acridinon	< 1,5	44,7	< 1,5	209,7
Xanthon	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Hydrochinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzanthron	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,3
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitronaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5-Nitroacenaphthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
2-Nitrofluoren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Nitroanthracen	< NG	< NG	< NG	< NG
3-Nitrofluoranthen	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1-Nitropyren	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
OH-PAV				
1-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	2,3
2-Naphthol	< 0,07	< 0,07	< 0,07	0,7
1,3-, 1,5- &1,7-Naphthalindiol	< 0,3	< 0,3	3,9	< 0,3
1-Acenaphthenol	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8
9-Fluorenol				
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,7	6,6	20,7	3,3
9-Phenanthrol	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1-Pyrenol				
2-Hydroxychinolin	< 10	< 10	< 10	< 10
2-Hydroxycarbazol	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
2-Hydroxybiphenyl	< 0,03	0,6	< 0,03	11,6
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	< 0,006	0,3	< 0,006	4,8
9-Cyanoanthracen	< 0,02	1,0	< 0,02	2,1
9-Cyanophenanthren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Fortsetzung Tabelle 10-15: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der PAK und PAV in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich).

	Konzentrationen in µg/l			
	B9808	**B7**	**B9804**	**Sammelschacht**
EPA-PAK				
Naphthalin	32,8	276,9	< 0,003	0,3
Acenaphthylen	4,2	3,1	< 0,006	< 0,006
Acenaphthen	495,6	560,3	< 0,007	< 0,007
Fluoren	242,0	299,2	< 0,006	< 0,006
Phenanthren	90,0	97,2	< 0,01	< 0,01
Anthracen	15,7	14,1	< 0,01	< 0,01
Fluoranthen	39,0	42,5	< 0,005	< 0,005
Pyren	14,6	17,0	< 0,005	< 0,005
Benzo[a]anthracen	1,0	0,8	< 0,04	< 0,04
Chrysen	0,6	0,6	< 0,03	< 0,03
Benzo[b]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[k]fluoranthen	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Benzo[a]pyren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0,09	< 0,09	< 0,09	< 0,09
Benzo[ghi]perylen	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1-Methylnaphthalin	17,7	25,0	< 0,007	< 0,007
2-Methylnaphthalin	< 0,006	1,3	< 0,006	< 0,006
NSO-PAV				
Indol	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Chinolin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
2-Methylchinolin	< 0,006	1,3	< 0,006	< 0,006
4-Methylchinolin	4,1	0,8	< 0,009	< 0,009
Isochinolin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Carbazol	63,9	22,4	< 0,005	< 0,005
Acridin	2,0	1,4	< 0,02	< 0,02
Phenanthridin	0,3	< 0,2	< 0,2	2,1
1-Benzothiophen	368,6	183,6	< 0,004	< 0,004
Dibenzothiophen	11,8	8,7	< 0,006	< 0,006
Dibenzothiophensulfon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzo[b]furan	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Dibenzofuran	135,1	175,8	< 0,006	< 0,006
Keto-PAV				
1-Indanon	1,2	0,6	< 0,01	< 0,01
Cumarin	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,4-Naphthochinon	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
1,2-Acenaphthenchinon	< 0,2	6,2	< 0,2	< 0,2
9-Fluorenon	0,4	0,3	< 0,008	< 0,008
6(5H)-Phenanthridinon	179,3	37,6	< 0,2	< 0,2
Anthrachinon	5,0	3,6	< 0,02	< 0,02

	Konzentrationen in µg/l			
	B9808	**B7**	**B9804**	**Sammelschacht**
9(10H)-Acridinon	287,0	165,1	< 1,5	< 1,5
Xanthon	0,7	0,5	< 0,01	< 0,01
1,8-Naphthalinanhydrid	3,1	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Hydrochinon	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Benzanthron	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
NH_2-(P)AK				
1-Aminonaphthalin	0,7	0,1	< 0,01	< 0,01
NO_2-(P)AK				
Nitrobenzol	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
1-Nitronaphthalin	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5-Nitroacenaphthen	< 0,08	< 0,08	< 0,08	< 0,08
2-Nitrofluoren	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07
9-Nitroanthracen	< NG	< NG	< NG	< NG
3-Nitrofluoranthen	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
1-Nitropyren	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
OH-PAV				
1-Naphthol	14,1	2,8	< 0,07	< 0,07
2-Naphthol	1,4	0,3	< 0,07	< 0,07
1,3-, 1,5- &1,7-Naphthalindiol	< 0,3	< 0,3	< 0,3	1,4
1-Acenaphthenol	< 0,8	< 0,8	< 0,8	43,7
9-Fluorenol				
2-Hydroxy-9-fluorenon	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7
9-Phenanthrol	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
1-Pyrenol				
2-Hydroxychinolin	< 10	< 10	< 10	< 10
2-Hydroxycarbazol	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
2-Hydroxydibenzofuran	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3
2-Hydroxybiphenyl	9,6	7,6	< 0,03	< 0,03
CN-PAK				
1-Cyanonaphthalin	2,9	2,7	< 0,006	< 0,006
9-Cyanoanthracen	5,6	6,8	< 0,02	< 0,02
9-Cyanophenanthren	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

10.9 BTEX für die Standorte in Lünen, Karlsruhe und Brunn am Gebirge

Tab. 10-16: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BTEX in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen. [Mänz 2007[b]]

	Benzol [µg/l]	Toluol [µg/l]	Ethylbenzol [µg/l]	m,p-Xylol [µg/l]	o-Xylol [µg/l]
17Q	16	2	26	9	76
19Q	366	2	79	5	454
21Q	11	1	10	4	26
22Q	204	8	149	67	457
23Q	2106	5	171	20	2311

Tab. 10-17: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BTEX in verschiedenen Grundwasserproben vom Juli 2007 vom ehemaligen Gaswerksstandort in Karlsruhe. [Mänz 2007[b]]

	Benzol [µg/l]	Toluol [µg/l]	Ethylbenzol [µg/l]	m,p-Xylol [µg/l]	o-Xylol [µg/l]
GW1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
BR12	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
BR31	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MA1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MAG4	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G4A	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G5A	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
MSF	<3	< 1	< 1	< 1	< 1
MNF2	5	< 1	< 1	< 1	< 1
MNF	4	< 1	< 1	< 1	< 1
G4Z	<3	< 1	< 1	< 1	< 1
G5Z	<3	< 1	< 1	< 1	< 1
BR23	<3	< 1	< 1	< 1	< 1
BR15	8	<2	<3	<3	<3
BR18	15	2	4	3	<3
AB12	132	71	51	87	34

Tab. 10-18: Analysenergebnisse [µg/l] für die Bestimmung der BTEX in verschiedenen Grundwasserproben vom November 2008 von der ehemaligen Teer- und Linoleumfabrik in Brunn am Gebirge (Österreich). [Mänz 2008]

	Benzol [µg/l]	Toluol [µg/l]	Ethylbenzol [µg/l]	m,p-Xylol [µg/l]	o-Xylol [µg/l]
G2AL 50 %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G2AL 75 %	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B2006/32	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B9803	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G1AL	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G3AL	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B9808	12	2	38	< 3	6
B9802	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B9806	< 3	< 1	< 3	< 1	< 1
B9804	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G3ZL	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B2006/30	< 3	< 1	< 3	< 3	< 3
Teich	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G1ZL	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
G2ZL	8	5	23	17	24
B2006/31	3	< 2	7	< 3	2
G2AL	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
B7	1	< 2	7	5	6

10.10 Vor-Ort-Container an der GWM Q12 in Lünen

Die in dieser Arbeit verwendeten Ergebnisse eines Säulenversuches (s. Abb. 6-10 aus Kapitel 6.2.3) entstammten einer umfangreichen Messkampagne in einem vor-Ort-Container in Lünen (Abb. 10-1). Die dort eingesetzten mit Aktivkohle gefüllten Säulen (Labormaßstab) wurden vom Standortwasser der GWM 12Q durchströmt.

Abb. 10-1: Vor-Ort-Container für die Säulenversuche an der GWM 12Q auf dem ehemaligen Zechengelände Victoria 1/2 in Lünen.

Der Aufbau der Saulenversuche ist in Abbildung 10-2 dargestellt.

Abb. 10-2: Aufbau der Säulenversuche (links) und der Probenahmekolben für die vor-Ort-Parameter (rechts) im vor-Ort-Container am Standort Lünen. Zulaufwasser entstammt der GWM 12Q.

Das Grundwasser der GWM 12Q wurde mit einer Pumpe aus 12 m Tiefe nach oben in den Container und zu den Säulen befördert. Technische Details, auch zur Nachreinigung des geförderten Grundwassers, sind dem Bericht aus 2007 zu entnehmen [Palm *et al.* 2007]. Insgesamt wurden 13 mit Aktivkohle befüllte Saulen vom Standortwasser durchflossen. Die Säulen (d= 20 mm) waren mit einem Absperrhahn und grober Fritte am Ablauf versehen. Jede Säule wurde mit 1 cm Füllhöhe aus ausgeglühtem feinkörnigen Sand, 4-16 g gesiebter Aktivkohle sowie wieder mit 1 cm Füllhöhe ausgeglühtem feinkörnigen Sand (Gesamthöhe der Packung 20 cm) befüllt. Die Ablaufschläuche der Säulen wurden jeweils durch Dreihalskolben geleitet (s. Abb. 10-2), in denen dann die Messung der vor-Ort-Parameter (Sauerstoffgehalt, Redoxpotential, Leitfähigkeit, pH-Wert) erfolgte.

Die i.d.R. wöchentliche Probenahme im vor-Ort-Container wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

- Fluss durch die Säulen wurde für jede Säule separat über einen 10 ml Messzylinder bestimmt;
- Fluss wurde anschließend gestoppt und die gefüllten Probeflaschen (1l) wurden gegen 12 neue (gereinigte und getrocknete 1l-Flaschen) ersetzt. Die abgenommenen Probeflaschen wurden luftdicht verschlossen und in Kühlboxen gekühlt;
- Im Anschluss an die Ermittlung der vor-Ort Parameter aus den Dreihalskolben wurde der Fluss wieder aktiviert;
- Dauer der Probenahme ca. 3 h.

Der im Rahmen der Probenahme notwendige Stillstand der Säulen wurde aufgrund der Probenahmezeit von sieben Tagen nicht weiter berücksichtigt. Durch Volumenstrom und Dauer der Versuche war sichergestellt, dass das Volumen der Probenahmeflaschen und der Dreihalskolben mehrfach ausgetauscht wurde. Dieser Aufbau diente nicht zur Erzeugung von Mittelwertproben. Vielmehr waren die Proben charakteristisch für den Tag vor der Probenahme. Das war beabsichtigt, da der Durchbruch durch die Säulen zum Zeitpunkt der Probenahme untersucht werden sollte.

Der in dieser Arbeit (Abb. 6-10) betrachtete Säulenversuch wurde vom 19.09. bis 10.10.2006 durchgeführt. Dabei wurde die Säule von unten nach oben vom Standortwasser 12Q mit einem Fluss von 5 ml/ min durchströmt. Die Säule war mit 16g der Aktivkohle Norit ROW 0.8 supra gefüllt. Die Probenahmen erfolgten für diesen Säulenversuch wöchentlich im vor-Ort-Container.

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Ina Schlanges, versichere, dass die eingereichte Dissertation mit dem Titel: „Polyzyklische aromatische Verbindungen (PAV) im Grundwasser teerölkontaminierter Altlastenstandorte - reaktive Wandsysteme zur Grundwassersanierung“ selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß anderer Autorinnen und Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.