

ABSCHLUSSBERICHT

„Umweltverhalten kurzkettiger Alkylphenole (Grundlagenstudie)“

(Werkvertrag Az.: 13-0345.43/131)

(UBV-Proj.Nr.: 06125LFU)

unterbreitet an:

Freistaat Sachsen, vertreten durch:
Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Zur Wetterwarte 11
01109 Dresden

erarbeitet durch die Bietergemeinschaft:



UBV - Umweltbüro GmbH Vogtland (federführend)

Sitz Weischlitz Thossener Str. 6 08538 Weischlitz/i.V.	Büro Hoyerswerda Th.-Müntzer –Str. 25 02977 Hoyerswerda	Büro Dresden Leipziger Str. 93 01127 Dresden
--	---	--



Büro Dr. Beerbalk
Gustav-Meyer-Allee 25
13355 Berlin

unter Mitwirkung:



Technische Universität Dresden
Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten
Pratzschwitzer Str. 15
01796 Pirna

Hoyerswerda, Berlin den 05.12.2006

Dr. Daffner
Geschäftsführer UBV

DI Uibrig
Projektleiter



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
Tabellenverzeichnis.....	5
Abbildungsverzeichnis.....	7
Anlagenverzeichnis	9
1 Veranlassung, Zielstellung und Aufgabenabgrenzung.....	10
2 Vorgehensweise und Untersuchungsmethodik.....	11
3 Eingrenzung der relevanten Alkylphenole.....	12
3.1 Ermittlung relevanter Einzelparameter zur Untersuchung von Alkylphenolen anhand empirischer Auswertung vorhandener Messergebnisse.....	12
4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturrecherche	19
4.1 Durchgeführte Arbeiten und Eingrenzungen bei der Literaturrecherche	19
4.2 Ergebnisse der Literaturrecherche und Erkenntnisse für die weitere Bearbeitung ..	23
4.3 Aerober Abbau.....	23
4.4 Anaerober Abbau.....	23
4.4.1 Elektronenakzeptor Nitrat	23
4.4.2 Elektronenakzeptor Sulfat.....	24
4.4.3 Elektronenakzeptoren Eisen und Mangan.....	24
4.4.4 Methanogenese	24
4.5 Zusammenfassung	24
5 Darstellung von Praxisfällen sowie Bewertung der Untersuchungs- und Erkundungsmethodik.....	25
5.1 Einleitung	25
5.2 Lauchhammer	25
5.2.1 Standortdaten	25
5.2.2 Aquiferdaten	26
5.2.3 Darstellung des Wissensstandes.....	27
5.2.4 Übersicht über untersuchte Parameter.....	27
5.2.5 Häufigkeitsverteilung der einzelnen Alkylphenole	29



5.2.6	Räumliche Verteilung der einzelnen Alkylphenole.....	32
5.2.7	Korrelation ausgewählter Alkylphenole mit weiteren hydrochemischen Parametern	32
5.2.8	Erkenntnisse und Rückschlüsse.....	32
5.3	Schwarze Pumpe.....	35
5.3.1	Standortdaten	35
5.3.2	Aquiferdaten	36
5.3.3	Häufigkeitsverteilung der einzelnen Alkylphenole	37
5.3.4	Räumliche Verteilung der einzelnen Alkylphenole.....	40
5.3.5	Konzentrationsveränderungen im zeitlichen Verlauf	47
5.3.6	Korrelation ausgewählter Alkylphenole mit weiteren hydrochemischen Parametern	49
5.3.6.1	Alkylphenole – DOC - Phenol.....	49
5.3.6.2	Alkylphenole - Phenolindex	49
5.3.6.3	Alkylphenole – Benzol	50
5.3.6.4	Alkylphenole – Naphthalin	50
5.3.6.5	Alkylphenole – Redoxpotenzial	50
5.3.6.6	Alkylphenole - Sauerstoff.....	50
5.3.6.7	Alkylphenole - Sulfat.....	51
5.3.7	Zusammenfassung	51
5.4	Four Ashes / Großbritannien.....	53
5.4.1	Standortdaten	53
5.4.2	Aquiferdaten	55
5.4.3	Grundwasserchemie.....	56
5.4.3.1	Auswertung der Messdaten.....	57
5.4.4	Durchgeführte Untersuchungen.....	65
5.4.4.1	Mikrobielle Untersuchungen	65
5.4.4.2	Identifizierte Zwischen- und Abbauprodukte beim Abbau der Phenole	77
5.4.4.3	Modellierung	78
5.4.5	Zusammenfassung	85



6	Bewertung und summarische Darstellung des Wissens- und Kenntnisstandes bzgl. Migrationsverhalten bzw. natürlichem Rückhalte- und Abbaupotenzial	87
6.1	Eingrenzung der Einzelparameter	87
6.2	Summarische Darstellung bzgl. Migrationsverhalten, Erkenntnisse aus Literatur und Praxis	88
6.3	Summarische Darstellung bzgl. Rückhalte- und Abbaupotenzial, Erkenntnisse aus Literatur und Praxis.....	88
6.4	Zusammenfassung	90
7	Ableitung von Vorschlägen zu Leitparametern und Prioritätssubstanzen sowie Monitoringempfehlungen.....	91
7.1	Leitparameter und Prioritätssubstanzen	91
7.2	Monitoringempfehlungen	93
7.2.1	Bestimmungsverfahren.....	94
7.2.2	Diskussion der Bestimmungsverfahren	96
7.2.3	Wichtung der Alkylphenole hinsichtlich der Umweltrelevanz.....	98
7.2.4	Fazit.....	99
8	Literaturverzeichnis	100

Für die Erarbeitung folgender Berichtsteile zeichnen sich verantwortlich:

TU Dresden, IAA: Literaturrecherche, Kapitel 4, Kapitel 5.4

Büro Dr. Beerbalk: Kapitel 3, Kapitel 5.2, Kapitel 7

UBV: Kapitel 1, Kapitel 2, Kapitel 5.3, Kapitel 6, redaktionelle Arbeiten



Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Validierte Alkylphenole für GC-MS-Verfahren.....	14
Tabelle 3-2:	Relevante Alkylphenol-Einzelstoffe.....	15
Tabelle 3-3:	Auswertung Alkylphenol- Einzelstoffe Standort Schwarze Pumpe	16
Tabelle 3-4:	Auswertung Alkylphenol-Einzelstoffe Standort Lauchhammer	17
Tabelle 3-5:	Validierte Alkylphenole zur Untersuchung des Auftretens in der Carbochemie	18
Tabelle 4-1:	Recherchierte Einzelparameter der relevanten Alkylphenole	19
Tabelle 4-2:	Fachliteratur (Datenbanken, Stoffsammlungen)	20
Tabelle 4-3:	Datenbanken.....	21
Tabelle 4-4:	Relevante Alkylphenole mit CAS-Nr., Summenformel und Datenlage.....	22
Tabelle 5-1:	Übersicht und Anzahl untersuchte Parameter Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer.....	28
Tabelle 5-2:	Auswertung Untersuchungen Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer - Häufigkeit.....	30
Tabelle 5-3:	Auswertung Untersuchungen Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer - Wertebereich.....	31
Tabelle 5-4:	Häufigkeitsverteilung der Alkylphenole auf dem Standort Schwarze Pumpe	37
Tabelle 5-5:	Maximalkonzentrationen Einzelstoffe Schwarze Pumpe	39
Tabelle 5-6:	Anzahl untersuchter Messstellen in Zuordnung zu den Modellgrundwasserleitern	40
Tabelle 5-7:	In der Schadstofffahne identifizierte organische Komponenten [WILL-01] ...	56
Tabelle 5-8:	Grundwasserchemie von Messstelle 14 (kontaminiert) und Messstelle 1 (außerhalb der Schadstofffahne) [HAR-01].....	66
Tabelle 5-9:	Phenolkonzentrationen in den verwendeten Ansätzen [HAR-01].	67
Tabelle 5-10:	Zusammenfassung der Abbauergebnisse in den aeroben und anaeroben Batchversuchen [HAR-01].....	69
Tabelle 5-11:	Übersicht über das Vorhandensein der wichtigsten reduzierenden Bakterien über die Tiefe von BH 59 und BH 60 [PICK-01].....	73
Tabelle 5-12:	Übersicht über die mikrobielle Aktivität und Diversität in den Monitoringbrunnen [WILL-01].....	74



Tabelle 5-13: Messwerte von TPC (Total Phenolic Concentration), Sulfat und $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ und $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ über die Tiefe von BH 59 und BH 60 [SPENCE-01b].	76
Tabelle 5-14: Ergebnisse der durchgeführten Massenbilanz anhand der Resultate der 1D- und 3D-Modellierung [MAY-01].	82
Tabelle 5-15: Erläuterung der Eingangsterme [THORN-01b].	84
Tabelle 5-16: Übersicht des modellierten Verbrauches der einzelnen Elektronenakzeptoren [THORN-01b].	85
Tabelle 7-1: Ergebnis der statistischen Wichtung der Einzelparameter.	92



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.2-1: Vergleich der Messwerte ausgewählter Phenol-Einzelstoffe mit den Messwerten des Phenolindex an einer Messstelle des Grundwassermonitorings Kokerei Lauchhammer	34
Abbildung 5.3-1: Übersicht Werksgelände Schwarze Pumpe mit Quell- und Abstrombereichen (TAB...Teerabsetzbecken) [UBV-05a]	35
Abbildung 5.3-2: Anzahl der Einzelstoffanalytik auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe38	
Abbildung 5.3-3: Hauptkontaminationsbereiche Werksgelände Schwarze Pumpe [UBV-05a]	41
Abbildung 5.3-4: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 15 – 30 m u GOK.....	42
Abbildung 5.3-5: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 30 – 40 m u GOK.....	42
Abbildung 5.3-6: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 40 – 50 m u GOK.....	43
Abbildung 5.3-7: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 70 – 80 m u GOK.....	43
Abbildung 5.3-8: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt Nord – Süd GW-Anschnitt.....	44
Abbildung 5.3-9: Alkylphenolverteilung Werksgelände Schwarze Pumpe bis 40 m u GOK 1997	45
Abbildung 5.3-10: Einzelparameter Alkylphenole West – Ost – Schnitt Bereich GW-Anschnitt	46
Abbildung 5.3-11: Einzelparameter Alkylphenole West – Ost – Schnitt 30 – 40 m u GOK.	46
Abbildung 5.3-12: Zeitlicher Verlauf der Alkylphenolkonzentrationen W21/1, W23, W5, W27, W29	48
Abbildung 5.4-1: Lageplan Standort.....	53
Abbildung 5.4-2: Darstellung der Schadstoffquellen, der daraus resultierenden Schadstofffahnen im Vertikalprofil und Lage der 20 Monitoringbrunnen sowohl in Entfernung zur Schadstoffquelle, als auch in ihrer Gesamttiefe, bgl = below ground level [WILL-01].	54
Abbildung 5.4-3: Darstellung der 20 Monitoringbrunnen mit der Entfernung zur Schadstoffquelle, ihrer Gesamttiefe und der verfilterten Bereiche, bgl = below ground level [WILL-01].	54
Abbildung 5.4-4: Darstellung von Lage und Gesamttiefe der Multilevel – Messstellen BH 59 und BH 60 [SPENCE-01a].	55
Abbildung 5.4-5: Darstellung der Verteilung von DOC, Phenol und o-Methylphenol, bgl = below ground level [WILL-01].....	58



Abbildung 5.4-6: Darstellung der Verteilung von Eisen, CO ₂ , Methan und Sulfat, bgl = below ground level [WILL-01].....	59
Abbildung 5.4-7: Ermittelte Redoxzonen aus den geochemischen Analysen [WILL-01].....	60
Abbildung 5.4-8: Darstellung der Entwicklung einzelner Parameter über die Schadstofffahne anhand von Messdaten aus den jeweiligen Monitoringbrunnen, (bdl = below detection limit) [THORN-01a].....	60
Abbildung 5.4-9: Konzentrationsprofile der wichtigsten ermittelten Parameter in BH 59 über die Tiefe, 4-HBH = 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-HBA = 4-Hydroxybenzoesäure [THORN-01a].	61
Abbildung 5.4-10: Konzentrationsprofile der wichtigsten ermittelten Parameter in BH 60 über die Tiefe, 4-HBH = 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-HBA = 4-Hydroxybenzoesäure [THORN-01a].	63
Abbildung 5.4-11: Konzentrationsprofile der einzelnen Phenole über die Tiefe in BH 59 (oben) und BH 60 (unten) [SPENCE-01a].	64
Abbildung 5.4-12: Verlauf der einzelnen Phenolkonzentrationen in den aeroben Ansätzen über die Versuchsdauer bei einer Gesamtphenolkonzentration von 231 mg/l; 2,5 DMBQ = 2,5 Dimethyl - p - Benzochinolin (siehe dazu Kap. 6.2) [HAR-01].	68
Abbildung 5.4-13: Konzentrationsprofile von p-Methylphenol, Nitrat, Bicarbonat, CO ₂ und einige Abbauprodukte (siehe dazu Kap. 6.2), Nitratreduktion geht einher mit einer p-Methylphenol Reduktion und einem Auftreten diverser Abbauprodukte, einem Anstieg von TIC und CO ₂ [SPENCE-01b].	70
Abbildung 5.4-14: Zellzahl (oben) und Aktivität (unten) über die Tiefe in der Messstelle 59, GPK = Gesamtphenol-konzentration in mg/l [PICK-01].	71
Abbildung 5.4-15: Zellzahl (oben) und Aktivität (unten) über die Tiefe in der Messstelle 60, GPK = Gesamtphenol-konzentration in mg/l [PICK-01].	72
Abbildung 5.4-16: Beziehungen zwischen DOC-Gehalt und mikrobiellen Messungen [WILL-01].	75
Abbildung 5.4-17: Aerober Abbauweg für p-Methylphenol [HAR-01].	77
Abbildung 5.4-18: Vorgeschlagerener aerober Abbauweg für 2,5-Dimethylphenol [HAR-01]....	77
Abbildung 5.4-19: Anaerober Abbauweg für p-Methylphenol [HAR-01].	78
Abbildung 5.4-20: Lage der größten Kontamination (gestrichelte Linie) und Umfang der Schadstofffahne (gepunktete Linie) in vertikaler Ansicht, Lage und Verfilterung der Monitoringbrunnen und die Anordnung der Fließpfade [MAY-01].	79
Abbildung 5.4-21: Ergebnisse der 1D – Modellierung für Fließpfad 1 [MAY-01].	80



Abbildung 5.4-22: Modellierung von Verbrauch und Produktion der wichtigsten Redoxindikatoren und des TIC für Fließpfad 1 [MAY-01].	81
Abbildung 5.4-23: Ergebnisse der 1D-Modellierung für Fließpfad 2 [MAY-01].....	81
Abbildung 5.4-24: Modellierung von Verbrauch und Produktion der wichtigsten Redoxindikatoren und des TIC für Fließpfad 2 [MAY-01].	82
Abbildung 5.4-25: 3D – Modellierung der Konzentrationsprofile von Nitrat, Phenole, TIC und Abbaurate der Phenole [MAY-01].	83
Abbildung 5.4-26: Skizze des Boxmodels (für Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 5-15) [THORN-01b].	84
Abbildung 7.2-1: Analysenverfahren bei der Bestimmung von Mono- und Dimethyl-Phenolen	97

Anlagenverzeichnis

Anlage 1:	CD-ROM mit den Ergebnissen der Literaturrecherche (Quellen, Zusammenstellungen, Datenbank)
Anlage 2:	Übersicht Quellen Literaturrecherche
Anlage 3:	Übersicht der Ergebnisse der Literaturrecherche
Anlage 4:	Übersicht aller Messwerte der Monitoringbrunnen Praxisfall Four Ashes / Großbritannien



1 Veranlassung, Zielstellung und Aufgabenabgrenzung

Veranlassung für die Erstellung der Grundlagenstudie ist die Beauftragung des Freistaates Sachsen, vertreten durch das Landesamt für Umwelt und Geologie, der Bietergemeinschaft UBV – Umweltbüro GmbH Vogtland – und Büro Dr. Beerbalk festgelegt im Werkvertrag „Grundlagenstudie Umweltverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen“ (Az.: 13-0345.43/131) sowie der 1. Nachtrag zu o.g. Werkvertrag vom 07.11.2006.

Phenolische Verbindungen sind in Böden und abstromigen Grundwässern ehemaliger Standorte der z. B. carbochemischen Industrie Hauptbestandteil der Kontaminationen. Zur Bewertung wird üblicherweise der Phenolindex herangezogen. Jedoch eignet sich dieser Parameter nur bedingt zur Beschreibung des Vorkommens und der Verteilung von kurzkettigen Alkylphenolen.

Aus diesem Grund bedurfte es weiterer systematischer Untersuchungen zum Stoffinventar sowie zum Transport- und Abbauverhalten von kurzkettigen Alkylphenolen. Zur zielgerichteten Reduzierung des Aufwandes analytischer Untersuchungen zur Einzelstoffbestimmung von Alkylphenolen im Grundwasser von Altlastenstandorten der Braunkohleveredelung erscheint es demnach sinnvoll, eine Eingrenzung des Analysenumfanges auf für diese Standorte relevante Phenolverbindungen vorzunehmen. Deshalb wurde zunächst eine Literaturrecherche zu Vorkommen, Bedeutung und Wissensstand über kurzkettige Alkylphenole durchgeführt.

Laut Leistungsbeschreibung von 24.03.2006 sowie dem Angebot wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

1. Literaturrecherche zu Vorkommen, Bedeutung und Wissensstand über kurzkettige Alkylphenole. Besonderes Augenmerk wird dabei auf folgende Punkte gelegt:
 - i. Branchenspezifik und internationaler Kenntnisstand zur Verbreitung in Umweltmedien
 - ii. Analytische Verfahren
 - iii. Toxikologischer Kenntnisstand
 - iv. Kenntnisstand zum Migrationsverhalten in wässrigen Medien, speziell in der ungesättigten Bodenzone und im Grundwasser
2. Zusammenstellung der recherchierten Daten in Tabellen-/Datenbankform
3. Darstellung von zwei Praxisfällen aus der Altlastenbehandlung sowie eine Bewertung der Untersuchungs- und Erkundungsmethodik hinsichtlich kurzkettiger Alkylphenole
4. Bewertung und summarische Darstellung des Wissens- und Kenntnisstandes bezüglich des Migrationsverhaltens bzw. des natürlichen Rückhalte- und Abbaupotenzials



5. Ableitung von Vorschlägen zu Leitparametern und Prioritätssubstanzen sowie Monitoringempfehlungen
6. Mit dem 1. Nachtrag zu o.g. Werkvertrag wurde zusätzlich ein internationaler Praxisfall in Großbritannien betrachtet.

Am 18.07.2006 fand unter Teilnahme aller Beteiligten die Anlaufberatung zum Vorhaben statt. Dabei wurde festgelegt, dass vor Beginn der Arbeiten eine Eingrenzung der infrage kommenden Alkylphenole vorgenommen werden sollte (siehe Kapitel 3).

2 Vorgehensweise und Untersuchungsmethodik

Als erster Schritt bei der Erarbeitung der Aufgabenstellung wurden die in Frage kommenden Alkylphenole auf die für die carbochemische Industrie relevanten Parameter eingegrenzt (siehe Kapitel 3). Dabei wurde auf die analysierten Parameter für die zu untersuchenden Praxisfälle eingegangen und diese aufgezeigt. Als Arbeitsschritte wurden zum Ersten die Überprüfung der angegebenen Alkylphenole (siehe Tabelle 3-5) hinsichtlich ihres Auftretens in der carbochemischen Industrie im Rahmen der Literaturrecherche vorgeschlagen. Danach sollte ein Abgleich mit den in den beiden Praxisfällen analysierten Alkylphenole stattfinden.

Die Literaturrecherche erfolgte daraufhin auf eine Vielzahl von Alkylphenolen. Wie sich dabei heraus stellte, konnte eine gute bis sehr gute Datenlage zum Umweltverhalten der Alkylphenole nur bei etwa der Hälfte der untersuchten Parameter ausgewiesen werden.

Die Bearbeitung der beiden Praxisfälle Lauchhammer und Schwarze Pumpe erfolgte dann auf der Basis der dort bisher durchgeführten Alkylphenolanalysen im Rahmen der stattfindenden Monitoringkampagnen. Als weiterer Praxisfall wurde ein Schadensfall einer Kohleteerdestillation in Four Ashes / Großbritannien recherchiert und die Ergebnisse der dortigen Untersuchungen zusammengefasst. Dabei ist anzumerken, dass sowohl in Lauchhammer als auch in Schwarze Pumpe bisher nur Alkylphenole als zusätzliche Parameter an einigen Messstellen und nur sporadisch im Rahmen der stattfindenden Monitoringkampagnen analysiert wurden. Abbauversuche oder gar Modellierungen der Alkylphenolverteilungen fanden hier, im Gegensatz zum Standort in Großbritannien, nicht statt.



3 Eingrenzung der relevanten Alkylphenole

3.1 Ermittlung relevanter Einzelparameter zur Untersuchung von Alkylphenolen anhand empirischer Auswertung vorhandener Messergebnisse

Als Alkylphenole (AP) werden Derivate der Phenole bezeichnet, bei denen am aromatischen Ring ein oder mehrere H-Atome durch gleiche oder verschiedene Alkylgruppen ersetzt sind. Technische Bedeutung haben Nonylphenol (NP) bzw. Octylphenol (OP) mit einem C9- bzw. C8-Alkyl-Rest erlangt. Solche Alkylphenole dienen als Zwischenprodukte für die Herstellung von Phenolharzen, von antioxidativ wirkenden Additiven sowie von Ethoxylaten, die als Tenside eingesetzt werden. Ethoxyliert werden fast nur Nonyl- und Octylphenol, da ansonsten die Alkylkette zu kurz oder zu lang für eine Tensidfunktion ist. Die mit Abstand wichtigste Gruppe der Alkylphenole bzw. Alkylphenoxyolate sind die Nonylphenole und die Nonylphenoethoxyolate [UBA-02].

Auf Deutschland bezogen sind folgende Alkylphenole von Marktbedeutung:

- ▶ ·p-tert.- Butylphenol,
- ▶ ·p-tert.-Octylphenol,
- ▶ ·p-Nonylphenol und
- ▶ ·p-Dodecylphenol.

Die wichtigsten Alkylphenoethoxyolate sind:

- ▶ ·Nonylphenoethoxyolate,
- ▶ ·Nonylphenoethersulfate,
- ▶ ·Octylphenoethoxyolate,
- ▶ ·Octylphenoethersulfate [UBA-02].

Die jeweiligen Bedarfsmengen in Deutschland, d. h. die Mengen, die letztlich in Deutschland verarbeitet werden, sind nachfolgend dargestellt. Danach sind die wichtigsten Verbindungen NP und NPEO sowie Butylphenol, das jedoch nicht ethoxyliert wird, sowie OP und Octylphenolderivate.

Die Verarbeitungsmengen der Alkylphenole und deren Derivate in Deutschland (ohne Exportmengen) werden in [UBA-02] wie folgt angegeben:



Alkylphenole	Verarbeitungsmengen in Deutschland (1997)
p-tert.-Butylphenol	9.800 t
p-tert.-Amylphenol	< 10 t
p-tert.-Octylphenol	2.800 t
p-Nonylphenol	8.900 t
p-Dodecylphenol	200 t
Alkylphenolderivate	
Octylphenoethoxylate	1.000 t
Octylphenoethersulfate	1.400 t
Nonylphenoethoxylate	12.500 t
Nonylphenoethersulfate	500 t

Phenolische Verbindungen gelangen durch eine Vielzahl industrieller Prozesse in die Umwelt. Viele dieser Substanzen sind bereits bei Konzentrationen im Spurenbereich für Menschen und Mikroorganismen toxisch und können in Abhängigkeit von ihrer chemischen Stabilität jahrelang im Ökosystem präsent bleiben. Einige Verbindungen sind cancerogen bzw. mutagen. Aus diesen Gründen werden ausgewählte phenolische Verbindungen in den Prioritäts-Schadstofflisten der US- „Environment Protection Agency“ (EPA) und der Europäischen Union (EU) aufgeführt. Ihre Analytik in den Umweltmatrices Wasser und Boden ist von besonderer Dringlichkeit.

In den Bereich der Kohlegewinnung und Veredlung sind Phenole wichtiger Bestandteil der historischen Produktionsprozesse und Produkte und infolgedessen Bestandteil der branchenspezifischen Verunreinigungen von Grundwasser und Boden. So wurden für Phenole durch das Sächsische Landesamt für Umwelt und Geologie für die Bewertung eine Stoffgefährlichkeit von $ro = 4,6$ angenommen [LFUG-03]. Im Zusammenhang mit der Darstellung der Analyseparameter bei Gaswerken/Kokereien/Generatorgasanlagen in Abhängigkeit vom Probenahmemedium wird dabei ausdrücklich zur Bestimmung der Phenole empfohlen:

„Besser GC-MS Phenol-Einzelbestimmung, da Alkylphenole im Phenolindex unzureichend oder gar nicht berücksichtigt werden (unterdrücken Farbreaktionen)“ [LFUG-03].

Nach der Literatur sind auf Basis aufwendiger moderner Analysetechniken (Kapillarelektrophorese, Chromatographie, Kopplungstechniken der Chromatographie sowohl mit der Massenspektrometrie als auch der Kernmagnetischen Resonanzspektrometrie) neue spezifische Analysenverfahren mit einer über internationale Normen hinausgehenden Substanzpalette entwickelt worden. Dazu wurden Phenol-Modellgemische definierter Konzentration sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln hergestellt und mit den genannten Techniken untersucht. So wurden folgende Alkylphenole erfolgreich für GC-MS-Verfahren validiert [LÜD-99]:



Tabelle 3-1: Validierte Alkylphenole für GC-MS-Verfahren

Phenol	4-Methoxyphenol-
13C-Pentachlorphenol	2-Isopropylphenol-
2-Methylphenol	2,3,5-Trimethylphenol
3-Methylphenol-	2,4,6-Trimethylphenol
4-Methylphenol-	2,3,6-Trimethylphenol
2-Ethylphenol	3,4,5-Trimethylphenol
3-Ethylphenol	5-Indanol
4-Ethylphenol-	2,6-Dimethoxyphenol
2,5-Dimethylphenol	2,4,6-Trichlorphenol
3,5-Dimethylphenol	2,3,6-Trichlorphenol
2,4-Dimethylphenol	1-Naphthol
2,6-Dimethylphenol	2-Naphthol
2,3-Dimethylphenol	2,2'-Dihydroxydiphenyl TMS
3,4-Dimethylphenol	Pentachlorphenol-TMS (PCP)
2-Methoxyphenol	
3-Methoxyphenol	

Wissenschaftliche Untersuchungen weisen darauf hin, dass der Summenparameter Phenol-Index gemäß DIN 38409 – H16 / DIN ISO EN 14402 nicht bzw. nur unzureichend zur Beschreibung von alkylierten Phenolverbindungen und insbesondere kurzkettingen Alkylphenolen - sogenannten short chained alkyl phenols, SCAP – geeignet ist [LICHA-02].

So reagieren alle kurzkettingen Alkylphenole mit nur geringer Empfindlichkeit auf den Summenparameter, während Para-Alkylphenole gar nicht erfasst werden. Gleichzeitig gehen Verbindungen wie Aniline und Heterozyklen in das Ergebnis der Phenolindex-Bestimmung mit ein, ohne selbst Phenole zu sein. Eine Bestimmung des Phenolindex ist demzufolge zur Überwachung im Grundwasser vorliegenden Phenolverbindungen nicht geeignet. Für eine Gefährdungsabschätzung ist hinsichtlich der hier angesprochenen Unzulänglichkeiten des Summenparameters Phenolindex eine Einzelstoffbestimmung notwendig. Die derzeit gängigen Verfahren zur Einzelsubstanzanalytik von Alkylphenolen sind allerdings mit einem erheblichen Aufwand in der Probenvorbereitung und Analyse (z.B. Maskierungs- und



Derivatisierungsreaktionen) verbunden, die diese Verfahren aus ökonomischer Hinsicht als nicht optimal erscheinen lassen.

Neben der direkten Emission aus carbochemischen Prozessen werden Phenole ebenfalls in Umsetzungen verschiedener mono- und polycyclischer Verbindungen aus der carbochemisch induzierten Umweltbelastung diskutiert.

Als Abbauprodukte von Octylphenoethoxylaten wurden verschiedene seitenkettenalkylierte Alkylphenole im Sediment der Mulde nachgewiesen. [FRANKE-02]

Als Abbauprodukte von 2,4,6-Trimethylphenol konnten die Produkte einer Dimerisierung (symmetrisches Dimer: 4,4'-Methylenbis-2,6-dimethylphenol, Molekülmasse: 256 Dalton; asymmetrisches Dimer: 4-4-(4-Hydroxy-2,3,5-trimethylphenyl)-mesitol, Molekülmasse 270 Dalton) und das Produkt einer Oxydation (4-Methoxymethyl-2,6-dimethylphenol, Molekülmasse: 152 Dalton) zugeordnet werden. Die Massen der Molekülonen konnten mit dem HPLC-MS-Verfahren (nach Umkehrphasentrennung) bestätigt werden. [FRANKE-02].

Zur zielgerichteten Reduzierung des Aufwandes analytischer Untersuchungen zur Einzelstoffbestimmung von Alkylphenolen im Grundwasser von Altlastenstandorten der Braunkohleveredlung erscheint es demnach sinnvoll, eine Eingrenzung des Analysenumfanges auf für diese Standorte relevante Phenolverbindungen vorzunehmen. Hierzu wurde eine statistische Auswertung der für zwei Standorte der Braunkohleveredlung vorliegenden Messergebnisse von Phenol-Einzelstoffbestimmungen durchgeführt.

An den beiden betrachteten Standorten Schwarze Pumpe und Lauchhammer wurden im Rahmen eines halbjährlich durchgeführten Grundwassermonitorings die in folgender Tabelle aufgelisteten Einzelstoffe aus der Substanzklasse der Alkylphenole bestimmt:

Tabelle 3-2: Relevante Alkylphenol-Einzelstoffe

Einzelstoff	Schwarze Pumpe	Lauchhammer	[LICHA-02]
Phenol	X	X	X
o-Methylphenol	X	X	X
m,p-Methylphenol	X	X	X
2,3-Dimethylphenol	X	X	X
2,4/2,5-Dimethylphenol	X	X	X
2,6-Dimethylphenol	X	X	X
3,4-Dimethylphenol	X	X	X
3,5-Dimethylphenol	X	X	X



Einzelstoff	Schwarze Pumpe	Lauchhammer	[LICHA-02]
2-Ethylphenol	X		X
3-Ethylphenol	X		X
4-Ethylphenol	X		X
2,3,5-Trimethylphenol		X	X
2,3,6-Trimethylphenol		X	X
2,4,5-Trimethylphenol			X
2,4,6-Trimethylphenol		X	X
3,4,5-Trimethylphenol		X	X
2-nPropylphenol			X
3-nPropylphenol			X
4-nPropylphenol			X
2-isoPropylphenol			X
3-isoPropylphenol			X
4-isoPropylphenol			X

Die vorhandenen Ergebnisse der Einzelstoffanalysen an den beiden betrachteten Standorten werden in den folgenden Tabellen statistisch ausgewertet. Hierzu wird die Anzahl der Proben, bei denen Messergebnisse oberhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Analysenverfahrens ermittelt wurden, für jeden der untersuchten Parameter in Bezug zu der Anzahl der analysierten Proben gesetzt und daraus auf die Relevanz der jeweiligen Alkylphenol-Einzelstoffe geschlossen.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in den folgenden Tabellen sowie in den Tabellen im Kapitel 5 dargestellt.

Tabelle 3-3: Auswertung Alkylphenol- Einzelstoffe Standort Schwarze Pumpe

Einzelstoff	Anzahl Analysen	Anzahl Werte > NWG
Phenol	521	131
o-Methylphenol	522	123
m,p-Methylphenol	72	49
2,3-Dimethylphenol	522	126



2,4/2,5-Dimethylphenol	73	56
2,6-Dimethylphenol	522	162
3,4-Dimethylphenol	522	125
3,5-Dimethylphenol	450	95
2-Ethylphenol	520	137
3-Ethylphenol	450	68
4-Ethylphenol	422	60

Tabelle 3-4: Auswertung Alkylphenol-Einzelstoffe Standort Lauchhammer

Einzelstoff	Anzahl Analysen	Anzahl Werte > NWG
Phenol	357	171
o-Methylphenol	378	152
m,p-Methylphenol	379	158
2,3-Dimethylphenol	378	175
2,4/2,5-Dimethylphenol	378	183
2,6-Dimethylphenol	378	155
3,4-Dimethylphenol	378	148
3,5-Dimethylphenol	378	187
2,3,5-Trimethylphenol	378	150
2,3,6-Trimethylphenol	378	122
2,4,6-Trimethylphenol	355	132
3,4,5-Trimethylphenol	378	124

Aus der oben aufgeführten Diskussion und der bisher vergeblichen Suche nach historischen Quellen der Carbochemie über Alkyl-Phenol - Einzelstoffe wurde zur Eingrenzung der Aufgabenstellung folgende Vorgehensweise durchgeführt:

Schritt 1

Überprüfen validierter Alkylphenole hinsichtlich ihres Auftretens in der Carbochemie und ihrer Umweltrelevanz in Anlehnung an die Literaturangaben [LÜD-99] im Rahmen der Literaturrecherche.



Tabelle 3-5: Validierte Alkylphenole zur Untersuchung des Auftretens in der Carbochemie

Phenol	2-Methoxyphenol
2-Methylphenol	3-Methoxyphenol
3-Methylphenol-	4-Methoxyphenol-
4-Methylphenol-	2-Isopropylphenol-
2-Ethylphenol	2,3,5-Trimethylphenol
3-Ethylphenol	2,4,6-Trimethylphenol
4-Ethylphenol-	2,3,6-Trimethylphenol
2,5-Dimethylphenol	3,4,5-Trimethylphenol
3,5-Dimethylphenol	5-Indanol
2,4-Dimethylphenol	2,6-Dimethoxyphenol
2,6-Dimethylphenol	1-Naphthol
2,3-Dimethylphenol	2-Naphthol
3,4-Dimethylphenol	2,2'-Dihydroxydiphenyl

Begründung:

Die bereits validierten Einzelstoffe enthalten alle systematisch ableitbaren kurzkettigen Alkyl-Phenole, die nach dem derzeitigen Erkenntnisstand carbochemisch relevant sind und als Einzelstoffe nach dem Stand der Technik sicher detektiert werden können.

Schritt 2:

Ableich der Ergebnisse mit den in Tabelle 1, 2 und 3 angegebenen Einzelstoffen und unter Streichung der in der Carbochemie nicht nachgewiesenen bzw. geringfügig umweltrelevanten Einzelstoffe.

Begründung:

In den Untersuchungen der Produktpalette von Braun- und Steinkohleveredlungsanlagen werden vorrangig Phenol und Methylphenole als Einzelstoffe ausgewiesen. Aktuell werden sog. „Propylphenole“ als Umsetzungs- (Polymerisations-) produkte des Phenols diskutiert [WEISS-04]. Es gibt aus der Praxis Hinweise auf eine begrenzte Anzahl von Einzelstoffen, die im Rahmen der Sanierung zu betrachten sind. Bisher bleibt unklar ob diese infolge Abbau und Alterung Carbochemischer Altlasten entstehen oder als Einzelstoffe Bestandteil der Kontamination sind.



4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Literaturrecherche

Im Rahmen dieser Literaturrecherche wurden die Ergebnisse nationaler und internationaler Forschungsarbeiten zum Abbauverhalten der Alkylphenole herausgearbeitet. Dabei lag der Schwerpunkt auf Abbauprozesse im Boden und im Grundwasser. Als Elektronenakzeptoren kommen prinzipiell neben dem Sauerstoff Nitrat, Sulfat, Eisen, Mangan und Kohlendioxid in Frage. Im Rahmen der Literaturrecherche wurde nach Phenol und den Alkylphenolen Methylphenol, Ethylphenol, Dimethylphenol, Trimethylphenol, Isopropylphenol, n-Propylphenol, Methoxyphenol, Dimethoxyphenol recherchiert.

Im Folgenden wird die Auswertung der wissenschaftlichen Literatur zusammenfassend dargestellt. Die Übersicht aller Literaturstellen, die in dieser Recherche berücksichtigt wurden, sind in den Anlagen die dazugehörigen Quellenangaben zu finden.

4.1 Durchgeführte Arbeiten und Eingrenzungen bei der Literaturrecherche

Im Kapitel 3 wurde bereits eine Vorauswahl zu den Einzelstoffen vorgenommen. Aufbauend auf dieser Zusammenstellung sind die Daten der Einzelparameter recherchiert worden (siehe Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Recherchierte Einzelparameter der relevanten Alkylphenole

Allgemeine Informationen	Daten zur Mobilität	Daten zur Persistenz	Daten zur Akkumulierbarkeit	Angaben zur Schädigung	Vorkommen in der Umwelt
Synonyme	Wasserlöslichk.	Abbau aerob	Verteilungsk.	Kanzerogenität	Wasser
CA-Bezeichnung	Dampfdruck	denitrifizierend	Biokonzentrationsf.	Mutagenität	Boden
Summenformel	Siedepunkt	eisenreduzierend		Genotoxizität	
Strukturformel	Schmelzpunkt	sulfatreduzierend		Säugetiertoxizität	
CAS-Nummer	Henry-Koeffizient	methanogen		Grünalgentoxizität	
EINECS-Nummer	Dissoziationsk.			Bakterientoxizität	
RTECS-Nummer				Fischtoxizität	
Molare Masse					
Aggregatzustand					
Farbe					
Geruchsschwellenw.					
Geschmacksschwellenw.					
Umrechnungsfaktor					
Dichte					

Im Zuge der Literaturrecherche erfolgt eine Ermittlung der physikalischen und chemischen Einzelparameter, eine Recherche zum Vorkommen in der Umwelt und zum Abbauverhalten der wesentlichen Alkylphenole. Zur Bearbeitung der Teilaufgabe werden nationale und internationale Fachliteratur ([ELV-05], [RIP-02], [KÜHN-96]) sowie verschiedene



Datenbanken aus In- und Ausland (Web of Science, Gefahrstoffdatenbanken) genutzt (siehe Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3).

Die Suche erfolgt nach Substanznamen oder CAS-Nummer. Dabei erweist sich die Datenlage bei den Substanzen Phenol und meta-, para-, ortho-Methylphenol als sehr gut. Eine gute Datenlage ist für die Dimethylphenole, die Methoxyphenole und für die Naphthole vorhanden. Für alle restlichen Alkylphenolen liegen nur wenige oder keine Informationen vor, d.h., es gibt meist nur Angaben zur CAS-Nummer, dem Molekulargewicht, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt und vereinzelt zur Toxizität (siehe Tabelle 4-4)..

Die recherchierten Daten sind in einer Access-Datenbank erfasst, wobei die Ergebnisse zum Abbau der Alkylphenole in Tabellenform in einer Exceldatei registriert sind.

In der Tabelle 4-4 sind weitere Alkylphenole aufgeführt, von denen ebenfalls Daten gesammelt wurden.

Tabelle 4-2: Fachliteratur (Datenbanken, Stoffsammlungen)

Autor	Titel	Erscheinungsjahr
Rippen,Gerd	Handbuch der Umweltchemikalien	2002
Elvers,Barbara; Gerhartz,Wolfgang	Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry	1995
Steinleitner,Hans-Dieter	Tabellenbuch brennbarer und gefährlicher Stoffe	1980
Hommel	Handbuch der gefährlichen Güter	1995
Kühn-Birett	Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe	1996



Tabelle 4-3: Datenbanken

Institution	Name	Internetadresse
Berufsgenossenschaftliches Inst. für Arbeitsschutz (BGIA)	Gefahrstoffinformations. der gewerb. Berufsgenossenschaften (GESTIS)	www.biade.itrust.de
ChemExper sprl, Court-st-Etienne, Belgium	Catalog of ch. suppliers, physical characteristics and search engine	www.chemexper.com
United States National Library of Medicine	Specialized Information Services (SIS)	www.chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.isn
Europäische Union	European Chemical Substances Information	www.ecb.jrc.it/esis/
US Environmental Protection Agency	Substance Registry System(SRS)	www.epa.gov/srs/
Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie	Gefahrstoffinformations.(GisChem)	www.gischem.de/e1_suche/suchname.htm
Umweltbundesamt (UBA)	Gemeinsamer Stoffdatenpool Bund/Länder	www.gsbl.de
Landesumweltamt Nordrhein-Westf.	Informationssystem für gefährliche Stoffe (IGS-Public)	www.igsvtu.lua.nrw.de/igs_portal/
US-National Inst. for Occupational Safety and Health (NIOSH)	Pocket Guide to Chemical Hazards	www.cdc.gov/niosh/npg/default.html
Frank Wedekind	Online-Version der Gefahrstoffdatenbank WinCHE99	www.gefahrstoffdaten.de/
Institut für Umweltforschung (INFU) der Universität Dortmund	Chemikalien-Datenbank OekoPro	www.oekopro.de/
Umweltbundesamt (UBA)	Stoffdatenbank Stars	www.stoffdaten-stars.de/
The National Center for Bio-techn. Information of the USA	Datenbank Pubchem Substance	www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?db=pcsubstance
National Institute of Standards and Technology (NIST)	Chemistry WebBook	www.webbook.nist.gov/chemistry/



Tabelle 4-4: Relevante Alkylphenole mit CAS-Nr., Summenformel und Datenlage

Substanz	CAS-Nr.	Summenformel	Quelle für Auswahlkriterium	Datenlage
Phenol	108-95-2	C ₆ H ₆ O	1;2;3;4	sehr gut
2-Kresol	95-48-7	C ₇ H ₈ O	1;2;3;4	sehr gut
3-Kresol	108-39-4	C ₇ H ₈ O	1;2;3;4	sehr gut
4-Kresol	106-44-5	C ₇ H ₈ O	1;2;3;4	sehr gut
2,3-Dimethylphenol	526-75-0	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	gut
2,4-Dimethylphenol	105-67-9	C ₈ H ₁₀ O	1;2;3;4	gut
2,5-Dimethylphenol	95-87-4	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	gut
2,6-Dimethylphenol	576-26-1	C ₈ H ₁₀ O	1;2;3;4	gut
3,4-Dimethylphenol	95-65-8	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	gut
3,5-Dimethylphenol	108-68-9	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	gut
2-Ethylphenol	90-00-6	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	weniger gut
3-Ethylphenol	620-17-7	C ₈ H ₁₀ O	1;3;4	weniger gut
4-Ethylphenol	123-07-9	C ₈ H ₁₀ O	1;2;3;4	weniger gut
2,3,5-Trimethylphenol	697-82-5	C ₉ H ₁₂ O	1;3;4	weniger gut
2,3,6-Trimethylphenol	2416-94-6	C ₉ H ₁₂ O	1;3;4	weniger gut
2,4,5-Trimethylphenol	496-78-6	C ₉ H ₁₂ O	3;4	weniger gut
2,4,6-Trimethylphenol	527-60-6	C ₉ H ₁₂ O	1;2;3;4	weniger gut
3,4,5-Trimethylphenol	527-54-8	C ₉ H ₁₂ O	1;3;4	weniger gut
2-n-Propylphenol	644-35-9	C ₉ H ₁₂ O	3	weniger gut
3-n-Propylphenol	621-27-2	C ₉ H ₁₂ O	3	weniger gut
4-n-Propylphenol	645-56-7	C ₉ H ₁₂ O	3	weniger gut
2-iso-Propylphenol	88-69-7	C ₉ H ₁₂ O	1,3	weniger gut
3-iso-Propylphenol	618-45-1	C ₉ H ₁₂ O	3	weniger gut
4-iso-Propylphenol	99-89-8	C ₉ H ₁₂ O	3	weniger gut
2-Methoxyphenol	90-05-1	C ₇ H ₈ O ₂	1	gut
3-Methoxyphenol	150-19-6	C ₇ H ₈ O ₃	1	gut
4-Methoxyphenol	150-76-5	C ₇ H ₈ O ₄	1	gut
2,6-Dimethoxyphenol	91-10-1	C ₈ H ₁₀ O ₄	1	weniger gut
2,2-Dihydroxydiphenyl	1806-29-7	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	1	weniger gut
5-Indanol	1470-94-6	C ₉ H ₁₀ O	1	gut
1-Naphtol	90-15-3	C ₁₀ H ₈ O	1;2	gut
2-Naphtol	135-19-3	C ₁₀ H ₈ O	1;2	gut
4-Nonylphenol	104-40-5	C ₁₅ H ₂₄ O	2	gut

* Die Quellen für das Auswahlkriterium werden in Anlage 2 erläutert.

Erläuterung zur Datenlage:

- sehr gut: alle relevanten Daten verfügbar
- gut: fehlende Angaben zu Dampfdruck, Geruch, Geschmack und Grenzwerten für GW und Boden
- weniger gut: meistens nur CAS-Nummer, Molare Masse, Strukturformel, Siede- und Schmelzpunkt, Wasserlöslichkeit, P_{OW} und vereinzelt Daten zur Toxizität verfügbar
- schlecht: nur CAS-Nummer, Strukturformel und Molare Masse



4.2 Ergebnisse der Literaturrecherche und Erkenntnisse für die weitere Bearbeitung

Die Ergebnisse der Literaturrecherche sind in einer separaten Datenbank zusammengestellt und dokumentiert. Allgemein ist zu sagen, dass nur für einen geringen Teil der einzelnen Alkylphenole eine sehr gute Datenlage zur Verfügung stand. Hauptsächlich für die Trimethylphenole sowie Propylphenole ist nur eine sehr schlechte Datenlage vorhanden, so dass hier eine Bewertung der Ergebnisse kaum möglich ist. Für die weitere Darstellung der Praxisfälle werden die unter Kapitel 2 genannten relevanten Einzelparameter für die einzelnen Praxisfälle (Schwarze Pumpe sowie Lauchhammer) herangezogen und ausgewertet.

4.3 Aerober Abbau

Unter aeroben Milieubedingungen ließen sich für die Substanzen Phenol, o-, m- und p-Methylphenol in zahlreichen Labor- und Feldversuchen durchweg positive Abbauresultate nachweisen.

Wesentlich weniger Publikationen lagen für die Substanzen 2,5-, 2,6- und 3,5-Dimethylphenol vor. Aber auch für diese Substanzen ist eine gute Abbaubarkeit beschrieben. Weiterhin konnten in meist nur einer Untersuchung die Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen für die weniger bekannten Stoffe 2- und 4-Ethylphenol, 2- und 4-Isopropylphenol sowie 2- und 4-n-Propylphenol nachgewiesen werden.

Bei den Substanzen 2,3-, 2,4- und 3,4-Dimethylphenol steht einer größeren Anzahl positiver Ergebnisse aus Laborversuchen ein negativer Befund aus Felddaten gegenüber.

4.4 Anaerober Abbau

4.4.1 Elektronenakzeptor Nitrat

Die Resultate aus Labor- und Feldversuchen für einen anaeroben Abbau mit dem Elektronenakzeptor Nitrat waren für Phenol, m- und p-Methylphenol durchweg positiv.

Bei den Substanzen o-Methylphenol, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Dimethylphenol hielten sich positive und negative Abbauergebnisse die Waage, wobei auch hier die positiven Resultate aus Laborversuchen stammen. Weiterhin konnte aus Felddaten der Abbau von 4-n-Propylphenol nachgewiesen werden.

Ausnahmslos negative Befunde lieferten die Laborexperimente mit den Stoffen 2,3- und 2,6-Dimethylphenol sowie 2-, 3- und 4-Ethylphenol.



4.4.2 Elektronenakzeptor Sulfat

Für den Abbau der Alkylphenole mit Sulfat als Elektronenakzeptor in Labor- und Feldversuchen liegen nur sehr wenige Forschungsergebnisse vor. Sie beschränken sich fast ausschließlich auf Phenol und die Methylphenole.

Die Substanzen Phenol, m- und p-Methylphenol erwiesen sich dabei als uneingeschränkt abbaubar. Für das o-Methylphenol und das 2,6-Dimethylphenol liegen sowohl positive als auch negative Resultate vor. Einen negativen Befund gab es außerdem für 2-Ethylphenol.

4.4.3 Elektronenakzeptoren Eisen und Mangan

Bei den Abbauuntersuchungen mit Eisen und Mangan ließen sich ähnliche Ergebnisse wie beim Abbau mit Nitrat belegen. Uneingeschränkt abbaubar unter diesen Milieubedingungen war allerdings nur Phenol. Bei o- und p-Methylphenol überwogen die positiven gegenüber den negativen Resultaten. Ein ausgeglichenes Bild zeigte sich bei m-Methylphenol sowie 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 3,5-Dimethylphenol. Durchweg negative Ergebnisse lieferten die Untersuchungen zu 2,3-Dimethylphenol sowie 2-, 3- und 4-Ethylphenol.

4.4.4 Methanogenese

Auch hier gab es nur für Phenol ausschließlich positive Befunde. Ein ausgewogenes Bild zeigte sich bei o-, m- und p-Methylphenol. Demgegenüber ließen sich für alle Ethyl- und Dimethylphenole in Laborversuchen nur negative Resultate verzeichnen. Zusätzlich konnte ein negatives Ergebnis für 2-Methoxyphenol registriert werden.

4.5 Zusammenfassung

Die Datenlage im Hinblick auf die einzelnen Alkylphenole ist recht unterschiedlich. Während es zu den Substanzen Phenol, Methylphenol und Dimethylphenol relativ viele Veröffentlichungen gibt, sind die durchgeführten Forschungsarbeiten zu den Ethylphenolen, Isopropylphenolen und n-Propylphenolen recht spärlich vorhanden. Für die restlichen recherchierten Stoffe (Trimethylphenol, Methoxyphenol und Dimethoxyphenol) liegen überhaupt keine Veröffentlichungen vor.

Unter aeroben Bedingungen lassen sich für alle untersuchten Substanzen (Phenol, Methylphenol, Dimethylphenol, Ethylphenol, Isopropylphenol und n – Propylphenol) positive Ergebnisse nachweisen. Die Abbaubarkeit mit den Elektronenakzeptoren Nitrat, Sulfat, Eisen, Mangan und Kohlendioxid ist für das Phenol und für die Methylphenole gegeben, wohingegen der Abbau der Dimethylphenole, der Ethylphenole, Isopropylphenole und n-Propylphenole unter diesen Bedingungen nicht belegt werden konnte.



5 Darstellung von Praxisfällen sowie Bewertung der Untersuchungs- und Erkundungsmethodik

5.1 Einleitung

Im Rahmen der Bearbeitung der Aufgabenstellung sollten die bisherigen Untersuchungsergebnisse an verschiedenen, mit Alkylphenol belasteten Standorten im In- und Ausland zusammengetragen werden. Dafür wurden folgende Standorte ausgewählt:

1. Lauchhammer, ehemalige Kokerei (Deutschland)
2. Schwarze Pumpe, Industriestandort mit ehemaliger Braunkohleveredelung (Deutschland)
3. Four Ashes, ehemalige Kohleteerdestillation in den West Midlands (England)

Ziel ist es, aus den vorhandenen Daten und Veröffentlichungen Informationen über den Standort, den kontaminierten Aquifer, die analysierten Substanzen, die Schadstoffverteilung und eventuell stattfindende Abbauprozesse herauszuarbeiten. Dabei sollten auch ggf. durchgeführte Experimente und Modellierungen zu diesen Standorten Berücksichtigung finden. In der Nachfolgenden Ausarbeitung wird ein Überblick über die Erkenntnisse zum Auftreten von kurzkettigen Alkylphenolen sowie ggf. durchgeführte Untersuchungen an den jeweiligen Standorten gegeben.

5.2 Lauchhammer

5.2.1 Standortdaten

Die ehemalige Kokerei Lauchhammer befindet sich in Lauchhammer, im Stadtteil Lauchhammer-West im Bundesland Brandenburg und liegt etwa 50 km nördlich von Dresden.

Die ehemalige Kokerei Lauchhammer wurde im Zeitraum zwischen 1952 und 1991 durch die BVL GmbH, Braunkohleveredelung Lauchhammer betrieben. Hier wurde erstmals in großtechnischem Maßstab die Braunkohlen-Hochtemperatur-(BHT)-Verkokung als Verfahren zur Kohleveredelung angewandt. Die Technologie der Kokerei Lauchhammer war auf die Produktion von hüttenfähigem Koks aus bindemittellos brikettierter Braunkohle ausgelegt. Der hüttenfähige BHT-Koks als das eigentliche Hauptprodukt der Kokerei wurde aufgrund seiner Stückigkeit neben metallurgischen auch für chemische Verwendungszwecke eingesetzt und konnte somit den Hüttenkoks aus Steinkohle ersetzen. Aus dem bei der Verkokung der Braunkohle freiwerdenden Gasstrom wurden durch Kondensation, Extraktion und Destillation neben Stadtgas verschiedene Nebenprodukte stufenweise entfernt und zur Gewinnung von Teer, Leichtöl und Phenol genutzt.



5.2.2 Aquiferdaten

Das Gelände der ehemaligen Kokerei lässt sich aus geologischen Gesichtspunkten grob in zwei Bereiche unterteilen:

Auf dem östlichen Teil des ehemaligen Kokereigeländes herrschen weitestgehend ungestörte geologische Lagerungsverhältnisse vor. Sie äußern sich in einer Wechsellagerung von großflächig aushaltenden Sanden, Schluff- und Braunkohleschichten.

Der westliche Teil der Kokerei kann hingegen als Stauchungsgebiet eingestuft werden. Einem zufälligen Verteilungsmuster folgend sind hier sandige und bindige Schichten sowie Braunkohleschollen abgelagert. Ein Auftreten von Feinsanden mit erhöhtem Feinkornanteil ist charakteristisch.

Aus hydrogeologischer Sicht lassen sich auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer drei Grundwasserleiter ausgrenzen. Zum Teil sind diese Grundwasserleiter durch Grundwassernichtleiter bzw. Grundwasserhemmer voneinander getrennt. Äquivalent zur geologischen Situation am Standort lassen sich auch unter hydrogeologischen Gesichtspunkten zwei Bereiche kennzeichnen:

Auf dem östlichen Teil der Kokerei sind die Grundwasserleiter durch Grundwassernichtleiter und Grundwasserhemmer hydraulisch weitestgehend getrennt. Zwischen den Grundwasserleitern herrschen wechselnde Druckverhältnisse vor. Als Grundwassernichtleiter fungiert zwischen dem oberen und mittleren Grundwasserleiter das zweite Lausitzer Flöz. Zwischen dem mittleren und unteren Grundwasserleiter befindet sich der Unterbegleiter des zweiten Lausitzer Flözes als Grundwasserhemmer. Die westlichste Verbreitung des zweiten Lausitzer Flözkomplexes endet unter einer von Nord nach Süd verlaufenden Linie, die an den ehemaligen Betriebsteilen Tanklager - Entphenolung - Ofenschalthaus Süd vorbeiführt.

Weiter westlich lassen sich die Grundwasserleiter aufgrund der Stauchungsprozesse nicht eindeutig stratigraphisch voneinander trennen.

Die auf den beiden Teilbereichen auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer vorhandenen Grundwasserleiter sind vorwiegend aus Fein- und Mittelsanden ausgebildet. Die Durchlässigkeitsbeiwerte schwanken zwischen 10^{-4} und 10^{-6} m/s.

Auf dem ehemaligen Kokereigelände liegen überwiegend flurnahe Grundwasserstände vor. An der Grenze der Verbreitung des zweiten Lausitzer Flözes ist eine von Nord nach Süd verlaufende Grundwasserscheide ausgebildet. Im östlichen Bereich ist die Grundwasserfließrichtung ungefähr nach Südosten gerichtet, im westlichen Bereich der ehemaligen Kokerei hingegen von Nordosten nach Südwesten.



5.2.3 Darstellung des Wissensstandes

Im Produktionszeitraum der Kokerei Lauchhammer entstanden branchenspezifische Verunreinigungen von Grundwasser und Boden. Ursache hierfür ist das Eindringen von Produktstoffen in den Untergrund infolge verfahrensbedingter Undichtigkeiten, Lecks an Leitungen und Havarien wie etwa häufiges Überlaufen von Tankanlagen. Eine relevante Schadstoffgruppe stellen hierbei die Phenole und deren substituierte Verbindungen mit Hauptkomponente Alkylphenolverbindungen dar.

Phenole und deren substituierte Verbindungen sind in ihrem Ursprung im technischen Prozess der Braunkohleverkokung auf die Gaskondensate und Gasreinigung, auf die Gas- bzw. sog. Starkwässer sowie den anfallenden Teer zurückzuführen. Aus dem bei dem Verkokungsprozess anfallenden Rohgas werden die Phenole und Alkylphenolverbindungen in den Verfahrensschritten der Kondensation und der Gasreinigung mit dem Gas- bzw. Starkwasser und mit dem Mittelöl aus dem Gasstrom abgetrennt. In der Entphenolung wird aus dem Starkwasser durch Extraktion mit Butylacetat nach dem Phenolsolvanverfahren Rohphenol gewonnen. Bei der Destillation des Mittelöls fällt Phenolleichtöl an, das im Tanklager auf dem Kokereigelände gesammelt und in der Flüssigproduktverladung in Kesselwagen zum Versand gebracht wurde. Auf diese Weise wurden im Verlauf des in der Kokerei Lauchhammer angewendeten Verfahrens der Braunkohle-Hochtemperatur-Verkokung aus 100 kg brikettierter Braunkohle durchschnittlich 0,34 kg reines Phenol und 1,28 kg Phenolleichtöl gewonnen. Aus den täglich in der Kokerei Lauchhammer durchgesetzten ca. 7.100 t Braunkohlebriketts wurden so durchschnittlich 20 t Phenol und 130 t Leichtöl pro Tag hergestellt. In der betriebseigenen Abwasseraufbereitungsanlage wurden im Verlauf des Produktionsprozesses stündlich 65 m³ Phenoldünnwasser sowie 900 m³ phenolgefährdetes Regenwasser behandelt [N.N.-92].

Über eine Durchführung von Einzelstoffanalysen während des Produktionszeitraumes ist nichts bekannt.

5.2.4 Übersicht über untersuchte Parameter

Begleitend zu den Sanierungstätigkeiten auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer wird seit dem Jahr 1996 in halbjährlichem Rhythmus ein Grundwassermonitoring durchgeführt, in dessen Rahmen Phenol sowie Einzelstoffe aus der Substanzklasse der Alkylphenole bestimmt werden. Weiterhin erfolgt eine Bestimmung von Phenol und Alkylphenolen im Rahmen der analytischen Überwachung der durchgeführten hydraulischen Sanierungsmaßnahme an einem der hochkontaminierten Schadensbereiche der ehemaligen Kokerei.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über Art und Anzahl der hierbei bestimmten Einzelstoffe und Summenparameter:



Tabelle 5-1: Übersicht und Anzahl untersuchte Parameter Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer

Parameter	GW-Monitoring	GW-Sanierung
Phenol	429	22
o-Methylphenol	424	12
m,p-Methylphenol	424	12
Summe Methylphenole	-	8
2,3-Dimethylphenol	424	8
2,4-Dimethylphenol	300	12
2,4/2,5-Dimethylphenol	98	8
2,5/2,6-Dimethylphenol	326	-
2,6-Dimethylphenol	129	8
3,4-Dimethylphenol	424	8
3,5-Dimethylphenol	396	-
2,3,5-Trimethylphenol	424	8
2,3,6-Trimethylphenol	382	8
2,4,6-Trimethylphenol	424	8
3,4,5-Trimethylphenol	423	8
2-Ethylphenol	18	8
4-Ethylphenol	-	10
3,4-Ethyl- 3,5-Dimethylphenol	18	8
4-tert.Octylphenol	-	10
4-Nonylphenol	-	6
Summe Alkylphenole	375	6

Die Analyse der im Rahmen des halbjährlich durchgeführten Grundwassermonitorings entnommenen Grundwasserproben auf die in Tabelle 1 aufgelisteten Einzelstoffe und Summenparameter aus der Substanzklasse der Alkylphenole wurde mittels der Messmethode nach EPA 604 durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Einzelstoffe ohne vorherige Derivatisierung mittels GC-FID oder HPLC ermittelt. Das mit der Laboranalytik beauftragte Unternehmen gibt als Nachweisgrenze den Wert von 0,05 µg/l an.



Auch die im Rahmen der analytischen Überwachung einer hydraulischen Sanierungsmaßnahme durchgeführten Untersuchungen auf die in Tabelle 5-1 genannten Einzelstoffe und Summenparameter erfolgte zuerst in Anlehnung an die EPA 604 mittels GC-FID bei einer vom durchführenden Unternehmen angegebenen Nachweisgrenze von 0,01 µg/l. Im Verlauf der Maßnahme wurde das Analysenverfahren auf eine Bestimmung mittels GC-MS umgestellt. Die Messergebnisse wurden daraufhin zuerst mittels des Verfahrens ISO 8165-2 mit einer Nachweisgrenze von 20 µg/l und anschließend mittels DIN EN 12673 mit einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/l ermittelt. Schließlich erfolgte die Bestimmung von Phenol und Alkylphenolen mittels einer modifizierten, hauseigenen Prüfmethode des die Analytik ausführenden Unternehmens in Anlehnung an die Methode EPA 604. Bei diesem Hausverfahren werden die Einzelstoffe mittels GC-FID bestimmt. Als Nachweisgrenze werden 50 µg/l angegeben.

5.2.5 Häufigkeitsverteilung der einzelnen Alkylphenole

Die vorhandenen Ergebnisse der Einzelstoff- und Summenanalysen für Phenol und Parameter der Stoffgruppe der Alkylphenole am Standort Lauchhammer werden in der folgenden Tabelle statistisch ausgewertet. Hierzu wird die Anzahl der Proben, bei denen Messergebnisse oberhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Analysenverfahrens ermittelt wurden, für jeden der untersuchten Parameter in Bezug zu der Anzahl der analysierten Proben gesetzt und daraus auf die Relevanz der jeweiligen Einzelstoffe bzw. der Summenparameter geschlossen.



Tabelle 5-2: Auswertung Untersuchungen Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer - Häufigkeit

Parameter	Anzahl Analysen	Anzahl Werte > NWG	Prozent [%] Werte > NWG
Phenol	451	283	62,8
o-Methylphenol	436	242	55,5
m,p-Methylphenol	436	253	58,0
Summe Methylphenole	8	7	87,5
2,3-Dimethylphenol	432	267	61,8
2,4-Dimethylphenol	312	201	64,4
2,4/2,5-Dimethylphenol	106	48	45,3
2,5/2,6-Dimethylphenol	326	216	66,3
2,6-Dimethylphenol	137	59	43,1
3,4-Dimethylphenol	432	237	54,9
3,5-Dimethylphenol	396	265	66,9
2,3,5-Trimethylphenol	432	240	55,6
2,3,6-Trimethylphenol	390	170	43,6
2,4,6-Trimethylphenol	432	221	51,2
3,4,5-Trimethylphenol	431	211	49,0
2-Ethylphenol	26	13	50,0
4-Ethylphenol	10	2	20,0
3,4-Ethyl-3,5-Dimethylphenol	26	13	50,0
4-tert.Octylphenol	10	4	40,0
4-Nonylphenol	6	1	16,7
Summe Alkylphenole	381	330	86,6



In Tabelle 5-3 erfolgt für jeden untersuchten Parameter eine Auswertung der oberhalb der Nachweisgrenzen liegenden Messergebnisse hinsichtlich der ermittelten Durchschnitts- sowie der Maximalkonzentration:

Tabelle 5-3: Auswertung Untersuchungen Phenol und Alkylphenole Standort Lauchhammer - Wertebereich

Parameter	Anzahl Werte > NWG	Durchschnittswerte [µg/l]	Maximalwerte [µg/l]
Phenol	283	12.783	490.000
o-Methylphenol	242	17.482	310.621
m,p-Methylphenol	253	31.637	522.000
Summe Methylphenole	7	5	29
2,3-Dimethylphenol	267	8.189	295.550
2,4-Dimethylphenol	201	6.688	210.310
2,4/2,5-Dimethylphenol	48	16.152	210.800
2,5/2,6-Dimethylphenol	216	9.054	209.530
2,6-Dimethylphenol	59	3.060	70.280
3,4-Dimethylphenol	237	4.708	129.320
3,5-Dimethylphenol	265	15.911	301.600
2,3,5-Trimethylphenol	240	1.041	22.800
2,3,6-Trimethylphenol	170	501	10.920
2,4,6-Trimethylphenol	221	1.193	28.476
3,4,5-Trimethylphenol	211	1.108	31.000
2-Ethylphenol	13	64	160
4-Ethylphenol	2	13	26
3,4-Ethyl-3,5-Dimethylphenol	13	118	630
4-tert.Octylphenol	4	25	79
4-Nonylphenol	1	10	10
Summe Alkylphenole	330	86.850	1.582.200



5.2.6 Räumliche Verteilung der einzelnen Alkylphenole

Die räumliche Verteilung der in den halbjährlich durchgeführten Monitoringkampagnen ermittelten Parameter Phenol und Alkylphenole auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer ist im wesentlichen an die Standorte der ehemaligen Produktionsanlagen und Ablagerungsflächen gebunden, auf denen entsprechend der Nutzungsgeschichte ein Arbeiten mit sowie ein Anfall von phenolischen und phenolhaltigen Verbindungen stattgefunden hat.

Kontaminationen des Bodens und Grundwassers mit Phenol und Verbindungen aus der Stoffgruppe der Alkylphenole wurden demzufolge am Kernbereich Ofentrasse festgestellt. Der Bereich zwischen den Ofentrassen bildet bezüglich der Lage und der industriellen Vornutzung den zentralen Teil der Kokerei, für den schon immer der Begriff Kernbereich genutzt wurde. Mit den Koksöfen und dem Anlagenkomplex Leichtölgewinnungsanlage/Kondensationen befand sich hier der eigentliche Produktionsbereich. Weitere und zum Teil wesentlich höhere Verunreinigungen mit Phenol und Alkylphenolen finden sich im Bereich der Rectisolanlage, 26-Atmosphären/absolut-Kompressoren-(ATA)-Verdichterstation, Entphenolung (RAE) sowie am ehemaligen Tanklager, wo neben der Lagerung auch die Flüssigproduktverladung erfolgte. Auch an der im nordwestlichen Kokereigelände gelegenen Halde, auf der während des Produktionszeitraumes kokereispezifische Reststoffe sowie nach Stilllegung des Standortes Abbruchmassen aus den rückgebauten Ofeneinheiten, sonstiger Bauschutt und im geringen Umfang Hausmüll abgelagert wurde, konnten Kontaminationen mit Phenol und Alkylphenolen festgestellt werden. In den übrigen Bereichen des Geländes wurden hingegen keine relevanten Konzentrationen von Phenol und Alkylphenolen nachgewiesen.

5.2.7 Korrelation ausgewählter Alkylphenole mit weiteren hydrochemischen Parametern

An den in Kapitel 5.2.1 genannten Schadensgebieten wurden mit den durchgeführten Untersuchungen neben den ermittelten Gehalten an Phenol und Alkylphenolverbindungen in der Regel auch relevante Konzentrationen anderer braunkohlebürtiger Schadstoffe wie BTEX und PAK nachgewiesen.

Signifikante Korrelationen der Konzentrationsverläufe der Phenol und Alkylphenolverbindungen mit weiteren hydrochemischen Untersuchungsparametern wie Sauerstoffgehalt, Redoxpotential und Leitfähigkeit sind hingegen nicht erkennbar.

5.2.8 Erkenntnisse und Rückschlüsse

Die auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer durchgeführten Untersuchungen auf die Parameter Phenol und Alkylphenole führten noch im Verlauf des Untersuchungszeitraums zu Erkenntnissen hinsichtlich der Qualität und Anwendbarkeit der



analytischen Nachweisverfahren.

Im Rahmen der analytischen Überwachung einer hydraulischen Sanierungsmaßnahme auf dem Standort erfolgten die Einzelstoffbestimmungen der Alkylphenole zunächst in Anlehnung an die EPA-Methode 604 mittels GC-FID. Hierbei wurden Befunde mit Chlorphenolen, wie z.B. Pentachlorphenol, ausgewiesen, obgleich weder die historischen Recherchen noch die bisher durchgeführte Analytik Hinweise auf eine chlororganische Belastung geliefert hatten. Da Querempfindlichkeiten zu hochmolekularen Inhaltsstoffen nicht auszuschließen waren, wurde das Bestimmungsverfahren geändert und die Einzelstoffbestimmung zwischenzeitlich mittels GC-MS durchgeführt. Bei der analytischen Überwachung dieser Maßnahme wurde die Schwierigkeit deutlich, bei öffentlichen Vergabeverfahren Labore zu binden, die auch bei nicht genormten Nachweisverfahren wie der Alkylphenolbestimmung konstant qualitativ hochwertige Messergebnisse liefern können.

Im Rahmen des Grundwassermonitorings sowie der analytischen Überwachung einer hydraulischen Sanierungsmaßnahme auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer wurden die entnommenen Wasserproben auch auf den Parameter Phenolindex untersucht. Die hierbei ermittelten Ergebnisse und insbesondere der Vergleich der Phenolindexwerte mit den Messwerten der Einzelstoffbestimmungen bestätigen die in wissenschaftlichen Untersuchungen entwickelte Annahme, dass der Summenparameter Phenol-Index gemäß DIN 38409-H16 / DIN ISO EN 14402 nicht bzw. nur unzureichend zur Beschreibung von alkylierten Phenolverbindungen und insbesondere kurzkettigen Alkylphenolen - sogenannten short chained alkyl phenols, SCAP - geeignet ist. So reagieren alle kurzkettigen Alkylphenole mit nur geringer Empfindlichkeit auf den Summenparameter, während Para-Alkylphenole gar nicht erfasst werden. Gleichzeitig gehen Verbindungen in das Ergebnis der Phenolindex-Bestimmung mit ein, ohne selbst Phenole zu sein [LICHA-02].

Dies zeigt beispielhaft die in Abbildung 5.2-1 dargestellte graphische Gegenüberstellung der Messergebnisse ausgewählter Phenol-Einzelstoffe mit den Werten des Phenolindexes für eine im Rahmen des Grundwassermonitorings beprobte Messstelle auf dem Gelände der ehemaligen Kokerei Lauchhammer:

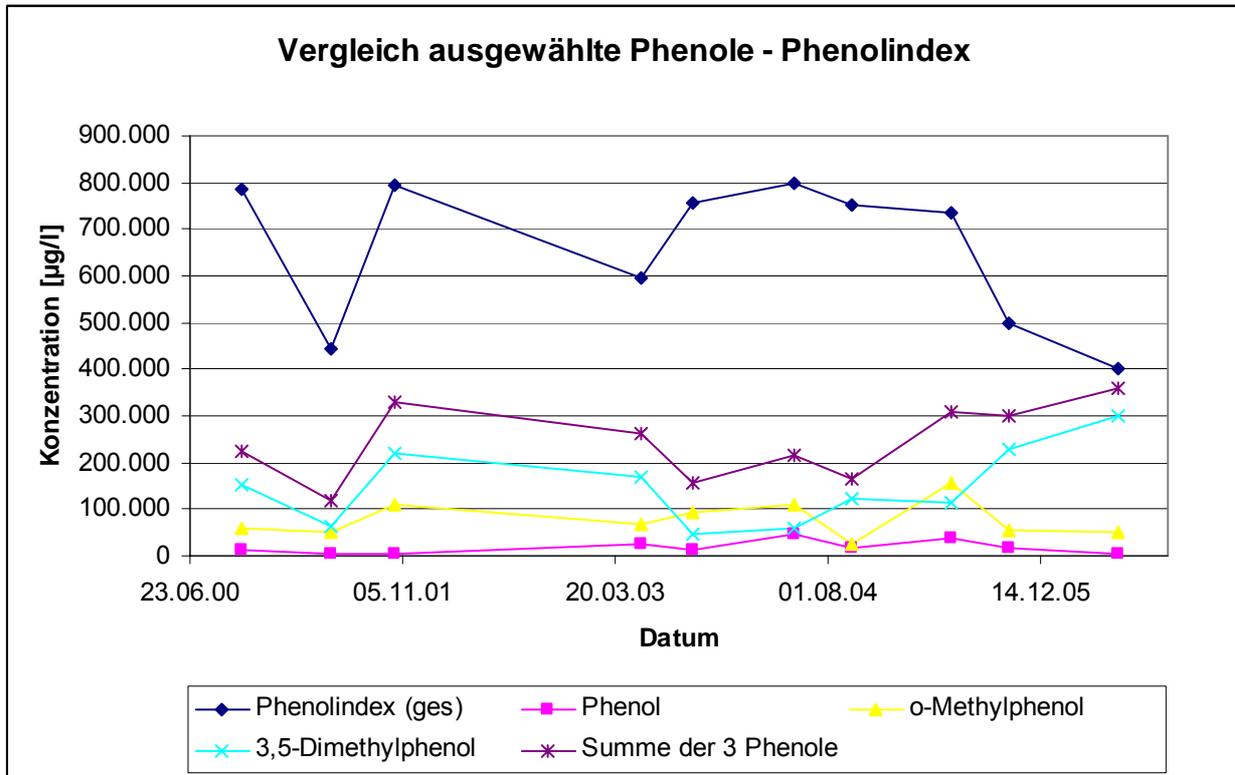


Abbildung 5.2-1: Vergleich der Messwerte ausgewählter Phenol-Einzelstoffe mit den Messwerten des Phenolindex an einer Messstelle des Grundwassermonitorings Kokerei Lauchhammer

5.3 Schwarze Pumpe

5.3.1 Standortdaten

Das Werksgelände Schwarze Pumpe befindet sich unmittelbar angrenzend an den Spremberger Ortsteil Schwarze Pumpe. Quer über das Werksgelände (Südwest – Nordost) verläuft die Landesgrenze zwischen Sachsen und Brandenburg.

Auf dem Standort Werksgelände Schwarze Pumpe erfolgte über Jahrzehnte eine technologisch bedingte Schadstoffemission in den Untergrund, die hauptsächlich aus Produkten der Braunkohleveredelung bestand (PAK; Phenole, BTEX). Zur Überwachung der Schadstoffgehalte im Grundwasser und zur Überprüfung des Erfolges eingeleiteter Sanierungsmaßnahmen wird auf dem Standort seit einigen Jahren ein Monitoring durchgeführt. Dabei wird das Werksgelände in folgende Zonen eingeteilt:

- Hauptquellbereiche (mit Entphenolung, Tanklager, Rectisolanlage) – Freistaat Sachsen
- Westabstrom - hauptsächlich Land Brandenburg
- Nord-/Nordost (mit Kerosinschaden, Teerabsetzbecken, Gaswerk mit Teerscheidung Ost, Klärwerk SVZ) – geteilt zwischen Freistaat Sachsen und Land Brandenburg
- Süd (mit Kokerei und Dieseltankstelle) – Land Sachsen

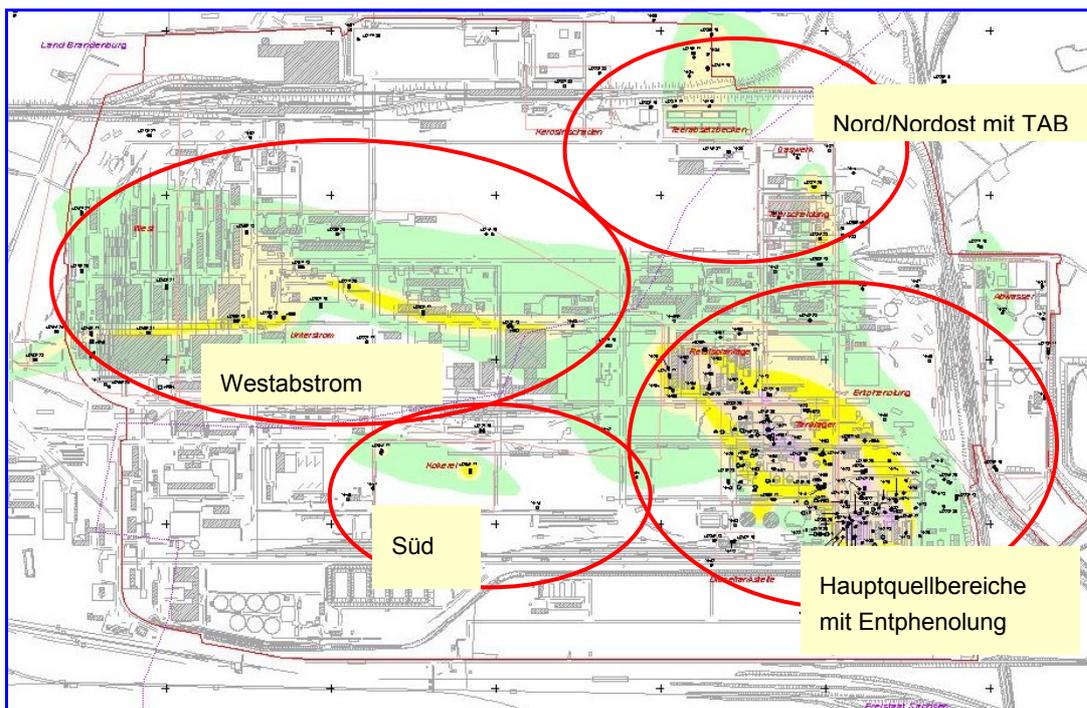


Abbildung 5.3-1: Übersicht Werksgelände Schwarze Pumpe mit Quell- und Abstrombereichen (TAB...Teerabsetzbecken) [UBV-05a]



Die Hauptquellbereiche mit den ehemaligen Produktionsstandorten Entphenolung (Vorlagetanks, Extraktion und Destillation), Tanklager sowie Rectisolanlage liegen im Südosten des Werksgeländes.

Durch verschiedene Havarien und Leckage- bzw. Handhabungsverluste ist sowohl der Boden als auch das Grundwasser hauptsächlich mit BTEX und PAK, aber auch mit Phenolen belastet. Von hier aus zieht sich eine Abstromfahne in den oberen Modellgrundwasserleitern hauptsächlich in Richtung Nordwesten. Die unteren Modellgrundwasserleiter zeigen eine nördlich/nordöstlich gerichtete Abstromrichtung. Die Konzentrationen der verschiedenen Schadstoffe nimmt in Grundwasserfließrichtung kontinuierlich ab und ist hauptsächlich durch das Migrations- bzw. Abbauverhalten der einzelnen Stoffe gekennzeichnet.

In den Hauptquellbereichen werden derzeit 17 Haltungsbrunnen zur Quellstärkereduzierung betrieben. Das so gehobene Wasser wird in MPPE-Anlagen (**MakroPoröse PolymerExtraktion**) von lipophilen Stoffen abgereinigt (hauptsächlich PAK; BTEX) und wieder auf dem Werksgelände re-infiltriert. An den Brunnen selbst wurde bisher keine Alkylphenolanalytik durchgeführt. Jedoch wurde ein Großteil der Messstellen in unmittelbarer Nähe der Haltungsbrunnen beprobt.

Seit dem Jahr 1997 wurden 552 Alkylphenolanalysen durchgeführt, dabei der Großteil in den Jahren 1997 und 1998. Es wurden Proben aus Messstellen aller Teufenbereiche analysiert. Die Auswahl der Messstellen erfolgte so, dass über das gesamte Werksgelände Alkylphenolanalysen durchgeführt wurden. In den Jahren 2003/2004 fand eine weitere Analyse von Alkylphenolen statt, jedoch in weitaus geringerer Zahl sowie hauptsächlich an anderen Messstellen als in den vorangegangenen Jahren. Die Ergebnisse der diesjährigen Kampagne lagen bei Redaktionsschluss noch nicht vor.

5.3.2 Aquiferdaten

Der Standort des Werksgeländes Schwarze Pumpe befindet sich in einem pleistozänen Rinnensystem, wobei für den Untersuchungsgegenstand die Zerrer und Bahnsdorf-Blunoer Rinnen von maßgeblicher Bedeutung sind.

Die Quartärbasis liegt zwischen +0 und +20 m NN auf dem Niveau der Spremberger Schichten. Die Füllung der Rinnen besteht aus vorwiegend rolligen, sehr gut durchlässigen Schichten überwiegend glazifluvialer Genese, die westlich des Werksgeländes in überwiegend bindiges Material übergeht. Damit liegt am Standort ein 100-120 m mächtiger Grundwasserleiter vor.

In diesem ist der als Vorschüttbildung der Saale-2-Vereisung eingestufte glazilimische Bänderton (gIS2, DSE-Schlüssel-Nr. 2180) als \pm horizontbeständiger Stauer eingelagert, der im Grundwassermodell SCHWAP [IBGW-04], [IBGW-05], [UBV-05] als Modellgrundwasserleiter (MGWL) 7 implementiert ist. Dieser trennt die als MWGL 8 bis 12



implementierten tieferen elsterzeitlichen glazifluviatilen Bildungen von den jüngeren saale- und weichselzeitlichen Ablagerungen, aus denen die MGWL 1 bis 6 gebildet wurden.

Der glS2-Bänderton erreicht bis max. 3 Meter Mächtigkeit und ist häufig in zwei Bänke gespalten. Er ist im überwiegenden Teil des Werksgeländes scheinbar \pm horizontbeständig ausgebildet, doch dürfte er aus geologisch-genetischen Überlegungen heraus kaum eine wirksame geohydraulische und Schadstoffbarriere in den lokalen Feldbereichen darstellen.

Weitere in die quartäre Rinnenfüllung eingelagerte Stauer sind nur lokal verbreitet. So befinden sich z.B. unter der Entphenolung und dem Tanklager auf einem Niveau von etwa +94 m NN Schlufflinsen. [LUG-04] geht davon aus, dass diese den vertikalen Schadstofftransport lokal hemmen.

Als Grundwasserabstromrichtung dominiert im Untersuchungsgebiet die westliche Richtung, die einen noch wirkenden Einfluss der Bergbaufolge (TRL Spreetal-Nordost, Bluno) darstellt. Im östlichen Teil des Werksgeländes wird dagegen die Grundwasserdynamik von der Spree dominiert, die sich in einer in MGWL 3-6 N- bzw. NE-gerichteten bzw. im MGWL 8-12 NE-E-gerichteten Grundwasserfließrichtung dokumentiert. Das aus Südosten anströmende Grundwasser fließt über die Entphenolung und das Tanklager nach Norden bis Nordwesten der Rectisolanlage zu. Der Abstrom der Rectisolanlage ist ebenfalls nach Nordwesten gerichtet. Ungefähr ab dem Bereich des HB58 strömt das Grundwasser nach Westen. Im Osten der westlichen Werksgrenze richtet sich der Grundwasserstrom nach Westen bis Südwesten.

5.3.3 Häufigkeitsverteilung der einzelnen Alkylphenole

Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Häufigkeitsverteilung der für den Standort Schwarze Pumpe relevanten Parameter.

Tabelle 5-4: Häufigkeitsverteilung der Alkylphenole auf dem Standort Schwarze Pumpe

Einzelstoff	Anzahl Analysen	Anzahl Werte > NWG
2,3-Dimethylphenol	523	134
2,4/2,5-Dimethylphenol	72	56
2,4-Dimethylphenol	449	93
2,5-Dimethylphenol	451	117
2,6-Dimethylphenol	523	170
2-Enthylphenol	449	94
3,4-Dimethylphenol	523	128
3,5-Dimethylphenol	451	104
3-Ethylphenol	451	74



Einzelstoff	Anzahl Analysen	Anzahl Werte > NWG
4-Ethylphenol	423	63
Summe Alkylphenole	522	225
m,p-Methylphenol	72	49
o-Methylphenol	72	54
Phenol	523	146

In nachfolgender Grafik aufgezeigte Häufigkeitsverteilung zeigt, dass bei allen Einzelstoffen in etwa das gleiche Verhältnis zwischen durchgeführter Analytik und festgestellten Alkylphenolkonzentrationen größer der NWG besteht (ca. 20 – 25% der durchgeführten Analysen). Ausnahmen sind lediglich 2,4/2,5 Dimethylphenol, m,p-Methylphenol sowie o-Methylphenol.

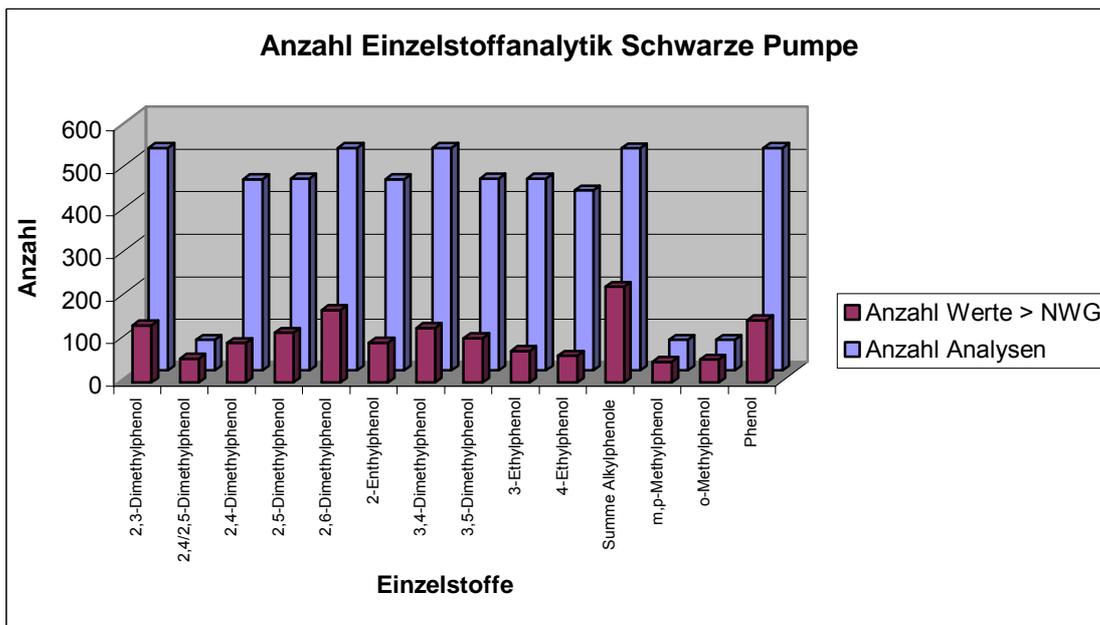


Abbildung 5.3-2: Anzahl der Einzelstoffanalytik auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe

Dieser Umstand lässt sich darauf zurückführen, dass diese Stoffe hauptsächlich in den Jahren 2003/2004 analysiert wurden. Zu diesem Zeitpunkt war durch die flächenübergreifende Analytik in den Jahren 1997 und 1998 bereits bekannt, an welchen Stellen auf dem Werksgelände mit dem Auftreten von Alkylphenolen zu rechnen ist. Folgende Maximal- bzw. Durchschnittskonzentrationen wurden am Standort detektiert.



Tabelle 5-5: Maximalkonzentrationen Einzelstoffe Schwarze Pumpe

Einzelstoff	max. Konzentration [mg/l]	Durchschnittskonzentrationen [mg/l]
2,3-Dimethylphenol	49,0	0,95
2,4/2,5-Dimethylphenol	330	12,11
2,6-Dimethylphenol	150	1,36
2-Ethylphenol	50,1	0,98
3,4-Dimethylphenol	50,9	1,07
3,5-Dimethylphenol	90,6	1,88
3-Ethylphenol	80,0	1,71
4-Ethylphenol	95,8	1,98
m,p-Methylphenol	1100	28,73
o-Methylphenol	940	17,98
Phenol	1720	15,95
Phenolindex	3560	51,75
Alkylphenole (Summe)	3600	49,07

Die Übersicht zeigt, dass teils erhebliche Konzentrationen an Alkylphenolen am Standort zu finden sind. Weiterhin wird hier deutlich, dass die untersuchten Methylphenole in weitaus höheren Konzentrationen vorliegen als die übrigen Alkylphenole (siehe Kapitel 5.3.6). Der teils erhebliche Unterschied zwischen den maximalen und durchschnittlichen Konzentrationen zeigt zudem, dass es auf dem Standort kleinräumige Kontaminationen mit hohen Alkylphenolkonzentrationen gibt, wobei der Großteil des Standortes kaum bzw. nicht belastet ist.



Die 522 Einzelanalysen für Alkylphenole wurden aus insgesamt 216 Messstellen gewonnen. Die meisten Messstellen wurden nur zwei mal beprobt, einige 3 mal oder mehr. Aussagen zur Migration der Alkylphenole über die Zeit sind daher nur bedingt möglich. Eine vertikale

Tabelle 5-6: Anzahl untersuchter Messstellen in Zuordnung zu den Modellgrundwasserleitern

MGWL / Teufe	Anzahl Messstellen
3 – 15-20 m u GOK	94
4 – 20-30 m u GOK	7
5 – 30-40 m u GOK	11
6 – 40-50 m u GOK	29
8 – 50-60 m u GOK	28
9 – 60-70 m u GOK	1
10 – 70-80 m u GOK	19
11 – 80-90 m u GOK	8
12 >90 m u GOK	19

Unterscheidung auf dem Werksgelände findet hauptsächlich zwischen den Modellgrundwasserleitern (MGWL) 3 – 6 sowie 8 – 12 statt. Dies macht insofern Sinn, da es innerhalb dieser beiden Grundwasserleiterbereiche keine hydraulischen Barrieren gibt. Die Tabelle 5-6 gibt einen Überblick über die Anzahl der auf Alkylphenole untersuchten Messstellen aufgegliedert nach ihrem Teufenbereich. Die große Anzahl der untersuchten Messstellen im MGWL 3 (Grundwasseranschnitt) beruht einerseits auf der Tatsache, dass die Vielzahl der Messstellen in Schwarze Pumpe in diesem Teufenbereich verfiltert sind, andererseits ist der Grundwasseranschnitt der Bereich

mit den höchsten Schadstoffkonzentrationen. Das Auffinden von Alkylphenolen ist daher in diesem Bereich am wahrscheinlichsten.

5.3.4 Räumliche Verteilung der einzelnen Alkylphenole

Der Schadstoffeintrag in den Untergrund erfolgte wie bereits erwähnt im Bereich der Hauptkontaminationsquellen. Demzufolge sind in diesem Bereich auch die höchsten Konzentrationen an Alkylphenolen anzutreffen. Abbildung 5.3-3 zeigt eine Übersicht der Hauptkontaminationsquellen mit den in den MGWL 3 – 6 verfilterten Messstellen sowie Haltungsbrunnen. Teilweise wird auf den Messstellen hauptsächlich in der Nähe von Haltungsbrunnen aufschwimmende Ölphase mit einer Mächtigkeit von < 1 cm bis mehreren Dezimetern detektiert.

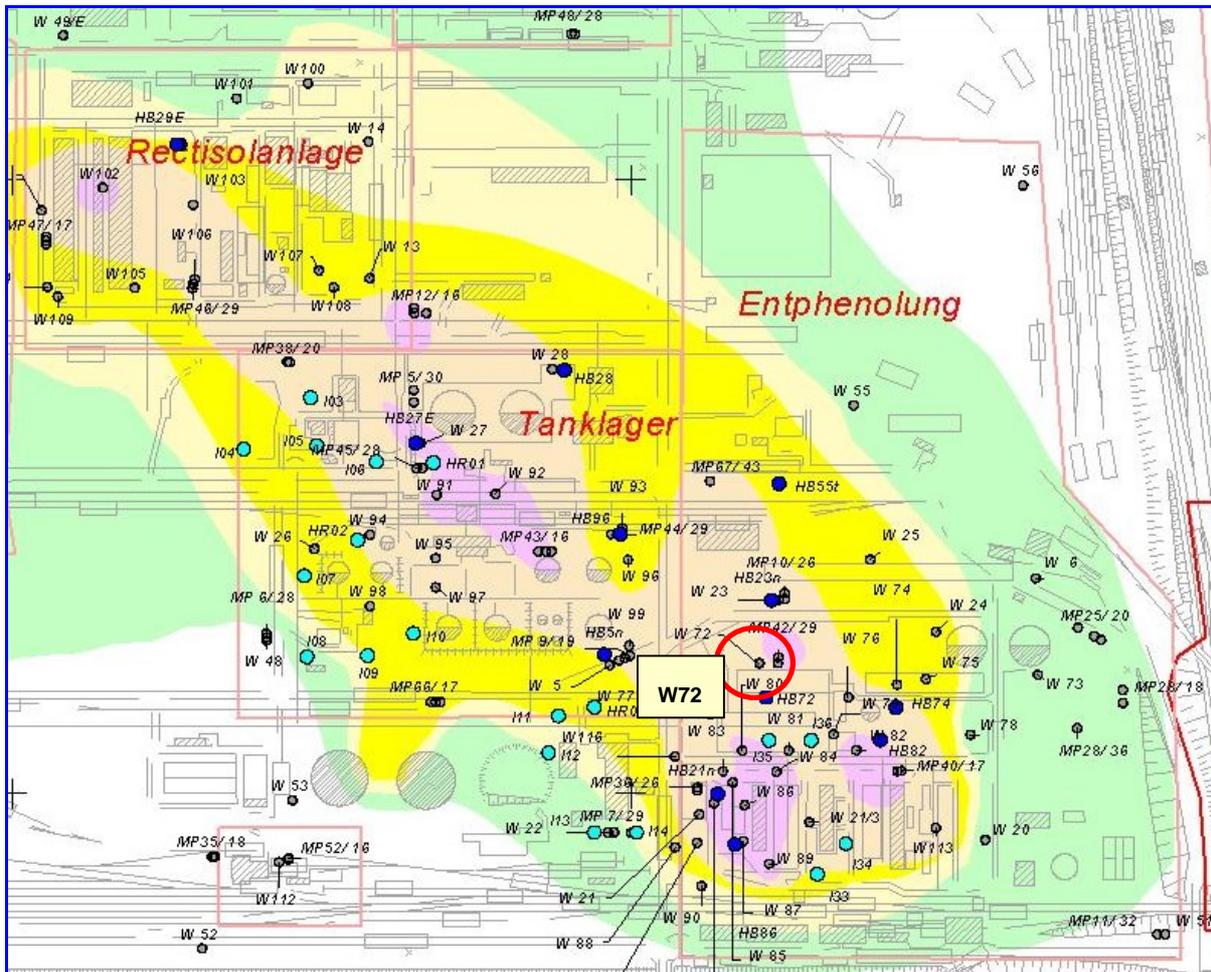


Abbildung 5.3-3: Hauptkontaminationsbereiche Werksgelände Schwarze Pumpe [UBV-05a]

Die Messstelle mit den höchsten Alkylphenolkonzentrationen (Summe Alkylphenole) ist die W72. Hier wurden im August 2004 3600 mg/l Alkylphenole detektiert. Diese Summe setzt sich hauptsächlich aus den Einzelparametern 2,6-Dimethylphenol (150 mg/l), m,p-Methylphenol (1100 mg/l), o-Methylphenol (940 mg/l), 2,4/2,5-Dimethylphenol (330 mg/l) sowie Phenol (770 mg/l) zusammen. Die Messstelle W72 ist dabei im Zentrum der ehemaligen Entphenolung/Vorlagetanks im Bereich des Grundwasseranschnittes (ca. 14 m u GOK) ausgebaut. Alkylphenolkonzentrationen größer 1000 mg/l wurden dann nur noch an der Messstelle W21 (ebenfalls Grundwasseranschnitt) im Bereich der Entphenolung/Extraktion vorgefunden. Hier wurden im Juli 1997 Konzentrationen der Summe Alkylphenole von 3025 mg/l detektiert. Diese setzt sich hauptsächlich aus den Einzelparametern 2,4/2,5-Dimethylphenol (128,4 mg/l), 3,5-Dimethylphenol (90,6 mg/l), 3-Ethylphenol (80 mg/l), 4-Ethylphenol (95,8 mg/l) sowie dem Hauptbestandteil Phenol (1720 mg/l) zusammen.

An diesen beiden Messstellen wird ersichtlich, dass es bedingt durch die technologischen Prozesse in diesem Bereich in Verbindung mit Havarien und Leckageverlusten zu einem erheblichen Eintrag von phenolhaltigen Kontaminationen in den Untergrund gekommen ist.



Die größten Konzentrationen in diesem Bereich werden beim Phenol selbst festgestellt. Aber auch die Alkylphenolkonzentrationen sind sehr hoch (>1000 mg/l)

Alle weiteren Alkylphenolkonzentrationen größer 100 mg/l finden sich ebenfalls im Bereich der Hauptkontaminationsquellen in Messstellen die im Bereich des Grundwasseranschnittes verfiltert sind. Ausnahmen bilden dabei die Mehrfachpegel MP9, MP10 sowie MP44. Hier sind Alkylphenolkonzentrationen auch in den Modellgrundwasserleitern 8 und 9 festgestellt worden (50 – 50 m u GOK). Es fand offensichtlich eine Ausbreitung der Schadstoffahne in tiefere Grundwasserleiter statt.

Alkylphenolkonzentrationen zwischen 10 und 100 mg/l konnten auch in Messstellen im unmittelbaren Umfeld der Hauptkontaminationsquellen detektiert werden.

Abbildung 5.3-4 bis Abbildung 5.3-7 zeigen die Summe der Alkylphenole im Querschnitt von West nach Ost sortiert nach den unterschiedlichen Teufenbereichen in denen die Messstellen verfiltert sind. Anhand der Verteilungen lassen sich einige Feststellungen treffen.

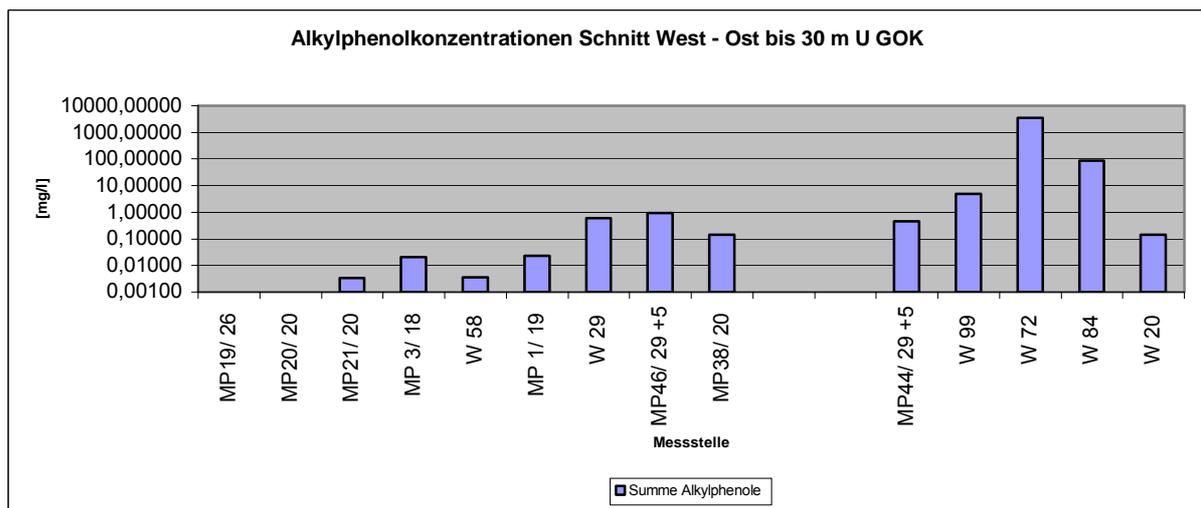


Abbildung 5.3-4: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 15 – 30 m u GOK

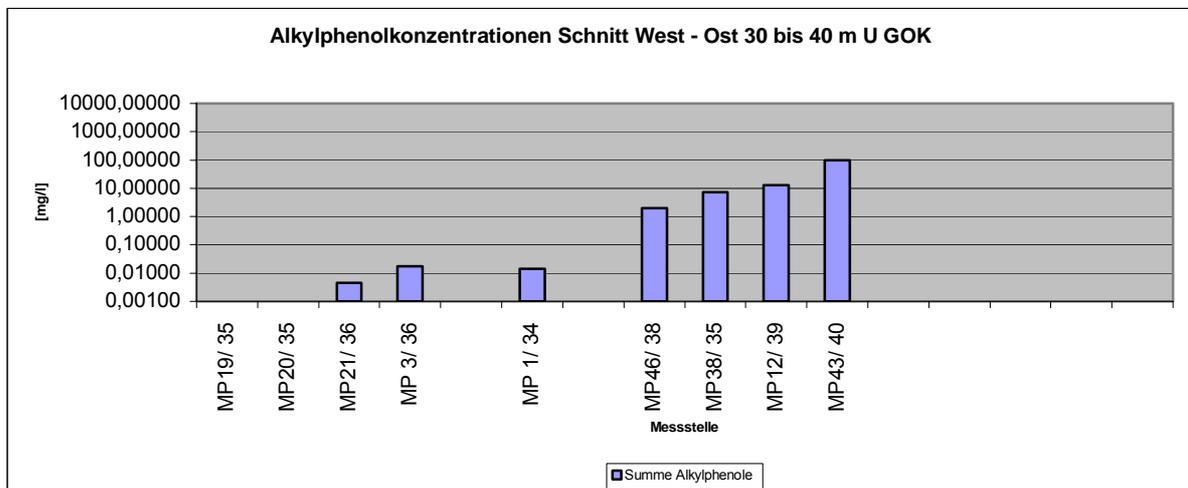


Abbildung 5.3-5: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 30 – 40 m u GOK

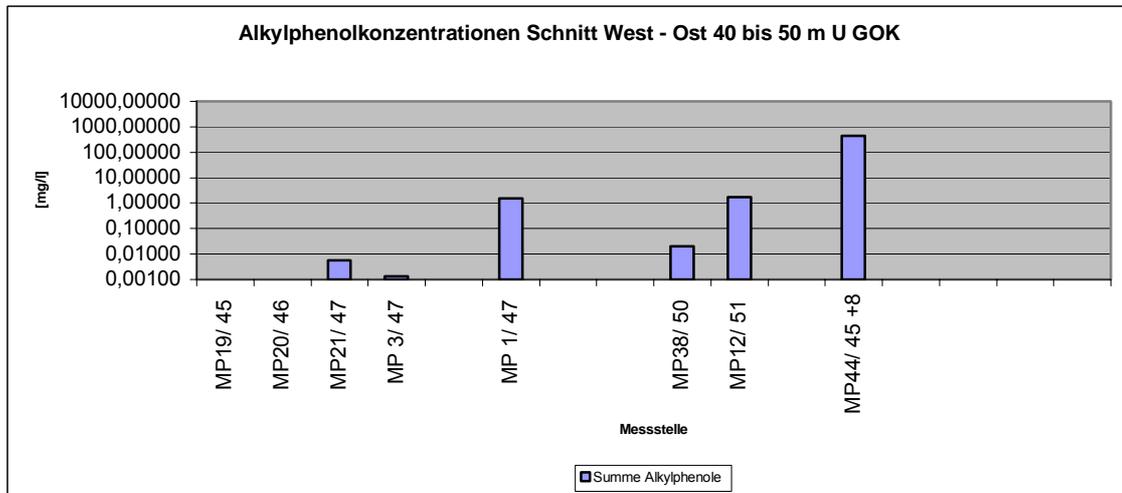


Abbildung 5.3-6: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 40 – 50 m u GOK

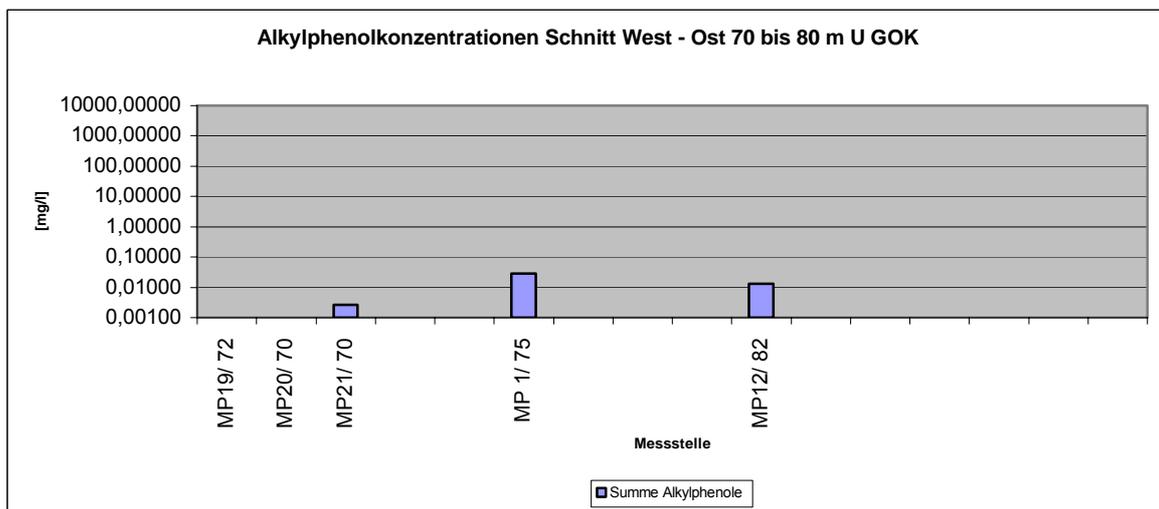


Abbildung 5.3-7: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt West – Ost 70 – 80 m u GOK

1. Die Alkylphenolkonzentrationen sind von Osten nach Westen regressiv, d.h., vom Eintragsort haben sich die Alkylphenole mit dem Grundwasser Richtung Westen ausgebreitet. Konzentrationen unterhalb 0,1 mg/l sind ab etwa der Mitte des Werksgeländes Richtung Westen feststellbar.
2. Konzentrationen über 1000 mg/l sind nur im Bereich der Hauptkontaminationsquellen und dort nur im Bereich des Grundwasseranschnittes festzustellen → Über den Weg des Sickerwassers erfolgt ein weiterer Eintrag von Alkylphenolen in das Grundwasser.
3. Die Konzentrationen unmittelbar westlich der Hauptkontaminationsquellen sind in den Teufenbereichen 30 – 40 m u GOK bzw. 40 – 50 m u GOK höher als unmittelbar im Grundwasseranschnitt. → es erfolgt eine Verlagerung der Phenole mit der Grundwasserströmungsrichtung auch in tiefere Aquiferbereiche.



4. Nennenswerte Alkylphenolkonzentrationen unterhalb 50 m (unterhalb des ausgewiesenen Bändertons) sind nicht festzustellen. Eine Migration von Alkylphenolen in diese Teufenbereiche fand daher trotz ausgewiesener Fensterungen im Bänderton kaum statt.
5. Durch die Überlagerung mehrerer Schadstoffeintragsorte sind die einzelnen Abstromfahnen der Alkylphenole nicht eindeutig ausweisbar. Geht man aber davon aus, dass die am westlichsten angetroffenen Alkylphenolkonzentrationen auch vom westlichsten Schadherd herrühren, so fand eine horizontale Verteilung der Alkylphenole in horizontaler Richtung in 40 Jahren um ca. 500 m statt. Daraus lässt sich schließen, dass das Migrationsverhalten der Alkylphenole entweder sehr gering ist oder es in Bereichen von Konzentrationen < 5mg/l zu Abbauprozessen kommt.

Legt man einen Schnitt von Nord nach Süd im Bereich der Hauptkontaminationsquellen durch das Werksgelände zeigt sich folgendes Bild (siehe Abbildung 5.3-8). Eine Ausweisung der Konzentrationen in den unteren Teufenbereichen ist mangels Messdaten leider nicht möglich. So wird nur der Bereich des GW-Anschnittes betrachtet.

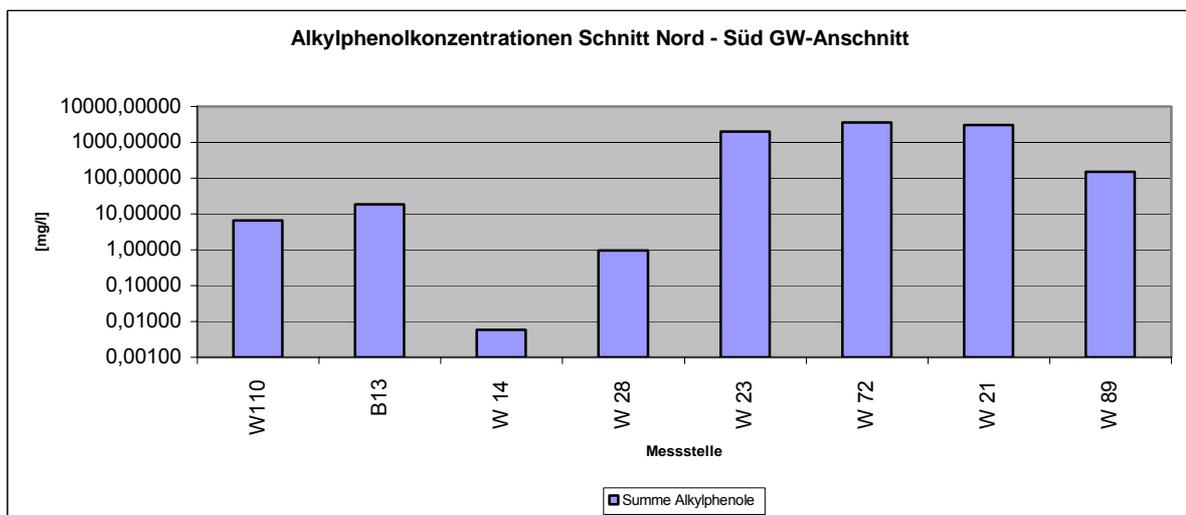


Abbildung 5.3-8: Alkylphenolkonzentrationen Schnitt Nord – Süd GW-Anschnitt

Betrachtet man die einzelnen Messstellen so wird deutlich, dass es im Norden weitere kleinere Eintragsquellen gegeben haben muss (Bereich TAB (W110)). Im Bereich der Hauptkontaminationsquellen wird ebenfalls deutlich, dass sich die höchsten Konzentrationen im Bereich Entphenolung/Vorlagetanks sowie Entphenolung/Destillation befinden. Die folgende Abbildung zeigt die Alkylphenolverteilung bis zum Liegendstauer (ca. 40 m u GOK) auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe im Jahr 1997. Aufgrund der geringen Datendichte ist eine Darstellung aus späteren Jahren leider nicht möglich.

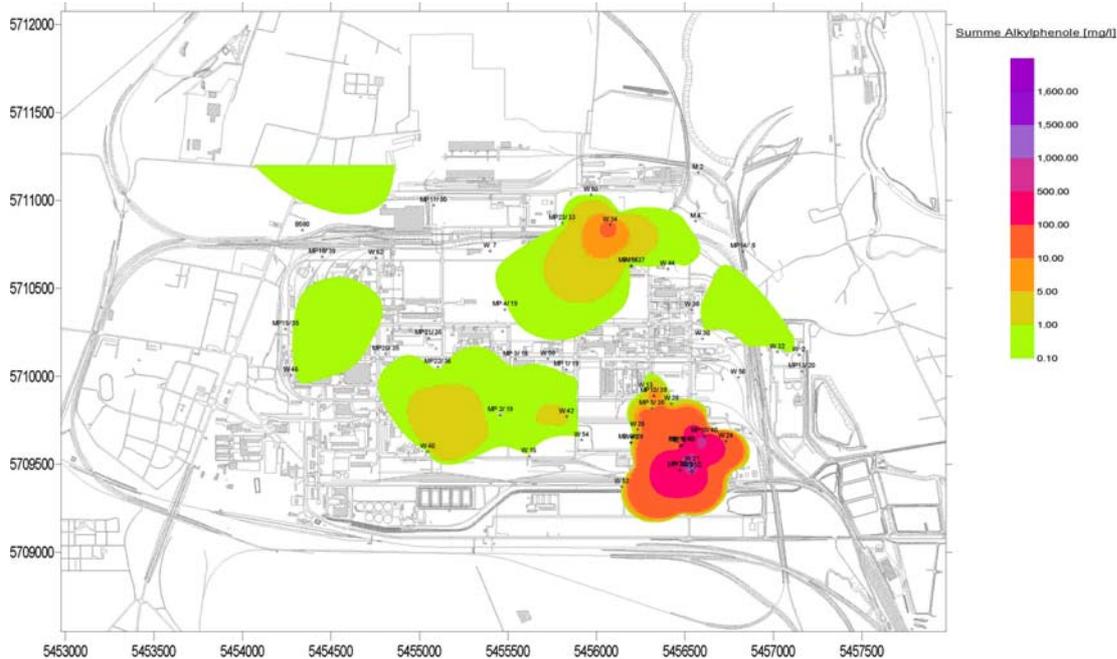


Abbildung 5.3-9: Alkylphenolverteilung Werksgelände Schwarze Pumpe bis 40 m u GOK 1997

Deutlich zu erkennen sind die hohen Konzentrationen im Bereich der Entphenolung, Messstellen W 72/W21/W23. Ein weiterer Eintragsherd ist im Nordosten des Werksgelände in der Umgebung der Messstelle W34 (TAB) auszumachen. Die Alkylphenolkonzentrationen westlich der Entphenolung dürften wie bereits erwähnt auf eine Ausbreitung mit dem Grundwasser zurückzuführen sein. Die in der Abbildung ersichtliche Abgrenzung der Bereiche Entphenolung und Westabstrom ergibt sich aus dem Mangel von Alkylphenolanalysen in diesem Bereich. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Abstromfahne durchgehend ist. Die Ausbreitung von Alkylphenolen > 5 mg/l ist jedoch auf ca. 500 m im Bereich der Entphenolung bzw. auf 50 m im Bereich der TAB beschränkt.

Weitet man die Betrachtung der Alkylphenolverteilung auf ausgewählte Einzelparameter aus, so ergibt sich in West – Ost – Richtung folgendes Bild (siehe Abbildung 5.3-10). Dabei ist zu erkennen, dass die aufgezeigten Dimethylphenole mit zunehmender Entfernung vom Schadherd einen größeren Anteil der Alkylphenolsumme einnehmen. In Zentrum des Schadherdes dominieren eher die Methylphenole.

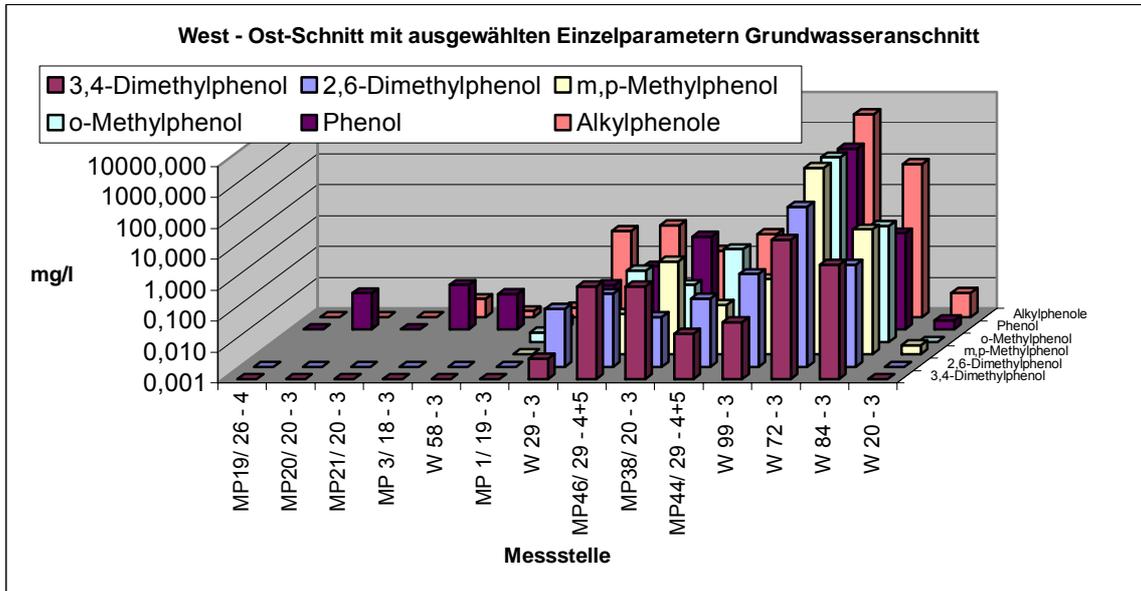


Abbildung 5.3-10: Einzelparameter Alkylphenole West – Ost – Schnitt Bereich GW-Anschnitt

Stellt man den gleichen Vergleich im Bereich 30 – 40 m u GOK an, so wird diese Feststellung noch deutlicher sichtbar (siehe Abbildung 5.3-11).

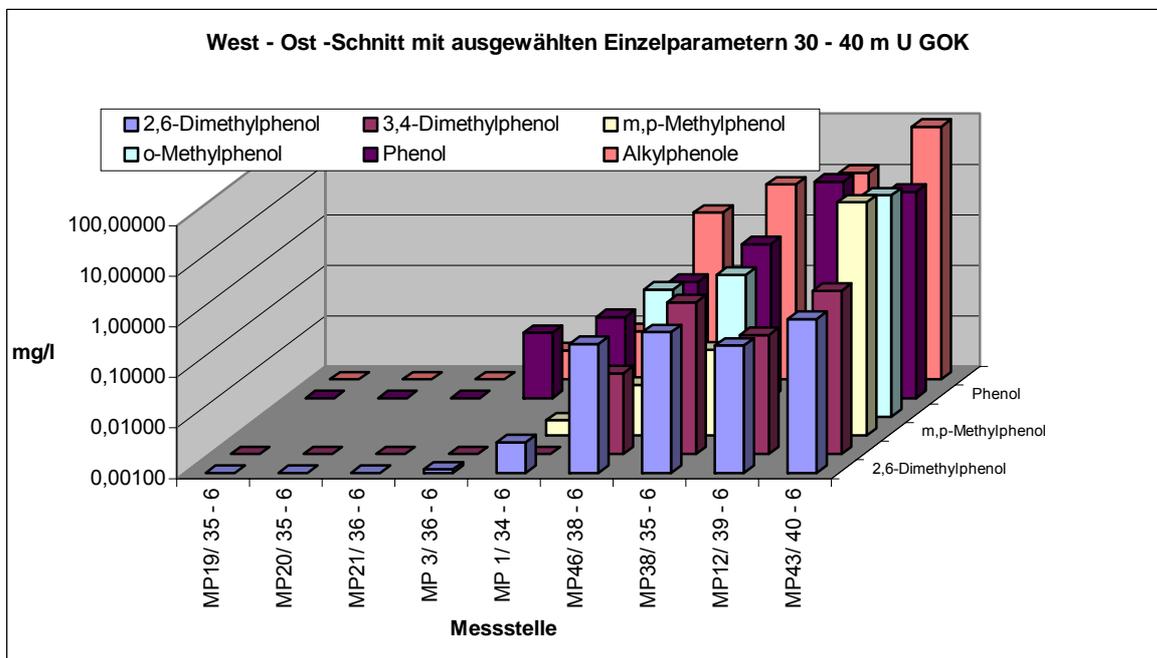


Abbildung 5.3-11: Einzelparameter Alkylphenole West – Ost – Schnitt 30 – 40 m u GOK

Es ist demnach davon auszugehen, dass die Methylphenole im Schaderd stärker vertreten sind als Dimethylphenole bzw. diese leichter biologisch abbaubar sind. Generelle Unterschiede in der Verteilung der einzelnen Alkylphenole auf dem Werksgelände sind jedoch nicht festzustellen. Das Auffinden von Alkylphenolen beschränkt sich hauptsächlich



auf die o.g. Bereiche (siehe Abbildung 5.3-9). Im weiteren Verlauf der Ausführungen wird hauptsächlich auf diese beiden Bereiche eingegangen.

5.3.5 Konzentrationsveränderungen im zeitlichen Verlauf

Für die Betrachtungen der Konzentrationsveränderungen der Alkylphenole über die Zeit stehen leider nur sehr wenige Messstellen zur Verfügung, wo über einen Zeitraum von mehreren Jahren Alkylphenolanalytik durchgeführt wurde. Die Aussagen dazu sind aus diesem Grund sehr beschränkt. So sind lediglich an 20 Messstellen Alkylphenole über einen Zeitraum von 3 oder mehr Jahren untersucht worden. Dabei sind verlässliche Aussagen zu Konzentrationsveränderungen über die Zeit, und damit Aussagen zu einem eventuellen Abbau der Alkylphenole, nur an den Messstellen möglich, wo nennenswerte Alkylphenolkonzentrationen detektiert wurden.

Die Messstellen W5, W21/1, W23, W27 sowie W29 liegen in unmittelbarer Nähe zu Haltungsbrunnen. Dabei befinden sich die Messstellen W21/1 sowie W23 im Bereich der Entphenolung. Die Messstelle W5 befindet sich im Abstrombereich der Entphenolung und im Anstrombereich der Rectisolanlage. Die Messstellen W27 ist im Hauptschadherd der Rectisolanlage ausgebaut, W29 im nordwestlichen Abstrombereich des Schadherdes Rectisolanlage.

An den beiden Messstellen W23 sowie W21/1 ist über die Zeit (1997 – 2003/2004) ein leichter Rückgang sowohl von Phenol als auch von Alkylphenolen erkennbar. Dieser Umstand dürfte auf den Betrieb der in unmittelbarer Nähe befindlichen Haltungsbrunnen mit der einhergehenden Quellstärkenreduzierung sowie dem Abströmen des Grundwassers Richtung Nordwesten zurückzuführen sein. Bestätigt wird diese Vermutung mit einem kontinuierlichen Anstieg der Alkylphenolkonzentrationen in der Messstelle W5. Hier dürfte zusätzlich der Betrieb des HB5 mit der einhergehenden Absenkung des Grundwasserspiegels und damit dem „heranziehen“ von Schadstoffen zu dem angetroffenen Effekt geführt haben.

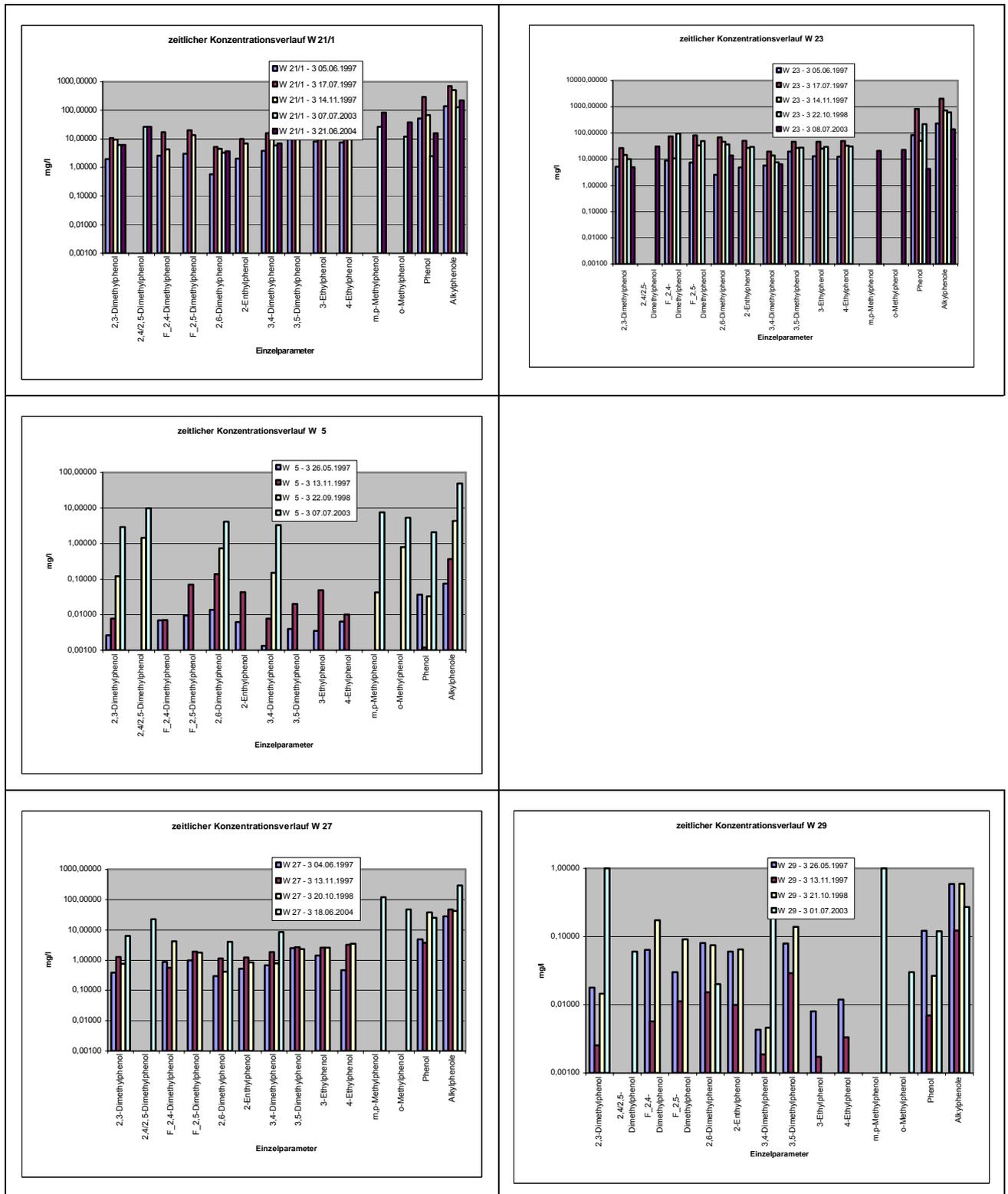


Abbildung 5.3-12: Zeitlicher Verlauf der Alkylphenolkonzentrationen W21/1, W23, W5, W27, W29

In den Messstellen der Rectisolanlage ist kein eindeutiges Bild erkennbar. Die Messstelle W27 zeigt über die Jahre einen gleichbleibenden bis leicht ansteigenden Trend der



Alkylphenolkonzentrationen. Die abstromig gelegene Messstelle weist dagegen sehr unterschiedliche Konzentrationsverläufe auf, jedoch auf weit geringerem Konzentrationsniveau (max. 1 mg/l zu ca. 300 mg/l W 29). Die Fehlerquote bei der Analytik wird daher hier sehr viel größer. Wahrscheinlich finden auch hier kaum Konzentrationsänderungen statt. Der Haltungsbrunnen HB29 musste auch wegen Kolmationserscheinungen nach kurzer Betriebszeit im Jahr 2001 außer Betrieb genommen werden. Ein dauerhafter Haltungsbrunnenbetrieb fand daher im Bereich dieser Messstellen im Beprobungszeitraum nicht statt.

5.3.6 Korrelation ausgewählter Alkylphenole mit weiteren hydrochemischen Parametern

5.3.6.1 Alkylphenole – DOC - Phenol

Die maximalen DOC-Gehalte auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe bewegen sich um 3500 mg/l im Bereich der Messstellen W21 und W23 (Entphenolung). In diesem Bereich liegen Schadstoffe auch in Phase vor. Die Phasenbildung wird dabei durch den Betrieb der Haltungsbrunnen beschleunigt. Aufschwimmende Phase tritt auch nur im unmittelbaren Bereich der Haltungsbrunnen auf, kann aber bei Nichtinbetriebnahme der automatischen Phasenabschöpfung der Haltungsbrunnen eine Mächtigkeit > 1 m erreichen. Die höchsten Einzelkonzentrationen sind dabei für das Phenol (ca. 1700 mg/l W21) zu verzeichnen. Die einzelnen Dimethylphenole liegen in diesem Bereich etwa jeweils um 100 mg/l. Die Summe der Alkylphenole wurde hier mit maximal 3035 mg/l detektiert.

Der kleinere Kontaminationsbereich um die Messstelle W34 (TAB) zeigt DOC-Konzentrationen zwischen 20 und 80 mg/l. Phenol spielt in diesem Bereich so gut wie keine Rolle (max. 0,003 mg/l). Die einzelnen Dimethylphenole erreichen dagegen Konzentrationen zwischen 0,5 und 6 mg/l. Der Phenolabbau ist hier bereits nahezu abgeschlossen. Es finden sich nur noch Abbau- und Nebenprodukte des Phenols im Grundwasser.

5.3.6.2 Alkylphenole - Phenolindex

Die Phenolindexkonzentrationen im Bereich der Entphenolung liegen ebenfalls sehr hoch (bis ca. 3600 mg/l), sind aber auf den unmittelbaren Bereich der Messstellen W21 und W23 und damit auf den Bereich der Haltungsbrunnen HB21 und HB23 begrenzt. Im weiteren Nahbereich der Brunnen sinken die Konzentrationen schnell auf unter 1000 mg/l und sogar auf unter 100 mg/l.

Im Bereich der TAB sind Phenolindexkonzentrationen von ca. 3,5 mg/l anzutreffen. Vergleicht man dies mit den Konzentrationen an Alkylphenolen (bis 6 mg/l) so wird hier deutlich, dass die Alkylphenole im Phenolindex nur schlecht bis gar nicht erfasst werden.



Im Bereich der Entphenolung kann diese Aussage nicht getroffen werden. Dies liegt an der allgemein sehr hohe Schadstoffkonzentration in diesem Bereich. Aufgrund dieser hohen Konzentrationen können hier eventuelle Zusammenhänge nicht deutlich gemacht werden.

5.3.6.3 Alkylphenole – Benzol

Die Benzolverteilung auf dem Werksgelände, allerdings für das Jahr 2005, ist in Abbildung 5.3-1 zu sehen. Auch hier sind im Bereich der Entphenolung hohe bis sehr hohe Konzentrationen festzustellen (max. 128 mg/l). Die Kontaminationen im Bereich der Rectisolanlage, die beim Benzol festzustellen sind, finden sich jedoch bei den Alkylphenolen nicht. Weiterhin ist festzustellen, dass die Ausbreitung des Benzols sich nahezu über das gesamte Werksgelände erstreckt. Geht man davon aus, dass sowohl Phenol (und damit die Alkylphenole) als auch Benzol in etwa zur gleichen Zeit eingetragen wurden, so zeigt sich entweder eine höhere Migrationsgeschwindigkeit des Benzols im Vergleich zu den Alkylphenolen oder ein guter bis sehr guter biologischer Abbau aller untersuchten Alkylphenole unterhalb einer Konzentration von ca. 5 mg/l.

5.3.6.4 Alkylphenole – Naphthalin

Im Bereich der Entphenolung zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den bisher betrachteten Schadstoffen. Hohe Konzentrationen an Naphthalin (bis fast 10.000 µg/l) wurden in den Hauptkontaminationsbereichen detektiert. Im Bereich der TAB lag die Maximalkonzentration 1997 bei ca. 45 µg/l. Weiterhin ist die räumliche Verteilung des Naphthalins ähnlich der der Alkylphenole. Naphthalin besitzt ein geringeres Migrationsverhalten als die Alkylphenole. Da sich die Verteilungen auf dem Werksgelände jedoch ähneln, unterstützt das die These dass die untersuchten Alkylphenole relativ leicht biologisch abbaubar sind.

5.3.6.5 Alkylphenole – Redoxpotenzial

Beim Redoxpotenzial sind in den einzelnen Bereichen der Entphenolung unterschiedliche Verhältnisse festzustellen. Während im Bereich der Vorlagetanks (W23) im allgemeinen leicht reduzierende Verhältnisse vorherrschen, sind im Bereich der Extraktion leicht oxidierende Verhältnisse vorzufinden. Da jedoch die Alkylphenolkonzentrationen in beiden Bereichen sehr hoch sind, kann bei diesen Konzentrationen ein Einfluss ausgeschlossen werden.

Im Bereich der TAB zeigen sich reduzierende Verhältnisse. Ein Zusammenhang zwischen Alkylphenolkonzentrationen sowie Redoxpotenzial ist am Standort nicht feststellbar.

5.3.6.6 Alkylphenole - Sauerstoff

Die Sauerstoffkonzentrationen am Standort liegen in allen Bereichen nahe der Nachweisgrenze (bis max. 0,5 mg/l) und sind daher zu vernachlässigen. Diese niedrigen



Sauerstoffkonzentrationen zeigen, dass Sauerstoff als Elektronenakzeptor für eventuelle biologische Abbauprozesse nicht zur Verfügung steht bzw. sofort aufgebraucht wird.

5.3.6.7 Alkylphenole - Sulfat

Am Standort Schwarze Pumpe sind Hintergrundkonzentrationen an Sulfat von ca. 250 mg/l durch die verschiedenen Auffüllhorizonte, welche vermutlich teilweise mit Bauschutt ausgeführt worden, anzutreffen. Im Bereich der TAB zeigen sich dagegen Sulfatkonzentrationen von 75 mg/l bis 120 mg/l. Eine Zehrung des Sulfats als Elektronenakzeptor für biologische Abbauprozesse ist daher sehr wahrscheinlich.

Im Bereich der Entphenolung sind nur wenige Sulfatanalysen durchgeführt worden. Diese zeigen allerdings noch niedrigere Konzentrationen an Sulfat (ca. 75 mg/l). Auch hier scheinen biologische Prozesse das Sulfat als Elektronenakzeptor aufzubrechen. Diese These unterstützt die Tatsache, dass in den nördlichen Randbereichen der Entphenolung Haltungsbrunnen wegen Schaumbildung außer Betrieb genommen werden mussten. In diesem Schaum befanden sich zum Teil bis zu 100 % Methan. Bei der Errichtung einer Grundwassermessstelle in diesem Jahr im nördlichen Randbereich der Entphenolung wurden ebenfalls Methanausgasungen aus dem Aquifer festgestellt.

5.3.7 Zusammenfassung

Am Standort Schwarze Pumpe liegt ein 100 – 120 m mächtiger Aquifer vor. Der Aquifer ist von bindigen Schluffschichten im Bereich von 40 – 50 m durchzogen, welche jedoch nicht durchgängig ist und Fensterungen aufweist. Die Grundwasserflurabstände betragen im Betrachtungszeitraum ca. 16 – 17 m u GOK.

Eine umfassende Ermittlung von Alkylphenolen des gesamten Betriebsgeländes wurde auf dem Standort Schwarze Pumpe in den Jahren 1997 und 1998 durchgeführt. Seitdem wurden die Einzelparameter der Alkylphenole nur noch spärlich an wenigen ausgewählten Messstellen analysiert. Eine flächenhafte Darstellung der Alkylphenole ist daher nur für den o.g. Zeitraum möglich. Später durchgeführte Untersuchungen fanden, bis auf wenige Ausnahmen, zudem an Messstellen statt, an denen bislang keine Alkylphenole untersucht worden sind.

Auf dem Betriebsgelände Schwarze Pumpe gibt es im Wesentlichen zwei Bereiche, an denen Alkylphenole anzutreffen sind bzw. in den Untergrund eingetragen wurden. Zum einen ist dies der Bereich der ehemaligen Entphenolung mit den Teilbereichen Vorlagetanks und Extraktion, welcher im Südosten des Werksgeländes gelegen ist. Hier sind allgemein sehr hohe Schadstoffkonzentrationen anzutreffen. Der Bereich wird deshalb auch als Hauptkontaminationsquelle bezeichnet. Schadstoffe liegen hier auch in Phase vor. Zum zweiten wurden im Bereich der Teerabsetzbecken (TAB) im Nordosten des Geländes Alkylphenole detektiert. Die TAB sind seit 2003 eingekapselt, so dass es hier seitdem zu keinem weiteren Schadstoffeintrag kommt. Die beiden Bereiche unterscheiden sich



hauptsächlich durch die anzutreffenden Schadstoffkonzentrationen. So liegen auch die Alkylphenolkonzentrationen im Bereich TAB um 2 – 3 Größenordnungen unter denen in der Entphenolung. Ähnliche Unterschiede zeigen sich bei den Hauptkontaminanten BTEX und PAK. Eine Korrelation zwischen Phenol und Alkylphenolen war dagegen im Bereich TAB nicht festzustellen. Ebenso lagen hier die Phenolindexkonzentrationen niedriger als die der Alkylphenol-Einzelkomponenten. Ein Unterschied in der räumlichen Verteilung zwischen den untersuchten verschiedenen Einzelkomponenten der kurzkettigen Alkylphenole konnte dagegen nicht festgestellt werden.

Eine Darstellung des Abbauverhaltens über mehrere Jahre ist nur für den Bereich der sehr hohen Konzentrationen in der Entphenolung möglich gewesen, wobei teilweise Abnahmen in den Konzentrationen festgestellt werden konnten. Vermutlicherweise hängt dies aber eher mit dem Haltungsbrunnenbetrieb und dem Entfernen von Schadstoffen aus dem Grundwasserleiter, als mit natürlichem Abbau zusammen. Eine Messstelle zeigte von 1997 – 2004 steigende Alkylphenolkonzentrationen (W5). Auch dies lässt sich mit dem Haltungsbrunnenbetrieb des in unmittelbarer Nähe befindlichen HB5 erklären.



5.4 Four Ashes / Großbritannien

5.4.1 Standortdaten

Der Standort der ehemaligen Kohleteerdestillation befindet sich in Four Ashes - 10 km nördlich von Wolverhampton in den englischen West Midlands (siehe Abbildung 5.4.1). Es handelt sich dabei um ein 33 Hektar großes Werksgelände, welches zu Beginn der 50er Jahre in Betrieb genommen wurde. 1987 wurde unter dem Gelände eine Schadstofffahne mit einer branchentypischen Belastung entdeckt. Die in den Untergrund eingetragenen Substanzen stammen aus der Destillation und Fraktionierung von Kohleteeren, die über einen Zeitraum von 50 Jahren erfolgte. Mitte der 80er Jahre wurde die Anlage stillgelegt.



Abbildung 5.4-1: Lageplan Standort

Eine weitere Schadstoffquelle stellte eine Anlage zur Reinigung von Ammoniak mit Hilfe von Natronkalk dar, dessen Betrieb Anfang der 80er Jahre eingestellt wurde. Die Hauptschadstofffahne (Kohleteerdestillation) ist nach Norden gegenüber dieser zweiten zusätzlichen Schadstofffahne abgegrenzt. Im Abstrombereich des Aquifers wurden 20 Monitoringbrunnen installiert. Diese sind in Gruppen in unterschiedlichen Abständen zum Schadensherd positioniert und in verschiedenen Tiefen verfiltert (siehe Abbildung 5.4-2 und Abbildung 5.4-3).

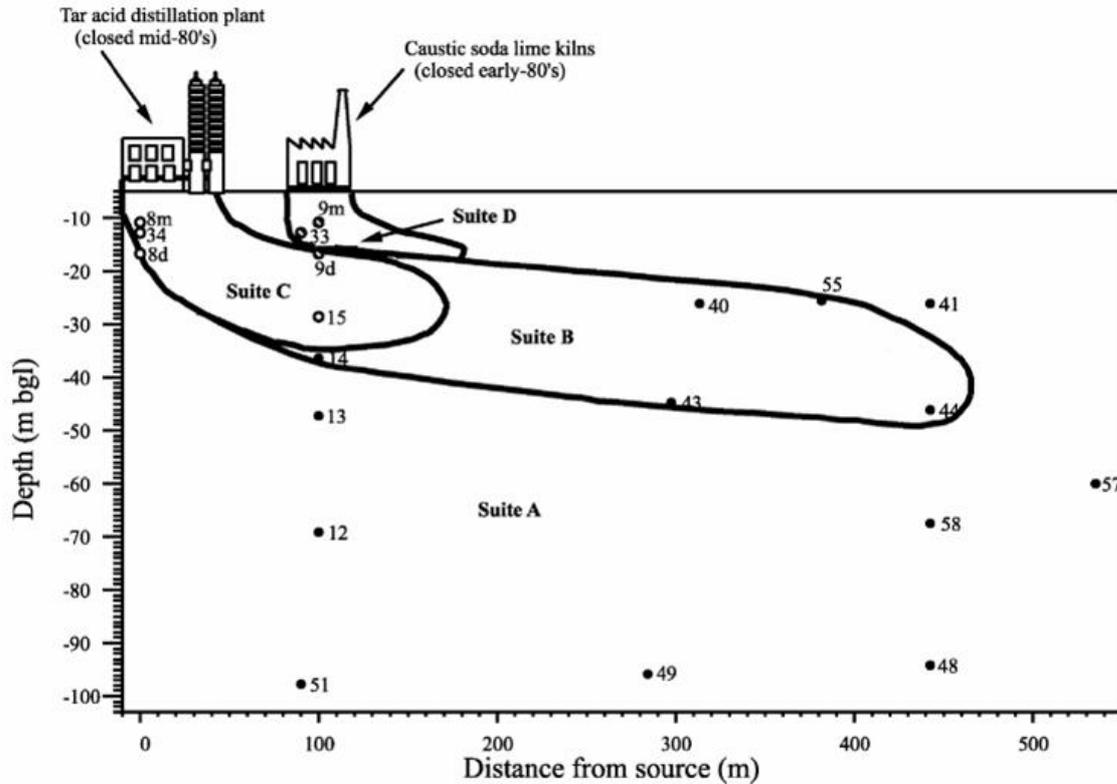


Abbildung 5.4-2: Darstellung der Schadstoffquellen, der daraus resultierenden Schadstofffahnen im Vertikalprofil und Lage der 20 Monitoringbrunnen sowohl in Entfernung zur Schadstoffquelle, als auch in ihrer Gesamttiefe, bgl = below ground level [WILL-01].

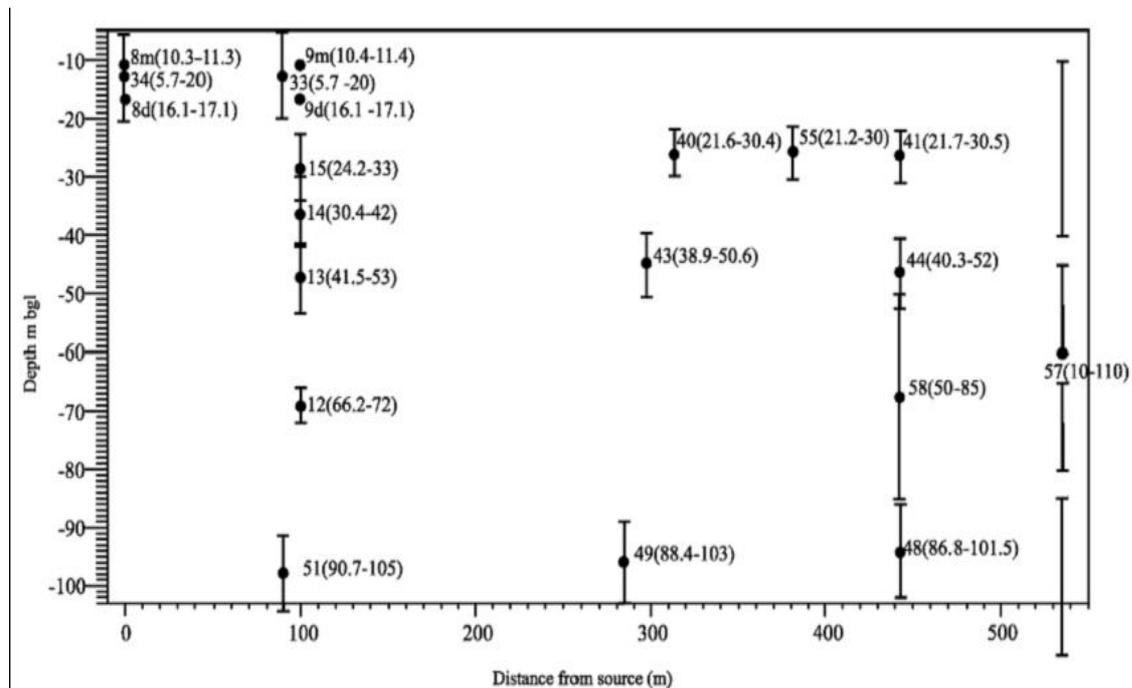


Abbildung 5.4-3: Darstellung der 20 Monitoringbrunnen mit der Entfernung zur Schadstoffquelle, ihrer Gesamttiefe und der verfilterten Bereiche, bgl = below ground level [WILL-01].

Im weiteren Verlauf der Erkundung des kontaminierten Aquifers wurden zusätzlich zwei Multilevelmessstellen installiert. Es handelt sich dabei um BH 59 - 130 m von der Schadstoffquelle entfernt, und BH 60 - 350 m von der Schadstoffquelle entfernt (siehe Abbildung 5.4-4). Beide Messstellen ermöglichen eine Beprobung im Intervall von einem Meter in der Tiefe von 4 bis 30 m (BH 59) bzw. in der Tiefe von 4 bis 45 m (BH 60).

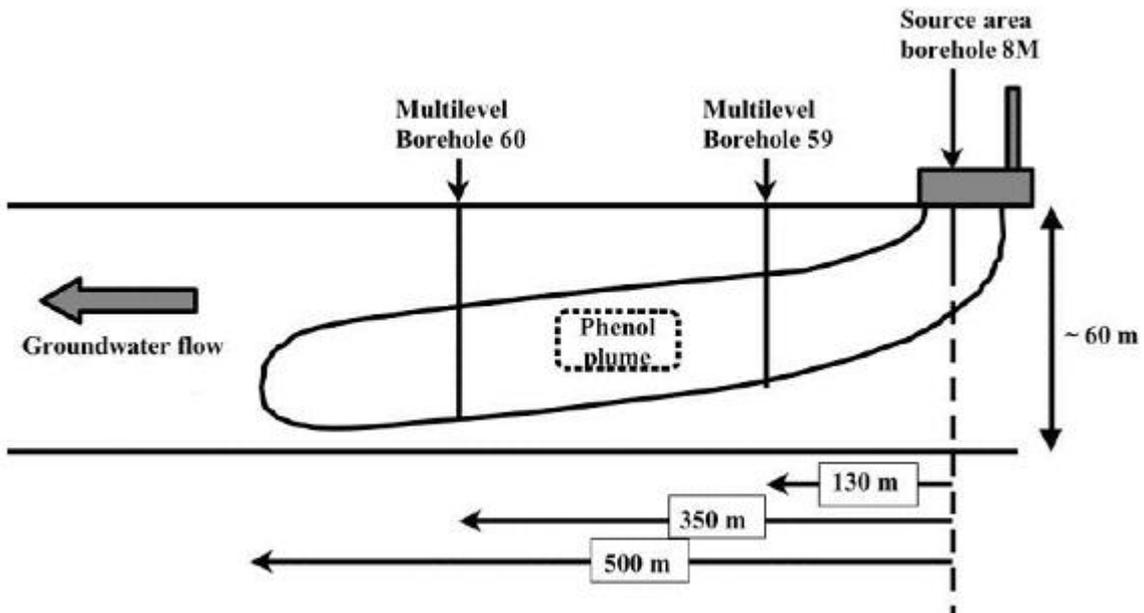


Abbildung 5.4-4: Darstellung von Lage und Gesamttiefe der Multilevel – Messstellen BH 59 und BH 60 [SPENCE-01a].

5.4.2 Aquiferdaten

Eine Deckschicht bestehend aus Lehm, Sand, Kies bildet den Abschluss des Aquifers gegenüber der Atmosphäre. Der Wasserspiegel liegt ca. 4 bis 5 m unter der Geländeoberkante und der Aquifer weist eine Mächtigkeit von bis zu 250 m auf. Der Grundwasserspiegel unterliegt saisonalen Schwankungen von 1 bis 2 m. Der Aquifer selbst besteht aus Sandstein, womit es sich um einen Kluftgrundwasserleiter handelt. Die Porosität liegt zwischen 20 und 30 Prozent, die Durchlässigkeit liegt bei $2,31 \cdot 10^{-6}$ bis $1,50 \cdot 10^{-5}$ m/s und der hydraulische Gradient beträgt 0,003 bis 0,007. Das Grundwasser fließt mit einer Abstandsgeschwindigkeit von 4 bis 11 m/a in nordwestliche Richtung.

Aufgrund eines sehr geringen Anteils an partikulärem, organischem Kohlenstoff werden die Schadstoffe nach Aussage der Autoren kaum sorbiert, so dass die Länge der Schadstofffahne die Grundwasserfließrate reflektiert.

Der einzige gefährdete Nutzbrunnen liegt 2 km westlich der Schadstoffquelle - bis dorthin bräuhete die Schadstofffahne mit dieser Abstandsgeschwindigkeit mehr als 100 Jahre.



5.4.3 Grundwasserchemie

Die Grundwasserproben aus den 20 Monitoringbrunnen wurden im Januar und im Juli/August 1997 entnommen. Um bei den bis zu 15 m langen, verfilterten Strecken ein Vermischen des Wassers in der Messstelle zu verhindern, wurde ein Micro-Purge-Sampler verwendet, bei dem das Grundwasser mit einer Pumprate von weniger als 1 l/min gefördert wurde. Im Jahr 1998 wurden für weitere Untersuchungen der Schadstofffahne die o. g. zwei Multilevelmessstellen errichtet und nach 6 Monaten beprobt. In der Schadstofffahne wurden die in Tabelle 1 aufgeführten organischen Komponenten identifiziert:

Tabelle 5-7: In der Schadstofffahne identifizierte organische Komponenten [WILL-01]

Organic compounds previously identified within the plume		
Tar neutrals	Tar acids	Tar bases
Toluene	Phenol	Pyridine
Butyl acetate	<i>o</i> -Cresol	Picoline
Ethylbenzene	<i>m/p</i> -Cresols	3/4-Methylpyridine
<i>o</i> -Xylene	2,6-Xylenol	4-Heptanone
<i>m/p</i> -Xylenes	2-Ethylphenol	2,6-Lutidine
Benzofuran	Ethylphenol	2-Ethylpyridine
Benzonitrile	2-Propylphenol	Dimethylpyridine
Methyl anisole	Ethylmethylphenol	3-Ethylpyridine
C3-Benzenes	Ethylphenol Ethanone	Aniline
C4-Benzenes	C1-phenol	Trimethylpyridine
C5-Benzenes	2,3,6-Trimethylphenol	Ethylmethylpyridine
C6-Benzenes	<i>sec</i> -Butylphenol	Methylaniline
	Ethylbenzaldehyde	Dihydroindole
	C4-phenols	2-Ethylaniline
		Dimethylaniline
		Isoquinoline
		Propylpyridine
		C4-pyridine
		2-vinylpyridine
		4-vinylpyridine

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde die Schadstofffahne lediglich auf Phenol und die Alkylphenole *o*-, *m*-, *p*-Methylphenol und die Dimethylphenole untersucht. Berücksichtigt wurden außerdem einige als Zwischenprodukte der aeroben und anaeroben Atmung identifizierte Verbindungen. Eine Auflistung der Messwerte vom August 1997 ist in den Anlagen zu finden.



5.4.3.1 Auswertung der Messdaten

5.4.3.1.1 Grundwassermessstellen

Aufgrund der Ergebnisse der chemischen Untersuchung lässt sich der Standortaquifer in 4 Zonen einteilen (siehe Abbildung 5.4-2):

- nicht kontaminiertes Grundwasser außerhalb der Schadstofffahne, welches in flachen Bereichen von Kalziumsulfat und in tieferen Bereichen von Kalziumbicarbonat dominiert wird (Suite A).
- kontaminiertes Grundwasser aus der Schadstofffahne des Natriumcarbonatbrennofens mit alkalischem Natriumbikarbonat/Sulfatwasser mit einem pH-Wert bis 9,9 (Suite D).
- kontaminiertes Grundwasser aus der Hauptschadstofffahne direkt unter der ehemaligen Kohleteerdestillation mit einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 mit dem dominanten Kation Natrium (Suite C).
- kontaminiertes Grundwasser aus der Hauptschadstofffahne nach circa 150 m im Abstrom mit einem pH-Wert zwischen 5,5 und 6,5 mit dem dominanten Kation Kalzium (Kalziumsulfat und Kalziumbicarbonat) (Suite B).

Die Schadstofffahne weist eine Länge von 450 bis 500 m und eine Mächtigkeit von durchschnittlich 20 m (10 - 30 m tief an der Stelle von BH 59 und 20 - 40 m tief an der Stelle von BH 60) auf. Die Schadstofffahne sinkt von ihrem Ausgangspunkt in einem Winkel von 2 Grad ab.

Die maximalen DOC-Gehalte, die unmittelbar im Bereich der Schadstoffquelle gemessen wurden, liegen im Bereich von 15 g/l. Es liegen keine Informationen vor, ob Schadstoffe in Phase angetroffen wurde. Es wird aber davon ausgegangen, dass eine Nachlieferung aus dem Quellbereich erfolgt. Die höchsten Konzentrationen sind für die Einzelverbindungen Phenol (8 g/l) und o-Methylphenol (3 g/l) zu verzeichnen (siehe Abbildung 5.4-5). Die Substanzen m- und p-Methylphenol und die Dimethylphenole zeigen vergleichbare Fahnenlängen und -konturen. Die Verhältnisse zwischen den Substanzen sind dabei relativ konstant. Die höchsten Schadstoffgehalte liegen ca. 320 m von der Schadstoffquelle entfernt – ungefähr in der Lage von BH 60.

Der maximale DOC-Gehalt der kleineren Schadstofffahne unterhalb der Ammoniak-Reinigungsanlage beträgt 1,3 g/l.

Die Verteilung der für die Redoxprozesse entscheidenden Elektronenakzeptoren ist in Abbildung 6 dargestellt. Aus deren Verteilung wurde die in Abbildung 7 gezeigte Anordnung der verschiedenen Redoxzonen abgeleitet. Die Methankonzentration erreicht in der Nähe der Schadstoffquelle mit 12 mg/l ihren Maximalwert. Im Rest der Fahne beträgt die



Konzentration weniger als 5 mg/l. Die Sulfatkonzentrationen in den Rändern der Schadstofffahne liegen in einem Bereich von 200 bis 449 mg/l, wobei die höchsten Konzentrationen in der Messstelle 40 gemessen wurden. Wesentlich geringere Konzentrationen wurden im Zentrum der Kontamination bestimmt (52 mg/l in BH 43).

Gelöstes Eisen(II) hat eine maximale Konzentration von 29,6 mg/l in Messstelle 40 bei einer DOC-Belastung von 2 g/l. Ansonsten schwanken die Werte zwischen 2 mg/l und 8 mg/l. Innerhalb der Schadstofffahne konnten Sauerstoff und Nitrat überhaupt nicht nachgewiesen werden. Das Wasser außerhalb der Schadstofffahne hat Werte von 4,5 mg/l bis 9 mg/l für Sauerstoff und die Nitratkonzentration beträgt zwischen 91 mg/l und 106 mg/l.

Die Nitritkonzentration lag in der gesamten Fahne unter der Nachweisgrenze – nur in der Messstelle 55 konnte es in einer Konzentration von 14,9 mg/l nachgewiesen werden.

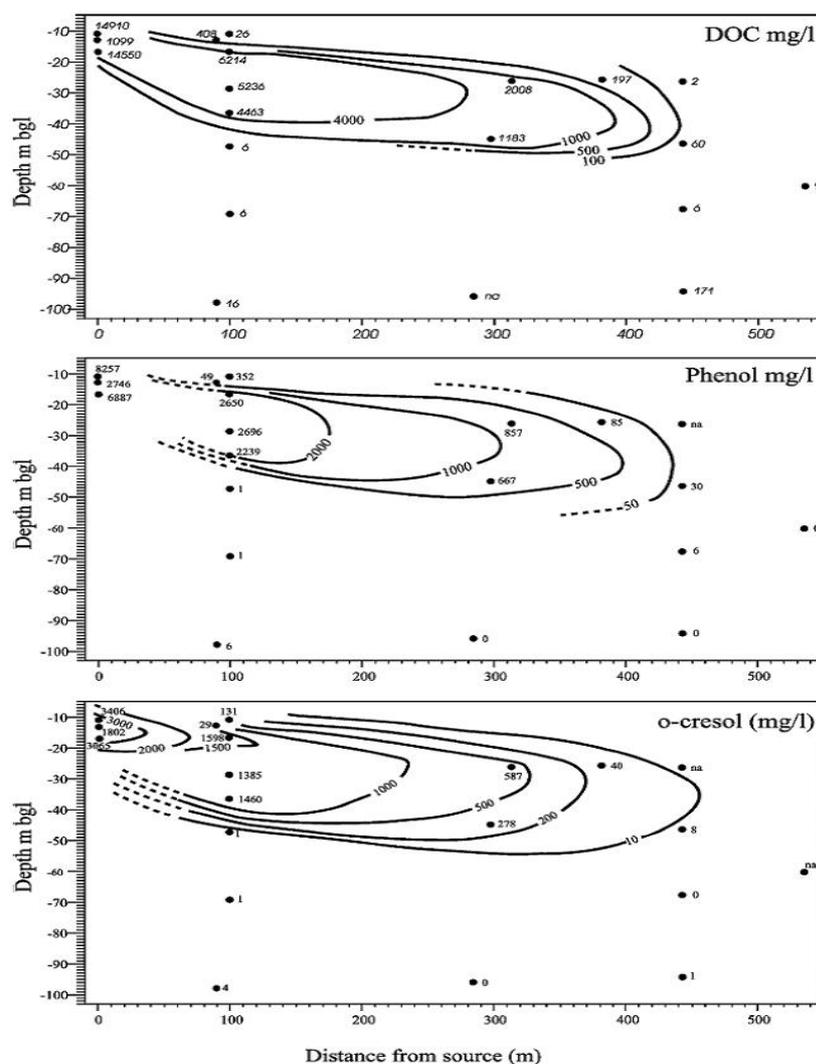


Abbildung 5.4-5: Darstellung der Verteilung von DOC, Phenol und o-Methylphenol, bgl = below ground level [WILL-01].

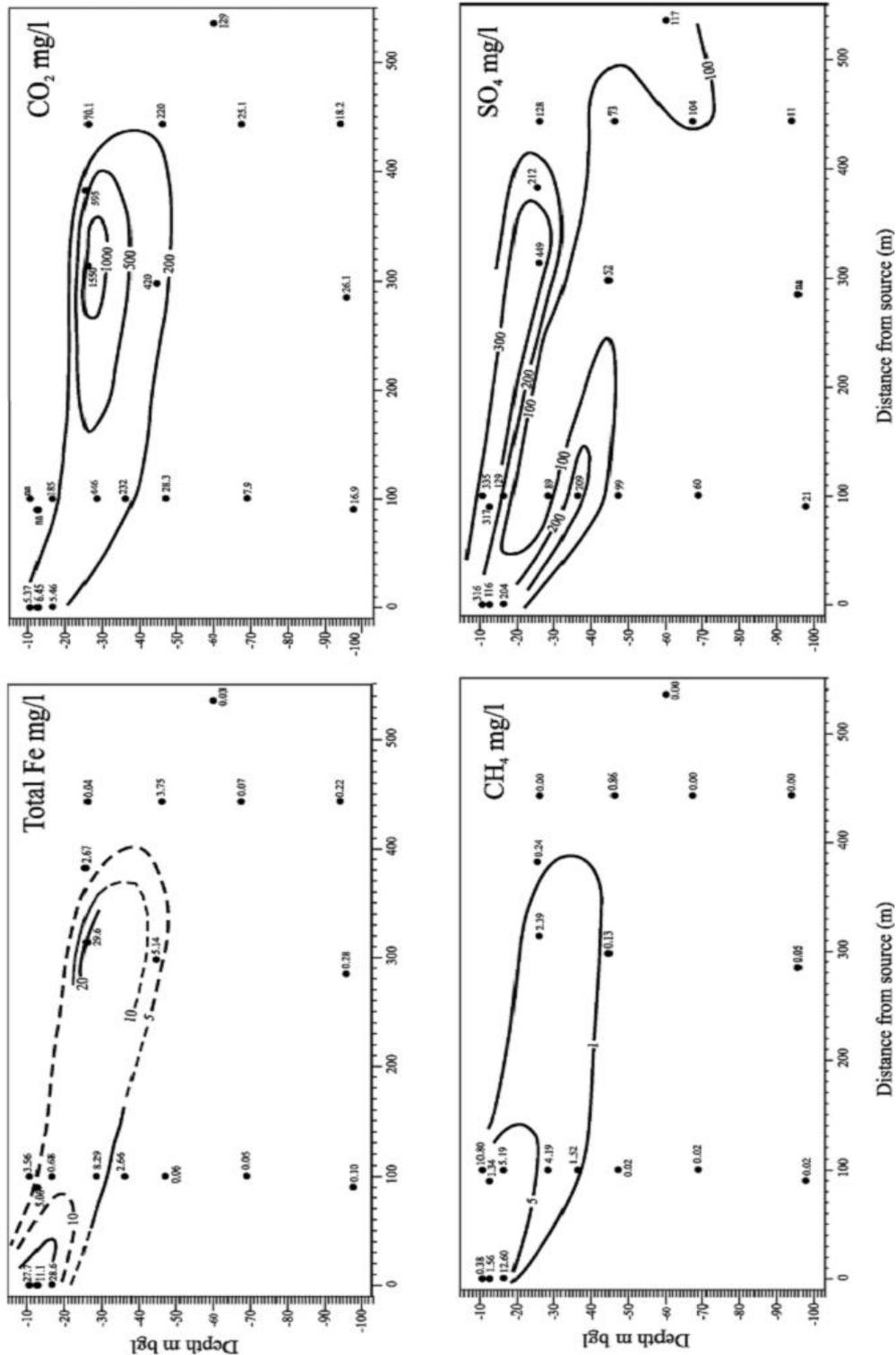


Abbildung 5.4-6: Darstellung der Verteilung von Eisen, CO₂, Methan und Sulfat, bgl = below ground level [WILL-01].

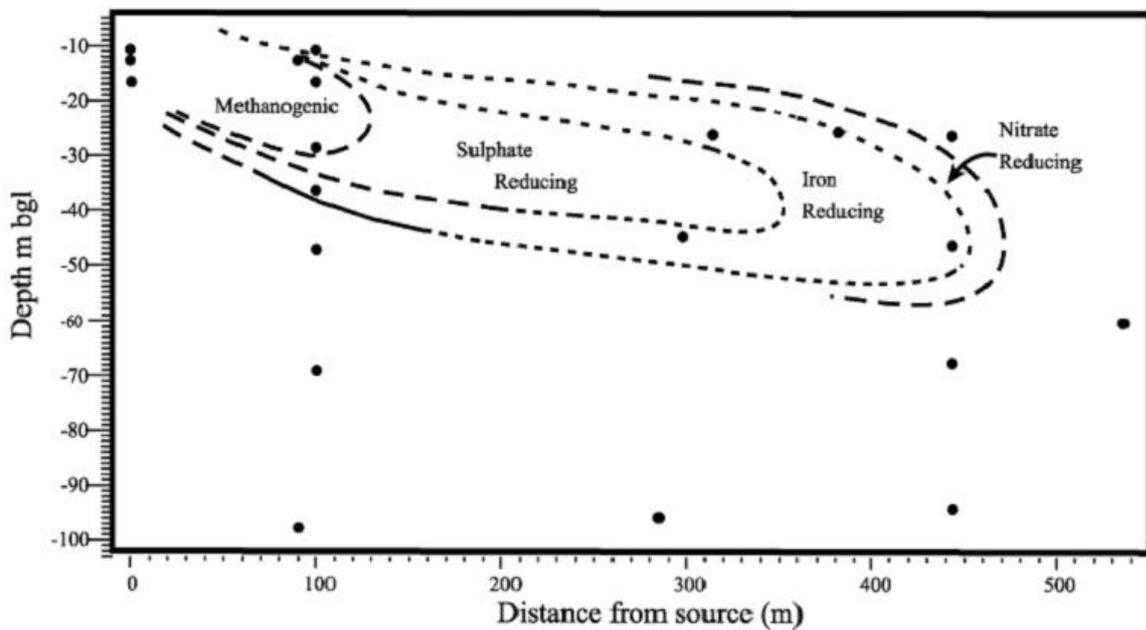
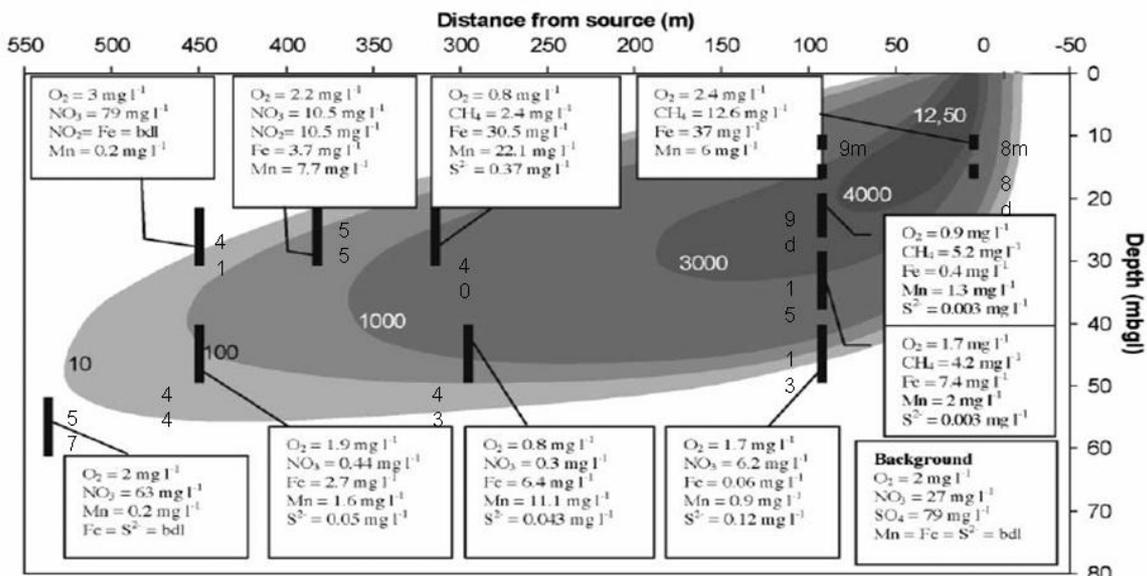


Abbildung 5.4-7: Ermittelte Redoxzonen aus den geochemischen Analysen [WILL-01].

In Abbildung 5.4-8 ist die Entwicklung der für die Redoxprozesse entscheidenden Substanzen über die Schadstofffahne dargestellt.





5.4.3.1.2 Multilevelmessstellen BH 59 und BH 60

Im Jahre 1998 wurden die zwei Multilevelmessstellen BH 59 und BH 60 errichtet. Die Positionierung erfolgte fließwegverfolgend (centerline) in der Schadstofffahne (siehe Abbildung 5.4-4). Durch die meterweise Beprobung konnten die Konzentrationsverteilungen räumlich besser aufgelöst werden (siehe Abbildung 5.4-9 sowie Abbildung 5.4-10). Die Ergebnisse stellten damit die Grundlage für weitere Detailuntersuchungen dar.

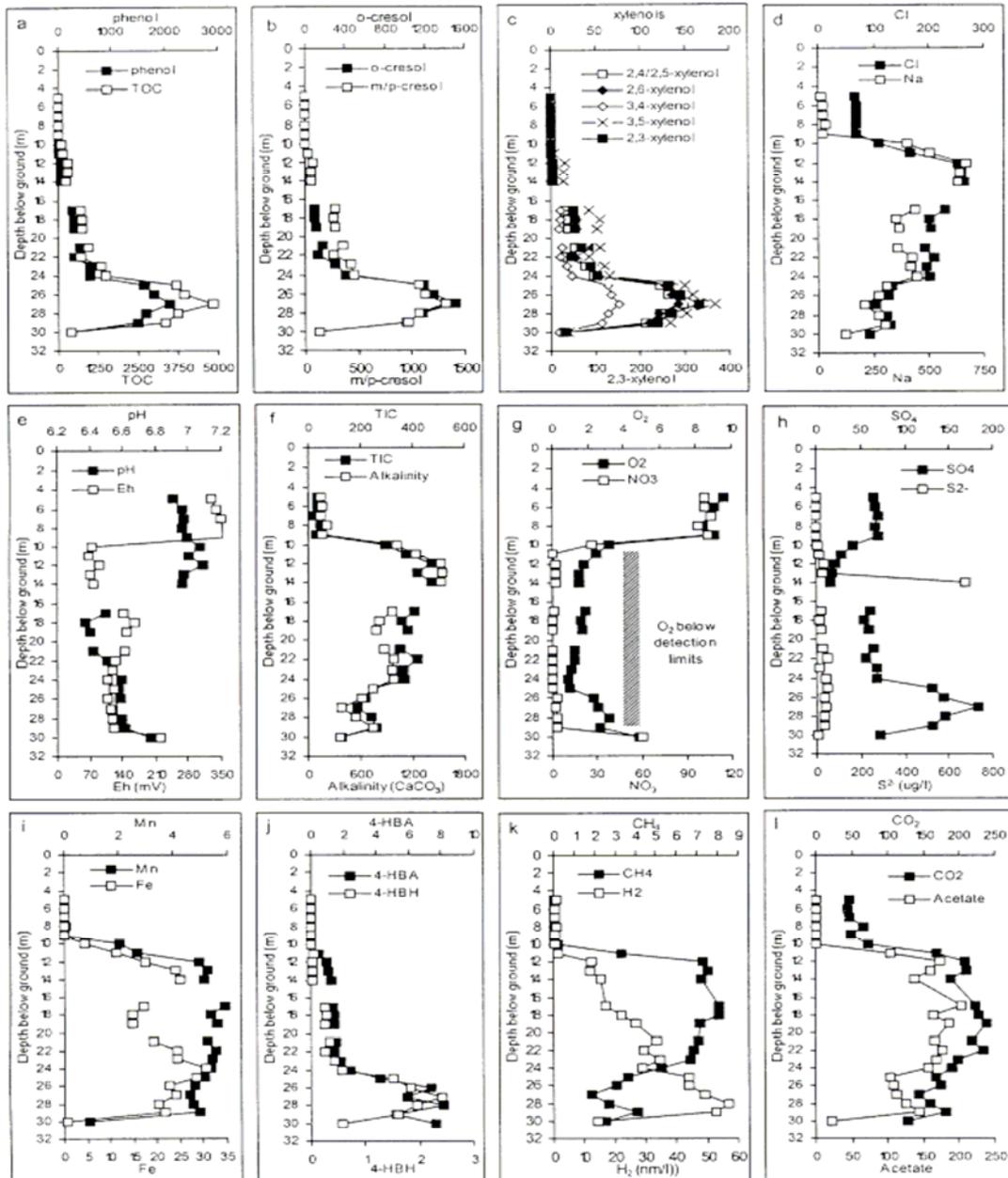


Abbildung 5.4-9: Konzentrationsprofile der wichtigsten ermittelten Parameter in BH 59 über die Tiefe, 4 HBH = 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-HBA = 4-Hydroxybenzoesäure [THORN-01a].



Anhand der Abbildung 5.4-9 und Abbildung 5.4-10 ist sehr schön zu erkennen, dass mit dem Auftreten der Phenolverbindungen eine deutliche Veränderung des chemischen Zustandes verbunden ist. Geringe Phenolkonzentrationen werden in der Messstelle 59 bereits ab 10 m gemessen. Die höchsten Gehalte liegen dort zwischen 24 und 28 m. In der Messstelle 60 finden sich die Phenolverbindungen in dem Tiefenbereich zwischen 20 und 40 m. Der pH-Wert liegt in BH 59 außerhalb der Kontamination bei 7 und in der Tiefe der Kontamination bei 6,5. In BH 60 liegen die Werte bei 6,5 (außerhalb der Kontamination) und 5,5 bis 6 (innerhalb der Kontamination). Des Weiteren erkennt man recht deutlich den sofortigen, starken Rückgang von Sauerstoff und Nitrat bis auf Null in den Bereichen der höchsten Belastung. Ein Anstieg der CO₂-Konzentrationen sowie der Abbauprodukte 4-Hydroxybenzaldehyd (4-HBH) und 4-Hydroxybenzoesäure (4-HBA) in den kontaminierten Gebieten lässt auf einen Abbau der Schadstoffe schließen, wobei neben Nitrat Eisen(III), Mangan(VI) und Sulfat als Elektronenakzeptor fungieren können. In beiden Messstellen ist eine Eisen- und Manganreduktion anhand der Messdaten nachweisbar. Die Daten für Sulfat sind uneinheitlich. In dem weniger belasteten Bereich der Messstelle 59 ist ein Rückgang des Sulfats im Vergleich zu den Hintergrundwerten zu erkennen. In der höher kontaminierten Zone steigen die Sulfatgehalte allerdings an und liegen deutlich über dem geogenen Konzentrationsniveau. In der Messstelle 60 ist in den Randbereichen der Kontamination ein Anstieg von Sulfid zu verzeichnen, was auf eine stattfindende Sulfatreduktion hindeutet. Allerdings sind auch hier die Sulfatgehalte in Hinblick auf biologische Prozesse nicht eindeutig zu interpretieren.

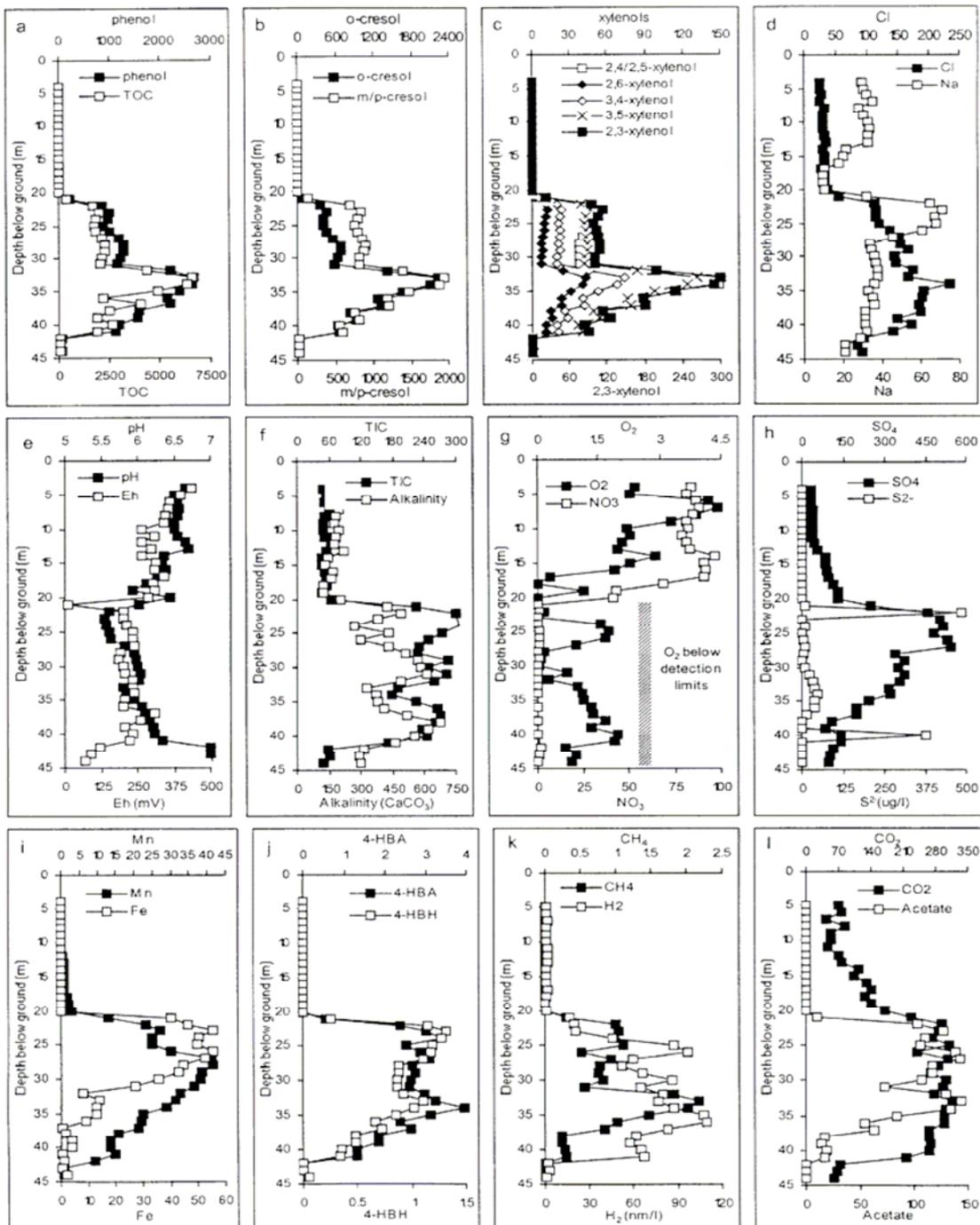


Abbildung 5.4-10: Konzentrationsprofile der wichtigsten ermittelten Parameter in BH 60 über die Tiefe, 4-HBH = 4-Hydroxybenzaldehyd, 4-HBA = 4-Hydroxybenzoesäure [THORN-01a].

Die Abbildung 5.4-11 zeigt noch einmal, dass die höchste Phenolbelastung in BH 59 in einer Tiefe von 20 bis 30 m sowie in BH 60 in einer Tiefe von 20 bis 42 m zu finden ist. Außerdem wird deutlich, dass die Phenolkonzentrationen im BH 60 (350 m von der Quelle entfernt) höher sind als in BH 59 (130 m von der Quelle entfernt).

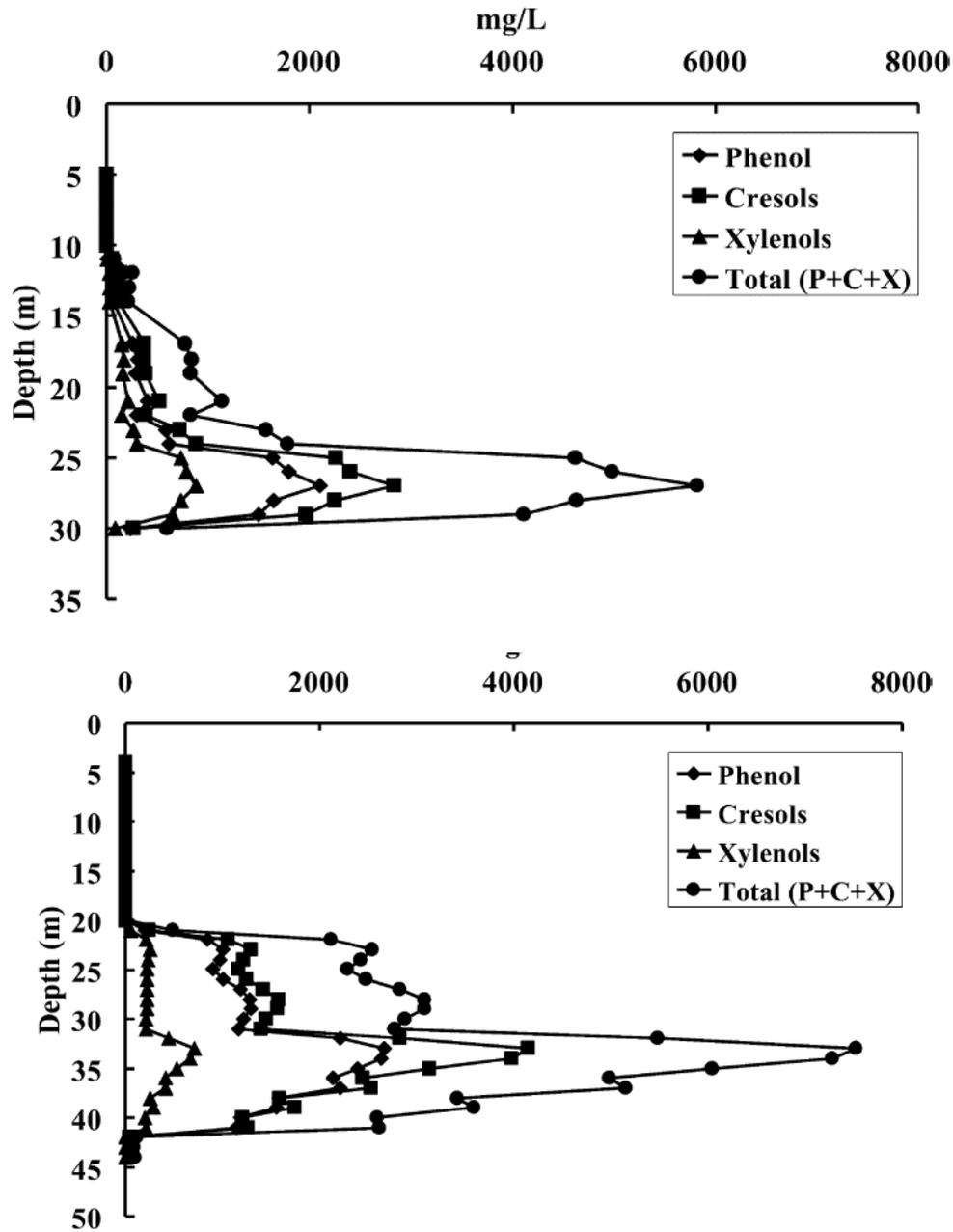


Abbildung 5.4-11: Konzentrationsprofile der einzelnen Phenole über die Tiefe in BH 59 (oben) und BH 60 (unten) [SPENCE-01a].



5.4.4 Durchgeführte Untersuchungen

Zusätzlich zum Monitoring wurden Arbeiten zum mikrobiologischen Abbau durchgeführt und durch eine umfangreiche Modellierung ergänzt. Das Programm sah wie folgt aus:

Mikrobiologische Untersuchungen

- Untersuchungen zum Abbaupotential der Mikroorganismen in Abhängigkeit von der Höhe der Phenolbelastung sowie Ermittlung des Denitrifikationspotentials im Aquifer in Batchexperimenten.
- Untersuchungen zur Anzahl und Aktivität der Mikroorganismen anhand von Proben der Multilevel - Messstellen und 20 Monitoringbrunnen sowie Ermittlung der Aktivität der Mikroorganismen in Abhängigkeit von der DOC-Belastung anhand von Felddaten.
- Durchführung von Kultivierungen phenolabbauender Mikroorganismen
- Untersuchungen zur Sulfatreduktion anhand von Messdaten der Multilevel - Messstellen
- Bestimmung von Zwischen- und Abbauprodukten in den Batchexperimenten

Modellierung

- 1-D und 3-D Modellierung des Massentransportes und der Reaktionsprozesse mit dem reaktiven Transportmodell MIN3P anhand von Messdaten aller 22 Monitoringbrunnen
- Erstellung einer Massenbilanz mit einem einfachen Boxmodell anhand von Messdaten aller 22 Monitoringbrunnen
- Geochemische Modellierung der Verteilung und des Abbaus der Schadstoffe im Aquifer mit PHREEQC auf Grundlage von Messdaten aller 22 Monitoringbrunnen
-

5.4.4.1 Mikrobielle Untersuchungen

Um die Abhängigkeit des Abbauverhaltens von der Konzentration der Phenole zu ermitteln, wurden Batchversuche durchgeführt. Um verschiedene Schadstoffkonzentrationen zu simulieren wurde anoxisches, belastetes Grundwasser aus der Messstelle 14 mit unkontaminiertem Grundwasser aus der Messstelle 1 gemischt. Den Ansätzen wurde außerdem Sediment der belasteten Aquiferzonen zugegeben. Die Grundwasserchemie zeigt Tabelle 5-8:



Tabelle 5-8: Grundwasserchemie von Messstelle 14 (kontaminiert) und Messstelle 1 (außerhalb der Schadstofffahne) [HAR-01].

Component	Groundwater within plume (Borehole 14)	Groundwater outside plume (Borehole 1)
Phenol	2480	0
<i>o</i> -Cresol	1450	0
<i>m</i> -/ <i>p</i> -Cresols	750	0
2,6-Dimethylphenol	150	0
2,5-Dimethylphenol	85	0
2,4-Dimethylphenol	100	0
TOC	5380	3
TIC	53	32
pH	7.5	7.5
Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	813	435
dissO ₂	<1	6
HCO ₃ ⁻	84	161
Cl ⁻	58	30
SO ₄ ²⁻	237	49
NO ₃ ⁻	2	13
NO ₂ ⁻	<0.20	<0.04
NH ₄ ⁺	0.1	<0.05
Br ⁻	1.1	0.1
Reduced Fe	3.9	0.2
Manganese	5.9	0.3
Na ⁺	38	15
K ⁺	2.6	3.5
Ca ²⁺	80	65
Mg ²⁺	13	10
Total P	0.12	<0.1
CH ₄	1.52	0.0

Except pH and conductivity, all concentrations are in mg l⁻¹.

Es wurden aerobe und anaerobe Batchexperimente durchgeführt, die über einen Zeitraum von bis zu 390 Tage inkubiert wurden. Tabelle 5-9 zeigt die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Phenole in den verschiedenen Ansätzen.



Tabelle 5-9: Phenolkonzentrationen in den verwendeten Ansätzen [HAR-01].

Microcosm	Phenol (mg l ⁻¹)	<i>o</i> -Cresol (mg l ⁻¹)	<i>m</i> -/ <i>p</i> -Cresol (mg l ⁻¹)	2,6-DMP (mg l ⁻¹)	2,4-DMP (mg l ⁻¹)	2,5-DMP (mg l ⁻¹)	Total (mg l ⁻¹)
<i>Anaerobic MCs (non-sterile)</i>							
Dilute	91	54	33	8	5	4	195
Moderately dilute	116	68	43	10	7	5	249
Moderately concentrated	320	180	109	25	17	13	664
Concentrated	2480	1450	760	150	100	90	5030
<i>Anaerobic MCs (sterile) (sodium azide 0.2% w/v)</i>							
Dilute	93	53	35	8	6	4	199
Moderately dilute	95	55	43	11	7	5	216
Moderately concentrated	320	180	110	24	17	13	664
Concentrated	2470	1470	780	150	95	85	5050
<i>Aerobic MCs (non-sterile)</i>							
Dilute	76	45	33	8	5	4	171
Moderately dilute	95	55	41	10	7	5	213
Moderately concentrated	320	170	110	23	17	12	652
Concentrated	2500	1450	780	150	100	80	5060
<i>Aerobic MCs (sterile) (sodium azide 0.2% w/v)</i>							
Dilute	86	49	33	8	6	4	186
Moderately dilute	107	60	41	10	7	5	230
Moderately concentrated	330	190	110	46	17	13	706
Concentrated	2330	1340	780	150	95	85	4780

Unter aeroben Bedingungen zeigte sich in den Ansätzen mit einer Gesamtphenolkonzentration von 171 mg/l (dilute) und 213 mg/l (moderately dilute) eine gute Abbaubarkeit aller Phenole, außer dem 2,6 DMP und 2,4 DMP. Dabei gab es nach einer lag-Phase von 5 Tagen eine erste schnelle Abbauphase über circa 100 Tage. Dieser Rückgang der Schadstoffkonzentration wird als Abbau erster Ordnung interpretiert. An diese Phase schloss sich eine zweite Phase bis zum Ende der Versuche an, in der der Abbau wesentlich langsamer von statten ging (siehe Abbildung 12). In diesem Zeitraum war auch ein langsamer Abbau von 2,6 DMP und 2,4 DMP zu verzeichnen.

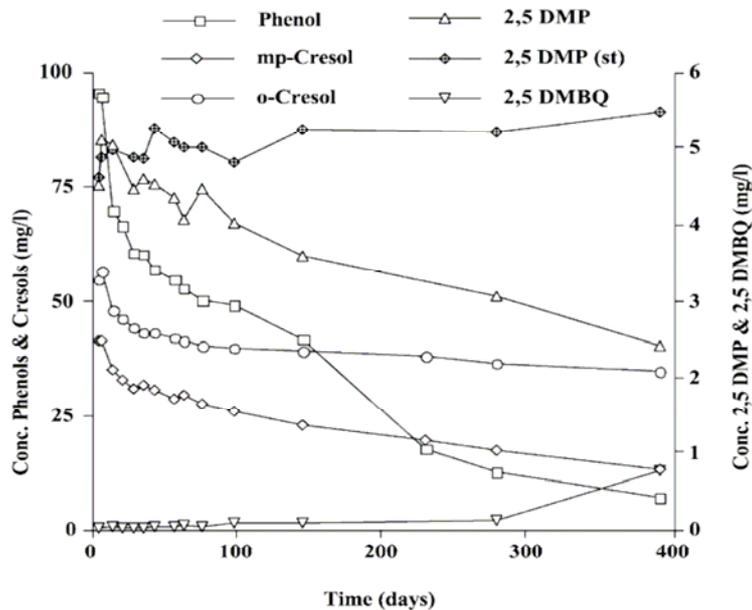


Abbildung 5.4-12: Verlauf der einzelnen Phenolkonzentrationen in den aeroben Ansätzen über die Versuchsdauer bei einer Gesamtphenolkonzentration von 231 mg/l; 2,5 DMBQ = 2,5 Dimethyl - p - Benzochinolin (siehe dazu Kap. 6.2) [HAR-01].

Eine mögliche Erklärung für die nachlassende Abbauleistung wird in den beim Abbau der Phenole gebildeten toxischen Metabolite gesehen.

In den Ansätzen mit einer Gesamtphenolkonzentration von 652 mg/l (moderately concentrated) konnte ein Abbau erst nach 150 Tagen beobachtet werden. Die Abbauraten entsprachen in etwa denen der zweiten Abbauphase der geringer konzentrierten Ansätze (siehe Tabelle 5-10). Die Versuche mit Konzentrationen von circa 5.000 mg/l (concentrated) zeigten keinerlei Abbau.



Tabelle 5-10: Zusammenfassung der Abbauergebnisse in den aeroben und anaeroben Batchversuchen [HAR-01].

	Phenol	<i>o</i> -Cresol	<i>m/p</i> -Cresol	2,6-DMP	2,4-DMP	2,5-DMP
Aerobic microcosms						
<i>Dilute (non-sterile), first phase</i>						
Initial concentration (mg l ⁻¹)	76	45	33	8	5	4
<i>k</i> ₁ (day ⁻¹)	0.080	0.049	0.088	0	0	0.054
Period (days)	5–80	5–180	5–100	0–100	0–100	5–100
<i>Dilute (non-sterile), second phase</i>						
Concentration (mg l ⁻¹)	24	23	12	8	5	3
<i>k</i> ₂ (day ⁻¹)	0.020	0.068	0.026	0.002 ^a	0.006 ^a	0.008
Period (days)	80–280	100–280	100–280	100–400	100–400	100–400
Final concentration (mg l ⁻¹)	0	0	0	4	0.5	0.3
<i>Moderately dilute (non-sterile), first phase</i>						
Initial concentration (mg l ⁻¹)	95	55	41	10	7	5
<i>k</i> ₁ (day ⁻¹)	0.047	0.047	0.029	0	0	0.054
Period (days)	5–100	5–125	5–125	0–125	5–125	0–125
<i>Moderately dilute (non-sterile), second phase</i>						
Concentration (mg l ⁻¹)	50	40	25	10	6	4
<i>k</i> ₂ (day ⁻¹)	0.007	0.001	0.002	0.001 ^a	0.002 ^a	0.002
Period (days)	100–400	125–400	125–400	125–400	125–400	125–400
Final concentration (mg l ⁻¹)	7	35	13	8	4	2
<i>Moderately concentrated (non-sterile), first phase</i>						
Initial concentration (mg l ⁻¹)	320	170	110	23	17	12
<i>k</i> ₁ (day ⁻¹)	0	0	0	0	0	0
Period (days)	0–150	0–150	0–150	0–100	0–100	0–150
<i>Moderately concentrated (non-sterile), second phase</i>						
Concentration (mg l ⁻¹)	320	170	110	23	17	12
<i>k</i> ₂ (day ⁻¹)	0.002	0.001	0.001	0.001 ^a	0.002 ^a	0.0005
Period (days)	150–400	150–400	150–400	100–400	100–400	150–400
Final concentration (mg l ⁻¹)	220	155	90	20	10	11
Anaerobic microcosms						
<i>Dilute (non-sterile)</i>						
Concentration (mg l ⁻¹)	91	54	33	8	5	4
<i>k</i> ₁ (day ⁻¹)	0	0	0.013	0	0	0
Period (days)	–	–	80–160	–	–	–
Final concentration (mg l ⁻¹)	91	54	12	8	5	4

In den anaeroben Experimenten konnte nur ein Abbau von *p*-Methylphenol in dem stark verdünnten Grundwasser mit einer Gesamtphenolkonzentration von 199 mg/l (dilute) nachgewiesen werden. Der Abbau begann nach einer lag-Phase von 80 Tagen. Verantwortlich dafür waren eine Nitrat-, Sulfat- und Eisen(III)-Reduktion. Ein Abbau weiterer Substanzen in diesem oder in den weiteren Ansätzen konnte nicht nachgewiesen werden (siehe Tabelle 5-10).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Prozess der Denitrifikation mit Hilfe von Batchansätzen untersucht. Dazu wurde Grundwasser aus der Messstelle 12 (außerhalb der



Schadstoffprobe) in einer Tiefe von 60 – 70 m entnommen. Den Proben wurde zusätzlich Sediment vom Standort beigefügt.

Da das entnommene Grundwasser nur Spuren von Phenolen und relativ wenig Nitrat enthielt, mussten diese Stoffe noch hinzugefügt werden. Da p-Methylphenol die Substanz mit der höchsten Konzentration in der Schadstoffprobe ist und es eine relativ kurze lag-Phase zeigte, wurde diese Substanz für die Durchführung der Abbaubersuche ausgewählt und in einer Konzentration von 200 mg/l eingesetzt. Der Elektronenakzeptor Nitrat wurde in Form von KNO_3 hinzugefügt.

Zwei Ansätze wurden nach 12 Tagen einmalig mit 1.000 mg/l Nitrat dotiert (Ansatz A + B). Ein weiterer Ansatz erhielt bereits zu Beginn 40 mg/l und nach 12 Tagen weitere 1000 mg/l (Ansatz C). Im Ansatz C setzte die Denitrifikation bereits nach 3 Tagen ein und eine rasche Reduktion von Nitrat zu Nitrit war zu verzeichnen. In den anderen beiden Ansätzen setzte die Denitrifikation erst nach der Zugabe der 1000 mg/l Nitrat nach 12 Versuchstagen ein. Bereits nach 35 Tagen war das p-Methylphenol vollständig reduziert (siehe Abbildung 5.4-13).

Gleichzeitig konnte ein Abbau des in geringer Konzentration enthaltenen Phenols beobachtet werden, währenddessen o - Methylphenol in diesem Zeitraum nicht abgebaut wurde.

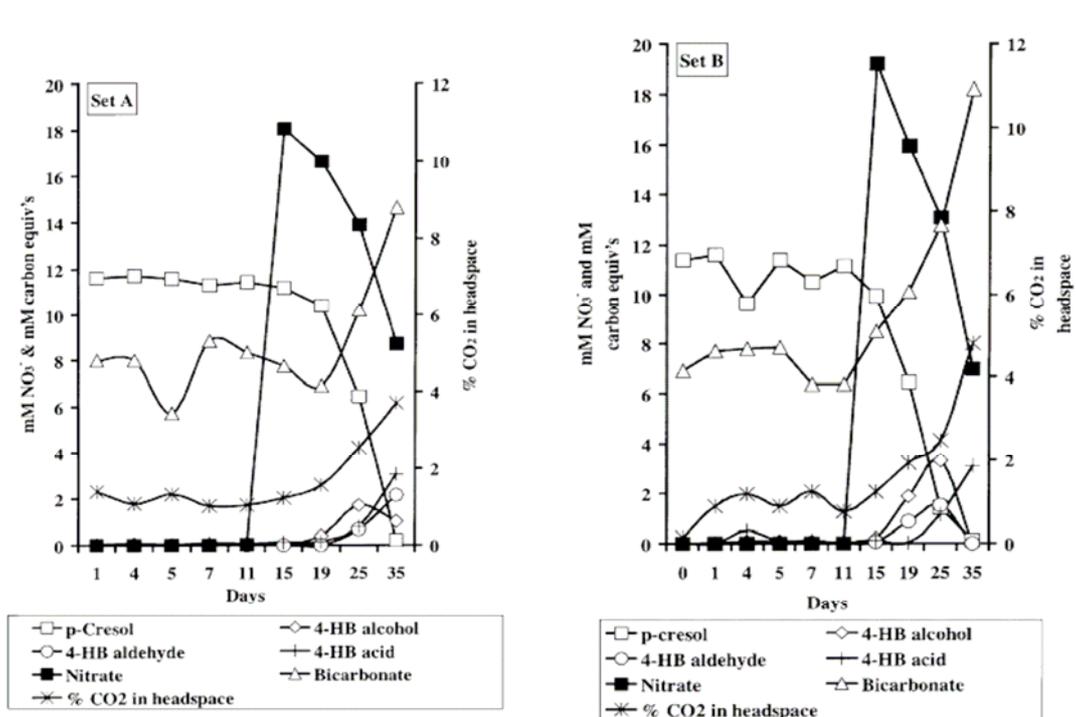


Abbildung 5.4-13: Konzentrationsprofile von p-Methylphenol, Nitrat, Bicarbonat, CO₂ und einige Abbauprodukte (siehe dazu Kap. 6.2), Nitratreduktion geht einher mit einer p-Methylphenol Reduktion und einem Auftreten diverser Abbauprodukte, einem Anstieg von TIC und CO₂ [SPENCE-01b].

Um mikrobiell aktive Zonen in der Schadstoffprobe zu identifizieren, wurden in Proben der zwei Mulilevel-Messstellen BH 59 und BH 60 die Zellzahlen analysiert (Abfiltern der Mikroorganismen; anfärben der DANN mit Acridine Orange und mikroskopieren mit dem



Fluoreszenzmikroskop). Ferner wurde die metabolische Aktivität mit Hilfe des API-Index bestimmt (API 20NE – Streifen, die eine Vielzahl von Testsubstraten enthalten, wurden zur Messung der metabolischen Aktivität genutzt; Bewertungsskala von null (kein Wachstum) bis 49 (Wachstum auf allen Substraten positiv)). Desweiteren wurde die Mikrobiologie auf ihr Phenolabbaupotential und die Fähigkeit zur Sulfat- und Nitratreduktion untersucht.

In der weniger belasteten Messstelle 59 reichte die Zellzahl von $2 \cdot 10^5$ bis $7 \cdot 10^6$ pro ml, wobei in allen Tiefen Zellen nachgewiesen werden konnten. Die mikrobielle Aktivität zeigte allerdings in einer Tiefe von 17 bis 23 m (Orte der stärksten Kontamination) einen Tiefstand (siehe Abbildung 5.4-14). Die Messstelle 60 enthielt zwischen $7 \cdot 10^4$ und $6 \cdot 10^6$ Zellen pro ml, jedoch waren in einer Tiefe von 23 m, 26 m und 33 m (Orte der stärksten Kontamination mit einer höheren Konzentration als in der Messstelle 59) keine Zellen messbar. Das gleiche negative Bild zeigte sich bei der Ermittlung der metabolischen Aktivität in diesen Tiefen (siehe Abbildung 5.4-15).

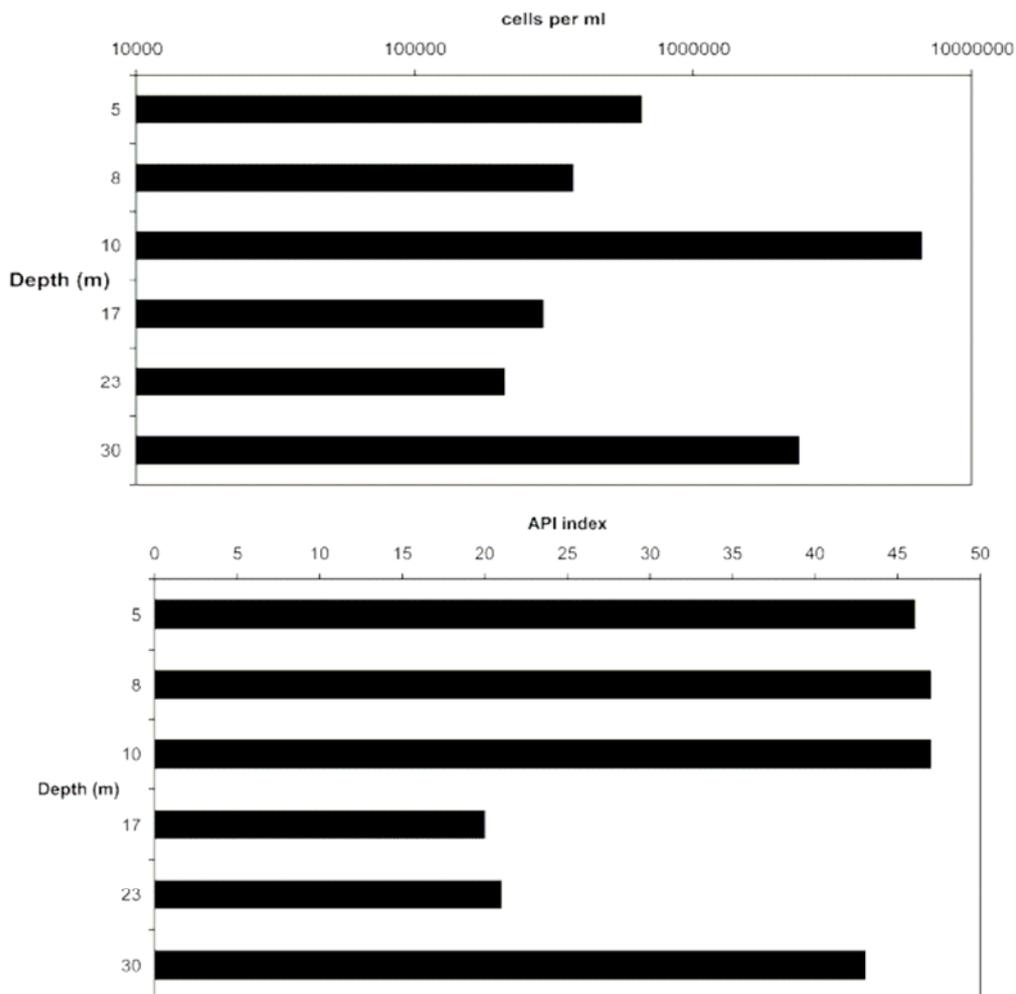


Abbildung 5.4-14: Zellzahl (oben) und Aktivität (unten) über die Tiefe in der Messstelle 59, GPK = Gesamtphenol-konzentration in mg/l [PICK-01].

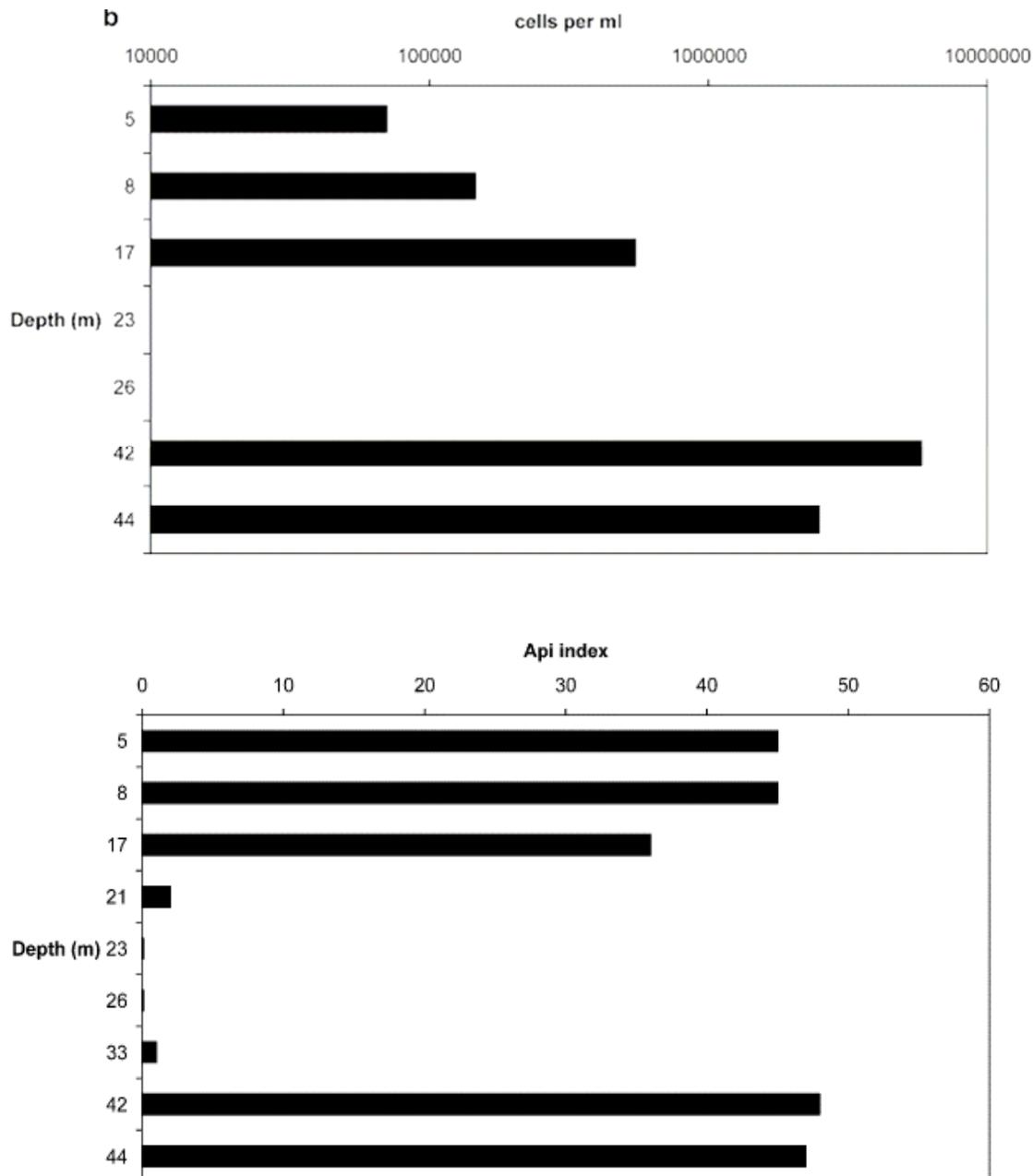


Abbildung 5.4-15: Zellzahl (oben) und Aktivität (unten) über die Tiefe in der Messstelle 60, GPK = Gesamtphenol-konzentration in mg/l [PICK-01].

Beide Messstellen zeigten in den Tiefen mit der höchsten Konzentration (BH 59 - 10 bis 30 m und BH 60 - 17 bis 42 m) die geringste Aktivität. Im Allgemeinen zeigten die Kulturen beider Messstellen unter aeroben Bedingungen eine höhere Aktivität als unter anaeroben Verhältnissen.

Denitrifizierer ließen sich in beiden Messstellen nachweisen, aber nicht in den Tiefen von 17 m bis 23 m (BH 59) und 23 m bis 33 m (BH 60). Sulfatreduzierer waren bis zu einer Tiefe



von 17 m in BH 59 zahlreich nachweisbar (bis zu 60 Zellen pro ml). Darunter war die Zahl viel geringer (2 bis 15 Zellen pro ml). In BH 60 konnten sie außer in der Tiefe von 23 m bis 26 m mit bis zu 60 Zellen pro ml nachgewiesen werden. Methanogenese war in beiden Messstellen außer in der Tiefe von 33 m in BH 60 belegbar (siehe Tabelle 5-12).

Tabelle 5-11: Übersicht über das Vorhandensein der wichtigsten reduzierenden Bakterien über die Tiefe von BH 59 und BH 60 [PICK-01]

Borehole/ depth (m)	Phenol ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Bacterial group or activity		
		Sulphate reducing bacteria ^a	Methanogens ^b	Denitrifying activity ^c
59/5	<1	–	+	+
59/8	<1	+	+	+
59/10	<1	+	+	+
59/17	50	+	+	–
59/23	95	+	+	–
59/30	56	+	+	+
60/5	<1	+	+	+
60/8	<1	+	–	+
60/17	<1	+	+	+
60/23	1007	–	+	–
60/26	1004	–	+	–
60/33	2665	+	–	–
60/42	73	+	+	+
60/44	52	+	+	+

In einer weiteren Untersuchung zur Mikrobiologie wurden die Zellzahlen der restlichen 20 Monitoringbrunnen bestimmt. Die Zahl reichte von 10^4 bis zu $3,6 \cdot 10^6$ pro ml. Die Analysen ergaben Zellgrößen von 1 mm bis 10 mm. Bei Proben aus den unkontaminierten Messstellen konnten Bakterien auf allen Medien kultiviert werden. Obwohl in einigen belasteten Messstellen die Zellzahlen auch relativ hoch waren, konnten hier nur wenige kultivierbare Bakterien isoliert werden.

Das dauerhafte Vorhandensein der Schadstoffe hat bisher zu keiner Ausbildung einer Monokultur geführt. Im Gegenteil – mit 500 kultivierbaren Bakterienarten war die Diversität relativ groß (siehe Tabelle 5-12). Außerdem konnte bei einer hohen Schadstoffkonzentration, im Gegensatz zu Bakterienzahl und Aktivität, kein Rückgang der Diversität verzeichnet werden (siehe Tabelle 5-12).



Tabelle 5-12: Übersicht über die mikrobielle Aktivität und Diversität in den Monitoringbrunnen [WILL-01].

Borehole	Activity profile (API index)	Activity index ^a	Diversity index ^b	Number of isolates tested
1	1557773	35		
3d	5577773	41	0.8	39
9d	300000	3		
9m	1300051	10		
12	1577773	37	0.73	48
13	5777773	43		
14	0	0	0.92	12
15	0	0	1	7
40	0	0	0.86	22
41	1457773	34	0.59	41
42	1757753	36		
43	300000	3	0.73	48
44	1777773	39		
45d	1353773	29		
45s	1357573	34		
48	1557773	35	0.73	48
49	nd	nd	0.85	48
51	nd	nd	0.71	48
55	1047573	30		
57	1457773	34		
58	nd		0.8	44

^a Sum of individual values in activity profile column, e.g. for BH 1; 1+5+5+7+7+7+3=35.

^b Number of phenotypes divided by number of isolates.

Unter aeroben Bedingungen zeigten die Kulturen aller Messstellen hohe Phenolabbauraten. Denitrifizierer ließen sich in allen Proben nachweisen, wohingegen Sulfatreduzierer nur in den Messstellen 44 und 48 gefunden werden konnte. Dabei besteht allerdings eine starke Abhängigkeit der mikrobiellen Aktivität von der Schadstoffkonzentration.

In Abbildung 16 wurde die Abhängigkeit der Aktivität der Mikroorganismen vom DOC-Gehalt dargestellt. Es zeigt sich hier, dass die Aktivität bei einer DOC-Konzentration von größer als 60 mg/l sehr niedrig oder gar nicht vorhanden war.

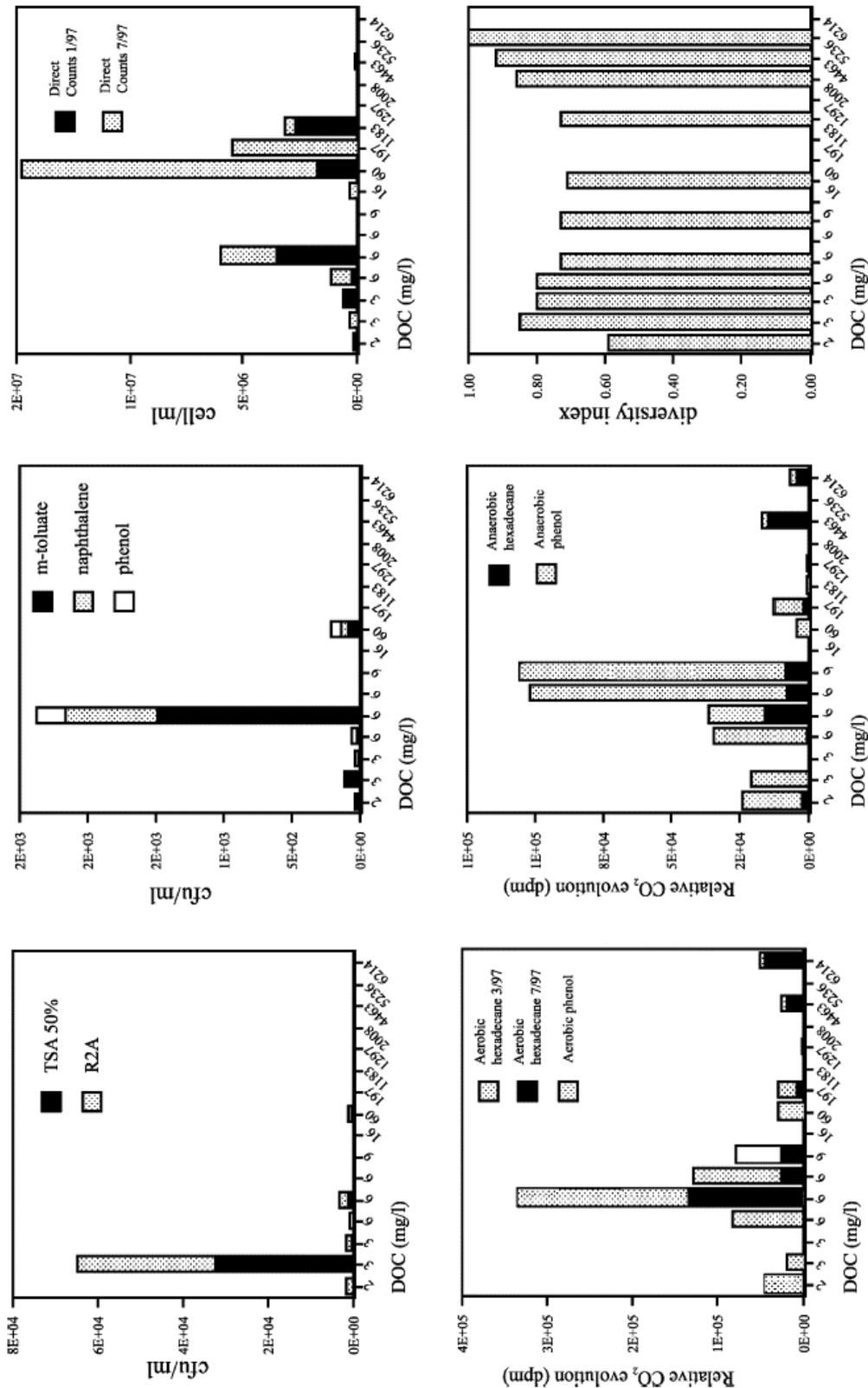


Abbildung 5.4-16: Beziehungen zwischen DOC-Gehalt und mikrobiellen Messungen [WILL-01].



Anhand von Messdaten aus den beiden Multilevel – Messstellen wurde in einer weiteren Untersuchung die Abhängigkeit der sulfatreduzierenden Prozesse von der Konzentration der Phenole untersucht. Die Reduktion von Sulfat geht dabei einher mit einem Anstieg der Sulfidkonzentration. So konnten durch Isotopenbestimmung in den Proben über die Tiefe der Messstelle Zonen mit Sulfatreduktion identifiziert werden. Die Messwerte der Messstellen BH 59 und BH 60 sind in Tabelle 7 zu sehen. Dabei ließ sich feststellen, dass die mikrobielle Sulfatreduktion ab einer Gesamtphenolkonzentration von 2.000 mg/l gehemmt wird. In Tabelle 7 ist dies in BH 59 in einer Tiefe von 24 bis 29 m und in BH 60 in einer Tiefe von 22 bis 41 m zu erkennen. Die bakterielle Sulfatreduktion erreicht hingegen in BH 59 bei einer Tiefe von 12 m ihren Höchststand. In BH 60 war aufgrund der durchgängig hohen Konzentrationen an Gesamtphenol kaum oder keine Sulfatreduktion zu verzeichnen.

Tabelle 5-13: Messwerte von TPC (Total Phenolic Concentration), Sulfat und $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ und $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ über die Tiefe von BH 59 und BH 60 [SPENCE-01b].

Borehole 59, May 1998					Borehole 60, May 1998				
Depth (m)	TPC ^a (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Depth (m)	TPC ^a (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
5	0	64.5	-0.2	3.2	4	0	35.3	1.7	3.5
6	0	66.3	-1.2	ND	5	0	33.5	1.6	ND
7	0	69.5	-2.2	4.2	6	0	34.4	ND	ND
8	0	66.0	0.0	ND	7	0	39.5	0.9	ND
9	0	70.1	-2.9	3.2	8	0	38.1	1.1	ND
10	0	41.3	17.0	8.5	9	0	39.4	1.8	ND
11	71	29.3	19.8	9.7	10	0	40.9	1.2	ND
12	251	22.4	27.4	ND	11	0	41.6	1.5	3.1
13	221	17.9	23.0	11.5	12	0	47.9	ND	ND
14	209	16.9	26.2	12.1	13	0	58.8	2.4	ND
17	773	61.8	13.0	12.2	14	0	87.5	ND	ND
18	844	54.1	11.0	ND	15	0	86.9	ND	ND
19	833	58.7	11.9	ND	16	0	88.7	ND	ND
21	1140	64.1	10.9	10.4	17	0	99	3.4	5.8
22	825	55.5	13.1	ND	18	0	116	ND	ND
23	1577	68.7	9.6	ND	19	0	131	2.8	6.4
24	1787	68.4	9.7	12.7	20	0	133	ND	ND
25	4623	132.0	ND	ND	21	491	247	4.1	9.8
26	4988	145.0	6.0	ND	22	2116	458	5.0	11.2
27	5823	184.0	2.6	12.6	23	2542	506	5.8	ND
28	4630	146.0	5.1	ND	24	2425	517	5.4	ND
29	4110	132.0	5.4	ND	25	2283	483	ND	ND
30	594	72.8	0.4	5.5	26	2479	533	4.1	12.2
					27	2824	544	ND	ND
					28	3078	341	4.3	ND
					29	3079	375	ND	ND
					30	2878	351	4.4	10.7
					31	2770	373	ND	ND
					32	5482	357	5.4	ND
					33	7527	317	ND	ND
					34	7283	321	5.2	10.4
					35	6046	245	ND	ND
					36	4989	199	5.6	ND
					37	5151	199	ND	ND
					38	3421	106	6.4	ND
					39	3588	83	ND	ND
					40	2588	139	4.8	11.2
					41	2611	143	ND	ND
					42	112	115	5.4	ND
					43	82	101	ND	ND
					44	100	98.7	6.7	6.2

5.4.4.2 Identifizierte Zwischen- und Abbauprodukte beim Abbau der Phenole

Bei den durchgeführten Batchexperimenten konnten Zwischen- und Abbauprodukte des Phenolabbaus nachgewiesen werden.

Beim aeroben Abbau von Phenol und 2-, 3-, oder 4-Methylphenol auf dem Catecholweg entstehen normalerweise die Zwischenprodukte Catechol, 3-Methylcatechol oder 4-Methylcatechol (siehe Abbildung 5.4-17). In den analysierten Proben der Verdünnungsversuche konnte allerdings nur 3-Methylcatechol nachgewiesen werden.

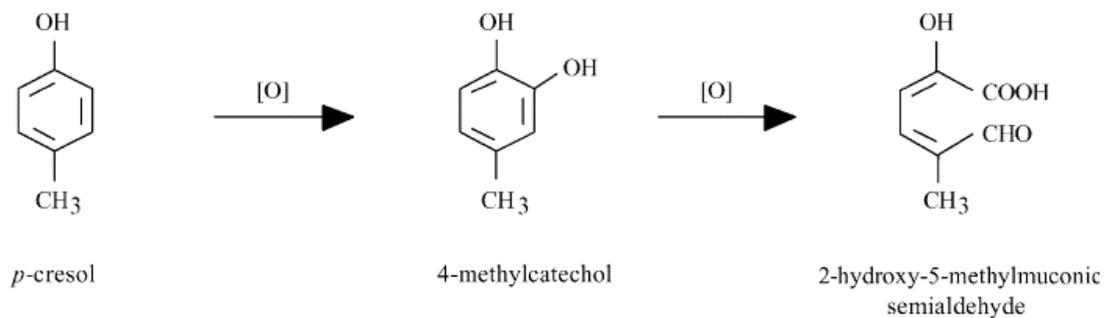


Abbildung 5.4-17: Aerober Abbauweg für p-Methylphenol [HAR-01].

In den Batchansätzen mit einer Gesamtphenolkonzentration von 171 mg/l (dilute) und 213 mg/l (moderately dilute) konnte eine weitere, zunächst unbekannte Substanz registriert werden. In den verdünnten Ansätzen ließ sich der Stoff ab dem 80sten Versuchstag messen, wobei die Konzentration bis zum Versuchsende nach 390 Tagen noch anstieg. Die Substanz konnte schließlich als 2,5-Dimethyl-p-benzochinon (2,5-DMPQ) identifiziert werden, welches beim Abbau von 2,5-Dimethylphenol entsteht (siehe auch Abbildung 5.4-12). Da in der Literatur bisher noch kein Abbauweg existiert, wurde in Anlehnung an den aeroben Abbau von 2,6-Dimethylphenol der Abbauweg in Abbildung 18 vorgeschlagen.

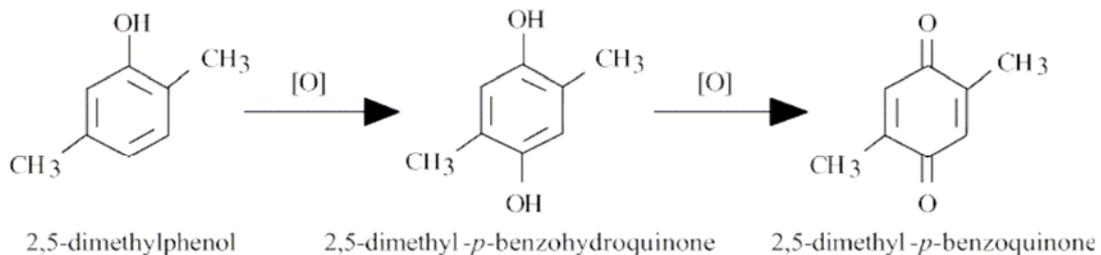


Abbildung 5.4-18: Vorgeschlagener aerober Abbauweg für 2,5-Dimethylphenol [HAR-01].

In den anaeroben Ansätzen der Verdünnungsreihen wurde nur das p-Methylphenol abgebaut. Ein typischer Weg für den anaeroben Abbau dieser Verbindung ist in Abbildung

19 zu sehen. 4-Hydroxybenzoesäure konnte in den Proben nachgewiesen werden, allerdings konnte kein Anstieg der Konzentration mit der Reduktion von *p*-Methylphenol registriert werden. Die Substanzen 4-Hydroxybenzylalkohol und 4-Hydroxybenzaldehyd ließen sich jedoch nicht nachweisen.

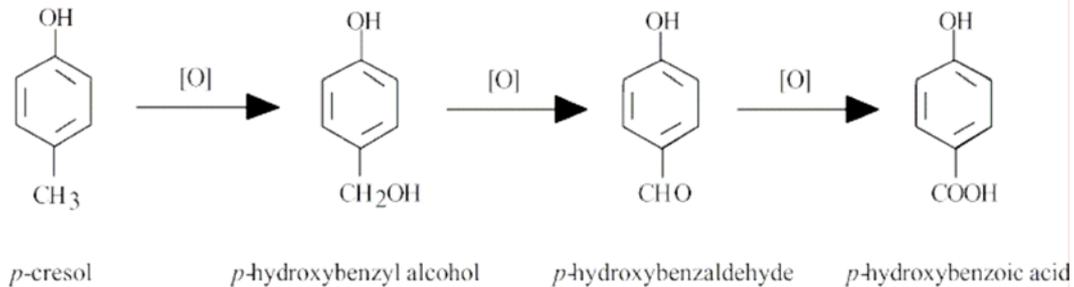


Abbildung 5.4-19: Anaerober Abbauweg für *p*-Methylphenol [HAR-01].

Außerdem konnte in den stark konzentrierten Ansätzen die 4-Hydroxybenzoesäure in weit höheren Konzentrationen nachgewiesen werden als der Konzentrationsrückgang des Methylphenols stöchiometrisch erwarten ließ. Aufgrund dieser Befunde wird vermutet, dass der typische Abbauweg aus Abbildung 19 für *p*-Methylphenol nicht in Frage kommt.

Allerdings wurde in den Ansätzen eine unbekannte Substanz identifiziert, deren Konzentration mit dem Abbau von *p*-Methylphenol anstieg. Dieser Stoff konnte mit der vorhandenen Analysentechnik nicht identifiziert werden. Die Retentionszeit lag mit 9 Minuten zwischen den Retentionszeiten von 4-Hydroxybenzylalkohol (5,6 min) und 4-Hydroxybenzaldehyd (13,4 min).

In den Batchversuchen zur Denitrifikation konnten die Substanzen 4-Hydroxybenzylalkohol, 4-Hydroxybenzaldehyd und 4-Hydroxybenzoesäure gemäß dem typischen Abbauweg nach Abbildung 19 nachgewiesen werden (siehe Abbildung 13). Dabei konnte im Verlauf des Experimentes ein Absinken der 4-Hydroxybenzylalkohol und 4-Hydroxybenzaldehyd bei einem gleichzeitigen Anstieg der 4-Hydroxybenzoesäurekonzentration verzeichnet werden.

5.4.4.3 Modellierung

Mit dem Reaktiven Transportmodell MIN3P wurden die Transport- und Reaktionsprozesse sowie das Natural Attenuation Potential an diesem Standort untersucht. Mit diesem Modell sollten die Resultate aus den Felddaten nachvollzogen werden und quantitative Aussagen zu den Abbauprozessen gewonnen werden. Dazu wurden physikalischer Transport, biogeochemische und anorganische Reaktionsprozesse betrachtet. Die verwendeten Daten stammen von der Beprobung der 20 Monitoringbrunnen und der 2 Multilevel-Messstellen, wobei die Messwerte zu Gunsten der Multilevel-Messstellen gewichtet wurden. Dabei wurden folgende Randbedingungen festgelegt:



- Stattfinden von aeroben Reduktionsprozessen, Denitrifikation, Manganreduktion, Eisenreduktion, Sulfatreduktion und Fermentation mit Substrat- und Elektronenakzeptorlimitierung
- Denitrifikation wird bei Anwesenheit von O_2 gehemmt
- Manganreduktion, Eisenreduktion, Sulfatreduktion und Methangärung werden bei Anwesenheit von O_2 und NO_3^- gehemmt
- Hemmung der Sulfatreduktion bei hohen Phenolkonzentrationen
- Es wurden nur Abbauprozesse mit CO_2 als Endprodukt betrachtet

Alle physikalischen Parameter für die Transportmodellierung basieren auf den durchgeführten hydrogeologischen Untersuchungen. Im Laufe der Untersuchungen wurden 1D und 3D-Simulationen für eine Zeitdauer von 47 Jahren durchgeführt. Dafür wurde die Schadstofffahne in zwei Fließpfade unterteilt: Fließpfad I ist tiefer gelegen und besitzt eine höhere Schadstoffbelastung, Fließpfad II liegt im oberen Bereich der Schadstofffahne mit einer geringeren Phenolkonzentration (siehe Abbildung 5.4-20).

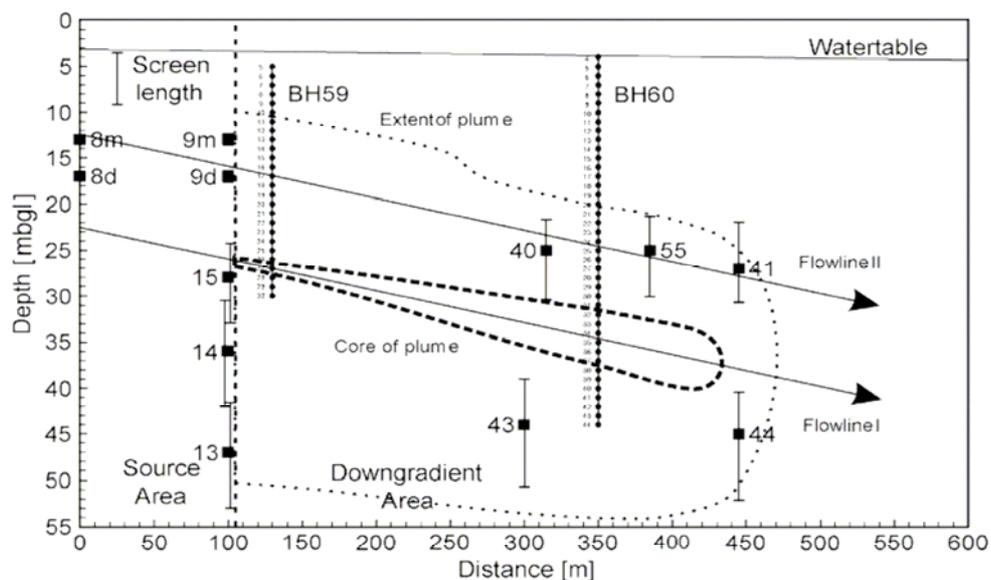


Abbildung 5.4-20: Lage der größten Kontamination (gestrichelte Linie) und Umfang der Schadstofffahne (gepunktete Linie) in vertikaler Ansicht, Lage und Verfilterung der Monitoringbrunnen und die Anordnung der Fließpfade [MAY-01].

Die modellierten 1D-Ergebnisse für Fließpfad I zeigen, dass die Konzentrationen von Sauerstoff und Nitrat über die Schadstofffahne gleich null sind, da sie bereits auf den ersten Metern restlos aufgebraucht wurden. Die Werte steigen erst außerhalb der kontaminierten Fläche sprunghaft wieder an und dort kommt es auch zum starken Verbrauch durch aerobe Atmung und Denitrifikation. Eine Sulfatreduktion war nicht zu verzeichnen. Der TIC Gehalt ist über den Fließweg konstant, woraus man schließen kann, dass der TIC nicht aus Abbauprozessen in der Schadstofffahne stammt. Außerdem wird sorbiertes Ca^{2+} und Mg^{2+}



durch Na^+ desorbiert und die Konzentrationen von Ca^{2+} und Mg^{2+} in Lösung steigen an, während die Na^+ - Konzentration sinkt. Der pH-Wert liegt bei 5,5 – 6,5 über die komplette Schadstofffahne (siehe Abbildung 5.4-21 sowie Abbildung 5.4-22).

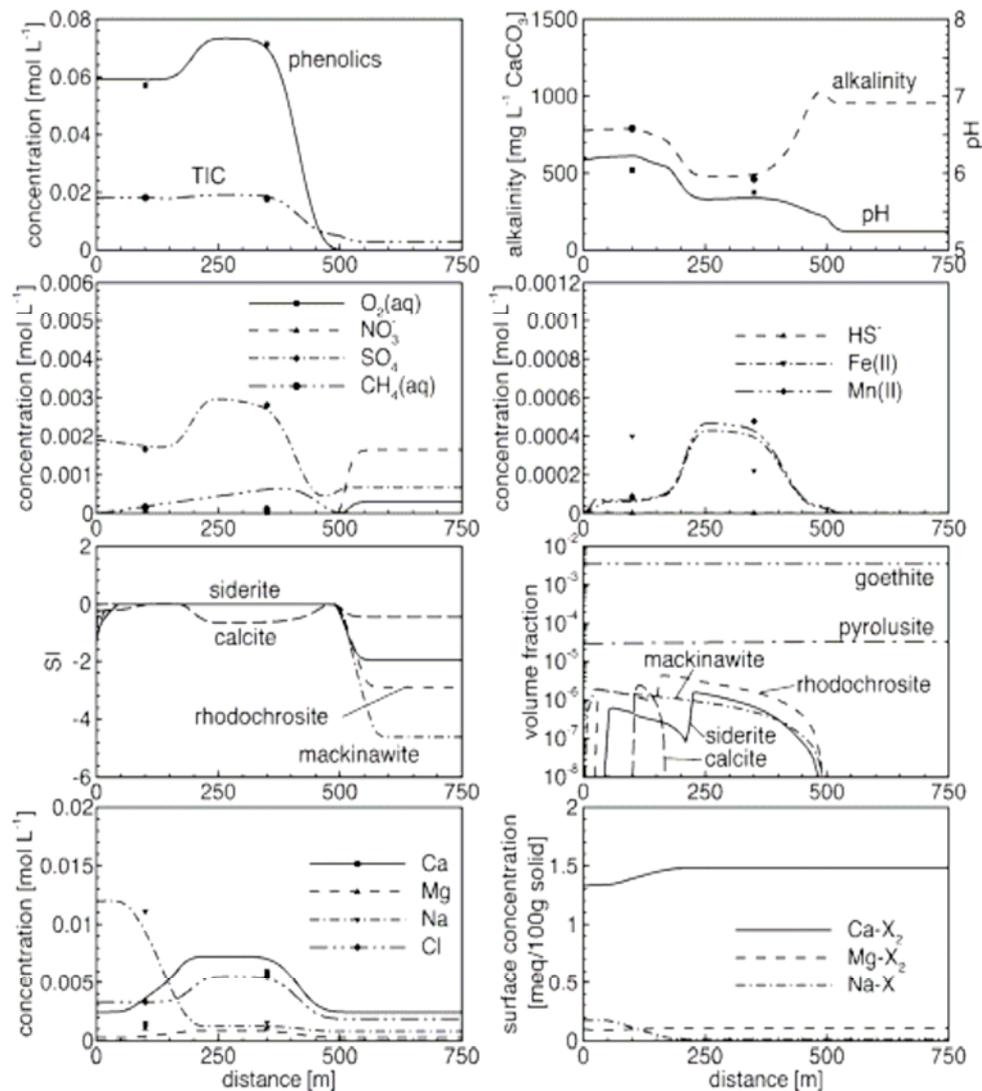


Abbildung 5.4-21: Ergebnisse der 1D – Modellierung für Fließpfad 1 [MAY-01].

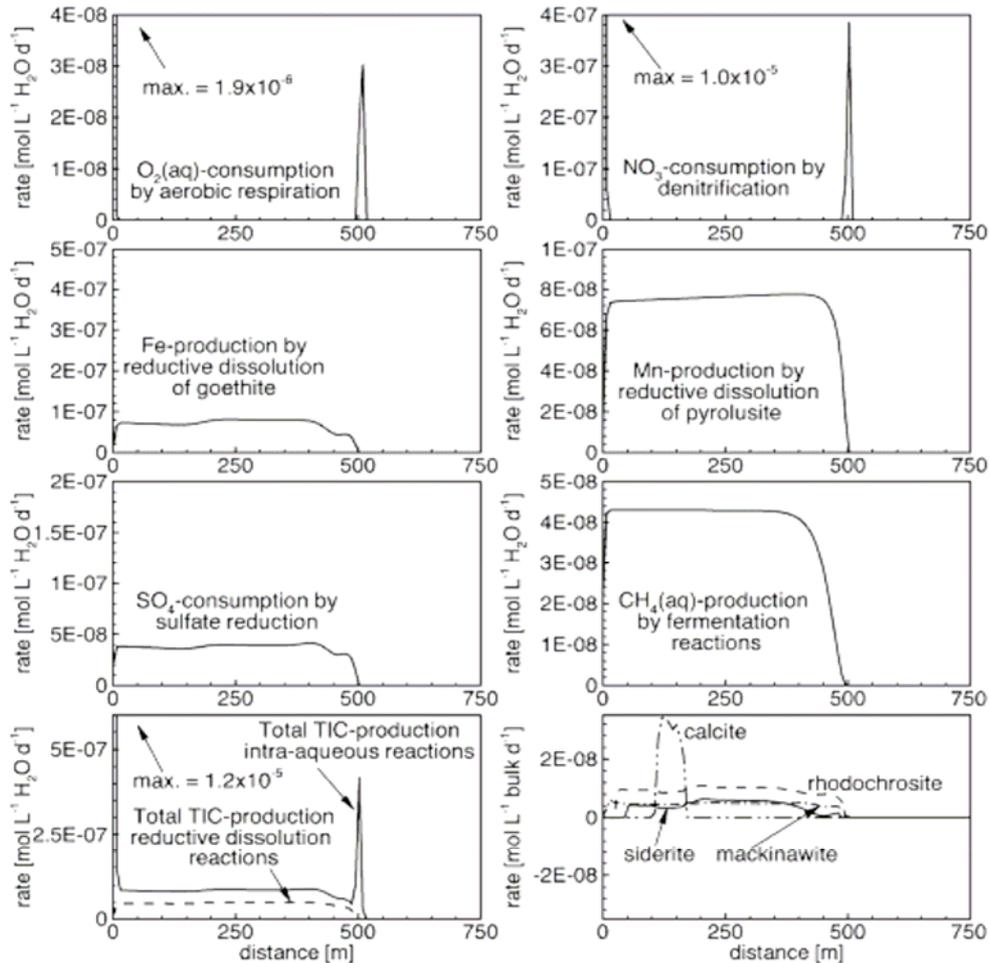


Abbildung 5.4-22: Modellierung von Verbrauch und Produktion der wichtigsten Redoxindikatoren und des TIC für Fließpfad 1 [MAY-01].

Die Simulation für Fließpfad II zeigt ähnliche Ergebnisse. Aufgrund der niedrigeren Phenolkonzentrationen ist hier allerdings eine höhere Sulfatreduktion zu verzeichnen (siehe Abbildung 5.4-23 sowie Abbildung 5.4-24).

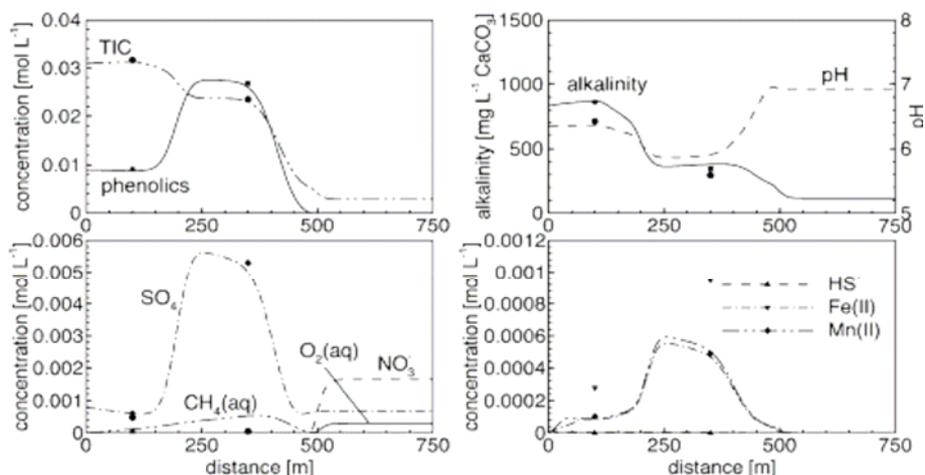


Abbildung 5.4-23: Ergebnisse der 1D-Modellierung für Fließpfad 2 [MAY-01].

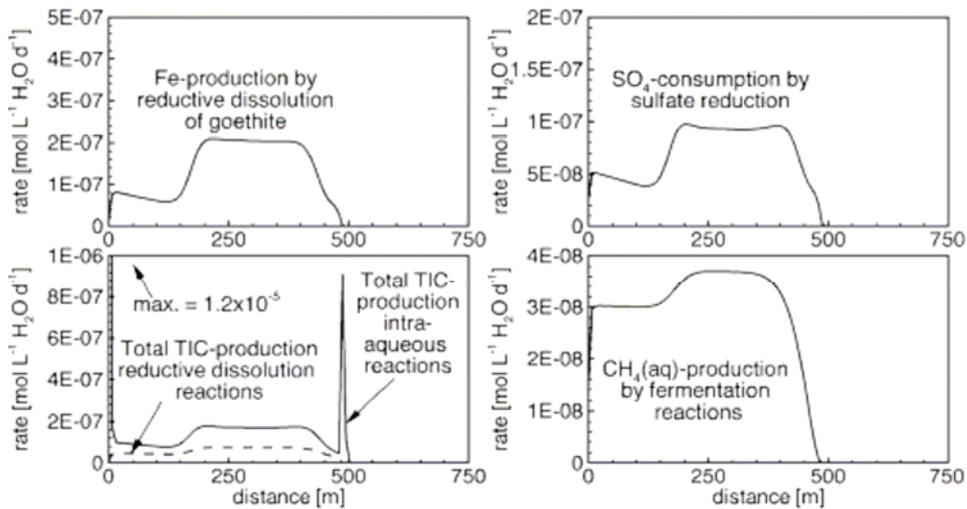


Abbildung 5.4-24: Modellierung von Verbrauch und Produktion der wichtigsten Redoxindikatoren und des TIC für Fließpfad 2 [MAY-01].

Im Großen und Ganzen spiegeln die Ergebnisse der Modellierung die Resultate der Beprobung aller Monitoringbrunnen wieder.

In der zusätzlich durchgeführten 3D-Simulation lässt sich sehr gut erkennen, dass die Elektronenakzeptoren Sauerstoff und Nitrat auf den ersten Metern komplett verbraucht werden und die Konzentrationen erst wieder außerhalb der Schadstofffahne sprunghaft ansteigen. Mit dem Vorhandensein der Elektronenakzeptoren geht auch eine hohe Abbaurate der Phenole einher (siehe Abbildung 5.4-25).

Bei der Berechnung der Massenbilanz wurde ein Eintrag von 520 Tonnen an Schadstoffen kalkuliert. Der Anteil der aeroben Atmung und der Denitrifikation an den gesamten Abbauprozessen wurde mit 55 % ermittelt. Weitere wichtige Abbauprozesse sind die Sulfatreduktion und die Methangärung. (siehe Tabelle 5-15).

Tabelle 5-14: Ergebnisse der durchgeführten Massenbilanz anhand der Resultate der 1D- und 3D-Modellierung [MAY-01].

	O ₂	NO ₃	MnO ₂	FeOOH	SO ₄	Fermentation	Total
Plume interior (kg, Flowline I)	–	–	337.0	168.5	742.3	1045.7	2293.5
Plume interior (kg, Flowline II)	–	–	321.1	405.3	1510.9	855.9	3093.2
Plume fringe (kg)	758.5	5558.3	–	–	–	–	6316.8
Absolute contaminant mass degraded (kg)	758.5	5558.3	658.1	573.8	2253.2	1901.6	11703.5
Absolute contaminant mass degraded (wt.%)	0.14	1.1	0.13	0.11	0.43	0.36	2.2
Relative contribution of electron acceptor (%)	6.5	47.5	5.6	4.9	19.3	16.2	100.0

Allerdings beträgt der Abbau der gesamten eingetragenen Schadstoffe in den Aquifer über 47 Jahre nur 2 %. Es ist damit unrealistisch, dass diese Schadstoffmenge in absehbarer Zeit auf natürlichem Weg abgebaut wird.

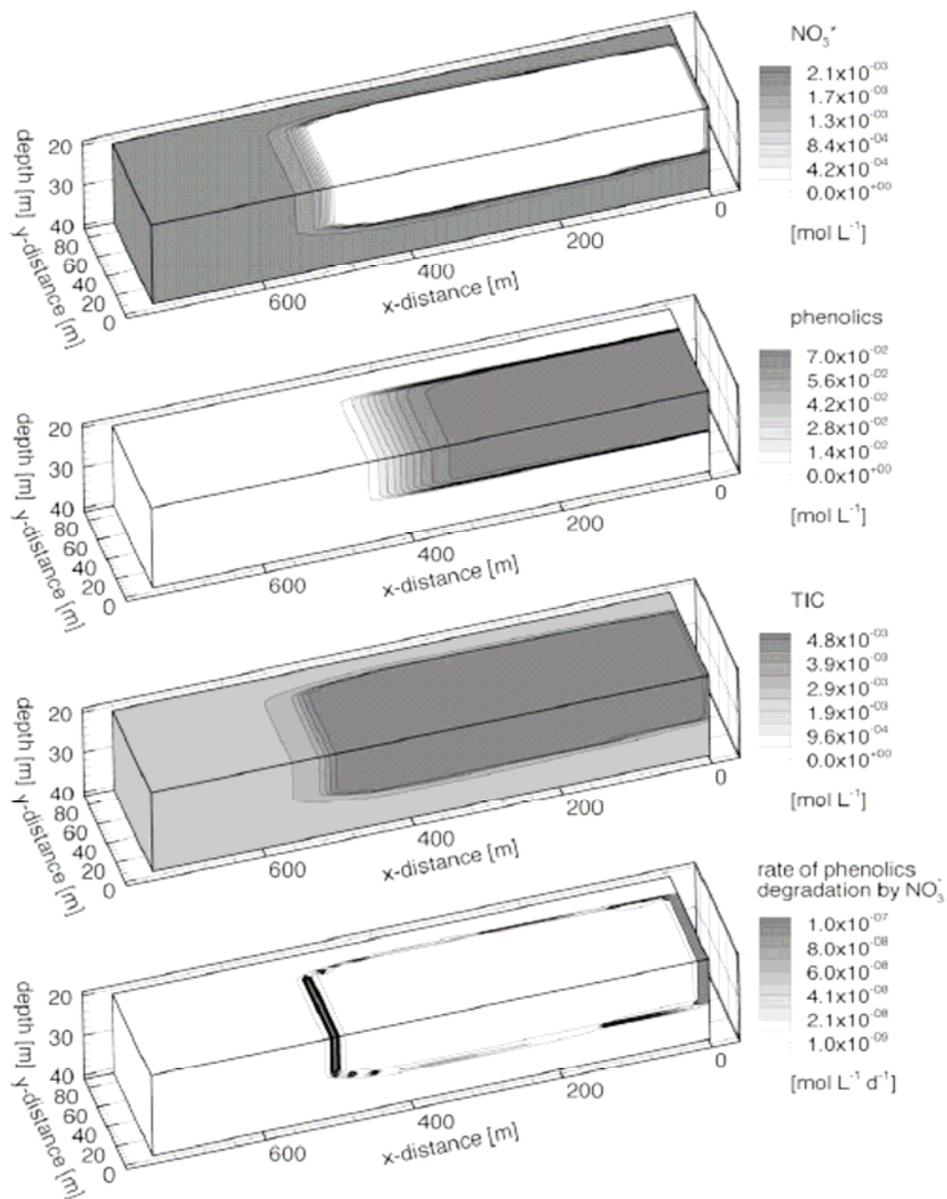


Abbildung 5.4-25: 3D – Modellierung der Konzentrationsprofile von Nitrat, Phenole, TIC und Abbaurrate der Phenole [MAY-01].

In einer weiteren Modellierung wurden Simulationen mit einem einfachen Box-Model durchgeführt. Die Daten (physikalische Parameter, hydrogeologische Informationen, Grundwasserchemie), die in das Modell einfließen, stammten von allen Grundwassermonitoringbrunnen im Abstrom des Aquifers. Auf dieser Grundlage wurden

Massen- und Elektronenbilanzen sowie Vorhersagen mit 4 verschiedenen Modellszenarien ermittelt (Monte-Carlo-Analyse). Die Grundlage für die Elektronenbilanzen stellten Redoxreaktionen dar (Oxidation und Reduktion der einzelnen Phenolsubstanzen), deren Endprodukt CO₂ ist. Diese Elektronenbilanzen wurden mit den physikalischen Transportprozessen verknüpft.

In Abbildung 5.4-26 ist das schematische Boxmodell zu sehen. In Tabelle 5-15 sind die dazugehörigen Eingabeparameter dargestellt.

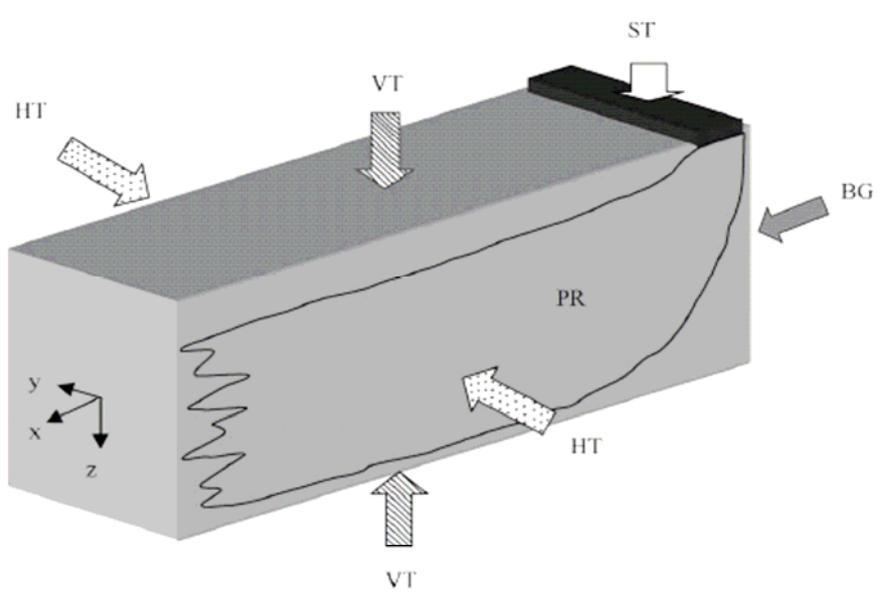


Abbildung 5.4-26: Skizze des Boxmodells (für Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 5-15) [THORN-01b].

Tabelle 5-15: Erläuterung der Eingangsterme [THORN-01b].

Input notation	Input term	Parameter	Comment
Source term (ST)	$I \times A_{source} \times C_{source} \times T$	I A_{source} C_{source} T	Infiltration Area of contaminant spillage at source Concentration of spilled contaminant Reference time or age of plume
Background groundwater (BG)	$n_k \times vel_x \times A_{rear} \times C_{oxidant} \times T$	n_k vel_x A_{rear} $C_{oxidant}$	Aquifer kinematic porosity Horizontal linear velocity Rear cross sectional area of plume Concentration of soluble oxidant
Horizontal transverse (HT)	$n_k \times vel_x \times \alpha_y \times A_{transverse} \times \delta C_{oxidant} / \delta y \times T$	$A_{transverse}$ α_y $\delta C_{oxidant} / \delta y$	Transverse sectional area of plume Horizontal transverse dispersivity Oxidant concentration gradient at plume fringe
Vertical transverse (VT)	$2 \times n_k \times vel_x \times \alpha_z \times A_{plan} \times \delta C_{oxidant} / \delta y \times T$	A_{plan} α_z	Plan cross-sectional area of plume Vertical transverse dispersivity
Plume residuals (PR)	$n_k \times \int C_{residual} \delta V$	$C_{residual}$ δV	Concentration of residual species Volume of aquifer between solute contours



Die verwendeten Messwerte für die verschiedenen Modelle sind in den Anlagen zu sehen. Für die verschiedenen Szenarien wurden diese Werte zwischen Minimum und Maximum variiert und es kamen verschiedene Wahrscheinlichkeitsverteilungen zur Anwendung.

Bei der Modellierung konnte die Bedeutung der Elektronenakzeptoren für den Abbau ermittelt werden. Dabei stand das Nitrat an erster Stelle, gefolgt von Kohlendioxid, Sauerstoff, Sulfat, Mangan und schließlich Eisen.

Die modellierten Werte für den Elektronenakzeptorverbrauch aller 4 Vorhersageszenarien sind in Tabelle 5-16 zusammengefasst.

Tabelle 5-16: Übersicht des modellierten Verbrauches der einzelnen Elektronenakzeptoren [THORN-01b].

Oxidant	Model A	Model B		Model C		Model D	
		Mean	0.95 level	Mean	0.95 level	Mean	0.95 level
O ₂	3.47	53.8	1.7–159	19.6	2.83–51.9	29.7	3.69–82.5
NO ₃	30.5	163	20.8–483	73.7	28.2–171	111	32.8–265
SO ₄	3.36	64.8	–21.8–219	23.4	–12.4–73.5	48	–7.1–129
CO ₂	7.89	7.91	2.91–13	7.87	4.11–11.7	7.89	4.03–12
Mn	1.51	1.51	1.23–1.79	1.5	1.31–1.71	1.51	1.2–1.83
Fe	0.86	0.86	0.71–1.02	0.86	0.76–0.97	0.86	0.69–1.05
Total ^a	39.7	284		119		191	

Daraus lässt sich erkennen, dass die Denitrifikation und die aerobe Atmung die entscheidenden Reduktionsprozesse sind und sie zusammen wichtiger sind als alle anderen Reduktionsprozesse.

Aus der Massenbilanz ließ sich ein vierprozentiger Massenverlust über 50 Jahre ermitteln, womit die Halbwertszeit für diese Kontamination bei 800 Jahren liegen würde. Dieser Wert deckt sich in etwa mit dem der Modellierung mit dem Reaktiven Transportmodell MIN3P, bei der ein zweiprozentiger Massenverlust simuliert wurde.

Das Abbaupotential an den Rändern der Schadstofffahne ist wesentlich höher als im Zentrum. Der Abbau wird entweder durch die Limitierung der bioverfügbaren oxidativen Substanzen (Nitrat, Sulfat, Eisen, Mangan) oder durch die zu hohen toxischen Phenolkonzentrationen gehemmt.

5.4.5 Zusammenfassung

Am Standort einer ehemaligen Kohleteerdestillation in Four Ashes in den englischen West Midlands wurde in den 1990er Jahren eine Schadstoffbelastung im Untergrund festgestellt. Eine intensive Untersuchung des Grundwasserleiters erfolgte 1997. Dazu standen 20 Monitoringbrunnen zur Verfügung, die die horizontale und vertikale Erfassung des Aquifers ermöglichten. Ergänzt wurde das Messfeld im Jahre 1998 durch zwei Multilevelbrunnen.



Bei dem Aquifer handelt es sich um einen Kluftgrundwasserleiter mit einer Porosität von 25 Prozent, in dem sich das Grundwasser mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 m/a nach Nordwesten bewegt. Die Schadstofffahne hat eine Länge von 450 m und einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 20 m erreicht.

Hauptbestandteil der Kontamination sind Phenol und Alkylphenole mit Konzentrationen von bis zu 9 g/l für Phenol und 3 g/l für o-Methylphenol. Der maximale DOC-Gehalt lag bei 15 g/l und der pH-Wert zwischen 5,5 und 6,0. In der Schadstofffahne konnten die Elektronenakzeptoren Sauerstoff und Nitrat nicht nachgewiesen werden, so dass dort nur Eisen(III), Mangan(IV) oder Sulfat für den Bioabbau als Reduktionspartner zur Verfügung stehen. Das Zentrum der Kontamination befindet sich zurzeit 320 m entfernt von der eigentlichen Schadstoffquelle. Nach Norden ist die Schadstofffahne gegenüber einer weiteren, kleinen Kontamination mit einer maximalen DOC-Konzentration von 1,3 g/l und einem maximalen pH-Wert von 9,9 abgegrenzt.

Für das umfangreiche Untersuchungsprogramm, das u.a. mikrobiologische Laborversuche, Isotopenuntersuchungen sowie eine reaktive Transportmodellierung beinhaltet, standen die Schadstoffe Phenol, Methylphenole und Dimethylphenole im Mittelpunkt.

Die Laborversuche zeigen eine Abhängigkeit des aeroben und anaeroben Abbaus der Phenol-Verbindungen von der Höhe der Gesamtphenolkonzentration und der Verfügbarkeit geeigneter Elektronenakzeptoren. So wurden die untersuchten Substanzen Phenol, Methylphenole und Dimethylphenole bei Summenkonzentrationen von bis 650 mg/l im aeroben Milieu im Labor abgebaut. Unter anaeroben Bedingungen und bei einer Gesamtphenolkonzentration von 199 mg/l wurde allerdings nur p-Methylphenol mikrobiell verwertet. Untersuchungen bei geringeren Konzentrationen wurden nicht durchgeführt.

Aus Felddaten (Isotopenuntersuchungen) war dagegen eine Hemmung der Sulfatreduktion erst bei einer Gesamtphenolkonzentration von mehr als 2 g/l nachgewiesen worden.

Des Weiteren ließ sich eine Reduzierung der Anzahl und Aktivität der Mikroorganismen in der Schadstofffahne feststellen. Diese Untersuchungen haben auch gezeigt, dass prinzipiell das mikrobielle Abbaupotential für einen aeroben Abbau, eine Denitrifikation sowie eine Sulfat- und Eisenreduktion im Aquifer vorhanden ist. Aufgrund von Limitierung oder nicht ausreichender Bioverfügbarkeit der Elektronenakzeptoren und einer zu hohen, toxischen Schadstoffbelastung kommt es zur Hemmung der Abbauvorgänge.

Die Resultate der Modellierungen belegen, dass die aerobe Atmung und die Denitrifikation die wichtigsten Abbauprozesse im kontaminierten Aquifer darstellen. Allerdings werden diese Elektronenakzeptoren bereits auf den ersten Metern in der Schadstofffahne komplett verbraucht.

Nach den Massenbilanzierungen wurden so nur zwischen 2 und 4 Prozent der gesamten in den Aquifer eingetragenen Schadstoffe über einen Zeitraum 50 Jahre abgebaut. Auf Grundlage dieser Daten würde die Halbwertszeit für diese Kontaminationen bei circa 800 Jahren liegen. Es ist also unrealistisch, dass diese Schadstofffahne ohne zutun des Menschen in absehbarer Zeit verschwinden wird.



6 Bewertung und summarische Darstellung des Wissens- und Kenntnisstandes bzgl. Migrationsverhalten bzw. natürlichem Rückhalte- und Abbaupotenzial

6.1 Eingrenzung der Einzelparameter

In Kapitel 2 wurde die Datenlage zu den einzelnen kurzkettingen Alkylphenolen dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass von den 33 relevanten untersuchten Einzelparametern bei nur etwa der Hälfte die Datenlage als gut bis sehr gut einzuschätzen ist. Bei allen anderen konnten keine Aussagen bezüglich Toxizität, Migrationsverhalten, Abbaubarkeit etc. recherchiert werden. Insgesamt wurden Daten zu 71 verschiedenen Alkylphenolen (einschließlich Phenol) recherchiert.

Am Standort Schwarze Pumpe wurden nur die Einzelsubstanzen Dimethylphenole, o-Methylphenol, m,p-Methylphenol, 3-Ethylphenol und 4-Ethylphenol analysiert. Unterschiede in der Verteilung der Einzelstoffe konnten dabei nicht detektiert werden. Am Standort Lauchhammer wurden zusätzlich noch Trimethylphenole analysiert. Dafür fand keine Analyse der Ethylphenole statt. Propylphenole sowie Methoxyphenole wurden an beiden Standorten nicht untersucht. Im internationalen recherchierten Praxisfall in Four Ashes (Großbritannien) standen ebenfalls die Methylphenole und Dimethylphenole im Vordergrund. Hier wurden sogar mikrobiologische Versuche und Modellierungen für diese Parameter durchgeführt.

Die Ergebnisse aus Literatur und Praxis sind nicht in jedem Fall miteinander vergleichbar. Grund dafür sind die teilweise unterschiedlichen betrachteten Parameter. Sowohl in der Literatur als auch in der Praxis steht für die Methylphenole sowie Dimethylphenole eine gute Datenlage zur Verfügung. In der Literatur weisen zudem die Methoxyphenole sowie Indanol, Naphtole und Nonylphenol eine gute Datenlage auf. In den Praxisfällen sind zudem die Trimethylphenole mit betrachtet bzw. analysiert worden. Jedoch wurden an den Standorten Schwarze Pumpe und Lauchhammer bisher keine gesonderten Untersuchungen bzw. Modellierungen zum biologischen Abbauverhalten durchgeführt. Daher ist lediglich eine Ausweisung der räumlichen Ausbreitung möglich. Aus den Zusammenhängen der Analysen lassen sich jedoch Rückschlüsse zum Migrationsverhalten und zur biologischen Abbaubarkeit ziehen. Jedoch stützen sich diese Aussagen aus o.g. Gründen (keine gesonderte Untersuchung zur Abbaubarkeit, lediglich Monitoring) weitestgehend auf Vermutungen bzw. Hypothesen.

Eine Gute Datenlage hinsichtlich des Abbauverhaltens von Phenol, Methylphenol und Dimethylphenol ist dagegen bei dem Praxisfall in Four Ashes/Großbritannien festzustellen. Hier wurden neben dem reinen Monitoring Untersuchungen und Modellierungen zum Abbauverhalten einiger Alkylphenole durchgeführt.



Aufgrund der unterschiedlichen Datenlagen und damit der unterschiedlichen Erkenntnisse für die einzelnen Alkylphenole fällt es schwer, eine generelle Eingrenzung der Einzelparameter vorzunehmen. Die Erkenntnisse beziehen sich vielmehr auf die einzelnen untersuchten Standorte. Weiterhin wurden in der Praxis sowohl in Deutschland als auch Großbritannien bisher nur ein kleiner Teil der möglichen Alkylphenole (s. Literaturrecherche) betrachtet.

6.2 Summarische Darstellung bzgl. Migrationsverhalten, Erkenntnisse aus Literatur und Praxis

Bezüglich des Migrationsverhaltens des Phenols und der Alkylphenole bleibt summarisch festzuhalten, dass sich die Angaben aus der Literatur mit den festgestellten Gegebenheiten der Praxis decken. In den beiden Praxisfällen Schwarze Pumpe und Lauchhammer konnte festgestellt werden, dass die Eigenschaften der analysierten Alkylphenole bezüglich des Migrationsverhaltens etwa gleich sind. In der räumlichen Verteilung der Alkylphenole konnten in Schwarze Pumpe zwischen den einzelnen Parametern keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Einzig unmittelbar an den Kontaminationsquellen waren die prozentualen Konzentrationen der o-, sowie m,p-Methylphenole leicht höher als in den abstromig gelegenen Messstellen. Dies lässt sich wahrscheinlich mit der höheren Löslichkeit der Methylphenole (rd. 25.000 mg/l) im Gegensatz zu den Dimethylphenolen (rd. 4.500 – 7.000 mg/l) erklären. Weitere Rückschlüsse lassen sich jedoch aus den bisher gemachten Untersuchungen der beiden Standorte in Deutschland nicht ziehen. Hier wären weitere Untersuchungen zum Abbauverhalten der einzelnen Alkylphenole unter Labor-, aber vor allem unter Standortbedingungen notwendig.

Die Untersuchungen am Praxisfall Four Ashes ergaben, dass sich die Phenol-Verbindungen quasi wie einen konservativen Tracer verhalten und sie sich somit mit der Grundwasserfließgeschwindigkeit ausbreiten. Eine Retardation ist praktisch nicht festzustellen. Der Transport der Schadstoffe wird durch den Abbau überlagert. Allerdings wurden nach Modellberechnungen lediglich zwei bis vier Prozent der Phenole mikrobiell abgebaut

6.3 Summarische Darstellung bzgl. Rückhalte- und Abbaupotenzial, Erkenntnisse aus Literatur und Praxis

Die recherchierte Literatur weist für einen Großteil der untersuchten Alkylphenole Laborstudien/-versuche sowie einige Feldversuche zum Abbau von Alkylphenolen aus. Dabei wird unterschieden in aeroben sowie anaeroben Abbau mit Nitrat, Eisen/Mangan und Sulfat als Elektronenakzeptor sowie die Methanogenese. Vereinzelt ist festzustellen, dass die Aussagen die in Laborstudien getroffen werden konnten (Abbau möglich bzw. nicht möglich) beim Upscaling von Batchexperimenten auf Feldversuche nicht bestätigt werden konnten.



Die größte Datendichte zu durchgeführten Abbauprobungen ist bei den Methylphenolen sowie vereinzelt auch bei den Dimethylphenolen anzutreffen. Bei allen anderen untersuchten Alkylphenolen existieren nur wenige Literaturangaben zu Abbauprobungen. Grundsätzlich kann man zusammenfassen, dass ein aerober Abbau bei nahezu allen untersuchten Alkylphenolen stattfinden kann und auch nachgewiesen wurde.

Phenol und die Methylphenole sind auch anaerob abbaubar. Als Elektronenakzeptor können hierfür alle o.g. Stoffe dienen.

Für die Dimethylphenole sind unter anaeroben Milieubedingungen zwiespältige Aussagen in der Literatur zu finden. In einigen Quellen wird ein anaerober Abbau bestätigt, in anderen wiederum nicht. Daher sind hier aus der Literatur keine eindeutigen Erkenntnisse abzuleiten. Einzig der Abbau unter methanogenen Milieubedingungen scheint nicht erfolgversprechend zu sein.

An den beiden untersuchten Standorten in Deutschland fanden bisher keine gesonderten und gezielten Untersuchungen zum Abbau von Phenolen und Alkylphenolen statt. Tatsache ist, dass es am Standort Schwarze Pumpe [UBV-05a] Anzeichen für einen biologischen anaeroben Abbau von Schadstoffen gibt, welcher gegenwärtig näher untersucht wird. Diese Untersuchungen beziehen sich aber nicht auf spezielle Parameter wie die Alkylphenole o.ä., es wird lediglich untersucht, wo, wann und unter welchen Bedingungen biologische Abbauprozesse stattfinden.

In Großbritannien wurden dagegen am Standort der Kohleteerdestillation Four Ashes umfangreiche Untersuchungen sowohl im Batchansatz als auch mit Hilfe der Modellierungen zum Abbauverhalten durchgeführt. Hier wurde festgestellt, dass grundsätzlich ein Abbau aller Phenole möglich ist. Sowohl der aerobe Abbau als auch der anaerobe Abbau mit Nitrat und Sulfat als Elektronenakzeptor wurden nachgewiesen. Allgemein konnte ausgewiesen werden, dass mit dem Vorhandensein von Elektronenakzeptoren die Abbauraten der Phenole steigen. Neben der Limitierung der mikrobiologischen Prozesse aufgrund fehlender Redoxpartner ist eine Hemmung durch erhöhte Phenol-Gehalte aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften festzustellen. Aus den Felduntersuchen wurden Grenzkonzentrationen von 2 g/l ermittelt. Demgegenüber lagen die Laborwerte etwa eine Größenordnung niedriger.

Insgesamt ist zu konstatieren, dass die mikrobiellen Abbauprozesse am Standort Four Ashes nur sehr langsam ablaufen. Der bisherige Abbau über einen Zeitraum von 47 Jahren wird auf lediglich 2 % der eingetragenen Menge geschätzt. Ein natürlicher Abbau der Schadstoffmengen ist daher als unrealistisch einzuschätzen.

Betrachtet man die Alkylphenolverteilung in Schwarze Pumpe so kann dort vorsichtig abgeleitet werden, dass ein natürlicher Abbau der Phenole nur bei Konzentrationen < 5 mg/l (Summe Alkylphenole) stattfindet. Dieser Wert unterscheidet sich um mehrere Größenordnungen von den Daten aus Four Ashes.



6.4 Zusammenfassung

Die Zusammenfassung der Erkenntnisse aus Literatur und Praxis gestaltet sich dahingehend als problematisch, dass es an den untersuchten Standorten in Deutschland bislang keine gesonderten Untersuchungen zum Migrations- und Abbauverhalten von Alkylphenolen gegeben hat. Betrachtet man die angegebenen recherchierten Literaturquellen so wird deutlich, dass es sich vornehmlich um ausländische Literatur handelt. Die dort ausgewiesenen Erkenntnisse hinsichtlich der Aufgabenstellung können daher an den beiden Standorten Schwarze Pumpe und Lauchhammer weder dementiert noch bestätigt werden. Hierzu sind gesonderte Untersuchungen sowohl unter den Bedingungen in Lauchhammer als auch in Schwarze Pumpe nötig. Erkannte Effekte können sich daher nur auf Vermutungen stützen. Ein weiterer Untersuchungsbedarf in Deutschland wird hier ersichtlich, zumal sowohl in Lauchhammer als auch in Schwarze Pumpe deutlich gemacht werden konnte, dass die Analyse des Phenolindex zu keinen bzw. sogar zu fehlerhaften Aussagen bezüglich der Verteilung der Alkylphenole führen kann. In beiden Fällen konnten Alkylphenolkonzentrationen an Stellen aufgezeigt werden, an denen die Phenolindexkonzentrationen weitaus niedriger waren als die Konzentrationen der Alkylphenol-Einzelparameter.

Sowohl in der flächenhaften, als auch in der teufenorientierten Ausweisung durch die beim Monitoring erbrachten Analysen der Alkylphenole konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Parametern der Alkylphenole ausgewiesen werden. In Schwarze Pumpe sind Anzeichen erkennbar, dass der prozentuale Anteil der Methylphenole unmittelbar im Schaderd gegenüber den Dimethylphenolen höher ist als in den Randbereichen. Aufgrund der hohen Konzentrationen (>100 mg/l) können hier Abbauprozesse nahezu ausgeschlossen werden. Möglicherweise gibt es hier gewisse Unterschiede im Migrationsverhalten. Die Bestätigung dieser Hypothese kann jedoch aus Mangel an durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Der britische Praxisfall hingegen weist bei den Abbauversuchen im Labormaßstab Unterscheidungen zwischen den Methylphenolen sowie den Dimethylphenolen aus. Hier konnte festgestellt werden, dass bei Gesamtphenolkonzentrationen von bis zu 213 mg/l ein guter aerober Abbau stattfindet (ausgenommen 2,4/2,5 DMP). Bei höheren Konzentrationen findet unter diesen Bedingungen ein wesentlich langsamerer bis kein Abbau mehr statt. Unter anaeroben Bedingungen konnte lediglich ein Abbau von p-Methylphenol bei Gesamtphenolkonzentrationen von ca. 200 mg/l festgestellt werden. Weitere anaerobe Abbauprozesse konnten nicht nachgewiesen werden. Daraus lässt sich schließen, dass mit fortwährendem Anstieg der Methylierung der Phenole das Abbauverhalten stark abnimmt.



7 Ableitung von Vorschlägen zu Leitparametern und Prioritätssubstanzen sowie Monitoringempfehlungen

7.1 Leitparameter und Prioritätssubstanzen

Zur zielgerichteten Reduzierung des Aufwandes analytischer Untersuchungen zur Einzelstoffbestimmung kurzkettiger Alkylphenole auf Altlasten der carbochemischen Industrie sowie an ehemaligen Standorten der Braunkohleveredlung erscheint es sinnvoll, eine Eingrenzung des Analysenumfanges auf relevante Phenolverbindungen vorzunehmen.

Nach statistischer und empirischer Auswertung der aus den in Kapitel 5 dargestellten Praxisfällen bekannten Untersuchungsergebnissen und Erkenntnissen lassen sich für Untersuchungen des Grundwassers Leitparameter und Prioritätssubstanzen aus der Stoffgruppe der kurzkettigen Alkylphenole ausweisen. Für eine einheitliche und vergleichbare Ableitung der im Folgenden als Leitparameter und Prioritätssubstanzen vorgeschlagenen Einzelstoffe anhand der vorliegenden, stark variierenden Analysendaten war es notwendig, eine Wichtung vorzunehmen. Hierzu wurde als Schwellenwert der 70 % Quantil festgelegt. Unter Anwendung der Quantilbildung wurden die vorliegenden Maximalwerte der einzelnen untersuchten Parameter nach Größe sortiert und alle Einzelstoffe oberhalb des für die Maximalwerte ermittelten 70 % Quantilwertes als relevant und prioritär gewichtet. Es sei lediglich ergänzend hinzugefügt, dass an dem Steinkohlenteerölstandort in Four Ashes ebenfalls Phenol sowie die alkylierten Phenole nachgewiesen wurden. Informationen zum Konzentrationsniveau und zur –verteilung liegen nur für die Substanzen Phenol, Monomethylphenole und Dimethylphenole vor. Die übrigen Alkylphenole wurden bedauerlicherweise bei den umfangreichen Untersuchungen nicht näher betrachtet.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der statistischen Wichtung der Einzelparameter:



Tabelle 7-1: Ergebnis der statistischen Wichtung der Einzelparameter

Parameter	Maximalwerte Lauchhammer [µg/l]	Maximalwerte Schwarze Pumpe [µg/l]	70% Quantil [µg/l]
Phenol	490.000	1.720.000	296.760
o-Methylphenol	310.621	940.000	
m,p-Methylphenol	522.000	1.100.00	
Summe Methylphenole	29	-	
2,3-Dimethylphenol	295.550	49.000	
2,4-Dimethylphenol	210.310	-	
2,4/2,5-Dimethylphenol	210.800	330.000	
2,5/2,6-Dimethylphenol	209.530	-	
2,6-Dimethylphenol	70.280	150.000	
3,4-Dimethylphenol	129.320	50.900	
3,5-Dimethylphenol	301.600	90.600	
2,3,5-Trimethylphenol	22.800	-	
2,3,6-Trimethylphenol	10.920	-	
2,4,6-Trimethylphenol	28.476	-	
3,4,5-Trimethylphenol	31.000	-	
2-Ethylphenol	160	50.100	
3-Ethylphenol	-	80.000	
4-Ethylphenol	26	95.800	
3,4-Ethyl-3,5-Dimethylphenol	630	-	
4-tert.Octylphenol	79	-	
4-Nonylphenol	10	-	



Entsprechend des Resultates dieser Wichtung werden als Leitparameter und prioritär zu untersuchenden Substanzen folgende Einzelstoffe vorgeschlagen:

- Phenol
- Methylphenol (o-Methylphenol sowie m,p-Methylphenol)
- 2,4/2,5-Dimethylphenol
- 3,5-Dimethylphenol.

Die aus den vorliegenden Untersuchungen bekannten übrigen Einzelsubstanzen der Stoffgruppe der kurzkettigen Alkylphenole können nach statistischer Auswertung der Messergebnisse als weniger relevant eingestuft werden.

7.2 Monitoringempfehlungen

Für die zielorientierte und aufwandsseitig angemessene Durchführung eines Monitorings zur Untersuchung des Vorkommens von kurzkettigen Alkylphenolen im Grundwasser carbochemischer Altlasten und an ehemaligen Standorten der Braunkohleveredlung wird anhand der Bewertung der vorliegenden Erkenntnisse die chemische Analytik dieser Leitparameter und Prioritätssubstanzen empfohlen.

Die chemische Analytik insbesondere der Alkylphenole zeigt sich allerdings unter bestimmten Umständen als problematisch. So führt beispielsweise das Vorhandensein heterozyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in der zu analysierenden Wasserprobe zu einer Überlagerung der Alkylphenole und somit zu erheblichen Unsicherheiten in der Alkylphenolbestimmung. Heterozyklen treten in erheblichen Konzentrationen an mit Teerölen kontaminierten Standorten auf.

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, die Entwicklung eines genormten Verfahrens zur reproduzierbaren Bestimmung der Alkylphenole anzuregen. Eine derzeit existierende, sichere Nachweismethode ist das Prüfverfahren gemäß EPA 604 mittels HPLC. Der Nachweis mittels HPLC ist allerdings mit hohen Kosten verbunden. Hingegen ist die häufig durchgeführte Bestimmung der Alkylphenole mittels GC in Anlehnung an die EPA 604 als kritisch zu betrachten, da die gaschromatographische Stofftrennung nicht zwischen Alkylphenolen und Substanzen wie heterozyklischen Kohlenwasserstoffen differenziert und die Auftrennung der Alkylphenole in die einzelnen Isomere mit dieser Methode als problematisch zu bezeichnen ist. Aus diesen Gründen erscheint es erforderlich, ein praktikables GC-Verfahren zum Nachweis von Alkylphenolen zu entwickeln.

Die Entwicklung eines praktikablen GC-Verfahrens sollte jedoch nur vorbehaltlich der vorherigen Klärung der Frage erfolgen, ob eine Auftrennung der Alkylphenole in die einzelnen Isomere für eine Praxisnutzung in der Altlastenbearbeitung überhaupt erforderlich ist. Hierzu wäre zuerst die Bedeutung der Phenole im Umweltbereich aufzuklären und eine Wichtung der Einzelstoffe hinsichtlich ihrer Umweltsrelevanz vorzunehmen. Weiterführend werden gängige Nachweisverfahren vorgestellt und die Vor- und Nachteile diskutiert.



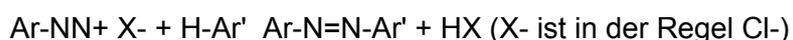
7.2.1 Bestimmungsverfahren

Phenole in der Carbochemie werden nach den folgenden genormten Verfahren analysiert:

- DIN 38409-16, 1984-06: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Phenol-Index (H 16)
- DIN 38409-H 16-2; 1984-06: Photometrische Bestimmung des Phenol-Index mittels 4-Aminoantipyrin nach Destillation mit Farbstoffextraktion
- DIN 38409-H 16-3; 1984-06: Photometrische Bestimmung des Phenol-Index mittels 4-Aminoantipyrin nach Destillation ohne Farbstoffextraktion
- DIN EN 12673, 1999-05: Wasserbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser; Deutsche Fassung EN 12673:1998
- DIN EN 15168, 2007-02: Grenzflächenaktive Stoffe - Bestimmung der Hydroxylzahl - p-Toluolsulfonylisocyanat-(TSI-) Verfahren und potentiometrische Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxid; Deutsche Fassung EN 15168: 2006

Bei dem Phenolindex (DIN 38 409-H16) handelt es sich um einen Summenparameter, zu dessen Bestimmung die Grundwasserprobe mit 4-Aminoantipyrin zur Reaktion gebracht und somit oxidativ gekoppelt wird. Dabei entsteht eine farbige Azoverbindung. Diese Antipyrinfarbstoffe werden mit Hilfe von Chloroform extrahiert und deren Konzentration bei einer Wellenlänge von 460 nm photometrisch bestimmt. Die Nachweisgrenze des Phenolindex liegt bei 10µg/l. Er gilt als schnell, zuverlässig und kostengünstig, obwohl er zum Teil schwerwiegende Probleme in sich birgt.

Die Azokupplung ist eine elektrophile aromatische Substitutionsreaktion, bei der Aryldiazoniumsalze mit aktivierten Aromaten umgesetzt ("gekuppelt") werden. Aufgrund der +M-Substituenten und der nur geringen Elektrophilie des Diazonium-Ions erfolgt die Kupplung bevorzugt in para-Stellung. Die entsprechende allgemeine Reaktionsgleichung ist im Folgenden aufgeführt.



Azokupplungen werden im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C durchgeführt, da die eingesetzten Diazoniumsalze bei höheren Temperaturen schneller Zersetzung unterliegen. Es wird je nach Edukt im schwach saurem bis mäßig basischen Bereich gearbeitet. Charakteristisch für diese Reaktion ist die Bildung einer Azo-Bindung (Ar-N=N-Ar', Derivate

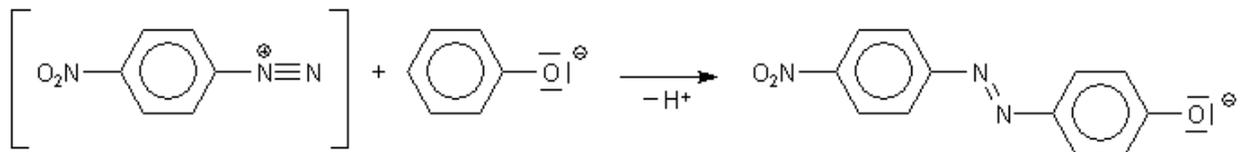


des Diimins, $\text{HN}=\text{NH}$). Die entstehenden Azoverbindungen haben im Bereich des sichtbaren Lichtes ausgeprägte Absorptionsbanden und sind daher Farbstoffe. Viele von ihnen finden als sogenannte Azofarbstoffe vielseitige Verwendung.

Eindeutigere Ergebnisse zum Nachweis von Phenol sind zu erzielen, wenn man p-Nitroanilin frisch diazotiert und die Lösung des Diazoniumsalzes mit der alkalisch eingestellten, auf Phenol zu prüfenden Lösung versetzt.

Phenole bilden mit Eisen(III)-Salzen farbige Komplexe. Diese zeigen charakteristische blaue, violette, grüne oder sogar schwarze Farben.

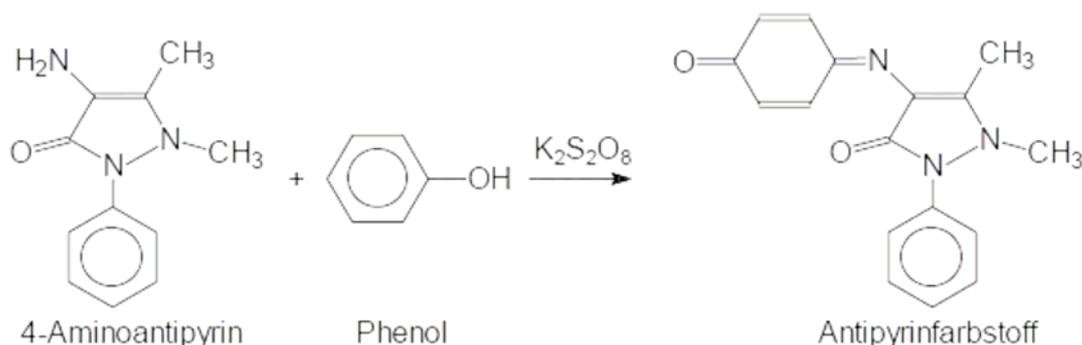
Bei Anwesenheit von Phenol bildet sich ein orangeroter bis roter Farbstoff nach folgender Reaktionsgleichung:



Diese Reaktion verläuft quantitativ und wird in der Umweltchemie zur photometrischen Bestimmung von Phenolen in Oberflächengewässern eingesetzt.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Phenol in wässrigen Lösungen basiert auf der Reaktion von Phenolen und anderen oxidativ-kupplungsfähigen Verbindungen in alkalischer Lösung mit 4-Aminoantipyrin (4-AAP) in Anwesenheit von Kaliumperoxodisulfat. Die gebildeten Antipyrinfarbstoffe werden im Anschluss mit Chloroform in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Am Ende erfolgt eine quantitative Bestimmung durch die photometrische Messung der Farbintensität dieser Farbstoffe.

Die Reaktion von Phenol mit 4-Aminoantipyrin in Anwesenheit von Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) erfolgt nach der folgend dargestellten Gleichung [FUB-01].





Bei halogen- oder alkylsubstituierten Phenolen kann man o- oder m-Isomere neben p-Isomeren dadurch nachweisen oder bestimmen, dass p-Isomere mit Diazoniumsalz in saurem Medium in Anwesenheit von Natriumacetat nicht oder nur sehr langsam kuppeln, aber o- und m-Isomere schnell. Die aus halogen- und alkylsubstituierten Phenolen mit diazotiertem p-Nitranilin entstandenen Tetrazoverbindungen sind Säure-Base-Indikatoren, die bei p-Isomeren mit Lauge rot bzw. rotviolett, aber bei m- und o-Isomeren orange werden. Damit können o- und p-Isomere unterscheiden werden [LEG-01].

7.2.2 Diskussion der Bestimmungsverfahren

Die oben aufgeführte Beschreibung der Verfahren zur Bestimmung von Phenolen zeigt, dass entsprechende Reaktionsbedingungen eingehalten werden müssen. Diese machen die Bestimmungsverfahren aufwändig und sind mit Nachteilen behaftet.

- ▶ Bei der Phenolanalytik nach den oben beschriebenen Verfahren ist zu beachten, dass unterschiedliche Isomere der alkylsubstituierten Phenole in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (pH-Wert, Temperatur und Diazotierungsmittel) unterschiedliche Farbstoffe (orange bis rot) erzeugen und somit unterschiedliche Messwerte bedingen.
- ▶ Unter bestimmten Bedingungen kuppeln die p-Isomere langsamer als die o- bzw. m-Isomere oder gar nicht, so dass dies zu Unterbefunden führen kann.
- ▶ Das 4-Aminoantipyrin, mit dem die zu untersuchenden Phenole zum Antipyrinfarbstoff reagieren, adsorbiert Licht bei der gleichen Wellenlänge wie der Azo-Farbstoff und ergibt somit einen Blindwert bei der Bestimmung, der herausgerechnet werden muss.
- ▶ Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass primäre und sekundäre Amine ebenfalls zu Aminoantipyrin-Farbstoffen kuppeln und somit den Messwert verfälschen. Um diese Reaktion ausschließen zu können, ist ein pH-Wert um 0,5 einzustellen.

Die Bestimmung des Phenol-Index ist unter Berücksichtigung der oben genannten Randbedingungen des Verfahrens mit hohen Aufwendungen versehen und bedarf einer sorgfältigen Arbeitsweise.

Als Alternative zum Phenol-Index wird die Bestimmung der Alkylphenole durchgeführt. Nach der EPA-Testmethode 604 werden 14 Phenole aus der Prioritätenliste ausgewählt und mit GC-FID oder GC-ECD nach Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dichlormethan und Derivatisierung analysiert. In den entsprechenden DIN-Entwürfen wurde die Auswahl an phenolischen Verbindungen noch erweitert (darunter auch um 4 Alkylphenole).

Aufgrund des Freon-Verbotes dürfen halogenierte Lösungsmittel bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht mehr verwendet werden. Bei der Verwendung von Ersatz-Lösungsmitteln werden Phenole in unterschiedlichen Ausmaß extrahiert, was ebenfalls zu fehlerhaften Messwerten führen kann.



Für die Bestimmung von Phenolen in umweltrelevanten Matrices wurden die instrumentellen Verfahren HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) HPLC-MS (HPLC mit massenspektrometischem Detektor), HPLC-NMR (HPLC mit kernmagnetischer Resonanzspektroskopie), GC-MS (Gaschromatographie mit massenspektrometischem Detektor), Kapillarelektrophorese verwendet.

Ein Beispiel aus der Literatur zeigt, dass bei der Analyse eines komplexen Modellgemisches aus 23 phenolischen Verbindungen mit den GC-MS-Verfahren und der HPLC-NMR zwar eine qualitative Zuordnung der Signale noch möglich war, die Quantifizierung hingegen nicht mehr [LÜD-01].

Verfahren der Einzelstoffbestimmungen für eine große Zahl von substituierten Phenolen sind für unterschiedliche Stoffeigenschaften ausgelegt.

Aufgrund dieser diskutierten Aspekte ist die Bestimmung von Phenolen ein schwieriges und damit aufwändiges und teures Analysenverfahren.

Somit sollten für jeden Standort Leit-Alkylphenole festgelegt werden, da der Summenparameter Phenolindex nur bedingt zur Erfassung von Alkylphenolen geeignet ist.

Ein Schema eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Mono- und Dimethyl-Phenolen zeigt die folgende Abbildung. Es ist dargestellt, dass das Analyseverfahren nicht nur die Messung umfasst, sondern von der Probennahmeplanung bis zur Auswertung alle Analysenschritte festlegen muss, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

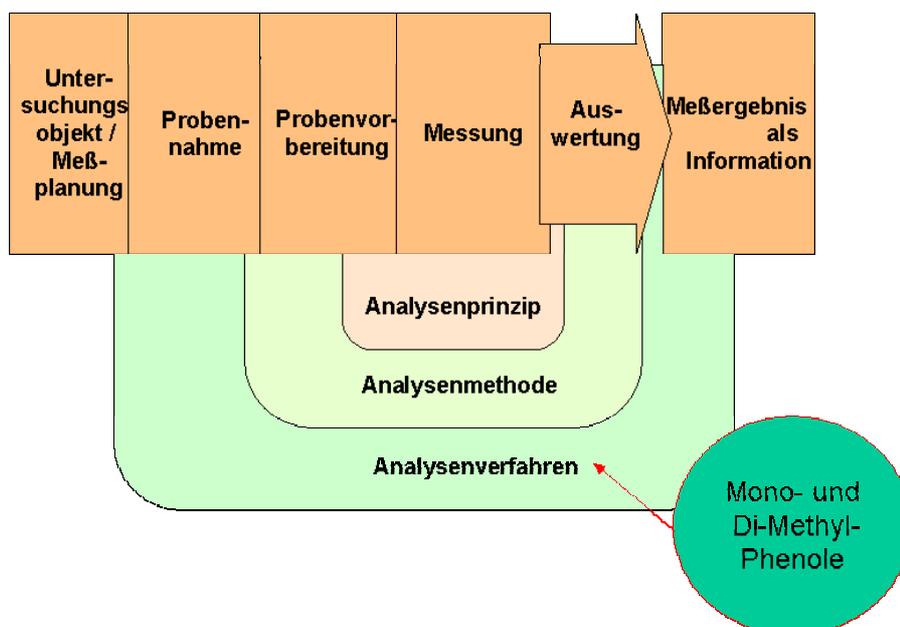


Abbildung 7.2-1: Analysenverfahren bei der Bestimmung von Mono- und Dimethyl-Phenolen



7.2.3 Wichtung der Alkylphenole hinsichtlich der Umweltrelevanz

Für eine Wichtung von Phenol und den Alkylphenolen hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz sind neben allgemeinen Erkenntnissen zum Umweltverhalten von Phenolen vor allem auf die Einzelstoffe bezogene Daten auszuwerten.

Phenole sind in der Natur ubiquitär verbreitet und spielen in den natürlichen Kreisläufen des Ökosystems eine wichtige Rolle, ob als Bestandteil von Pflanzenfarb- oder Gerbstoffen, als Stoffe mit antioxidativer Wirkung, beim Abbau von Lignin sowie in Riech- und Geschmacksstoffen. Phenol und seine Derivate beeinflussen beispielsweise die farbliche Gestaltung der Pflanzenwelt und ermöglichen dem Menschen eine große Riech- und Geschmacksvielfalt. Im menschlichen Organismus entstehen Phenole als normale Stoffwechselprodukte. Der Urin des Menschen enthält bis zu 20 mg/l Phenol und bis zu 190 mg/l m- und p-Methylphenol. Phenolverbindungen finden in der Medizin aufgrund ihrer antioxidativen Wirkung Verwendung. Besonders anthropogene Phenolverbindungen sind teilweise äußerst giftig.

Im Allgemeinen ist die Löslichkeit von Phenol und Alkylphenolen aufgrund der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung relativ groß. Phenol und Alkylphenole besitzen eine mittlere Grundwassergängigkeit, die in Richtung der höhermolekularen Alkylphenole abnimmt. Sie sind in der Regel sehr gut biologisch abbaubar und werden sowohl unter aeroben als auch größtenteils unter anaeroben Bedingungen umgesetzt. Der mikrobielle Abbau ist allerdings auf das Vorliegen niedriger Konzentrationen begrenzt, da phenolische Verbindungen insbesondere in hoher Konzentration organismenschädlich sind. Die biologische Wirksamkeit von Phenol und seinen Derivaten ist auf ihre stoffspezifischen Eigenschaften zurückzuführen. Aufgrund ihres hydrophoben Charakters durchdringen sie die Membran der Mikroorganismen oder können kovalente Bindungen zu organischen Zellbestandteilen wie Proteinen, Lipiden oder der DNA ausbilden und damit die Zellstruktur zerstören. Deshalb können diese Substanzen einerseits hochwirksame Pflanzenschutzmittel sein, andererseits können sie jedoch auch Menschen, Tiere und Pflanzen schädigen. Eine Aufnahme in den Körper führt zur Denaturierung von Eiweißen. Die Alkylphenole besitzen überdies eine fruchtbarkeitsschädigende Wirkung [HALL-04].

Hinsichtlich der Umweltrelevanz der Einzelstoffe aus der Stoffgruppe der Alkylphenole liegt eine unterschiedlich ausgeprägte Datenlage vor. Während zu den monosubstituierten Alkylphenolen eine breite Datenbasis vorliegt, sind für die mehrfachsubstituierten Alkylphenole nur wenige umweltrelevante Informationen vorhanden. Zum Umweltverhalten von beispielsweise p-Methylphenol sind in der Stoffsammlung der US-EPA umfangreiche Daten aufgelistet, die in diesem Umfang für die übrigen Alkylphenol-Einzelstoffe nicht zu finden sind. So wird p-Methylphenol auf Grundlage eines zunehmenden Auftretens von gutartigen Papillomen bei Mäusen als für Menschen karzinogen eingestuft. Die Datenlage bezüglich der Karzinogenität beim Menschen ist mangelhaft.



7.2.4 Fazit

Für die Entwicklung eines genormten Nachweisverfahrens für Alkylphenole ist ein erheblicher Aufwand erforderlich. Zuvor sollte jedoch eine dezidierte toxikologische Betrachtung der Alkylphenol-Einzelstoffe durchgeführt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass etwa p-Methylphenol bei der Herstellung von Räucherwaren sowie in der Lebensmittel- und Farbchemie angewendet wird und somit für diesen Stoff eine Vielzahl von Eintragungspfad in die Umwelt existiert.

Bis zu einer abschließenden Klärung dieser noch offenen Fragestellungen bezüglich des Erfordernisses einer Isomerenauftrennung der Alkylphenole und ihrer Umweltrelevanz wird für die Durchführung einer Untersuchung auf die oben vorgeschlagenen Leitparameter und Prioritätssubstanzen im Rahmen eines Grundwassermonitorings die Verwendung des Nachweisverfahrens mittels GC in Anlehnung an die EPA 604 in Verbindung mit einer vernünftigen Qualitätssicherung als Empfehlung ausgesprochen.



8 Literaturverzeichnis

[ELV-95]	Elvers, Barbara; Gerhartz, Wolfgang: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 1995
[FRANKE-02]	S. Franke, N. Heinzel, M. Specht, W. Francke: Organische Schadstoffe im Gebiet der Unteren Mulde - Non Target Screening: Analytik von Wasser, Grundwasser und Sediment - Ergebnisse und Konsequenzen; in Geller W, Ockenfeld K, Böhme M, Knöchel A (Hrsg. 2004) Endbericht Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002; BMBF-FKZ PTJ 0330492
[FUB-01]	Prof. Dr. Jürgen Simon, Prof. Dr.-Ing. Günter Marx, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin, http://www.diss.fu-berlin.de/2000/91/index.html
[HALL-04]	Doreen Hallmann, Anne König, Hendrik Paar, Phenole als umweltrelevante Grundwasserkontaminanten, UTS-Arbeit, Fachgebiet Wasserreinigung; Fakultät III: Prozesswissenschaften; TU Berlin, 30. Januar 2004
[HALL-04]	Hallmann, D. et al.: Phenole als umweltrelevante Grundwasserkontaminanten; UTS-Arbeit am Fachgebiet Wasserreinigung der Technischen Universität Berlin, Berlin 2004
[HAR-01]	Harrison, I; Williams, G:M.; Higgs, J.J.W.; Leader, R.U.; Kim, A.W.; Noy, D.J. (2001): Microcosm studies of microbial degradation in a coal tar distillate plume, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 319– 340.
[HOM-95]	Hommel: Handbuch der gefährlichen Güter, 1995
[IBGW-04]	Aktualisierung des Schadstofftransportmodells Schwarze Pumpe SCHWAP-04, Abschlussbericht, unver. Ingenieurbüro für Grundwasser, Leipzig, 2005
[IBGW-05]	Grundwasserströmungs- und Schadstofftransportmodellierung für den Standort der Abprodukthalde Terpe, unver. Ingenieurbüro für Grundwasser, Leipzig, 2005
[KÜHN-96]	Kühn-Birett: Merkblätter gefährlicher Arbeitsstoffe, 1996
[LEG-01]	L. Légrádi: Nachweis o- und p-substituierter Phenole; Microchimica Acta, Volume 53, Numbers 5-6 / September, 1965; Springer Wien
[LFUG-03]	Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Branchenbezogene Merkblätter Stand: 09/96 (aktualisiert 07/03) zur Altlastenbehandlung; Bearbeiter: B. Groh, Dipl.-Ing. A. Sohr
[LICHHA-02]	Tobias Licha: Short chained alkyl phenols (SCAP) in groundwater-Chemical Analysis, Adsorption Mechanism and Field cases; Dissertation an der Chemisch- Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena 2002



[LÜD-99]	Christian Lüders: Entwicklung von Analysenverfahren und Referenzmaterialien für die Bestimmung von Phenolen in umweltrelevanten Matrices; Dissertation eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin, 12. Oktober 1999
[LÜD-01]	Lüders, Christian: Entwicklung von Analysenverfahren und Referenzmaterialien für die Bestimmung von Phenolen in umweltrelevanten Matrices, Dissertation, 12.10.1999, http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/chemie/lueders-christian/HTML/index.html
[LUG-04]	Jahresbericht 2004 „Montanhydrologisches Monitoring im Bereich des Werksgeländes Schwarze Pumpe“; LUG Engineering GmbH, 2005
[MAY-01]	Mayer, K.U.; Benner, S.G.; Frind, E.O.; Thornton, S.F.; Lerner, D.N. (2001): Reactive transport modeling of processes controlling the distribution and natural attenuation of phenolic compounds in a deep sandstone aquifer, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 341– 368.
[N.N.-92]	N.N.: Dokumentation Kokerei Lauchhammer; Lauchhammer 1992
[PICK-01]	Pickup, R.W.; Rhodes, G.; Alamillo, M.L.; Mallinson, H.E.H.; Thornton, S.F.; Lerner, D.N. (2001): Microbiological analysis of multi-level borehole samples from a contaminated groundwater system, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 269– 284.
[REH-03]	Rehberg, Kay: Industrielle Beeinflussung des tiefen Grundwassers durch Phenole und Sulfat in der Region Zeitz, Sachsen-Anhalt, Dissertation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 31.01.2003
[RIP-02]	Rippen, Gerd: Handbuch der Umweltchemikalien, 2002
[SPENCE-01a]	Spence, M.J.; Bottrell, S.H.; Thornton, S.F.; Lerner, D.N. (2001): Isotopic modelling of the significance of bacterial sulphate reduction for phenol attenuation in a contaminated aquifer, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 285– 304.
[SPENCE-01b]	Spence, M.J.; Bottrell, S.H.; Higgs, J.J.W.; Harrison, I; Fallick, A.E. (2001): Denitrification and phenol degradation in a contaminated aquifer, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 305– 318.
[STEIN-80]	Steinleitner, Hans-Dieter: Tabellenbuch brennbarer und gefährlicher Stoffe, 1998
[THORN-01a]	Thornton, S.F.; Lerner, D.N.; Banwart, S.A. (2001): Assessing the natural attenuation of organic contaminants in aquifers using plume-scale electron and carbon balances: model development with analysis of uncertainty and parameter sensitivity, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 199– 232.



[THORN-01b]	Thornton, S.F.; Quigley, S.; Spence, M.J.; Banwart, S.A.; Bottrell, S.H.; Lerner, D.N. (2001): Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 233– 267.
[UBA-02]	UMWELTBUNDESAMT: Ermittlung der Quellen für die prioritären Stoffe nach Artikel 16 der Wasserrahmenrichtlinie und Abschätzung ihrer Eintragsmengen in die Gewässer in Deutschland; Forschungsbericht 200 28 234 UBA-FB 000394 Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Texte 68/02; Dezember 2002
[UBV-05]	Modelluntersuchung (Grundwasser) für die Ableitung von Grundwasser in die Entphenolung der SVZ Schwarze Pumpe GmbH“, Umweltbüro GmbH Vogtland (UBV), 2005
[UBV-05a]	Umweltbüro GmbH Vogtland: Jahresbericht 2005, „Montanhydrologisches Monitoring“ im Bereich des Werksgeländes Schwarze Pumpe Hoyerswerda, 2006
[UBV-05b]	Umweltbüro GmbH Vogtland: Jahresbericht 2005, Dokumentation des Haltungsbrunnenbetriebes auf dem Werksgelände Schwarze Pumpe Hoyerswerda, 2006
[WEISS-04]	Weißbrodt, Erika und Ullrich Stottmeister: Versuchsstation „Phenolsee“ UFZ-Druckvorlage 2004, Fachinformation des Landesumweltamtes (Internetpräsentation) Nr. 6 Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg, Nationale und internationale Sachstandsrecherche - Mineralölkohlenwasserstoffe -
[WILL-01]	Williams, G.M.; Pickup, R.W.; Thornton, S.F.; Lerner, D.N.; Mallinson, H.E.H.; Moore, Y.; White, C. (2001): Biogeochemical characterisation of a coal tar distillate plume, Journal of Contaminant Hydrology 53, S. 175– 197.