

## 610 Natural Attenuation

### 610.1 Leistungsbeschreibung (rechtliche / technische Grundlagen)

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) hat auf Vorschlag ihres Altlastenausschusses (ALA), einen Ad-hoc Unterausschuss eingesetzt, der sich mit der Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung beschäftigt hat und ein länderübergreifendes Positionspapier erstellt hat. Dieses Positionspapier bezieht sich auf die Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen in der gesättigten Zone und enthält Aussagen zu Grundwasserschäden, die durch Altlasten verursacht wurden.

Danach gelten folgende Begriffsbestimmungen:

- Natürliche Schadstoffminderungsprozesse (Natural Attenuation – NA)

sind physikalische, chemische und biologische Prozesse, die ohne menschliches Eingreifen zu einer Reduzierung der Masse, der Toxizität, der Mobilität, des Volumens oder der Konzentration eines Stoffes im Boden oder Grundwasser führen. Zu diesen Prozessen zählen biologischer Abbau, chemische Transformation, Sorption, Dispersion, Diffusion und Verflüchtigung.

- Überwachung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse (Monitored Natural Attenuation – MNA)

ist eine Überwachungsmaßnahme zur Kontrolle von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen.

- Enhanced Natural Attenuation – ENA

ist eine „in situ“-Sanierungsmaßnahme, die durch Initiierung, Stimulierung oder Unterstützung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen mit dem Einbringen von Substanzen unter Nutzung naturgegebener Reaktionsräume aktiv in das Prozessgeschehen eingreift.

Für eine behördliche Entscheidung, die unter Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen und der Verhältnismäßigkeit ein Absehen von Sanierungsmaßnahmen in Verbindung mit MNA beinhaltet, wird der Kurzbegriff "MNA-Konzept" eingeführt. Ein MNA-Konzept enthält grundsätzlich folgende Regelungsbestandteile:

- a) Festlegung von nachprüfbaren Zielvorgaben in Raum und Zeit, die auf der Basis der Prognose als notwendiges Ergebnis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse angesehen werden, sowie von Zwischenergebnissen für die Zeit bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands.
- b) Festlegung von Überwachungsmaßnahmen (MNA) und Berichtspflichten.
- c) Vorbehalt weiterer Maßnahmen, sofern sich die Prognose nachträglich als unzutreffend erweist, bis zum Erreichen des festgelegten Endzustands.

Ein solches Vorgehen setzt Untersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit der Schadstoffminderungsprozesse, deren Prognose sowie eine Überprüfung der standortbezogenen Voraussetzungen voraus und kann nur in Zusammenhang mit der Überprüfung der Verhältnismäßigkeit technisch in Betracht kommender Sanierungsmaßnahmen getroffen werden.

Bodenschutzrechtlich werden natürliche Schadstoffminderungsprozesse als beurteilungserhebliche Standortgegebenheiten eingestuft. Da die Überwachung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse (MNA) nicht aktiv in das laufende Prozessgeschehen der Schadstoffminderung eingreift, kann sie nicht mit einer Sanierungsmaßnahme im Sinne des BBodSchG gleichgesetzt werden. Nach mehrheitlicher Auffassung kann MNA auch nicht als Schutz- und Beschränkungsmaßnahme nach § 2 Abs. 8 BBodSchG eingestuft werden, worunter gleichfalls aktive technische oder administrative Maßnahmen zu verstehen sind

Es ist vertretbar, die vorstehend unter a) – c) beschriebenen Regelungen durch eine behördliche Anordnung, durch die Zustimmung zu einem Sanierungsplan oder durch einen öffentlich-rechtlichen Vertrag zu treffen. Sofern die Behörde einseitig hoheitliche Anordnungen trifft, bietet sich bei Altlasten als Rechtsgrundlage für die Überwachungsmaßnahmen und Mitteilungspflichten § 15 Abs. 2 BBodSchG an (insb. bei Sanierungsmaßnahmen und ergänzender Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen).

In der bodenschutzrechtlichen Bearbeitungssystematik sind spezielle Untersuchungen der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse bei der stufenweisen Altlastenbearbeitung i. d. R. erst ab der Detailuntersuchung sinnvoll. Die Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse kann dann bei der Gefährdungsabschätzung erfolgen, so dass über ein MNA-Konzept frühestens nach der Gefährdungsabschätzung entschieden werden kann. Voraussetzung für die Durchführung von MNA ist dabei, dass eine alleinige Sanierung unverhältnismäßig ist.

Weiterhin ist es notwendig, dass standortspezifische Anforderungen geprüft und anschließend im Einzelfall beurteilt werden. Hierzu zählen die

- Betrachtung der Schadstoffquelle mit der Entscheidung, wie mit ihr umgegangen werden soll,
- Betrachtung der Schadstofffahne, insbesondere die Prognose des Schadstofffahnenverhaltens,
- Ermittlung der relevanten Schadstoffminderungsprozesse am Standort und
- Betrachtung des noch nicht beeinträchtigen Grundwassers und weiterer Schutzgüter.

Als Entscheidungshilfe für die Bewertung der standortspezifischen Anforderungen werden Empfehlungen gegeben. Diese besagen in Kürze, dass für ein MNA-Konzept

- die Schadstoffmenge oder der Austrag von Schadstoffen aus der Quelle reduziert werden sollte, um weitere Gefahren für das Grundwasser oder weiterer Schutzgüter abzuwenden oder die Existenz des Grundwasserschadens zu verkürzen,
- die Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse (wie biol. Abbau, chem. Transformation, Sorption) den maßgeblichen Anteil an den Schadstoffminderungsprozessen darstellen sollte,
- die Fahnenentwicklung prognostizierbar sein sollte und
- die Prognose ergeben sollte, dass die Schadstofffahne „quasi stationär“ oder schrumpfend ist und damit eine Verunreinigung des noch nicht betroffenen Grundwassers oder weiterer Schutzgüter ausgeschlossen ist.

Die Kenntnis von Schadstoffminderungsprozessen wird zudem im Rahmen einer Sanierungsuntersuchung auch zur Beurteilung von Sanierungsmaßnahmen (Auswahlmessungen) und Festlegung von Sanierungszielen dienen. Die Durchführung von MNA kann dann in Verbindung mit bzw. im Anschluss an eine Sanierung sinnvoll sein. Dies ist in der Mehrzahl der Fälle zu erwarten.

Ergänzend wird in dem ALA-Positionspapier eine mögliche Vorgehensweise in der Praxis beschrieben. Sie beinhaltet folgende Schritte:

- Untersuchungen zur Ermittlung, Beurteilung und Prognose der Schadstoffminderungsprozesse

- die Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Prüfung der Verhältnismäßigkeit von Maßnahmen und – zielen
- die Planung und Durchführung der Überwachung zur Kontrolle der Wirksamkeit dieser Prozesse (MNA)
- eine Kontrolle, dass die Maßnahmenziele dauerhaft eingehalten werden

Die skizzierte systematische Vorgehensweise erlaubt eine nachvollziehbare Entscheidungsfindung. Damit können die bodenschutzrechtlich zuständigen Behörden ihr Ermessen ausüben und im Rahmen der Verhältnismäßigkeitprüfung von Maßnahmen über die Durchführung von MNA auf Basis eines MNA-Konzeptes entscheiden.

Es wird jedoch auch darauf hingewiesen, dass es sich bei der Durchführung von MNA immer um eine Einzelfallentscheidung handelt, die in enger Abstimmung zwischen Pflichtigem und Behörde getroffen wird.

Bei der stufenweisen Bearbeitung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen bzw. dadurch verursachten Gewässerunreinigungen können die Aspekte der natürlichen Schadstoffminderung wie folgt einbezogen werden:

- Bei der **Erfassung** von altlastverdächtigen Flächen werden schadstoffmindernde Prozesse nicht betrachtet.
- Bei der **orientierenden Untersuchung (OU)** nach § 9 Abs. 1 BBodSchG ist das Ziel, mittels geeigneter Untersuchungen und Bewertungen einen hinreichend konkreten Anhaltspunkt bzw. Verdacht auf das Vorliegen einer Altlast, schädlichen Bodenveränderung oder einer dadurch verursachten Gewässerunreinigung zu erhärten bzw. auszuschließen. Da diese Aufgabe von der zuständigen Behörde zu erbringen ist („Amtsermittlung“) und diese aufgrund der Fragestellung (Verdachtsermittlung, noch keine Gefahrenabwehr- bzw. Schadensbeseitigungsmaßnahmen) angehalten ist, mit geringst möglichem Aufwand eine Klärung herbeizuführen, ist eine Untersuchung schadstoffmindernder Prozesse nicht erforderlich.
- Ist der Anfangsverdacht bestätigt, muss der Pflichtige nach § 9 Abs. 2 BBodSchG die notwendigen Maßnahmen zur abschließenden Ermittlung und Bewertung der Gefahr bzw. des Schadens ergreifen und eine **Detailuntersuchung (DU)** durchführen. Bei festgestelltem altlastbedingtem Grundwasserschaden kann der Pflichtige auf dieser Stufe Untersuchungen zur Ermittlung schadstoffmindernder Prozesse durchführen. Deren Ergebnisse können bei der Entscheidung über weitere Maßnahmen zur Gefahrenabwehr berücksichtigt werden. Weiterhin dienen diese Ergebnisse für die Gefahrenbeurteilung noch nicht beeinträchtigter Schutzgüter.
- Im Rahmen einer **Sanierungsuntersuchung (SU)** können schadstoffmindernde Prozesse bei der Bewertung von Sanierungsvarianten berücksichtigt werden. Dies setzt die Ermittlung und Quantifizierung relevanter schadstoffmindernder Prozesse spätestens auf dieser Stufe der Altlastenbearbeitung voraus. Die Entscheidung über ein MNA-Konzept findet im Anschluss an die Untersuchungen zum Nachweis der NA-Prozesse, deren Prognose und Nachprüfung der standortbezogenen Anforderungen statt. Die Berücksichtigung der Prozesse kann erst nach Prüfung der Anforderungen erfolgen. Allerdings ist die Berücksichtigung der Schadstoffminderung im Rahmen einer Überwachungsmaßnahme (MNA) keine Sanierungsmaßnahme im Sinne des BBodSchG und kann erst nach Prüfung der Anforderungen als Ergänzung (und nur im Ausnahmefall als Alternative) zu Sanierungsmaßnahmen in Erwägung gezogen werden.

## 610.1.1 Relevante Schadstoffgruppen

Die meisten Grundwasserverunreinigungen werden durch organische Schadstoffe im Boden verursacht.

Bodenverunreinigungen durch anorganische Schadstoffe (Schwermetalle, Halbmetalle, Cyanide) sind vergleichsweise selten die Ursache für Grundwasserverunreinigungen größeren Ausmaßes, da anorganische Stoffe häufig schwer löslich sind und eine hohe Adsorptionsfähigkeit an Bodenpartikel aufweisen.

Die folgende Abbildung zeigt eine Übersicht, welche NA-Prozesse bei welchen Schadstoffgruppen relevant sein können und in die NA-Untersuchungen einbezogen werden sollten.

Matrix der spezifischen NA-Untersuchungen (gem. Arbeitshilfe MNA H1-12, ITVA Stand 12/2004)

Prozesse Schadstoffgruppe	Biol. Abbau Anh. A-2	Fällung Anh. A-3	Sorption Anh. A-5	Verdünnung Anh. A-6	Verflüchtigung Anh. A-7
PAK	o	-	x	o	-
Naphthalin	x	-	x	o	?
CKW	x	-	o	o	x
MKW	x	-	o	o	o
BTEX	x	-	o	o	x
Schwermetalle	-	x	x	o	-
MTBE	o	-	-	o	x
TNT	x	?	x	o	-

X notwendig    o im Einzelfall    - i.d.R. nicht relevant    ? nicht bekannt

Um die Abbau- und Rückhalteprozesse beurteilen zu können, sind die Milieubedingungen und Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser festzustellen. Veränderte Untersuchungsergebnisse im Vergleich zum Anstrom und zu verschiedenen Abstrombereichen (Schadstofffahne) können Hinweise auf mikrobielle Abbauvorgänge geben. Der erforderliche Parameterumfang variiert in Abhängigkeit der vorhandenen Schadstoffgruppen.

## 610.1.2 Untersuchungsparameter und deren Bedeutung für NA

Die Untersuchungs- und Beurteilungsstrategie ist einzelfallspezifisch festzulegen. Neben einigen verfügbaren etablierten Methoden werden im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA (<http://www.natural-attenuation.de>) neue Methoden entwickelt und auf Praxiseignung erprobt. Dabei handelt es sich insbesondere um

- biologische Methoden (z. B. Mikrokosmen, DNA-Fingerprintung, Isotopenfraktionierung),
- chemisch-analytische Methoden,
- technische Labormethoden (z.B. Säulenversuche),
- Felduntersuchungsmethoden und
- kombinierte Grundwasserströmungs-, Stofftransport- und Reaktionsmodelle.

Informationen darüber können auch über die o. g. Internetseite eingeholt werden.

Weitere Informationen über Untersuchungsmethoden gibt das Merkblatt des Landesamtes für Wasserwirtschaft Bayern ([http://www.bayern.de/lfw/service/produkte/veroeffentlichungen/merkblaetter/teil\\_3/3\\_8/nr\\_383.pdf](http://www.bayern.de/lfw/service/produkte/veroeffentlichungen/merkblaetter/teil_3/3_8/nr_383.pdf)).

Detaillierte Hinweise zum Parameterumfang zur Beurteilung der Abbauprozesse für die oben aufgeführten relevanten Schadstoffgruppen sind nachfolgend dargestellt (in Anlehnung an die Arbeitshilfe MNA des HLUG, Anhang 3):

**Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)**

als Hauptbestandteil von Heizöl, Diesel, Vergaserkraftstoffen und Kerosin

Mineralölkohlenwasserstoffe werden bevorzugt unter aeroben Bedingungen abgebaut. Dabei erfolgt der Abbau von Alkanen über Alkohole zunächst zu Fettsäuren, die Oxidation von Alkenen zu Fettsäuren erfolgt über Epoxide. Die entstandenen Fettsäuren werden schnell abgebaut. Toxische Zwischenprodukte sind in der Regel nicht zu erwarten. Bei Sauerstoffmangel kann es zu einer Anreicherung von kurzkettigen MKW kommen.

Im anaeroben Milieu (Nitrat-Atmung, Sulfat-Atmung, Fe(II)-Reduktion) ist der Abbau von MKW möglich, verläuft jedoch deutlich langsamer als unter aeroben Bedingungen.

Feldparameter	Untersuchungsrelevanz für NA-Monitoring
▪ Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor.
▪ Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend / reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
▪ pH-Wert	Standard-Feldparameter. Der Bereich pH 5 bis 9 wird von Mikroorganismen i.d.R. bevorzugt.
▪ Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter. Die Leitfähigkeit kann als Indikator zur Unterscheidung hydrochemischer Zonen herangezogen werden.
<b>Anionen</b>	
▪ Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist. Eine Reduktion zeigt Denitrifikation an.
▪ Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind. Optional: 34S / 32S-Isotopenverhältnis. Die Zunahme der 34S-Werte deutet auf Sulfat-Atmung hin.
▪ Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung. Eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Phosphat-P	Nährstoff, häufig Minimumfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen
▪ Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat)

<b>Kationen</b>	
▪ Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu
▪ Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Reduktion schwerlöslicher Mn(IV)-Verbindungen zu löslichem Mn(II).
▪ Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Fe(III)-Reduktion zu löslichem Fe(II).
<b>organische Summenparameter</b>	
▪ MKW (GC-FID)	Ermittlung der MKW-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von MKW-Abbauprozessen
▪ DOC	optionaler Parameter; gelöster organischer Kohlenstoff. Eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
<b>organische Einzelparameter</b>	
▪ BTEX	Bestandteile von Ottokraftstoffen (ca.-Gehalte: Benzol 1-5 %, Toluol 8 %, Xylol 8 %, Ethylbenzole 2%), Diesel (0,7 %), u.U. auch von Kerosin.
▪ Alkylbenzole (ab C3)	Bestandteil von Ottokraftstoffen (ca. 25 – 45 %) und Diesel / Heizöl (5 – 20 %)
▪ MTBE (Methyl-tertiär-butylether)	Bestandteil von Ottokraftstoffen (0 – 5 %; hohe Anteile bei Super plus) mit geringer Abbaubarkeit
▪ Alkane	Anteil im Ottokraftstoff für aliphatische Alkane (C5-C9) 45 – 60 % (davon: 30 % iso-Alkane, 15 % n-Alkane), Diesel (C10–C22) / Heizöl (C9-C24) 25 – 60 % (überwiegend n-Alkane mit Maximum bei n-C13 - n-C15); mono- und dicyclische Alkane (20 – 30 %)
▪ PAK	Bestandteil von Kraftstoffen (Otto: ca. 0,6 % Naphthalin u. Methyl-naphthaline; Diesel: 0,2 % Naphthalin, 5 % Alkyl-Naphthaline, 2 % nichtalkylierte PAK),
<b>sonstige Parameter</b>	
▪ DIC	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ). Eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin.
▪ Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzellzahl; Keimzahl (Lebendzellzahl); Keimzahlen MKW-abbauender Bakterien, denitrifizierender, sulfatreduzierender, Fe(III)-reduzierender Bakterien.

### **Monoaromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX)**

Beim aeroben Abbau erfolgt zunächst die Oxidation zu Phenolen, bzw. zu Diolen wie Brenzkatechin. Nach Ringspaltung entstehen offenkettige Karbonsäuren. Diese werden rasch mineralisiert. Metaboliten treten i.d.R. nicht in höheren Konzentrationen auf. Der aerobe Abbau ist grundsätzlich bei allen BTEX möglich, Toluol ist dabei am besten abbaubar.

Im anaeroben Milieu sind BTEX ebenfalls prinzipiell abbaubar. Für den in Teilschritten sich vollziehenden Abbau sind jeweils spezialisierte Mikroorganismengruppen beteiligt. Zur Mineralisierung der BTEX ist daher eine geeignete Mischbiozönose erforderlich. Beim anaeroben Abbau sind typische Metaboliten zu erwarten, dazu zählen insbesondere aromatische Säuren wie Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Dimethylbenzoesäure und Phthalsäure. Die Metaboliten sind i.d.R. weniger wassergefährdend als die Ausgangsprodukte.

Feldparameter	Untersuchungsrelevanz für NA-Monitoring
▪ Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor.
▪ Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend / reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
▪ pH-Wert	Standard-Feldparameter. Der Bereich pH 5 bis 9 wird von Mikroorganismen i.d.R. bevorzugt.
▪ Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter. Die Leitfähigkeit kann als Indikator zur Unterscheidung hydrochemischer Zonen herangezogen werden.
<b>Anionen</b>	
▪ Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist. Eine Reduktion zeigt Denitrifikation an.
▪ Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind. Optional: 34S / 32S-Isotopenverhältnis. Die Zunahme der 34S-Werte deutet auf Sulfat-Atmung hin.
▪ Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung. Eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Phosphat-P	Nährstoff, häufig Minimumfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen
▪ Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat)
<b>Kationen</b>	
▪ Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu
▪ Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Reduktion schwerlöslicher Mn(IV)-Verbindungen zu löslichem Mn(II).
▪ Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Fe(III)-Reduktion zu löslichem Fe(II).
<b>organische Summenparameter</b>	
▪ MKW (GC-FID)	Mit diesem Summenparameter sind nicht-leichtflüchtige Bestandteile in Otto-Kraftstoff, Kerosin, Diesel, Heizöl nachweisbar (Alkane > C10, C3-Aromaten, PAK).
▪ DOC	optionaler Parameter; gelöster organischer Kohlenstoff. Eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
<b>organische Einzelparameter</b>	
▪ BTEX	Ermittlung der BTEX-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von BTEX-Abbauprozessen, Bestandteile von Ottokraftstoffen (ca.-Gehalte: Benzol 1-5 %, Toluol 8 %, Xylol 8 %, Ethylbenzole 2%), Diesel (0,7 %), u.U. auch von Kerosin
▪ Benzoesäure	optionaler Parameter; Metabolit von Toluol, zeigt anaerobe Abbauvorgänge an. Die Untersuchung weiterer Abbauprodukte kann im Einzelfall sinnvoll sein.
▪ Methan	optionaler Parameter; verbreitetes Abbauprodukt unter methanogenen Bedingungen; Probenahme und Analyse ist aufgrund der Flüchtigkeit relativ aufwändig
▪ Alkylbenzole (ab C3)	Bestandteil von Ottokraftstoffen (ca. 25 – 45 %) und Diesel / Heizöl (5 – 20 %)
▪ MTBE (Methyl-tertiär-butylether)	Bestandteil von Ottokraftstoffen (0 – 5 %; hohe Anteile bei Super plus) mit geringer Abbaubarkeit

▪ Alkane	Anteil im Ottokraftstoff für aliphatische Alkane (C5-C9) 45 – 60 % (davon: 30 % iso-Alkane, 15 % n-Alkane), Diesel (C10–C22) / Heizöl (C9-C24) 25 – 60 % (überwiegend n-Alkane mit Maximum bei n-C13 - n-C15); mono- und dicyclische Alkane (20 – 30 %)
▪ PAK	Bestandteil von Kraftstoffen (Otto: ca. 0,6 % Naphthalin u. Methyl-naphthaline; Diesel: 0,2 % Naphthalin, 5 % Alkyl-Naphthaline, 2 % nichtalkylierte PAK),
<b>sonstige Parameter</b>	
▪ DIC, Säurekapazität, Karbonathärte	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ); eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin, alternativ kann die Säure- kapazität und Karbonathärte bestimmt werden.
▪ Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzell- zahl; Keimzahl (Lebendzellzahl); Keimzahlen MKW-abbauender Bakterien, denitrifizierender, sulfatreduzierender, Fe(III)-reduzierender Bakterien.

### Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Im aeroben Milieu sind die 2er- und 3er-Ringe der PAK gut abbaubar. Für die anderen PAK ist ein aerober Abbau prinzipiell auch möglich, jedoch meist mit geringen Abbauraten. Der mikrobielle Abbau kann über eine Degradation des PAK-Gerüsts (vollständiger Abbau, Mineralisierung) oder über Einlagerung in Huminstoffe (Humifizierung) erfolgen. Beide Abbauvorgänge können auch parallel stattfinden. Um gute Abbauraten zu erreichen ist i.d.R. das Vorhandensein von Kosubstraten erforderlich. PAK mit 4 und mehr Ringen werden ausschließlich cometabolisch abgebaut.

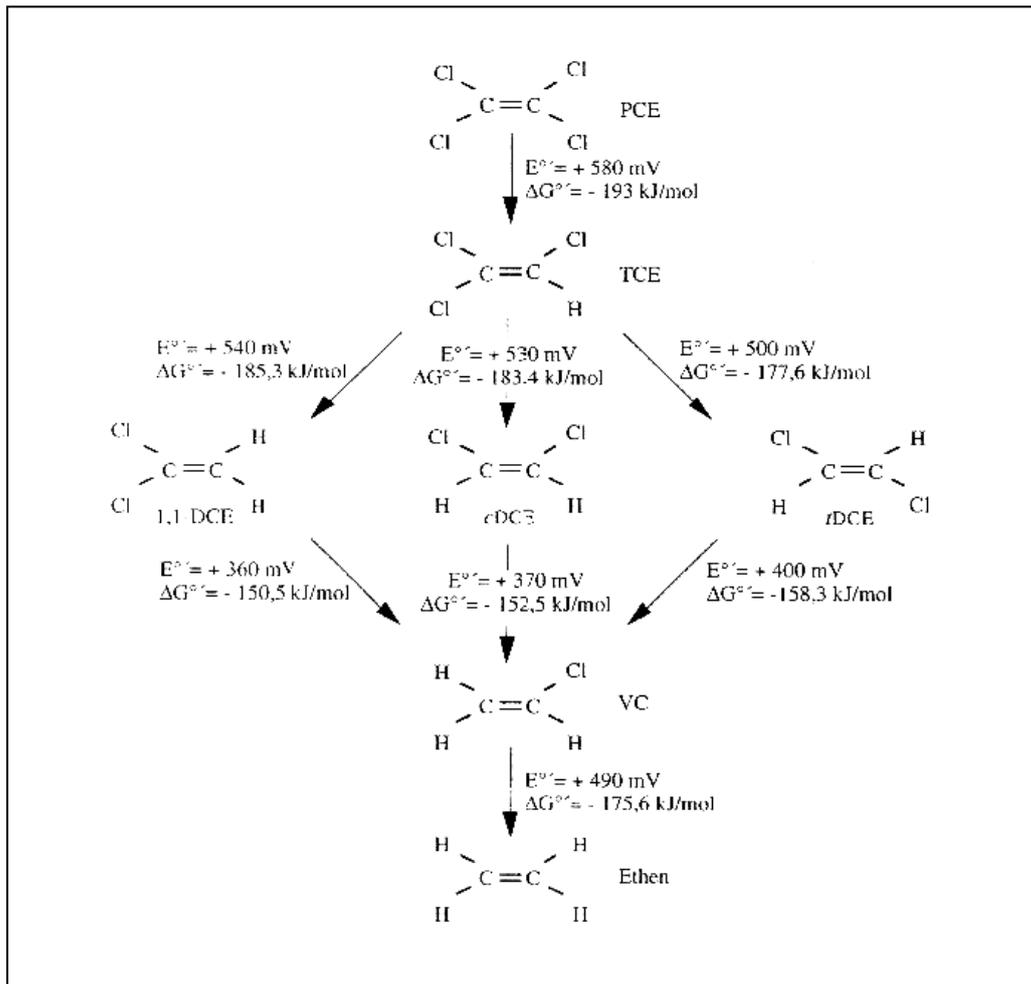
Unter anaeroben Bedingungen können einige PAK ebenfalls abgebaut werden, die Abbaubarkeit ist dann jedoch deutlich geringer. Unter nitratreduzierenden und sulfatreduzierenden Bedingungen (Nitrat-Atmung, Sulfat-Atmung) können insbesondere Naphthalin und Acenaphthen abgebaut werden.

<b>Feldparameter</b>	<b>Untersuchungsrelevanz für NA-Monitoring</b>
▪ Sauerstoff	Elektronenakzeptor bei der aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Häufig ist der Sauerstoffgehalt der limitierende Faktor.
▪ Redoxspannung	Indikator für das Milieu im Grundwasser (oxidierend / reduzierend). Eine Abnahme weist auf aerobe bzw. anaerobe Atmung hin.
▪ pH-Wert	Standard-Feldparameter. Der Bereich pH 5 bis 9 wird von Mikroorganismen i.d.R. bevorzugt.
▪ Temperatur	Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Leitfähigkeit	Standard-Feldparameter. Die Leitfähigkeit kann als Indikator zur Unterscheidung hydrochemischer Zonen herangezogen werden.
<b>Anionen</b>	
▪ Nitrat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff verbraucht ist. Eine Reduktion zeigt Denitrifikation an.
▪ Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung); relevant, wenn Sauerstoff und Nitrat verbraucht sind. Optional: 34S / 32S-Isotopenverhältnis, die Zunahme der 34S-Werte deutet auf Sulfat-Atmung hin.
▪ Hydrogencarbonat	Abbauprodukt bei aerober und anaerober Atmung. Eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin.
▪ Phosphat-P	Nährstoff, häufig Minimumfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen

▪ Nitrit	optionaler Parameter; Zwischenprodukt bei unvollständiger Denitrifikation (s. Nitrat)
<b>Kationen</b>	
▪ Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu
▪ Mangan	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Reduktion schwerlöslicher Mn(IV)-Verbindungen zu löslichem Mn(II).
▪ Eisen	bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung: Fe(III)-Reduktion zu löslichem Fe(II).
<b>organische Summenparameter</b>	
▪ MKW (GC-FID)	Mineralölprodukte wie Kerosin, Diesel, Heizöl können einerseits als Kosubstrate den PAK-Abbau begünstigen, andererseits durch Sauerstoffzehrung behindern.
▪ DOC	optionaler Parameter; gelöster organischer Kohlenstoff. Eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle (und evtl. cometabolische) Abbauprozesse.
<b>organische Einzelparameter</b>	
▪ PAK	Ermittlung der PAK-Belastung; Hauptindikator zur Beurteilung von PAK-Abbauprozessen
▪ BTEX	BTEX können einerseits als Kosubstrate den PAK-Abbau begünstigen, andererseits durch Sauerstoffzehrung behindern.
<b>sonstige Parameter</b>	
▪ DIC, Säurekapazität, Karbonathärte	gelöster anorganischer Kohlenstoff (CO <sub>2</sub> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ). Eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin. Alternativ kann die Säurekapazität und Karbonathärte bestimmt werden.
▪ Zellzahlen	optionale Parameter zur Beschreibung der mikrobiellen Aktivität: Gesamtzellzahl; Keimzahl (Lebendzellzahl); Keimzahlen MKW-abbauender Bakterien, denitrifizierender, sulfatreduzierender, Fe(III)-reduzierender Bakterien.

### Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (LCKW)

Das Prinzip der reduktiven Dechlorierung von PCE über TCE zu DCE verläuft anaerob. In der aerob-Stufe erfolgt die weitergehende Oxidation von DCE über VC zu Ethen. Letzteres kann als cometabolisches Auxiliarsubstrat den Oxidationsprozess wiederum stimulieren:



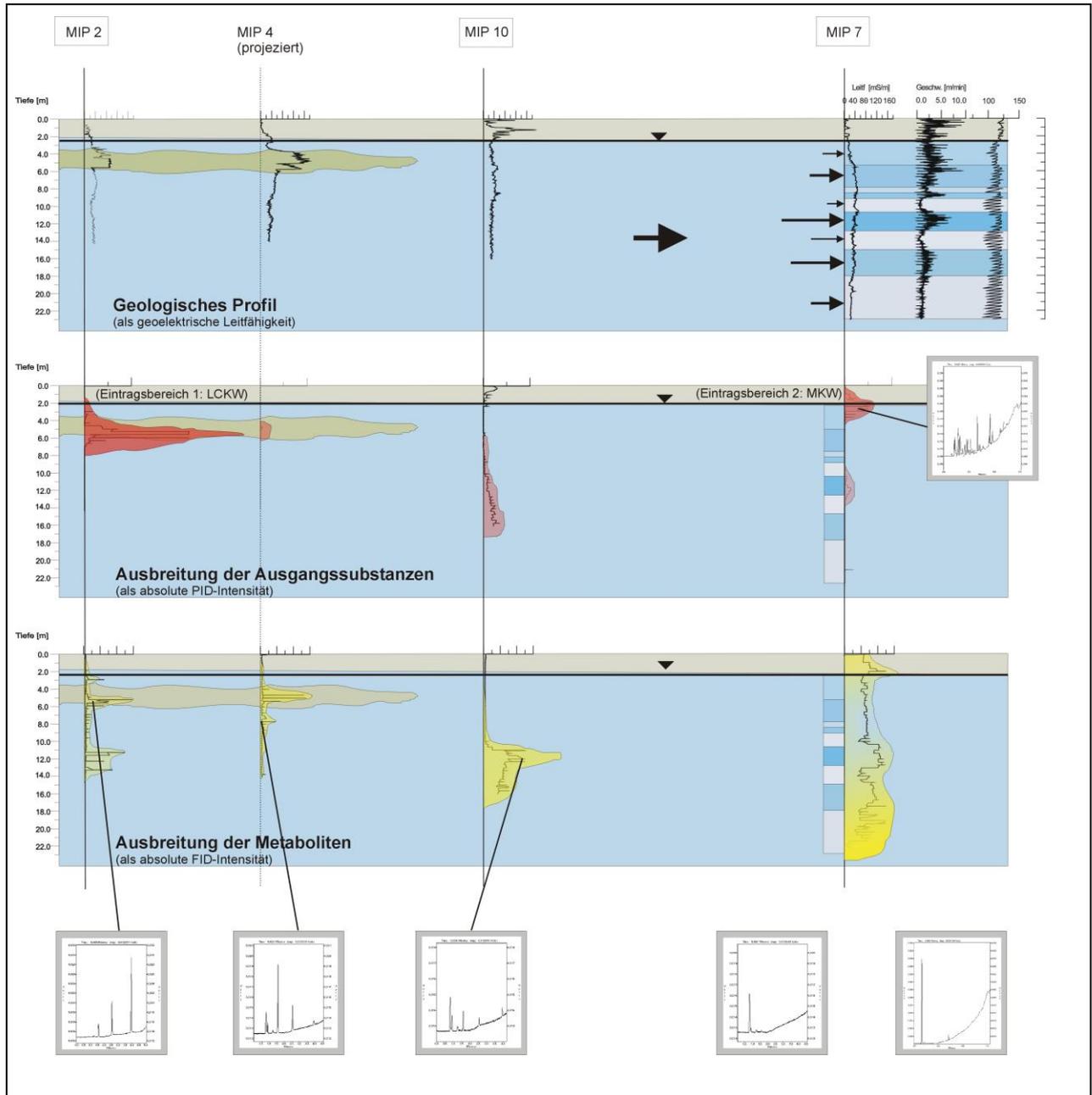
Feldparameter	Untersuchungsrelevanz für NA-Monitoring
<ul style="list-style-type: none"> <li>Sauerstoff</li> </ul>	Elektronenakzeptoren bei der oxidativen/hydrolytischen Dechlorierung und aeroben Atmung. Eine Abnahme zeigt aerobe mikrobielle Abbauprozesse an. Konzentrationen über 0,5 mg/l unterdrücken reduktive Dechlorierung. Bei mehr als 1 mg/l kann Vinylchlorid aerob oxidiert werden.
<ul style="list-style-type: none"> <li>Redoxspannung</li> </ul>	Indikatoren für das Milieu im Grundwasser (oxidierend/ reduzierend).
<ul style="list-style-type: none"> <li>pH-Wert</li> </ul>	Veränderungen der $\text{H}^+/\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration: Standard-Feldparameter. Der Bereich pH 6 bis 8 wird von Mikroorganismen i.d.R. bevorzugt, pH 5 bis 9 wird bei reduktiver Dechlorierung toleriert.
<ul style="list-style-type: none"> <li>Temperatur</li> </ul>	Temperaturveränderungen: Eine Erhöhung deutet auf intensive mikrobielle Abbauvorgänge hin.
<ul style="list-style-type: none"> <li>Leitfähigkeit</li> </ul>	Standard-Feldparameter

<b>Anionen</b>	
▪ Nitrat	Elektronenakzeptoren bei der anaeroben Atmung (Denitrifikation, Nitrat-Atmung). Nitrat reagiert nicht direkt mit den LCKW, kann aber die Abbaubarkeit der LCKW (negativ) beeinflussen. Z. B. kann Nitrat in höheren Konzentrationen (> 1 mg/l) mit den LCKW als Substrat bei reduktiven Reaktionen konkurrieren.
▪ Sulfat	Elektronenakzeptor bei der anaeroben Atmung (Sulfat-Atmung). In höheren Konzentrationen (> 20 mg/l) kann Sulfat mit den LCKW als Substrat bei reduktiven Reaktionen konkurrieren.
▪ Sulfid, Hydrogensulfid, H <sub>2</sub> S	Optionaler Parameter: Bei Konzentrationen über 1 mg/l sind reduktive Reaktionen möglich.
▪ Hydrogencarbonat	Optionaler Parameter, u.U. relevant bei Mischschäden wie z.B. LCKW/BTEX. Hydrogencarbonat ist Endprodukt bei der aeroben und anaeroben Atmung. Eine Erhöhung weist auf mikrobielle Abbauvorgänge hin, jedoch nicht zwingend auf LCKW-Abbau.
▪ Phosphat-P	Nährstoff, häufig Mangelfaktor bei mikrobiellen Abbauprozessen.
<b>Kationen</b>	
▪ Ammonium-N	Standardparameter; Nährstoff, Anzeiger für sauerstoffarmes Milieu.
▪ Mangan	Bei Zunahme Hinweis auf mikrobielle Abbauprozesse infolge anaerober Atmung.
▪ Eisen	Bei Zunahme Hinweis auf Abbauprozesse infolge anaerober Atmung. Bei Konzentrationen über 1 mg/l sind reduktive Reaktionen möglich.
<b>organische Einzelparameter</b>	
▪ Tetrachlorethen (PCE)	Primärkontaminant
▪ Trichlorethen (TCE)	Primärkontaminant oder Metabolit des Tetrachlorethen-Abbaus
▪ cis-1,2-Dichlorethen	Metabolit des Trichlorethen-Abbaus. Wenn deutlich höhere Konzentrationen als bei den beiden anderen Dichlorethenen gemessen werden, finden sehr wahrscheinlich mikrobielle Abbauvorgänge statt.
▪ trans-1,2-Dichlorethen	abiotischer Metabolit des Trichlorethen-Abbaus
▪ 1,1-Dichlorethen	abiotischer Metabolit des Trichlorethen-Abbaus bzw. des 1,1,1-Trichlorethan-Abbaus
▪ Vinylchlorid	Metabolit des Dichlorethen-Abbaus; schwierige Analyse (s.o.).
▪ 1,1,1-Trichlorethan	Primärkontaminant
▪ 1,1-Dichlorethan	Metabolit des Trichlorethan-Abbaus
▪ Chlorethan	Optionaler Parameter; Metabolit; Analyse sehr schwierig
▪ Tetrachlormethan	Primärkontaminant
▪ Trichlormethan	Primärkontaminant oder Metabolit des Tetrachlormethan
▪ Dichlormethan	Primärkontaminant oder Metabolit des Dichlormethan
▪ Chlormethan	Optionaler Parameter; Metabolit des Dichlormethan-Abbaus; schwierige Analyse.
▪ Flüchtige Fettsäuren	Optionaler Parameter. Metabolite aus dem biologischen Abbau z.B. von MKW; dienen als Kohlenstoff- und Energiequellen.
▪ BTEX	Kohlenstoff- und Energiequelle; beschleunigt Dechlorierung (s. Abb. unten)
▪ Phenole	Kohlenstoff- und Energiequelle; beschleunigt Dechlorierung
▪ Methan, Ethen, Ethan,	Optionale Parameter; Probenahme (sehr hoher Dampfdruck → Streifeffekte!) und Analyse sehr schwierig (s.o.). Methan ist Metabolit des Auxiliarsubstrates bzw. von chlorierten Methanen.

sonstige Parameter sonstige Parameter	
▪ DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff; Kohlenstoff- und Energiequelle. Ein hoher DOC beschleunigt die mikrobielle Dechlorierung; eine Abnahme gibt Hinweise auf mikrobielle Abbauprozesse.
▪ DIC	Gelöster anorganischer Kohlenstoff ( $\text{CO}_2$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ). Eine Erhöhung im Belastungszentrum weist auf Abbauvorgänge hin.
▪ Kohlendioxid	optionaler Parameter; Endprodukt aerober Stoffwechselwege
▪ Wasserstoff ( $\text{H}_2$ )	optionaler Parameter; schwierige Bestimmung. Bei Konzentrationen $> 1 \text{ nmol}$ sind reduktive Reaktionen möglich. Vinylchlorid kann akkumulieren.

### Beispiel für die direkte in-situ Visualisierung von NA-Prozessen an LCKW

Das NA-Monitoring erfolgt eine sorgsame Planung des Untersuchungsszenarios. Neben den probenahme-basierten Monitorings und den daraus abgeleiteten Ausbreitungsmodellierungen und Abbauberechnungen lassen sich Abbauprozesse zuweilen direkt erfassen. Nachstehende Abbildung zeigt das online-Monitoring von Natural Attenuation Prozessen mit MIP-Sondierung und gekoppelter in-situ online Gaschromatographie. Das geologische Profil wird über die geoelektrische Leitfähigkeit ermittelt. Es zeigt einen Geschiebemergel-Horizont in Brandenburg mit erhöhter geoelektrischer Leitfähigkeit, eingelagert in sandige glazigene Sedimente. Dort kommt es im Bereich eines metallverarbeitenden Betriebes (Eintragstelle bei MIP 2) zur Akkumulation von PCE / TCE (und wenig DCE; vgl. 1. Gaschromatogramm v. links) im Geschiebemergel. Ein Teil der hochchlorierten Primärkontaminanten „blutet“ in den tieferliegenden Teil des GW-Leiters aus. Dabei erfolgt eine beschleunigte Dechlorierung von PCE und TCE. Die Dechlorierung nimmt im Abstrom der Fahne über MIP 4 und MIP 10 weiter zu. Dies hängt zusammen mit der mit der vermehrten Entstehung cometabolischer Auxiliarsubstrate (Ethen, Methan) bei MIP 10 und MIP 7 sowie dem zusätzlichen Eintrag von Mineralölkohlenwasserstoffen als einem weiteren Co-Substrat bei MIP 7 (Bracke, 2001). Am Ansatzpunkt MIP 7 ist die Dechlorierung abgeschlossen. Über die Eindringgeschwindigkeit der MIP-Sonde und die Temperaturleitfähigkeit des Porengrundwasserleiters lassen sich diejenigen hydraulisch aktiven Horizonte ausweisen, auf denen sich die Fahne vorzugsweise bewegt (10-12 m; MIP 7).



## 610.2 Kostenermittlung

Für den Leistungsbereich wird kein eigenständiges Leistungsregister erstellt. Die notwendigen Untersuchungs-szenarien ergeben sich standortspezifisch über die o.g. Hinweise aus den einschlägigen Leitfäden und Richtli-nien. Leistungspositionen und Kosten für diese Untersuchungen und Analysen zur Quantifizierung von natürli-chen Abbau- und Rückhalteprozessen werden überwiegend in den Leistungsbereichen 11-10-00 „Umwelttechni-sche Felduntersuchungen“ und 13-00-00 „Chemisch-physikalische Analytik“ erfasst.

### 610.3 Literatur

- BMBF – Bundesministerium für Bildung und Forschung: Internetpräsentation zum BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“. <http://www.natural-attenuation.de>
- Bracke, R. (2001): Monitoring von Natural Attenuation Prozessen an LCKW mit MIP-Sondierung und gekoppelter in-situ online Gaschromatographie.- Tagungsband 3. DECHEMA Symposium Natural Attenuation 12/2001.
- HLUG - Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen (Monitored Natural Attenuation – MNA), November 2004.
- Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V. (ITVA): ITVA Arbeitshilfe H1-12 Monitored Natural Attenuation, Stand Dezember 2004, Berlin, 2004.
- LfU Baden-Württemberg / Angewandte Geowissenschaft, Univ. Tübingen: Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten, Teutsch / Rügner / Grathwohl / Kohler, Tübingen 2001.
- Martus, P.; Püttmann, W.: Anforderungen bei der Anwendung von „Natural Attenuation“ zur Sanierung von Grundwasserschadensfällen, altlasten spektrum 2/2000.
- Odensaß, M.: Natural Attenuation – aktuelle Vollzugsfragen. Tagungsband Forum Altlasten und Bodenschutz im BEW Duisburg am 16./17.09.2003.
- Raphael, T.: Erfahrungen zum Einsatz von „Enhanced Natural Attenuation“, Seminarband zum Fachgespräch Sickerwasserprognose / Natural Attenuation am 20.11.2001 des Landesamtes für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz.
- Rügner, H.; Teutsch, G.; Grathwohl, P.; Kohler, W.: Natural Attenuation organischer Schadstoffe im Grundwasser, in Schriftenreihe altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Heft 5, Stuttgart 2001.
- Thornton S.F.; Oswald, S.E. (Hrsg., 2002): Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution.- IAHS International Association of Hydrological Sciences, Centre of Ecology and Hydrology, Wallingford, Oxfordshire, UK.
- Darüber hinaus wurde bei den o. g. Ausführungen der Diskussionsstand im Unterausschuss „Natural Attenuation“ des ständigen Ausschusses Altlasten der Bund-/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) berücksichtigt.

### 610.4 Information über Leistungsanbieter

Kompetente Leistungsanbieter für die methodischen Untersuchungen zur Quantifizierung von NA, für die Anwendung von Modellsystemen zur Prognose der räumlichen und zeitlichen Veränderungen sowie für Monitoringmaßnahmen sollten anhand vergleichbarer Referenzen ausgewählt werden.