



Multiple Schadstoffquellen im Grundwasser – eine Herausforderung für die Gefährdungsabschätzung und Sanierung

Sandra Russold, Kaiserslautern; s.russold@arcadis.de,
 Kristin Schirmer, Leipzig; kristin.schirmer@ufz.de

Zusammenfassung

Komplexe Grundwasserbelastungen sind häufig durch multiple Schadstoffquellen gekennzeichnet. Über die wechselseitige Beeinflussung des Transport- und Lösungsverhaltens von organischen Fremdstoffen aus unterschiedlichen Schadstoffquellen ist bisher wenig bekannt. Die hier vorgestellte Diplomarbeit beschäftigt sich mit diesen Wechselwirkungen und wurde mit dem Förderpreis für junge Wissenschaftler 2006 der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker ausgezeichnet. Im Rahmen der Arbeit konnte eine Interaktion der Fremdstoffe im Untergrund exemplarisch unter den Standortbedingungen des ehemaligen Hydrierwerkes in Zeitz, Sachsen-Anhalt, festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit unterstreichen die Notwendigkeit einer integralen Betrachtung des Schadstoffspektrums und seiner Wechselwirkungen sowie das Potential einer chemisch-biologischen Bestandsaufnahme zu diesem Zweck.

Einleitung

Vielfach können Grundwasserbelastungen auf eine einzelne Schadstoffquelle im Untergrund zurückgeführt werden. Ein Beispiel dafür sind Tankstellen. Allerdings treten vor allem im Bereich von vielseitig genutzten Industriestandorten komplexe Grundwasserbelastungen auf, die durch multiple Schadstoffquellen gekennzeichnet sind. Derartige Grundwasserkontaminationen sind durch die Anwesenheit einer Vielzahl an Fremdstoffen im Untergrund charakterisiert. Über die Wechselwirkung von Grundwasserkontaminanten aus unterschiedlichen Schadstoffquellen ist bisher wenig bekannt. Dieses Verständnis ist eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Gefährdungsabschätzung und Sanierung dieser komplex belasteten Standorte.

Ausgangspunkt für die hier vorgestellten Untersuchungen dieser Wechselwirkungen waren die Ergebnisse einer kombinierten chemisch-biologischen Bestandsaufnahme am Standort der ehemaligen Benzolanlage des Hydrierwerkes in Zeitz, Sachsen-Anhalt. Die Bestandsaufnahme identifizierte chemisch-analytisch Benzol, neben Toluol, Ethylbenzol und den Xylenen (BTEX), als dominanten Hauptschadstoff [1]. Die mittels Gaschromatographie gemessenen Benzolkonzentrationen erreichten bis zu 30 % der Wasserlöslichkeit von Benzol. Die Ergebnisse der biologischen Untersuchungen konnten jedoch nur zum Teil durch Benzol allein oder durch BTEX insgesamt erklärt werden [1]. Diese Ergebnisse deuteten auf das Vorhandensein anderer, biologisch relevanter Schadstoffe im Grundwasser hin. Die Präsenz solcher Schadstoffe wurde insbesondere durch die Induktion der 7-Etho-

xyresorufin-O-deethylase (EROD) Aktivität durch Grundwasser in der Fischleberzelllinie RTL-W1 deutlich, [1] und [2]. Die EROD Aktivität trat auf obwohl sie, im Unterschied zu den anderen gemessenen Endpunkten, wie Zelltoxizität an Fischleberzelllinien und Algenreproduktion, durch keine der BTEX Substanzen hervorgerufen werden kann. Auffallend war zudem, dass die EROD Induktion auf den An- und Seitenstrom der ehemaligen Benzolanlage beschränkt blieb (Abb. 1). Die Ergebnisse konnten in wiederholten Experimenten über den Verlauf von eineinhalb Jahren bestätigt werden [1], [2] und [3].

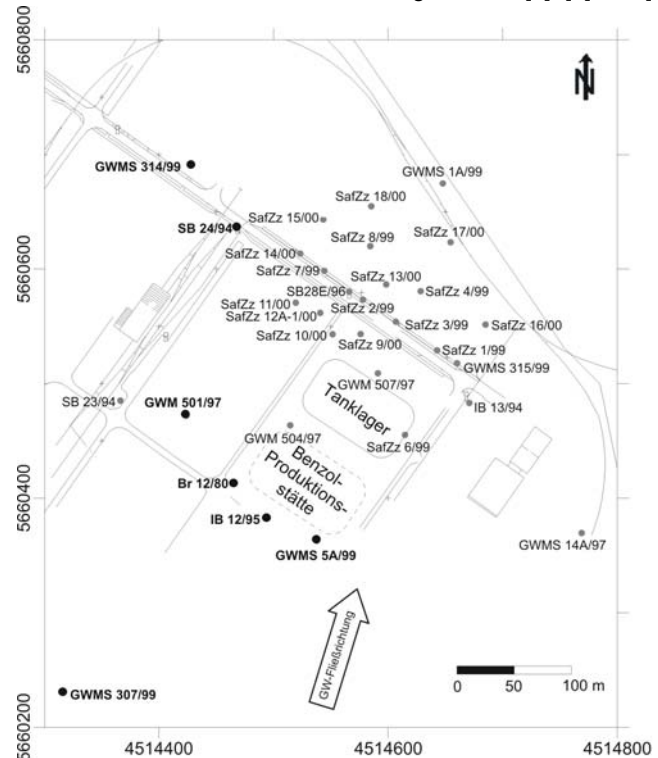


Abb. 1: (→ [Grafik vergrößern](#)) Lage der Benzolproduktionsstätte am Standort Zeitz, Sachsen-Anhalt, und der in dieser Studie untersuchten Grundwassermessstellen [2]. Grundwassermessstellen, welche eine signifikante EROD-Induktion zeigten sind fett markiert. © Springer Verlag Heidelberg

Die Tatsache, dass die EROD Induktion überraschenderweise allein im Anstrom, nicht jedoch im Grundwasser direkt unter der ehemaligen Benzolanlage oder im Abstrom auftrat, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit über zwei Hypothesen zu erklären versucht: Die erste Hypothese besagte, dass die hohen Benzolkonzentrationen, die im Bereich unterhalb und im Abstrom der ehemaligen Benzolanlage nachgewiesen wurden, die EROD Aktivität im Grundwasser hemmen. Die zweite Hypothese war, dass der Transport von Schadstoffen

aus dem Anstrom durch das Vorhandensein von residualer Benzolphase verringert wird. Das Vorliegen von Benzol in Form von residualer Phase wurde aufgrund der vergleichsweise hohen gemessenen Benzolkonzentrationen sowie Feldbeobachtungen angenommen.

Die erste Hypothese wurde mittels Mischungsexperimenten mit der Modellschubstanz 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzo-p-Dioxin (TCDD) und Benzol untersucht, wobei wie zuvor die enzymatische Induktion von CYP1A, gemessen als EROD Aktivität, als Biomarker angewandt wurde. Detaillierte Angaben zur Methodik der Zellkultivierung, Exposition, Messung und Datenanalyse sind in [1] und [3] enthalten. RTL-W1 Zellen wurden unmittelbar vor der Zugabe von Benzol mit 9,69 pmol/l TCDD, entsprechend dem EC_{50} Wert von TCDD, versetzt. Die Verdünnungsreihe von Benzol reichte von $5,5 \times 10^4 \mu\text{g/l}$ bis zur maximalen Wasserlöslichkeit von Benzol von $1,75 \times 10^6 \mu\text{g/l}$. Die Mischungsexperimente zeigten eine signifikante Hemmung der TCDD induzierten EROD Aktivität durch Benzol, [1], siehe Abb. 2. Auf der Basis einer konservativen Bewertung kann von einer Hemmung der EROD Aktivität bei Benzolkonzentrationen von $> 1 \times 10^5 \mu\text{g/l}$ ausgegangen werden [1]. Nur 8 der insgesamt 32 Grundwasserproben des Standortes zeigten allerdings Benzolkonzentrationen, die über diesem Wert lagen, [1] und [2]. Um weitere signifikante Hemmeffekte durch die Grundwassermatrix und andere Grundwasserkontaminanten auszuschließen, wurde zudem eine Grundwasserprobe mit bekanntem Benzolgehalt von rd. $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ mit unterschiedlichen TCDD Konzentrationen versetzt. Dabei zeigte sich eine Reduktion des Potentials von TCDD zur maximalen Induktion der EROD Aktivität von ca. 25 % [4]. Weiterführende Untersuchungen zur Klärung und Quantifizierung der Einflüsse anderer Kontaminanten, wie beispielsweise Metalle, auf die EROD Aktivität sind daher notwendig. Insgesamt wurde die inhibierende Wirkung von Benzol allein oder in einer komplexen Grundwassermatrix jedoch nicht als ausreichend betrachtet, um das beobachtete Phänomen des „Ausbleibens“ der EROD Induktion im Grundwasser unter der Benzolanlage bzw. im Abstrom vollständig zu erklären.

Zur Aufklärung der für die EROD Induktion verantwortlichen Kontaminanten wurden drei Substanzen auf ihre Fähigkeit, die EROD Aktivität zu induzieren, untersucht. Benzofuran, Inden und Indan konnten im Anstrom in relativ hohen Konzentrationen nachgewiesen werden, während die gleichzeitig ermittelten Konzentrationen an Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) gering waren und nur zu einem kleinen Teil für die beobachtete EROD Aktivität verantwortlich gemacht werden konnten [2]. Dosis-Wirkungsanalysen für die einzelnen Substanzen zeigten, dass alle drei in der Lage waren, eine signifikante EROD Aktivität hervorzurufen. Allerdings lagen die Konzentrationen, welche 50 % der maximalen EROD Aktivität hervorriefen (EC_{50} Werte) weit über den im Grundwasser gemessenen Konzentrationen [2]. Die EC_{50} Werte betragen $4,54 \times 10^4 \mu\text{g/l}$ für Benzofuran,

$2,15 \times 10^4 \mu\text{g/l}$ für Indan und $6,72 \times 10^1 \mu\text{g/l}$ für Inden. Eine gezielte, über die biologische Wirkung geleitete Fraktionierung mit anschließender Substanzidentifikation könnte weitere, bisher unbekannte EROD Induktoren identifizieren helfen. Benzofuran, Indan und Inden sind häufige Grundwasserkontaminanten, die aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Wasserlöslichkeit und geringen Sorption eine hohe Mobilität aufweisen. Damit ist die Entdeckung, dass diese Substanzen EROD Aktivität bewirken, von erheblicher Bedeutung. Die Substanzen werden allerdings nicht als klassische EROD Induzierer eingestuft, da sie weder in Größe noch Struktur typischen EROD-Induktoren ähneln. Die Regulation der EROD-Induktion durch Benzofuran, Indan und Inden wurde in einer Folgearbeit näher charakterisiert [6].

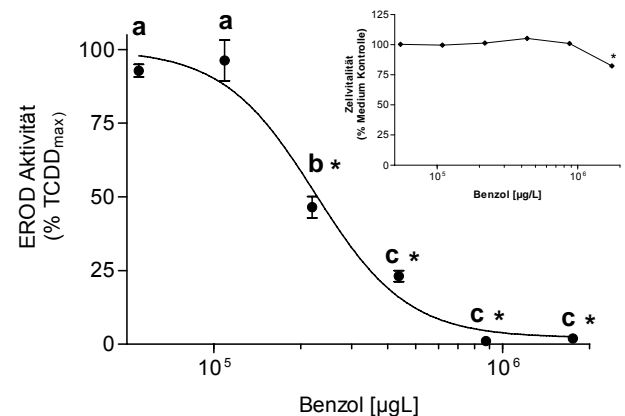


Abb. 2: (→ [Grafik vergrößern](#)) Dosis-abhängige Hemmung der TCDD induzierten EROD Aktivität in RTL-W1 Zellen durch Benzol [2]. Jeder Messpunkt stellt den Durchschnitt von zehn Replikaten mit der dazugehörigen Standardabweichung dar. Signifikante Unterschiede gegenüber der Mediumkontrolle (Dunnett's Test) sind mit einem Stern gekennzeichnet. Messpunkte mit unterschiedlichen Buchstaben waren voneinander verschieden (Tukey's Test). Das Insert zeigt die in den RTL-W1 Zellen parallel gemessene Zellaktivität. © Springer Verlag Heidelberg

Die zweite Hypothese, wonach das Transportverhalten von Schadstoffen im Anstrom durch das Vorhandensein von residualer Benzolphase beeinflusst wird, wurde mit Hilfe des Computerprogrammes BIONAPL3D [7], [8] überprüft. BIONAPL3D ist ein dreidimensionales, numerisches Modell zur Simulation der Löslichkeit und des Abbaus von Gemischen aus gering-wasserlöslichen flüssigen Substanzen (NAPL) für Lockergesteinsaquifere und wurde bereits in verschiedenen Anwendungen verifiziert, [7] und [8]. Eine vollständige Beschreibung des Modells ist in [9] enthalten. Das implementierte Konzept umfasste die Transportmodellierung von 6 ausgewählten, in Wasser gelösten, nicht-dominanten PAK, die aus einer hypothetischen, oberstromigen Teerölquelle stammen. Das Transportverhalten von Naphthalin, Acenaphthylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Benzo(a)pyren wurde in Ab- und Anwesenheit von residualer Benzolphase, die als unterstromige Schadstoffquelle definiert wurde modelliert. Die residuale Benzolsättigung betrug 10 %, als Modellierungseinheit wurde ein Aquiferschnitt von

4,3 x 4,3 x 15 cm festgelegt. Die hydraulischen und hydrogeologischen Parameter wurden möglichst standortgetreu gewählt und sind in [10] aufgeführt.

Die Ergebnisse der Modellierung zeigen in Abwesenheit der residualen Benzolphase eine Sorption der PAKs an das Aquifermaterial entsprechend der Wasserlöslichkeit und dem Verteilungskoeffizienten K_{oc} der einzelnen Substanzen [10]. In Anwesenheit einer residualen Benzolphase reduzierten sich die Konzentrationen einzelner PAKs in der wässrigen Phase signifikant gegenüber dem Fall der reinen Sorption ohne residuales Benzol [10]. Dies deutet auf die Verteilung der PAK in die residuale Benzolphase hin. Der höchste Einfluss der residualen Benzolphase zeigte sich für Naphthalin, der geringste für Phenanthren und Anthracen. Einzelne höhermolekulare Substanzen, wie beispielsweise Benz(a)anthracen, adsorbierten so stark an das Aquifermaterial, dass sie von der residualen Phase in ihrem Transportverhalten nicht beeinflusst werden konnten. Mit fortschreitender Lösung der Benzolphase zeigte sich eine Remobilisierung der PAKs in die wässrige Phase zu unterschiedlichen Anteilen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass für Naphthalin, die PAK Substanz mit der höchsten Wasserlöslichkeit, die ursprüngliche Eingabe-Konzentration sogar überschritten wurde. Dies kann mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes erklärt werden und ist auf die erhöhte Molfraktion (Anreicherung) dieser Substanz in der verbleibenden, nun benzolfreien Phase, zurückzuführen. Andere, schwerer lösliche Substanzen, wie beispielsweise Fluoren, Phenanthren und Anthracen zeigten eine stark verzögerte Remobilisierung. Selbst nachdem Benzol komplett gelöst war, blieb die Konzentration dieser Substanzen in der wässrigen Phase gering, was impliziert, dass eine neue residuale organische Phase entstanden ist. Unter den gewählten Randbedingungen betrug die Sättigung der neu geformten residualen Phase nach einem Jahr, unter der Annahme eines kontinuierlichen und konstanten oberstromigen Eintrages, ein Fünftel der ursprünglichen Sättigung, während die originäre Benzolphase bereits innerhalb von 7 Tagen vollständig gelöst war [10]. Nach zehn Jahren betrug die neu geformte residuale Phase gar das Doppelte der ursprünglichen Sättigung.

Die Ergebnisse der Modellierung wurden abschließend in einem Säulenexperiment, unter Verwendung eines analog dimensionierten Aquiferschnittes, im Labor nachgestellt und verifiziert [3].

Beide Hypothesen waren daher zutreffend und können zur Erklärung der beobachteten Phänomene herangezogen werden: Benzol, die Grundwassermatrix und möglicherweise andere Schadstoffe scheinen die EROD Aktivität zu beeinflussen. Andererseits beeinflusst eine residuale Benzolphase den Transport einiger organischer Schadstoffe signifikant. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die Fokussierung auf Hauptschadstoffe zu fehlerhaften Schlussfolgerungen führen kann. Daraus leitet sich die Notwendigkeit einer integrierten Betrachtung des Schadstoff-

inventars (unter besonderer Berücksichtigung des Anstroms), seiner Wechselwirkungen und seiner Änderung über die Zeit ab, um Gefährdungsabschätzungen und Sanierungen für komplex belastete Standorte erfolgreich durchführen zu können. Die Einbeziehung von biologischen Untersuchungen in Routineüberwachungsmaßnahmen stellt eine einfache und kostengünstige Methode zur integrierten Bestandsaufnahme dar. Die Bedeutung und das Potential einer kombinierten chemisch-biologischen Bestandsaufnahme zeigten sich in dieser Arbeit in eindrücklicher Weise, da sie Ausgangspunkt für die hier dargestellten Untersuchungen waren.

Danksagung

Ein herzlicher Dank gilt der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker für die Auszeichnung dieser Diplomarbeit mit dem Förderpreis für junge Wissenschaftler 2006.

Finanziell unterstützt wurde diese Forschungsarbeit im Rahmen des RETZINA (Referenztestfeld Zeit zur Implementierung des Natural Attenuation Ansatzes) Projektes durch das BMBF (Förderkennzeichen 02WT0041).

Unser spezieller Dank gilt unseren Kollegen vom Umweltforschungszentrum Leipzig, der Eberhard Karls Universität Tübingen und der Ecole Polytechnique Montreal sowie der GFE Consult Halle und Drahn & Partner GmbH Zeit für Ihre Unterstützung

Korrespondenzadressen:

Dipl.-Geoökol. Sandra Russold
Fachbereich Umwelt
ARCADIS Consult GmbH
Brüsseler Str. 5
67657 Kaiserslautern

Dr. Kristin Schirmer
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ GmbH
Department für Zelltoxikologie
Permoser Str. 15
04318 Leipzig

Literatur

- [1] Bopp, S. K., Schirmer, M., Russold, S., Altenburger, R., und Schirmer, K. (2003). Combined chemical/biological monitoring as part of assessing natural attenuation at a BTEX-contaminated megasite. Session E: Natural Attenuation: Methods and Analysis. Battelle 7th International Symposium on "In Situ and On-Site Bioremediation", June 2-5, Orlando, Florida, USA.
- [2] Schirmer, K., Bopp, S., Russold, S., und Popp, P. (2004) Dioxin-ähnliche Wirkungen durch Grundwasser am Industriestandort Zeitz: Erfassung und Ableitungen für Sanierungsstrategien. *Grundwasser*, 9(1), 33-42.
- [3] Russold, S. (2003). Transport behaviour of contaminants in ground water at a highly polluted industrial site – An interdisciplinary study using biological and chemical monitoring, modelling and laboratory column experiments. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Universität Bayreuth.
- [4] Ganassin, R. C., Schirmer, K., und Bols, N. C. (2000). Cell and tissue culture. In *The Laboratory Fish* (G. K. Ostrander, Ed.), 631-651. Academic Press, San Diego.
- [5] Schirmer, K., Dayeh, V.R., Bopp, S. K., Russold, S., und Bols, N.C. (2004) Applying whole water samples to cell bioassays for detecting dioxin-like compounds at contaminated sites. *Toxicology*, 205, 211-221.
- [6] Knauert, S. (2004) Biological effects of indene, indane and benzofurane on vertebrate cell lines with special focus on their induction of cytochrome P450 CYP1A. Diplomarbeit, Lehrstuhl für Biowissenschaften, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [7] Frind, E., Molson, J. W., Schirmer, M., und Guiguer, N. (1999). Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: The Borden source. *Water Resources Research* 35, 683-694.
- [8] Molson, J. W., Frind, E. O., van Stempvoort, D. R., und Lesage, S. (2002). Humic acid-enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater 2. Numerical model development and application. *Journal of Contaminant Hydrology* 54, 277-305.
- [9] Molson, J. W. (2000). Numerical Simulation of Hydrocarbon Fuel Dissolution and Biodegradation in Groundwater. Ph.D. Thesis, Department of Earth Sciences, University of Waterloo.
- [10] Russold, S., Schirmer, M., Piepenbrink, M., und Schirmer, K. (2006). Modelling the impact of a benzene source zone on the transport behaviour of PAHs in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 40, 3565-3571