13 Ökotoxikologische Verfahren der Wirkungsanalyse für das Management von Grundwasser- Kontaminationen: Fallbeispiel quartärer Grundwasserleiter in Bitterfeld-Süd

EBERHARD KÜSTER, FALK DORUSCH, ROLF ALTENBURGER

UFZ-Umwelforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Chemische Ökotoxikologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: rolf.altenburger@ufz.de

Grundwasser stellt nach der EU- Wasserrahmenrichtlinie von 2000 ein sogenanntes schützenswertes Gut dar („Schutz des Grundwassers gegen Verschmutzung durch bestimmte gefährliche Stoffe"). Es wird häufig als Trinkwasserressource genutzt. Es ist leicht zu gewinnen und enthält idealerweise nur wenige störende Bestandteile, welche durch die hydrogeologischen Verhältnisse am Standort der Wassergewinnung meist gut definiert und damit beherrschbar sind.

Durch die fortschreitende Industrialisierung, das Einsickern von Abwässern in den Boden und infolgedessen in das Grundwasser wurde dessen Qualität in vielen Fällen großmaßstäblich verschlechtert.

Vor der Nutzung eines Grundwassers als Ressource für Trinkwasser, muß geklärt werden, ob und welche Verschmutzungen vorliegen und ob dementsprechend Reinigungs- und Sanierungsmaßnahmen notwendig sind. Verunreinigungen bzw. Kontaminationen müssen charakterisiert werden, um eine effiziente Sanierung garantieren zu können.

Einhundert Jahre chemische Industrie führten im Raum Bitterfeld/ Wolfen während des letzten Jahrhunderts zu einem sehr komplex kontaminierten Grundwasser. Aufgrund seines großen Volumens von über 250 mio m^3 kann es nicht mit der üblicherweise angewandten Methode des „pump and treat" dekontaminiert werden. Das SAFIRA Projekt sollte deshalb sowohl effiziente, als auch kostengünstige Sanierungsmethoden entwickeln. Das ökotoxikologische SAFIRA-Teilprojekt, welches hier vorgestellt wird, sollte Methoden entwickeln und Möglichkeiten aufzeigen, wie ein Sanierungsverfahren mittels biologischer Analysen möglichst zeitnah überwacht werden kann, um den Erfolg eines Sanierungsverfahrens beurteilen zu können. Im Folgenden sollen daher Möglichkeiten dargestellt werden, wie ein Sanierungsvorhaben aus ökotoxikologischer Sicht geplant werden kann, wie ökotoxikologische Testverfahren bei Grundwassersanierungen genutzt werden und Sanierungsentscheidungen beeinflussen können.

13.1 Charakterisierung der Kontamination von Grundwasserleitern nach Raum und Zeit

Die Verunreinigungen von Grundwasser werden auf unterschiedliche Weise beurteilt. Es findet -häufig unabhängig voneinander- eine Beurteilung an Hand

- historischer Vorkenntnisse;
- chemischer und hydrogeologischer Analysen;
- biologischer Analysen

statt.

Charakterisierung an Hand historischer Vorkenntnisse

Ist an einem kontaminierten Standort die Vorgeschichte der Verunreinigung bekannt, eine Fabrik am Standort produzierte zum Beispiel nur definierte Substanzen oder Substanzgruppen wie Pestizide, dann wird häufig nur nach diesen vermuteten Substanzen im Grundwasser geforscht und nur diese in die Sanierungsplanungen mit einbezogen.

Charakterisierung aufgrund chemischer und hydrogeologischer Analysen:

Wurden aufgrund von Verdachtsmomenten chemische und hydrogeologische Analysen des Grundwassers durchgeführt, sind bisher chemische und physikalische Standardanalysen die Methoden der Wahl. Die damit nachgewiesenen Kontaminationen sind dann meist der Ausgangspunkt für Sanierungsplanungen.

Mit Hilfe der hydrogeologischen und chemischen Analysen kann in den meisten Fällen beurteilt werden, ob die Kontaminationen des Grundwassers durch einen veränderten Grundwasserfluß oder einen Grundwasseranstieg mobiler werden. Mit der zunehmenden Mobilisierung ist dann ein Einsickern oder ein Eintrag in Oberflächengewässer wie Flüsse und Seen möglich. Eine übliche chemische Standortcharakterisierung wird mittels gaschromatographischer Methoden durchgeführt (GC-MS Screening). Ein typisches Ergebnis einer solchen Analyse von zwei Grundwasserprobenahmestellen bei Bitterfeld, die nur in einem Abstand von ca. 400 m voneinander entfernt liegen, ist in Abb. 13.1 dargestellt. Die Grundwasserproben wurden mittels Festphasenextraktion konzentriert, ein Teil der Stoffe aus der Festphasen mit dem Lösungsmittel Hexan herausgelöst und diese Stoffe einem GC-MS Screening unterworfen. Über 80 verschiedene Substanzen wurden in einer der beiden Proben nachgewiesen. Diese Gaschromatogramme zeigen, daß selbst zwischen benachbarten Grundwasserproben große Unterschiede bestehen und ihr Kontaminationsprofil sehr komplex und unterschiedlich sein kann.

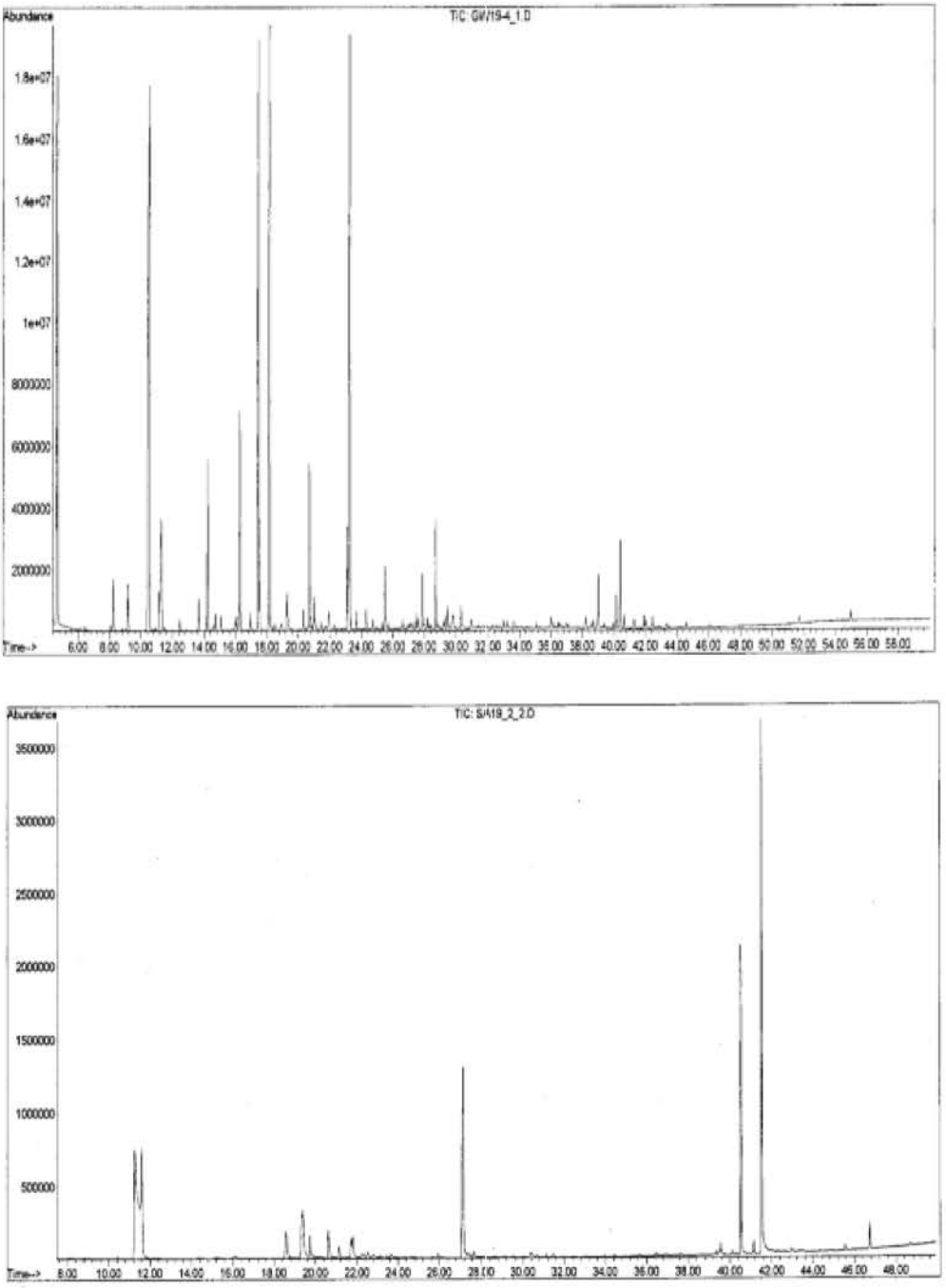


Abbildung 13.1: Gas-Chromatogramme zweier Grundwasserproben in Bitterfeld, welche nur ca. 400m voneinander entfernt liegen (jeder Peak entspricht mindestens 1 Kontaminante)

Die Analyse von Grundwasserproben im Bitterfelder Raum ergab eine extrem hohe Heterogenität der Proben. Sogar Grundwasserproben, die nur wenige Meter voneinander entfernt gewonnen wurden, zeigten sehr starke Unterschiede in der Zusammensetzung der Kontaminanten.

Die Abb.13.2 soll dies nochmals verdeutlichen.

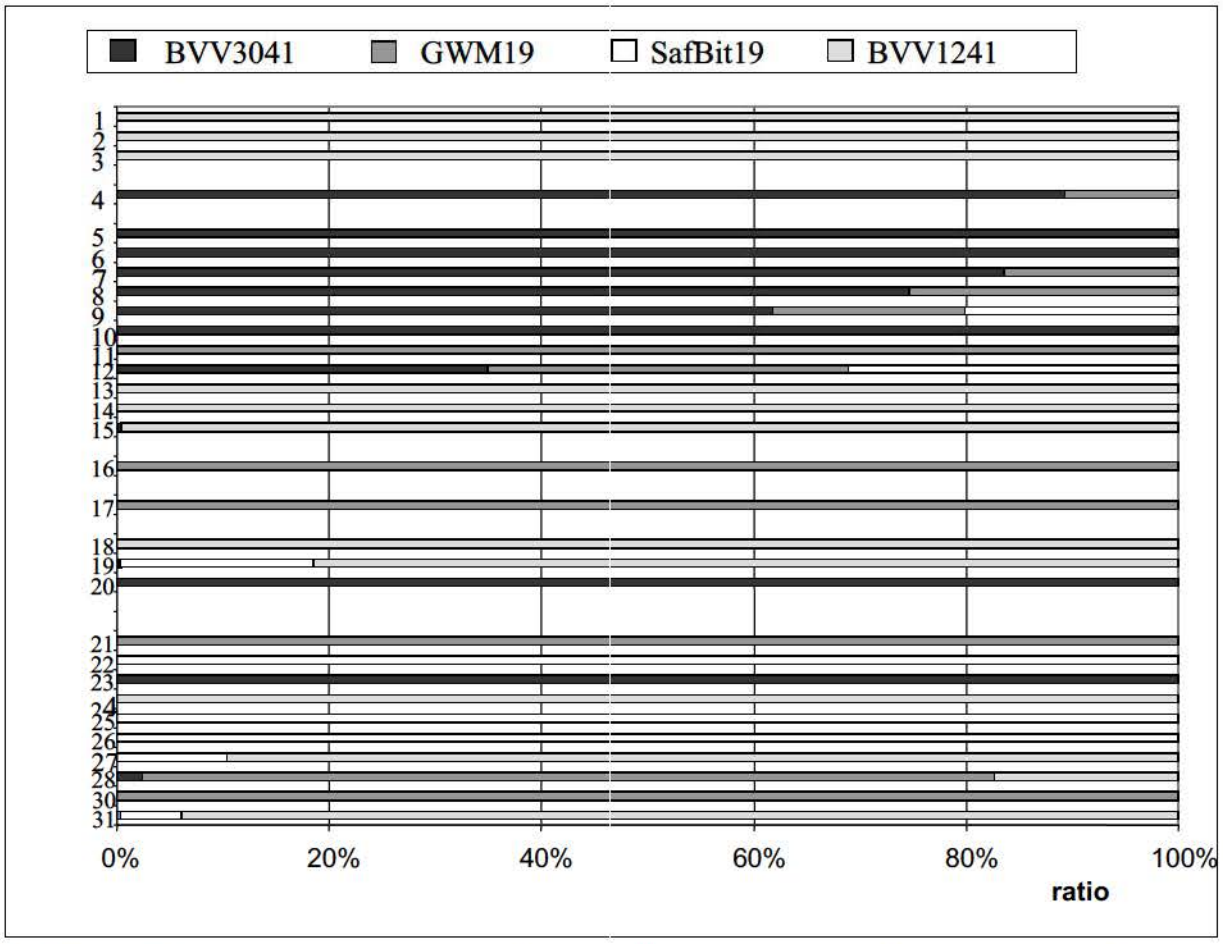


Abbildung 13.2: Prozentuale Anteile von 31 ausgewählten Substanzen in 4 verschiedenen Pegeln im Raum Bitterfeld/ Wolfen. Die Balkenlänge über die gesamte Breite entspricht 100% einer Substanz in allen 4 Pegeln. Die Graustufen entsprechen dem prozentualem Anteil einer Substanz in dem zugehörigen Pegel

Jeder Querbalken steht für eine einzige Substanz, welche im Bitterfelder Grundwasser nachgewiesen wurde. Die Graphik stellt dar, wie sich 31 verschiedene Substanzen, auf die verschiedenen Brunnenpegel verteilen. Die Graustufen stehen für 4 Grundwasserpegel im Raum Bitterfeld/ Wolfen. Die Balkenlänge entspricht der Gesamtsumme der Substanz in allen vier Grundwasserpegeln. Sie kann, je nach Substanz, eine Konzentration im Grundwasser von wenigen µg bis mehreren mg pro Liter bedeuten und wurde gleich 100 % gesetzt. Der Anteil jeder Graustufe beschreibt den prozentualen Anteil der jeweiligen Substanz in demjenigen der vier Pegel, dem die betreffende Graustufe zugeordnet wurde. Einige Substanzen wurden nur in einem Pegel nachgewiesen (Substanz Nr.1, 2, 3 z.B. nur in BVV1241). Andere Substanzen dagegen wurden in zwei (Substanz Nr.4) oder auch drei (Substanz Nr. 9, 12, 28) Grundwasserproben gefunden. Das Grundwasser eines Pegels kann also viele Substanzen enthalten, die auch in anderen Grundwasserproben anderer Pegel nachgewiesen wurden. Allerdings enthalten diese Pegel diese Substanzen wiederum in völlig anderen Quantitäten und zusätzlich auch solche, die in anderen Pegeln nicht vorkommen.

Am Standort der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld wurden zusätzlich zu den schon bekannten Substanzen sehr hohe Konzentrationen (mg Bereich) an leichtflüchtigem Monochlorbenzen nachgewiesen (Weiß et al., 1997 & 1999).

Die chemische Analyse hat also schon mit den üblichen Messverfahren die komplexe Verunreinigung des Bitterfelder Grundwassers mit vielen verschiedenen Substanzen dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit, den Grad von Kontaminationen zu beurteilen, ist die biologische Analyse.

Charakterisierung an Hand biologischer Analysen:

Das Schadwirkungspotential des Grundwassers für Testorganismen oder in Testmodellen wird mittels biologischer Tests eingeschätzt. Entweder sind bestimmte Organismen in einem gefährdeten Biotop oder Ökosystem zu schützen, oder es ist der Einfluß der Gifte auf solch Organismen zu beurteilen. Entsprechend unterschiedlich sind die Möglichkeiten, eine Gefährdung abzuschätzen und zu bewerten. Zum einen können Vielfalt und deren Vorkommen von Organismen aus unbelasteten Biotopen als Maßstab dafür dienen, wie stark ein untersuchtes Biotops geschädigt ist. Dies geschieht meist mittels klassischer Methoden aus Zoologie, Botanik oder Ökologie. Zum anderen können Tests mit unbelasteten Einzelorganismen durchgeführt werden, um ihre Schädigung durch bestimmte Substanzen voraussagen und einschätzen zu können. Diese Tests sollten idealerweise unter kontrollierten Laborbedingungen durchgeführt werden, um störende Einflüsse auszuschalten. Sind Organismen, die normalerweise Teil des ungestörten Ökosystems sind, nicht verfügbar, so werden Ersatz- oder Stellvertreterorganismen untersucht, die diesen möglichst ähnlich sind. Die Ähnlichkeit kann sich auf Verwandtschaft, Lebensraumnische, Verhaltensweisen, Ernährungsformen, Fortbewegung oder anderes beziehen.

Im Falle des Grundwasserschutzes müssten idealerweise die Wirkungen des verschmutzten Grundwassers auf die originären Grundwasserorganismen geprüft und quantifiziert werden. Da die Zucht von vielzelligen Grundwasserorganismen- wie sie für kontrollierte Labortests nötig wäre- sehr aufwendig und langwierig ist (Notenboom et al. 1994) und auch wenig Kenntnisse über den „guten“ ökologischen Zustand eines Grundwasserbiotops existieren, wurden Grundwasserorganismen bisher nicht häufig für standardisierte Biotests eingesetzt. Grundwasserorganismen zeichnen sich zusätzlich durch ein sehr langsames Wachstum und lange Generationszeiten aus (Schäfers et al. 2001). Wenn allerdings Grund zur Annahme besteht, dass evt. giftige Grundwasserkontaminanten in Oberflächengewässer einsickern können, wie das zum Beispiel von dem Bitterfelder Grundwasser und dem Fluß Mulde vermutet wird, dann werden Organismen der verschiedenen Trophiestufen eines Oberflächengewässers wie in Tabelle 13.1 dargestellt ausgesucht. Die untersuchten Organismen dienen als „Stellvertreter“ derjenigen Trophiestufen, die geschädigt werden können. Durch Erweiterung dieser klassischen organismischen

Biotests können zusätzlich verschiedene Effektqualitäten abgebildet werden. Die Analyse der Effektqualitäten ermöglicht Rückschlüsse auf spezifisch wirkende und anwesende Kontaminanten wie Insektizide, Pestizide oder Herbizide.

Tabelle 13.1: Zusammenstellung von Organismen, die als Stellvertreter für oberflächenwasserbewohnende Organismengruppen in ökotoxikologischen Biotests eingesetzt werden können und werden (Biotestbatterie)

*PAM Puls-Amplituden-Modulation, Nachweis der Hemmung des Photosystems II mittels Fluoreszenzmessungen

Trophiestufe	**Stellvertreter-organismen**	**Effektqualität**	**Expositionszeit im Biotest (Zeitraum)**
Produzenten	Mikroalgen *(Scenedesmus subspicatus)*	Phytotoxizität (PAM*/ Vermehrung)	variabel akut (min)-chronisch(d)
Produzenten	Höhere Pflanzen Wasserlinse *(Lemna minor)*	Phytotoxizität (Wachstum/ Vermehrung)	chronisch (5d)
Produzenten	„Höhere Pflanzen“ *(Nicotiana sylvestris- Pollen)*	Zelltoxizität (Pollenschlauch-wachstum)	akut (18h)
Konsumenten 1.Ordnung	Wasserfloh *(Daphnia magna)*	Immobilität/ Neurotoxizität (Vermehrung)	akut (48h) chronisch (21d)
Konsumenten 2. Ordnung	Zebrafischembryo *(Danio rerio)*	Entwicklungstoxizität (Teratogenität) (Vermehrung)	akut (48h) chronisch (3Monate)
Destruenten	Leuchtbakterien *(Vibrio fischeri)*	Energiemetabolismus (Vermehrung)	akut (30min) chronisch (24h)

Da in solch einer ökotoxikologischen Biotestbatterie verschiedene Organismen genutzt werden, sind unter Umständen mit ein und derselben Grundwasserprobe sehr unterschiedliche Ergebnisse zu erhalten. Substanzen und Kontaminaten in (Grundwasser)-Umweltproben können einmal hoch phytotoxisch, ein anderes mal hoch neurotoxisch sein. In anderen Proben werden sowohl phytotoxische, als auch neurotoxische Effekte nachgewiesen oder es wird gar kein toxischer Effekt festgestellt, obwohl die chemische Analyse Substanzen in der Probe nachgewiesen hat, die als toxisch gelten. Ähnlich wie bei der chemischen Analyse (Abb. 13.1 & 13.2) sind also sehr heterogene Ergebnisse möglich, die die abschließende ökotoxikologische Beurteilung erschweren. Daneben ist zu ergänzen, daß es „die Ökotoxizität“ einer Umweltprobe nicht gibt. Es können, wie in Tabelle 13.1 dargestellt, nur toxische Effekte quantifiziert werden. Da in solchen Testbatterien aber meist nur ein geringer Teil der Organismen vertreten ist, die geschädigt werden könnten, sind die Aussagen über „Ökotoxizität einer Probe“ immer relativ. Ein typisches Ergebnis einer solchen Untersuchung eines Grundwassers mit verschiedenen Wasserorganismen und deren unterschiedliche Reaktion auf ein und dieselbe Grundwasserprobe ist in Abb. 13.3 dargestellt.

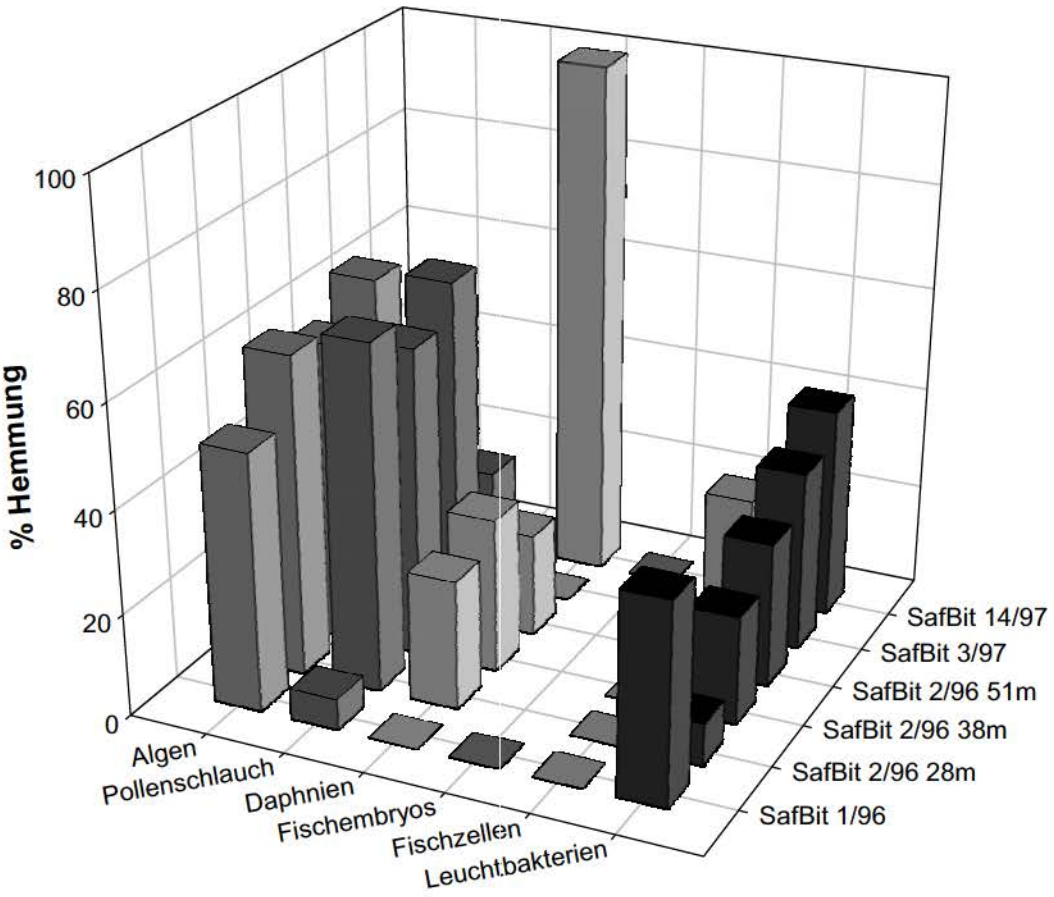


Abbildung 13.3: Toxische Effekte von Grundwasserproben auf sechs verschiedene Biotest-organismen vier verschiedener Pegel -aus zum Teil unterschiedlichen Tiefen- nahe der SAFIRA Pilotanlage.

Eine einzige Probe kann auf die verschiedenen Testorganismen in sehr unterschiedlicher Weise toxisch wirken. Durch die sogenannte Fingerprint-Analyse einer Probe ist aber eine vorläufige ökotoxikologische Charakterisierung des Ortes der Probenahme möglich. Laut Abb. 13.3 wirkt Grundwasser des Pegels SafBit 14/97 sehr giftig auf Daphnien (100 % Immobilisierung) und weniger giftig auf Leuchtbakterien (50 % Lumineszenzinhibition). Toxische Effekte mit Probe 14/97sind in allen anderen Biotests nicht oder wesentlich geringer gemessen worden. Dagegen wirkt Grundwasser des Pegels 1/96 nicht negativ auf Daphnien, wohl aber auf Algen. Die Lumineszenzhemmung auf Leuchtbakterien ist ähnlich stark wie mit SafBit 14/97. Allein der Vergleich der Wirkungen dieser beiden Grundwasserproben auf die unterschiedlichen Organismen lässt auf verschiedene Ursachen bzw. verschiedene Substanzen schließen. Bei den im Grundwasser des Pegels SafBit 1/96 wirksamen Substanzen handelt es sich um phytotoxische, bei Pegel 14/97 aber um eher daphnientoxische (d.h. evt. neurotoxische) Substanzen. Beide Proben waren jedoch toxisch für Leuchtbakterien. Da die Lumineszenz dieser Bakterien unspezifisch durch

viele Substanzen gehemmt werden kann- die Lumineszenz ist in vielerlei Hinsicht mit sehr unterschiedlichen metabolischen Prozessen verknüpft - lässt sich daraus nicht auf spezielle Substanzen mit spezifischen Wirkmechanismus schließen.

Eine weitergehende Eingrenzung und Systematisierung der gemessenen Effekte ist durch zusätzliche Biotests möglich. Einige Tests können zur Erfassung von Substanzen genutzt werden, deren Wirkmechanismus bekannt ist. Dazu gehören Tests, in denen gentoxische (umu-DC Assay), östrogen-ähnliche (Vitellogenin Assay) oder dioxin-ähnliche Effekte (EROD- Assay) erfasst werden. Durch diese Tests lassen sich weitere toxische Stoffgruppen auffinden. Ihr Nachteil ist, daß sie häufig entweder mit gentechnisch veränderten Bakterien oder mit Zellkulturen arbeiten. In beiden Fällen kann eine Veränderung der Reaktion auf toxische Substanzen auf den spezifischen *in vitro* Ansatz beschränkt sein. Zellkulturen stellen zum Beispiel nur einen winzigen Ausschnitt eines Organs oder Organismus dar. Die Störungen von Wechselwirkungen mit anderen Zellen in anderen Organen kann mit den heutigen zelltoxikologischen Methoden nicht ohne weiteres überprüft werden. Daher bedarf es besonders bei der Durchführung von Tests mit Zellkulturen und gentechnisch veränderten Bakterien einer genauen Kontrolle und Validierung der Messergebnisse auf ihre Plausibilität bzw. Aussagekraft.

Ist eine weitere Qualifizierung der Toxizität einer Probe erwünscht, kann sie zusätzlich in Laufzeit- Tests untersucht werden. Bei solchen „chronischen“ Biotests wird der Testorganismus über einen längeren Zeitraum mit der Probe inkubiert. Der Zeitraum muss mindestens so lange wie der normale Vermehrungszyklus des Testorganismus sein (siehe auch Tab. 13.1). Störungen der Vermehrungsrate ermöglichen dann Rückschlüsse auf die Anwesenheit definierter Substanzen. Das Antibiotikum Penicillin stört zum Beispiel die Synthese von bakteriellen Zellwänden. Sich vermehrende und damit teilende Zellen sterben in Gegenwart von Penicillin deshalb ab. Eine kurzzeitige Beobachtung der Lumineszenz -wie im akutem Leuchtbakterientest (s.o.)- würde diesen Effekt nicht erfassen, da die Lumineszenz nicht mit dem Zellwachstum verknüpft ist.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse von toxischer Effekte ist die räumliche und zeitliche Darstellung der Ergebnisse aus den verschiedenen Biotests und deren Vergleich. Dies ermöglicht es, komplexe Zusammenhänge besser zu erfassen. Abb. 13.4 zeigt eine solche Darstellung. Das Grundwasser am Standort der SAFIRA-Pilotanlage in Bitterfeld ist sehr deutlich leuchtbakterien- und hoch daphnientoxisch. Dagegen ist nur eine geringe Phytotoxizität vorhanden, die zudem von Probenahmepunkt zu Probenahmepunkt sehr stark variieren kann.

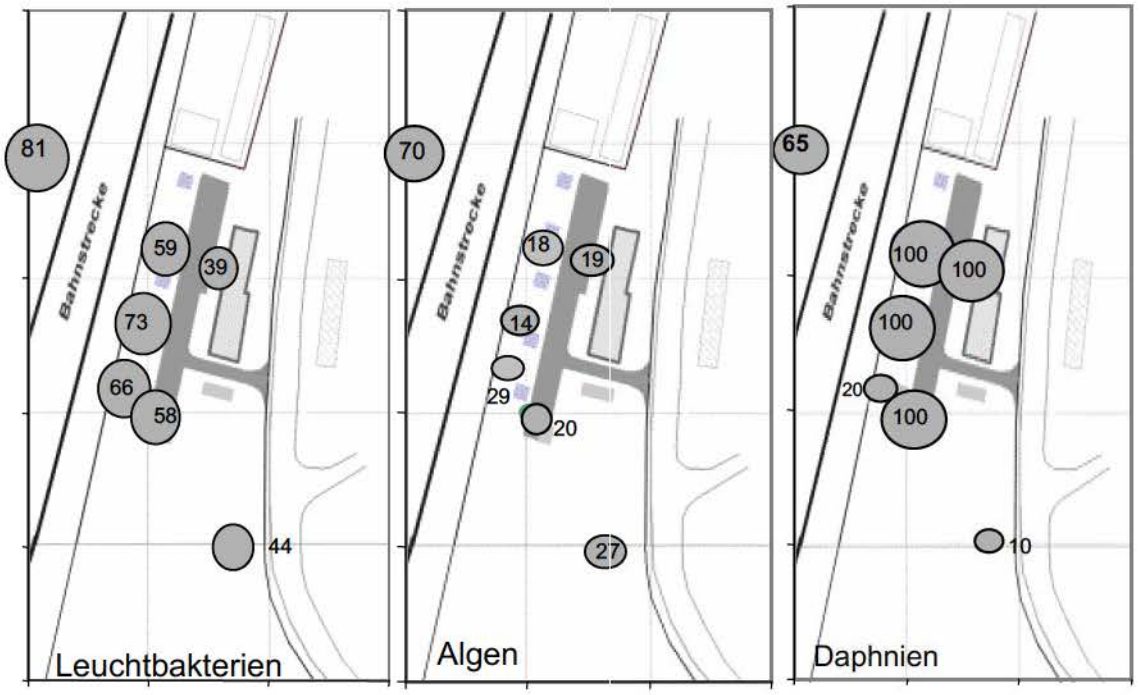


Abbildung 13.4: SAFIRA Pilotanlage Bitterfeld Toxische Effekte [Wachstums- bz.w Lumineszenz-hemmung und Immobilität in %] von Grundwasser aus 7 verschiedenen Pegeln analysiert mit drei unterschiedlichen Biotestorganismen

13.2 Kriterien für die Beurteilung von Sanierungsnotwendigkeit

Nach dem Nachweis von Kontaminationen bzw. deren Schadwirkungspotential ist darüber zu entscheiden, ob saniert werden muß. Die Sanierung ist erforderlich, wenn entsprechende gesetzliche Vorgaben bestehen oder beim Fehlen solcher Vorgaben nach Expertenurteil saniert werden muß. Fehlen gesetzliche Vorgaben, kann die Sanierungsplanung an fallspezifische Ziele gekoppelt werden. Wenn beispielsweise biologische Reinigungsstufen von Kläranlagen vor Verunreinigung und Vergiftung/ Kontamination geschützt werden sollen, so muß die Sanierung so erfolgen, dass sie dem kontaminierten Grundwasser die bakterientoxische Potenz entzieht. Zum Schutz von Fischzucht- und Badegewässern hingegen, gibt es klare rechtliche Vorgaben. In solche Gewässer eingeleitete oder einsickernde Kontaminationen müssen fisch- und humantoxikologisch unbedenklich sein. Durch die Sanierung sind also dementsprechend zumindest die fisch- und humantoxischen Substanzen zu entfernen.

Ein weiteres Sanierungsziel ist die Wiederherstellung der unmittelbaren Nutzbarkeit eines Grundwassers als Trinkwasser. Im Falle des Bitterfelder Grundwassers mit seinen multiplen und komplexen Belastungen ist dieses Ziel augenblicklich nicht vorstellbar. Zusätzlich könnte (aus ökologischer Sichtweise) die Sicherung und Bewahrung der originären Grundwasserorganismenvielfalt als Sanierungsziel definiert werden. Dies ist (vermutlich) in der Regel die höchste Anforderung. Die Kenntnisse über Grundwasserorganismen, ihre Artenvielfalt, Lebensweise und Vermehrungs-

raten sind jedoch noch sehr lückenhaft. Weiterhin ist bisher wenig bekannt über die absolut unveränderte und ungestörte Grundwasserbiozönose. Dazu kommt, daß der Grundwasserkörper (wie auch Oberflächenwasser) nicht homogen ist. Seine Struktur hängt von den hydrologischen und geologischen Verhältnissen am jeweiligen Standort ab.

Sach- und standortgerechte Sanierungsentscheidungen können nur getroffen werden, wenn sämtliche Kenntnisse aus Vorgeschichte, hydrogeologischer, chemischer und biologischer Analyse, der Kenntnisse der gefährdeten Organismen/-gruppen bzw. Biozönosen und der gesetzlichen Vorgaben berücksichtigt werden.

Falls eine Gefährdung für Mensch und Umwelt nicht zu erwarten ist, kann das Gebiet in die Dokumentation entlassen werden. Wenn Sanierungsbedarf besteht, muß die Sanierung laufend kontrolliert und ihr Erfolg schließlich mit dem Sanierungsziel verglichen werden.

Falls eine Sanierung nötig erscheint, aber nicht sicher ist, welche Stoffe und Substanzen vorrangig zu entfernen sind, müssen diese zunächst differenziert analysiert werden. Zu diesem Zweck sind chemische und biologische Techniken zu kombinieren (s. Absatz unten „biotestgeleitete Fraktionierung“). In der Regel wird der allgemeinen chemischen Analytik eine Wirkungs- oder Effektanalyse unter Nutzung der oben genannten Biotests folgen. Allerdings sind mehrere Punkte zu beachten, um relevante von irrelevanten Kontaminationen zu unterscheiden.

13.3 Faktorenanalyse für Umweltproben mit multipler Belastungssituation

Drei Arten von Einflüssen können die Identifikation der relevanten d.h. der tatsächlich anthropogen verursachten Kontaminationen und ihrer Wirkungen erschweren.

a) milieubedingte Einflüsse

b) biotestbedingte Einflüsse

c) substanzspezifische Einflüsse

a) milieubedingte Einflüsse

Vor der Entscheidung zur Sanierung ist festzustellen, ob nicht etwa unspezifische Milieufaktoren für die in den Biotests gemessenen Effekte verantwortlich sind. Im Grundwasser ist wenig Sauerstoff gelöst, die Schwefelwasserstoffkonzentration (H_2S) und der Salzgehalt können jedoch aufgrund der ortstypischen Verhältnisse sehr hoch sein. Für bestimmte Biotestorganismen können geringe NH_4+ - Konzentrationen gefährlich werden, da es sich bei pH Werten größer 7 durch Abgabe von Protonen in hochtoxisches NH3 umwandelt. Solche Faktoren müssen ausgeschlossen bzw. der Einfluß von H_2S/ Sauerstoffmangel und NH_3 o.ä. in den angewandten Biotesten kontrolliert oder quantifiziert werden.

Im Rahmen dieses Teilprojektes wurden Untersuchungen zur Toxizität von Schwefelwasserstoff durchgeführt. H_2S kommt am SAFIRA-Standort in hohen Konzentrationen vor. Während Daphnien sehr empfindlich gegenüber H_2S sind, wirkt H2S auf Algen und Leuchtbakterien weniger toxisch (Abb. 13.5).

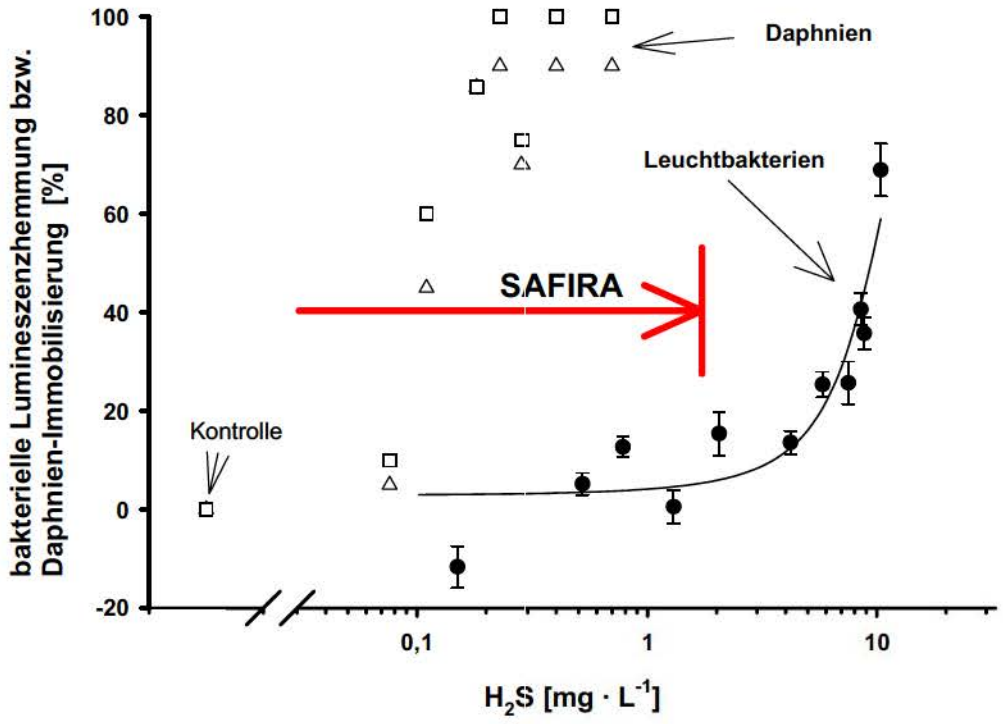


Abbildung 13.5*:* Dosis-Wirkungsbeziehung zwischen der H_2S Konzentration und der Leuchtbakterienlumineszenz nach 15 min (n=10) und der Daphnienimmobilisierung nach 24 (Dreiecke) und 48 h (Quadrate) (je 20 Daphnien pro Konzentration)

b) biotestbedingte Einflüsse

Sowohl die organismischen als auch suborganismischen standardisierten Biotests können als Anzeiger für bestimmte Substanzen bzw. Substanzgruppen genutzt werden. Allerdings können auch fälschlicherweise unspezifische bzw. unspezifisch empfindliche Biotests zum Einsatz kommen. In Gegenwart sehr niedriger Schwefelwasserstoff-Konzentrationen (Abb. 13.5) würde z.B. durch einen Daphnientest mit Wasser der Bitterfelder SAFIRA Pilotanlage keine Differenzierung zwischen verschiedenen Substanzen gelingen, weil schon niedrige Konzentrationen ausreichen die Daphnien zu schädigen. Aufgrund der hohen Konzentrationen von H_2S an der Pilotanlage, wäre die Daphnienimmobliität hauptsächlich durch den Einfluß des H_2S hervorgerufen. Die Wirkung anderer Substanzen, würde hier überdeckt. Hier ist also eine differenzierte Betrachtung des durch die Hintergrund-

toxizität ausgelösten Fehlers und eine Optimierung der Tests nötig. Diese Probleme sind vergleichbar mit der Anpassung einer chemischen Analysenmethode, welche zunächst auch an die standort- und milieuabhängigen störenden Substanzen angepaßt werden muß, damit sie die Analyse der gesuchten Substanz bzw. Substanzgruppen nicht mehr stören können.

c) substanzspezifische Einflüsse

Das Bitterfelder Grundwasser an der SAFIRA Pilotanlage zeichnet sich durch seine besonders hohen Anteile an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) aus. Die quantitativ bedeutendste Substanz ist das Monochlorbenzen mit maximalen Konzentrationen von ca. 20 $mg \cdot L^{-1}$. Doch Substanzen mit hohem $logK_{OW}$, d.h. einer starken Lipophilie und geringer Flüchtigkeit wurden ebenfalls nachgewiesen. Diese Stoffe adsorbieren unter anderem leicht an Oberflächen aus Kunststoffen. Monochlorbenzen gehört dagegen zu den hoch flüchtigen Stoffen und ist mit den üblichen Analysetechniken nur schwer zu quantifizieren. Deshalb sind spezielle Verfahren entwickelt worden, die auch solche LHKW quantifizieren (Headspace- Gaschromatographie).

Die für die Analyse von Umweltproben genutzten Biotests werden normalerweise in sogenannten „offenen Systemen“ durchgeführt, d.h. die Testgefäße sind nicht gasdicht verschlossen und flüchtige Substanzen können z.B. ungehindert ausgasen. Einige, u.a. auch DIN genormte Tests, nutzen zusätzlich statt Gefäßen aus Glas solche aus Plastik für die Untersuchungen. Zu diesen Tests gehört zum Beispiel die Untersuchung von Schadstoffen mittels Zellkulturen und der Fischembryotest (Anonymous, 2000). Sie sind in der derzeit genormten Form nicht für eine Untersuchung von Proben geeignet, die leichtflüchtige oder leichtadsorbierende Stoffe enthalten. Abb. 13.6 zeigt Ergebnisse zu Versuchen, bei denen der Substanzverlust von acht an der SAFIRA Anlage (SafBit14/97) in Bitterfeld nachgewiesenen Kontaminanten nach Sauerstoffbegasung („ausgasen“ von LHKW) und in verschiedenen Biotests quantifiziert wurde. Erwartungsgemäß war bei allen Tests die Verlustrate sehr hoch. Besonders auffällig waren die Verluste im Fischembryotest und dem Fischzelltoxizitätstest als Neutralrot-Assay mit Zellen von Regenbogenforellen.

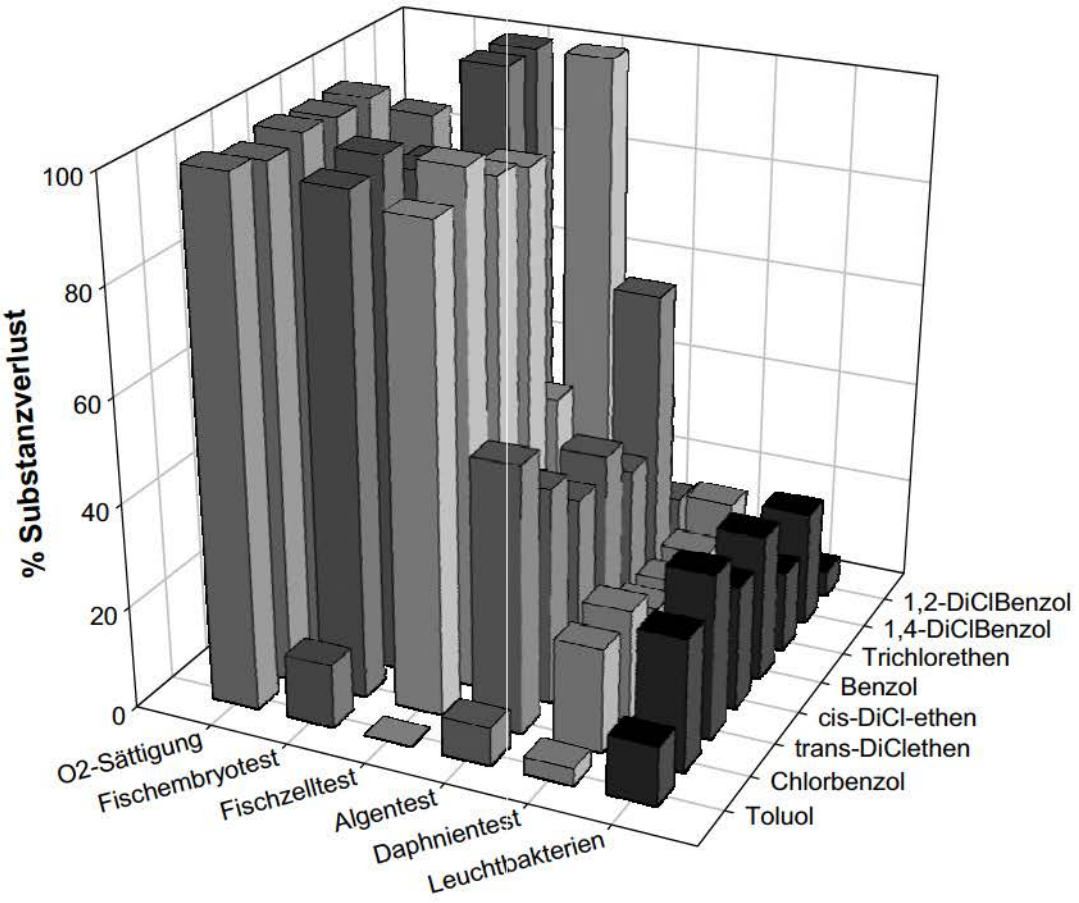


Abbildung 13.6: Verlust von 8 leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in 5 verschiedenen Biotestsystemen nach Begasung durch Sauerstoff bzw. bei Versuchsende (Versuchsdauer 30 min - 48h je nach Biotest s.a. Tabelle 13.1); DiCl- Dichlor

Zusammenfassend zeigte jede der acht Substanzen in fast jedem Biotest ein anderes Verhalten und andere Verlustraten. Damit war eine Anpassung zumindest der wichtigsten Biotests an diese besonderen Stoffe erforderlich. Wegen der besonders komplex belasteten Grundwassermatrix im Raum Bitterfeld/ Wolfen und ihren leichtflüchtigen und adsorbierenden Substanzen wurden die in diesem Vorhaben genutzten Biotests diesen Bedingungen angepaßt oder Experimente durchgeführt, um diese substanzspezifischen Eigenschaften (Flüchtigkeit und Lipophilie) kontrollierbar zu machen. Sowohl der Algen-Vermehrungshemmtest mit der Mikroalge *Scenedesmus vacuolatus,* als auch der Daphnien- und Fischembryotest wurden so adaptiert und verändert, daß mit ihnen sowohl leichtflüchtige als auch leicht adsorbierende Substanzen analysiert werden könnten.

Der DIN EN ISO genormte Leuchtbakterientest mit dem marinen Bakterium *Vibrio fischeri* (Anonymous, 1991) wird in vielen Analysen in der Ökotoxikologie als Test auf Bakterientoxizität genutzt. Da der Test auch von der Abwasserverordnung verlangt wird, sind viele Erfahrungswerte und Analysenergebnisse von Umweltproben und

Einzelsubstanzen verfügbar. Auch in Bitterfeld wurde dieser Test neben anderen zur Beurteilung der Bakterientoxizität des Grundwassers angewandt.

Da am Standort der SAFIRA-Anlage die flüchtigen Substanzen im Grundwasser vorherrschen, beschäftigen sich auf andere SAFIRA Teilprojekte besonders intensiv mit solchen Substanzen. Die Toxizität der Hauptkontaminanten für die Leuchtbakterien wurden einzeln untersucht. Für insgesamt sechs LHKW, die per GC-Headspace an der Pilotanlage regelmäßig nachgewiesen wurden, wurden Dosis-Wirkungs Beziehungen ermittelt.

Hierbei wird die Hemmung der Eigenlumineszenz der Leuchtbakterien („Lumineszenzhemmung“) durch Reinsubstanzen getestet, die in abnehmender Konzentration mit den Bakterien inkubiert werden. Konkret werden in einem akuten Leuchtbakterientest die Bakterien während 15 bzw. 30 min mit den potentiellen Giften inkubiert. Die Verlustraten der sechs Stoffe aus den offenen Testgefäßen wurde nach Beendigung der Tests gemessen. Abb. 13.7 zeigt in halblogarithmischer Darstellung die Ergebnisse einer solchen Untersuchung. Angegeben sind jeweils die Dosis-Wirkungskurven, der entsprechende EC_{50} Wert und die Verlustrate nach 15 min Inkubation. Der EC_{50} Wert beschreibt die Konzentration einer Substanz, die bei 50% der Bakterien einen Effekt (hier die Lumineszenzhemmung) verursacht.

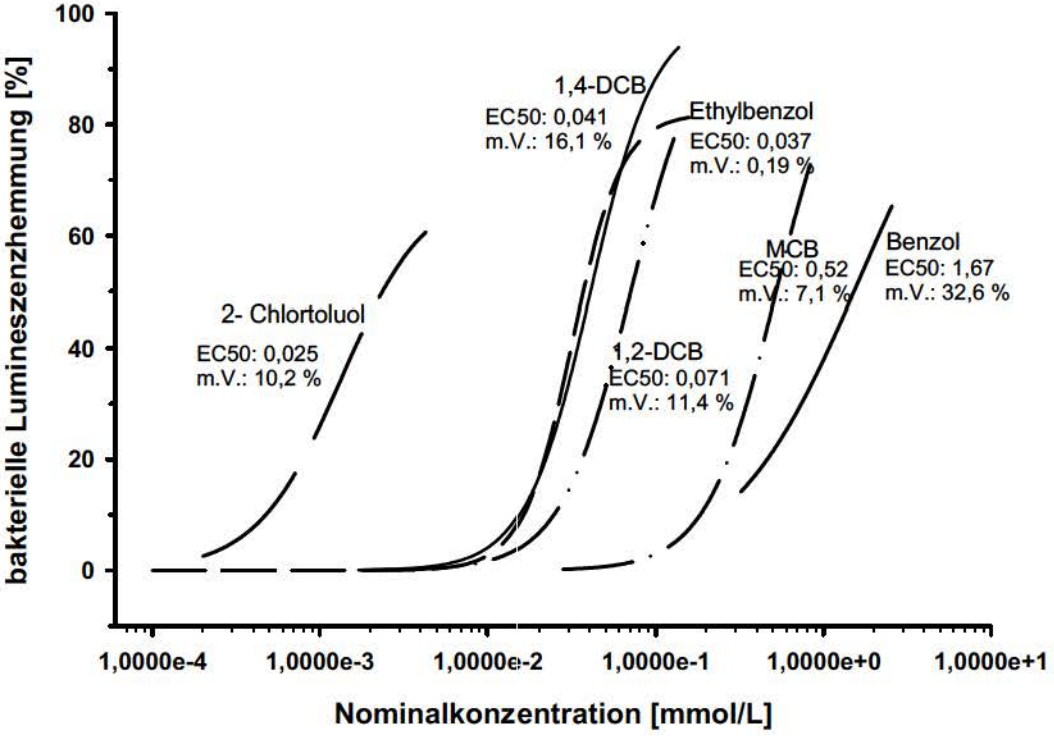


Abbildung 13.7: Dosis-Wirkungs Beziehungen der sechs leichtflüchtigen Substanzen im Lumineszenzhemmtest, die im Vergleich zu anderen Substanzen an der SAFIRA Anlage in relativ höchster Konzentration vorliegen; m.V.: mittlere Verlustrate in % nach 15 min Inkubation

Der EC_{50} Wert wird sehr häufig zum Vergleich der Toxizität von Substanzen herangezogen. Dabei bedeutet ein niedriger EC_{50} eine hohe Toxizität. Laut Abb. 13.7

ist 2-Chlortoluol mit einem EC_{50} von 0.0025 mmol/l (0,4 m/l) die giftigste der 6 Substanzen. Die Dosis-Wirkungskurven von Monochlorbenzen (MCB) und Benzen zeigen, dass diese Stoffe um 3 Größenordnungen weniger toxisch sind (EC_{50} MCB= 0,52 mmol/l d.h. ca. 58 mg/, Benzen 1,67 mmol/l d.h. ca. 40 mg/l). Dies ist umso bemerkenswerter, als Monochlorbenzen mit Grundwasserkonzentrationen von bis zu 20 mg/l die Hauptkontaminante am SAFIRA Standort in Bitterfeld ist. Die Hauptkontaminante MCB (Konzentration am Standort: 20 mg/l und EC_{50}: 58 mg/l) ist also nicht die im Leuchtbakterientest toxischste Substanz und damit auch nicht allein für die Toxizität der Grundwasserproben verantwortlich.

Abb. 13.8 verdeutlicht diese Differenz zwischen den anhand der chemischen Analyse erwarteten Effekten und den tatsächlich beobachteten Effekten von Grundwasserproben aus dem Raum Bitterfeld/ Wolfen.

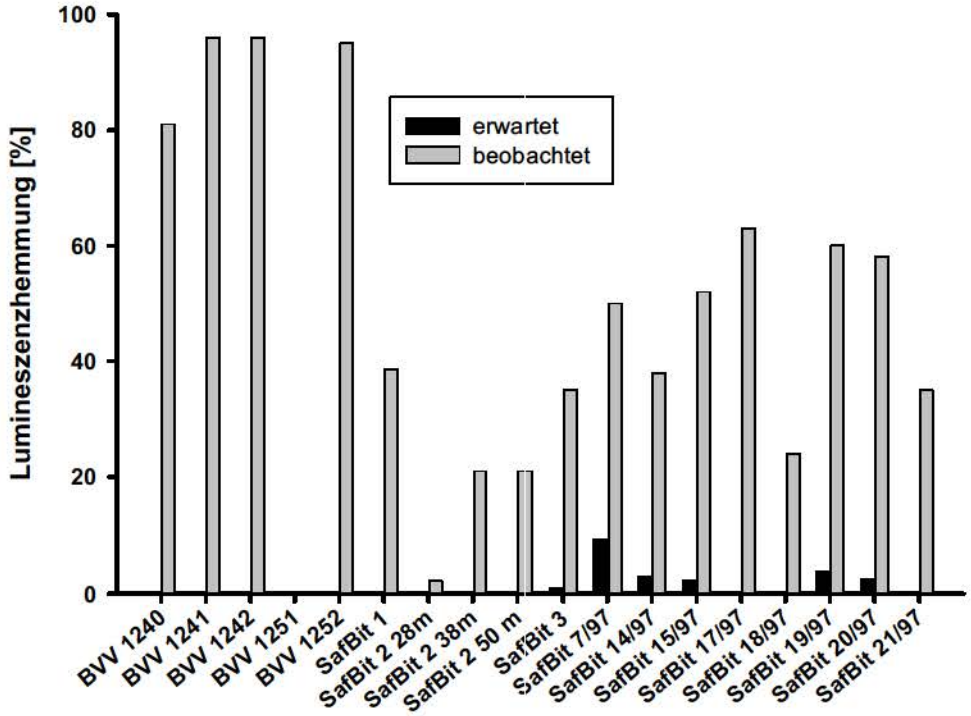


Abbildung 13.8: Beobachtete (graue Balken) und erwartete (schwarze Balken) Lumineszenzhemmungen (%) von Grundwasser aus 18 Pegeln bei Bitterfeld

Abb. 13.8 zeigt Teilergebnisse aus Untersuchungen mit Grundwasserproben von 18 verschiedenen Pegeln im Raum Bitterfeld mit dem Mikroalgen-, Daphnien- und Bakterientest. In allen Tests zeigte sich ein großer Unterschied zwischen den erwarteten und den tatsächlich gemessenen Effekten im Biotest. Im Leuchtbakterientest widersprach die Toxizität aller Grundwasserproben den Erwartungen (s. Abb. 13.8).

Grundwasser kann durch nur eine einzige Substanz kontaminiert sein; es kann sich bei einer Kontamination aber auch um eine Mischung mehrerer Substanzen im Grundwasser handeln. Es ist illusorisch, durch die Analyse (sowohl chemisch als

auch biologisch) nur einer einzigen Substanz in einem verunreinigten Grundwasser die mögliche Schadwirkung vollständig definieren zu können. In vielen Studien wurden deshalb mögliche Synergismen und Antagonismen zwischen Substanzen komplexer Mischungen getestet (Altenburger et al. 2000, Backhaus et al. 2000). Der Grundgedanke ist hier, daß sich die Wirkungen der Substanzen in einem Biotest gegenseitig verstärken (Synergismus) oder abschwächen können (Antagonismus). Diese Kombinationswirkungen können durch aufwendige Biotests aller Einzelsubstanzen eines Gemisches analysiert werden. Dazu müssten für alle Stoffe im Gemisch Dosis-Wirkungsbeziehungen erstellt werden. Ein weniger aufwendiger Weg ist die Biotestanalyse von jeder einzelnen Substanz, die in einem Gemisch nachgewiesen wurde. Die daraus berechneten EC_{50} Werte können durch verschiedene mathematische Modelle (Grimme et al. 1998) miteinander verrechnet werden und resultierende Kombinationswirkungen vorhergesagt werden. Die aufwendigere Biotestanalyse aller möglichen Konzentrationen aller bekannten Substanzen eines Gemisches wird durch viele weniger aufwendige Ein-Stoff-Biotestanalysen ersetzt.

Im Bitterfelder Grundwasser an der SAFIRA-Anlage liegt ein Gemisch an Substanzen vor, dessen leichtflüchtiger Anteil sich hauptsächlich aus sechs Stoffen zusammensetzt (Abb. 13.7). Um die Frage zu beantworten, ob die sechs Substanzen allein für die beobachtete Toxizität auf die Bakterien verantwortlich sind, wurde die Kombinationswirkung der sechs Substanzen berechnet und mit den gemessenen Effekten im Leuchtbakterientest verglichen (Abb. 13.9).

Aufgrund der Einzelstoffanalysen in Dosis-Wirkungskurven und deren mathmatischer Kombination wurde ein EC_{50} von 0,4 mmol berechnet. Er ist 10-mal höher als die gemessenen EC_{50} (0,015mmol) des Grundwasser im Leuchtbakterientest. Das Grundwasser ist also um den Faktor 10 toxischer als anhand seines Stoffspektrums erwartet werden konnte. Dies läßt auf den Einfluß von anderen bisher nicht analysierten oder auch unerkannten Substanzen im Grundwasser schließen, die ebenfalls toxisch oder erst in Kombination mit den sechs bekannten leichtflüchtigen Substanzen auf die Bakterien wirken.

Die vollständige Identifikation bisher unbekannter Substanzen ist für die Sanierungsentscheidung bzw. den Sanierungserfolg ausschlaggebend. Eine Sanierungsentscheidung sollte sich nicht allein auf die quantitativ bedeutendsten Kontaminaten stützen (Dekontamination). Vielmehr muß der Versuch gemacht werden, die am stärksten toxisch wirkenden Substanzen zu identifizieren und vor allem diese bei der Sanierung zu entfernen. Es würde also zu einer Detoxifizierung statt nur zu einer Dekontamination des Grundwassers von bekannten Substanzen kommen.

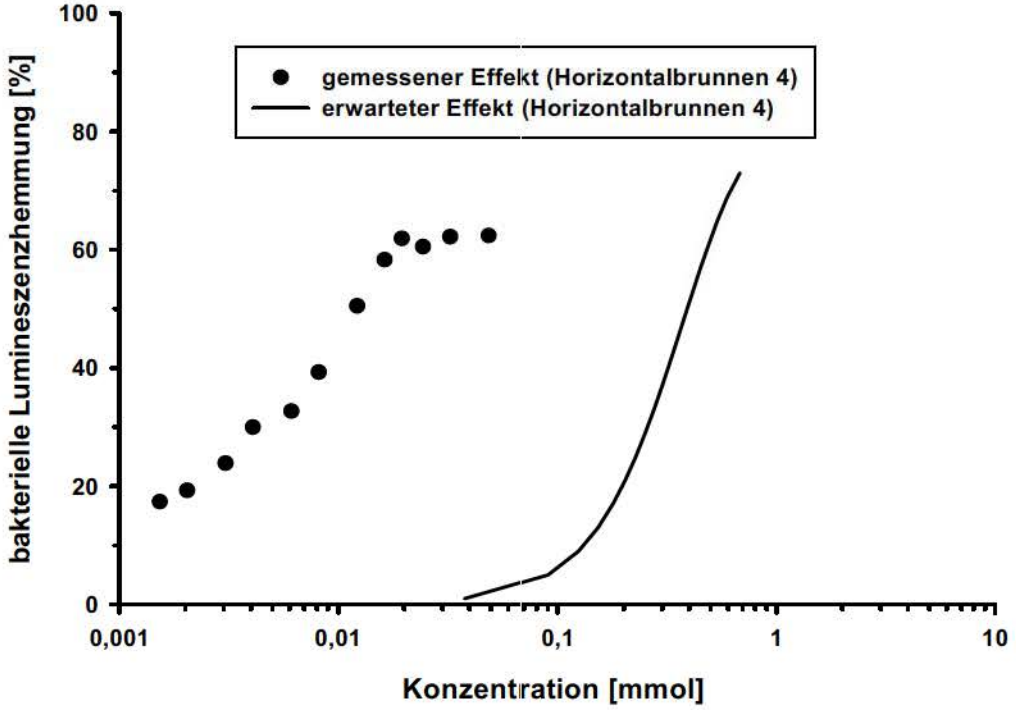


Abbildung 13.9: Gemessene Dosis-Wirkungsbeziehungen von unbehandeltem Grundwasser (Punktsymbole) und berechneter/ erwarteter (Linie) Hemmung der Lumineszenz von Leuchtbakterien (Vibrio fischeri)

13.4 Identifikation und Beurteilung von prioritären toxischen Substanzen

Die Notwendigkeit der Identifikation toxischer Substanzen in einem Gemisch führte schon früh zur Entwicklung von Techniken, um sie getrennt voneinander zu analysieren. Die US EPA (United States Environmental Protection Agency)-die Bundesumweltschutzbehörde der USA- veröffentlichte 1991 Methoden zur Analyse komplexer Mischungen (**T**oxicity **I**dentification and **E**valuation Phase I- III- **TIE**, Anonymous, 1991). Sie beschreiben die abwechselnde Nutzung und Kombination von physikalischen/ chemischen Reinigungs- bzw. Probenaufbereitungsschritten und biologischen Tests. Es ist wichtig anzumerken, daß die Proben zunächst einer chemischen/physikalischen Behandlung unterzogen werden und erst danach die Resttoxizität der Proben für Biotestorganismen untersucht wird. Im Gegensatz dazu steht die sogenannte biotestgeleitete Analyse (BgA) bzw. Fraktionierung (BgF). Bei diesem Ansatz werden die Proben zuerst auf ihre toxische Wirkung analysiert. Danach erfolgt eine Trennung der Probe in verschiedene Fraktionen mittels unterschiedlicher HPLC-Techniken, die die organischen Substanzen in der Probe nach ihrem log Kow- also ihrer Lipophilie bzw. Fettlöslichkeit auftrennen. Nach jedem Fraktionierungsschritt wird die Toxizität die einzelnen Fraktionen analysiert. Proben, die in Biotests toxische Effekte zeigen, werden einer weiteren chemischen Subfraktionierung unterworfen. Idealerweise lassen sich aus einer komplexen Umweltprobe

mittels mehrmaliger wiederholter Biotestung und Fraktionierung eine oder mehrere Substanzen isolieren. Die für die biologischen Effekte verantwortlichen Substanzen können massenspektrometrisch (GC-MS) identifiziert werden (Brack et al. 1999 & Brack, 2003).

Wegen der besonderen und komplexen Belastungssituation des Bitterfelder Grundwassers kann dieses TIE-Schema nur in veränderter Form zur Substanzgruppenidentifikation angewandt werden. Die meisten in den Anleitungen der US EPA dargestellten Methoden ziehen ein Vorhandensein von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen bisher nicht in Betracht und sehen ihre Identifikation nicht vor. Im Rahmen des SAFIRA Teilprojektes wurde daher ein auf dem TIE Schema basierendes Arbeitsprogramm entwickelt, um den Einfluß der LHKW auf die Toxizität des Grundwassers beschreiben zu können (Abb. 13.11).

Dieses sogenannte Biotest-geleitete Trenn- und Probenbehandlungsverfahren führte zu dem Ergebnis, daß die LHKW nicht für die gesamte Toxizität des Grundwassers in Bitterfeld verantwortlich sein können. Eine Entgasung von Grundwasser in den Horizontalbrunnen an der SAFIRA Anlage führte beispielsweise im Leuchtbakterientest zu einer Verringerung der Toxizität nur um 10-20 % (Abb. 13.10). Allerdings war dieses Ergebnis nicht wiederholbar. Bei anderen Entgasungsversuchen verringerte sich die Toxizität auf ca. 40-50% der ursprünglichen Toxizität.

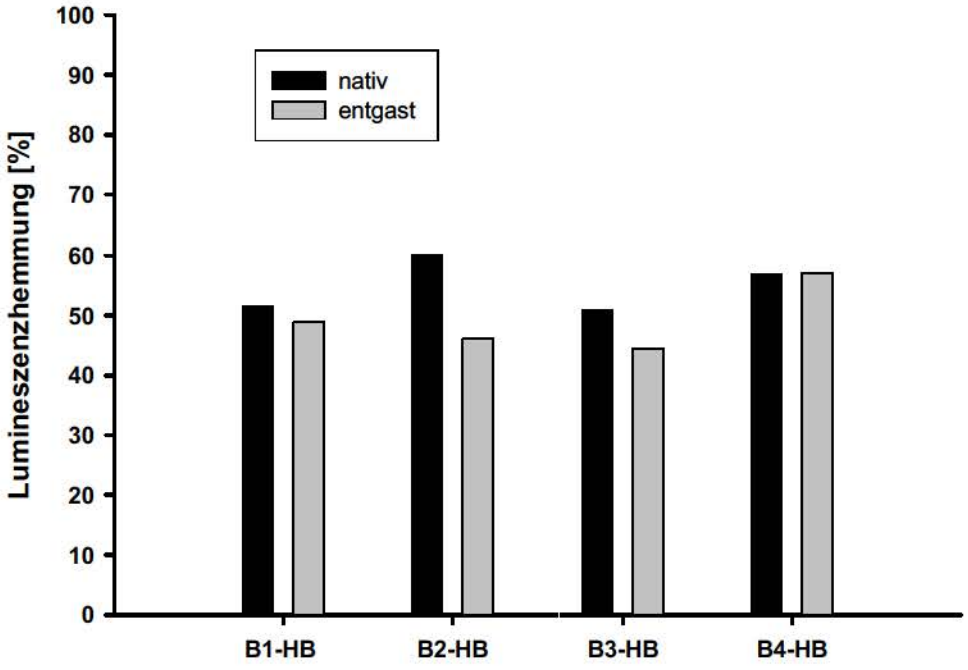


Abbildung 13.10: Lumineszenzhemmung der Leuchtbakterien durch Grundwasser der 4 verschiedenen Horizontalbrunnen (HB1-4) vor und nach Entgasung.

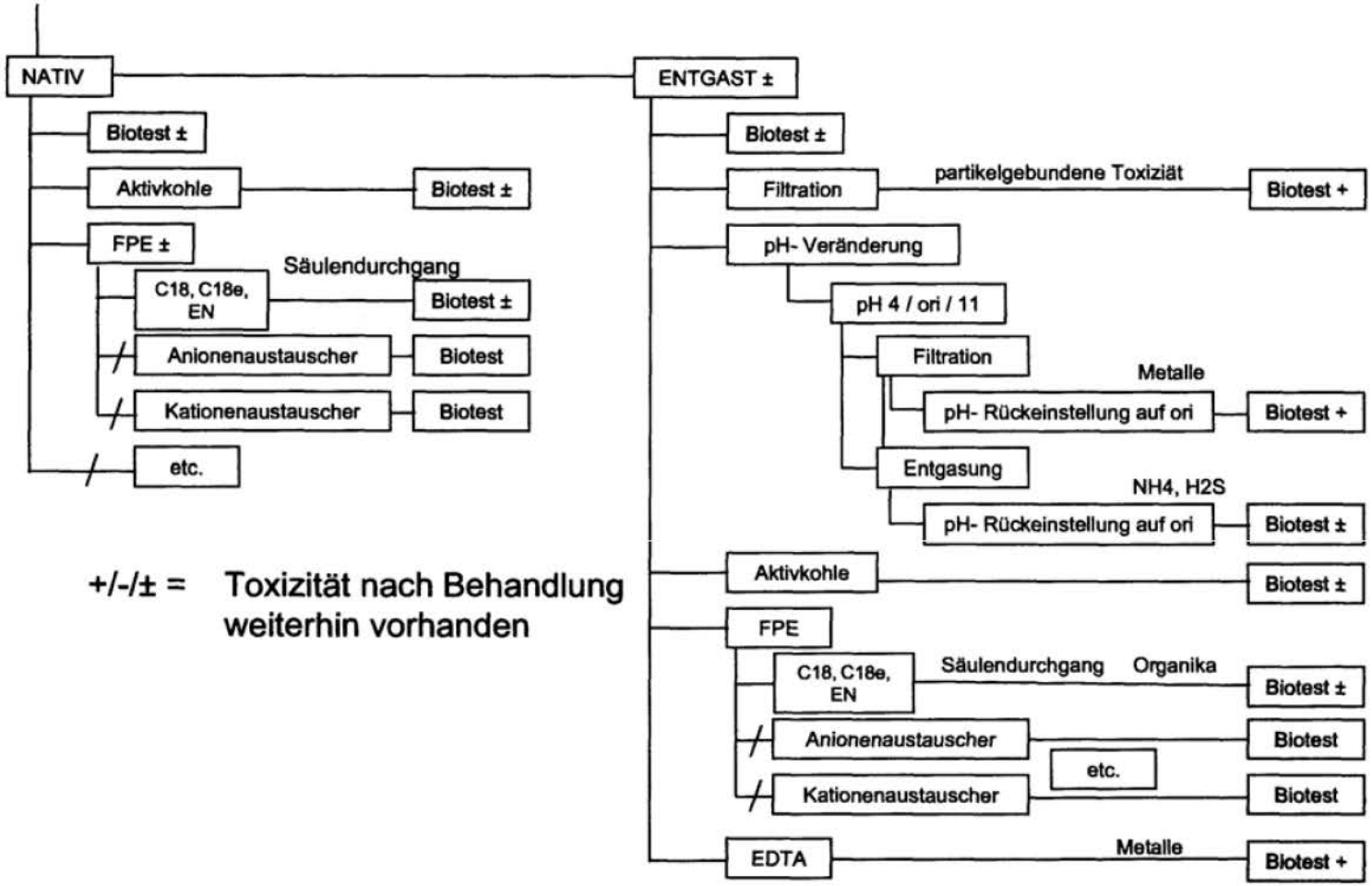


Abbildung 13.11: Probebehandlungsschema zur Identifikation von leichtflüchtigen oder aktivkohleadsorbierenden Substanzgruppen, Metallen etc. mittels Kombination von chemisch-physikalischen Techniken und Biotests, um toxische Substanzen aus einer Umweltprobe zu isolieren und einzugrenzen - angelehnt an TIE -US EPA (1991)

13.5 Erfolgskontrolle und Überwachung von Sanierungsmaßnahmen

Wenn es gelungen ist, durch Wirkungsanalyse bzw. biologische und chemische Analysemethoden die toxischen Komponenten in einer komplexen Matrix wie dem Grundwasser in Bitterfeld zu identifizieren und diese Kontaminanten eine Gefahr für die Umwelt darstellen, wird der Sanierungsbedarf definiert. Auf der Grundlage der Identifikation der relevanten d.h. toxischen Komponenten können dann entsprechend spezifische und effiziente Sanierungsverfahren entwickelt oder bereits vorhandene verbessert werden. Da größere Sanierungsvorhaben Zeiträume von Monaten bis zu Jahren benötigen, wäre eine Erfolgskontrolle erst am Ende eines Vorhabens unserer Meinung nach ungünstig, da Misserfolge zu spät erkannt würden. Eine regelmäßige und routinemäßige Untersuchung einzelner Parameter der Sanierung dagegen ist zeit- und damit kostenintensiv. Eine Verschlechterung der Sanierungseffizienz würde nicht erkennbar und nicht rechtzeitig korrigierbar sein. Im SAFIRA Projekt wurden deshalb Systeme weiterentwickelt, die eine automatische Überwachung mittels verschiedener Organismen ermöglichen. Es wurden drei sogenannte „online- Biomonitore“ getestet, an die Verhältnisse (hochkontaminiertes Grundwasser) in Bitterfeld angepasst. Diese wurden teilweise auch am SAFIRA Standort in Zeitz erprobt- ein Standort dessen Grundwasser mit anderen Kontaminanten als in Bitterfeld verunreinigt ist (BTEX Kontamination).

Online-Biomonitore zur Toxizitätsreduktionsbeurteilung

Ein online-Biomonitor kombiniert die automatisierte Probenvorbereitung mit der Analyse der Effekte, die durch die Probe auf die Testorganismen ausgelöst werden. Im SAFIRA Projekt wurden online Biomonitore getestet, die Leuchtbakterien, Daphnien und Mikroalgen als Testorganismen verwenden. Diese Biomonitore waren ursprünglich zur Überwachung der Oberflächenwasserqualität konstruiert worden. Sie sollen zum Beispiel an Rhein, Elbe, Weser und Donau mögliche Schadstoffeinleitungen sofort erkennen und stellen ein effizientes Frühwarnsystem dar. Abb. 13.12 zeigt verschiedene Standorte der im Augenblick in Deutschland und angrenzenden Ländern eingesetzten online-Biomonitore.

In Einzelfällen dienen sie auch der Überwachung des Abwassers aus Fabriken. Immer aber wird hier ein Wasserstrom überwacht, der normalerweise keine toxischen Effekte in den Testorganismen hervorrufen soll. Bei Betriebsstörungen in Fabriken und/oder Schadstoffeinleitungen in Flüsse werden toxische Effekte nur kurzfristig und vereinzelt gemessen. Der Normalfall bei der Überwachung von solchen Wasserströmen ist also die Abwesenheit von Toxizität.

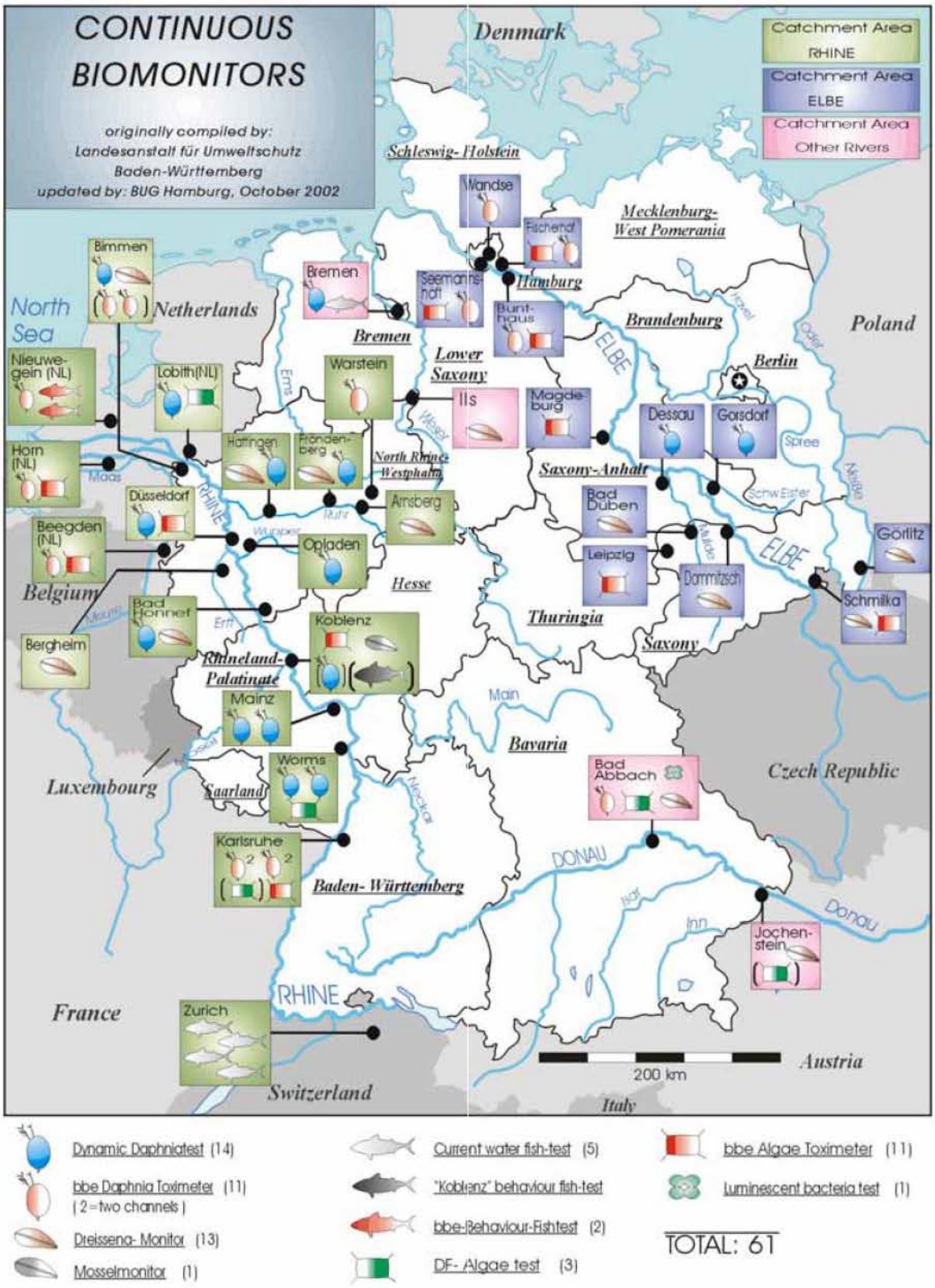


Abbildung 13.12: Online-Biomonitore in Deutschland und Anrainerstaaten (nach Landesanstalt für Umweltschutz und BUG Hamburg)

Um eine Umkehr dieses Prinzips handelt es sich bei der Sanierungsüberwachung. Online-Biomonitore wurden hier bisher nicht eingesetzt. Bei der Sanierungsüberwachung wird nicht die Zunahme, sondern die Abnahme von Toxizität überwacht. Hier wird also im Normalfall ein fortwährender toxischer Effekt auf die Testorganismen gemessen. Dieser wird sich erst mit dem Sanierungerfolg verringern. Wenn es sich bei dem zu sanierenden Grundwasser wie dem in Bitterfeld um ein Wasser mit hohen Konzentrationen an aggressiven Substanzen handelt, erhöhen sich dadurch die Anforderungen an die Biotestorganismen und die zugehörige Messtechnik um ein Vielfaches. Die Messtechnik wird einer dauernden Belastung durch korrosive, adsorptive und oder reaktive Substanzen ausgesetzt. Die hochtoxischen Proben wirken oft letal. Wenn die Biotestorganismen durch das unsanierte Wasser stark geschädigt bzw. vergiftet werden, müssen sie regelmäßig ausgetauscht werden. Damit bieten sich als Sanierungsüberwachungsmonitore besonders solche Systeme an, die schnell austauschbare Testorganismen nutzen. Die Testorganismen werden parallel zur Testeinheit in einer kontinuierlichen Zucht vermehrt (dies geschieht zum Beispiel im Leuchtbakterien- und Algentest) und können so dem Biomonitor regelmäßig zugesetzt werden.

Die online-Biomonitore mussten aufgrund der besonderen Verhältnisse am Standort in Bitterfeld den Bedingungen besonders angepasst werden. Dies betraf umfangreiche Veränderungen an den Geräten und den Auswertemodulen, um zum Beispiel bei geringen Sauerstoffkonzentrationen, hohen Anteilen an leichtflüchtigen und adsorbierenden Organika, bei wechselnden pH-Werten und Leitfähigkeiten, unterschiedlichen H_2S Konzentrationen etc. messen zu können. Nähere Erläuterungen sind unter anderem zwei Veröffentlichungen zu entnehmen (Küster et al. 2003, Küster et al. 2004). Im Folgenden wird der adaptierte Leuchtbakterienbiomonitor näher beschrieben werden.

Leuchtbakterienbiomonitor zur Erfolgskontrolle bei Grundwassersanierungen

Der Leuchtbakterienbiomonitor folgt dem Probenvorbereitungs- und Meßprinzip des DIN-genormten Leuchtbakterientests (DIN 38412 Teil 34, 1991). Der Biomonitor automatisiert die Probenaufbereitung und das Messverfahren. Zur Auswertung werden neben den Lumineszenzhemmungen sowohl Kontrolldaten, Probenbezeichnungen, Datum und Uhrzeit wie auch Daten von parallel geschalteten Messsonden zur Analyse von Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und H_2S- Konzentration aufgenommen.

Abb. 13.13 stellt in einer Übersicht den Fluß des unbehandelten und behandelten Grundwassers in der SAFIRA-Anlage dar und wie er folgend für das chemische und ökotoxikologische Monitoring genutzt und untersucht wird.

Dabei wird Grundwasser durch verschiedene Sanierungsreaktoren gepumpt. Das unbehandelte und behandelte Grundwasser fließt in einen auf 15°C gekühlten Probenahmeschrank. Von dort können Proben für die chemische Analytik entnommen

werden. Ebenfalls ist eine Auswahl der verschiedenen Probenstränge für die Analyse durch den Leuchtbakterienbiomonitor möglich. Bevor die Messung der toxischen Effekte auf Bakterien durchgeführt wird, fließt das Grundwasser durch ein eigens konstruiertes Glasgefäß, in dem sich mehrere Sonden für die chemisch-physikalischen Standardparameter befinden. Nach der Bestimmung der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der H_2S-Konzentration durch diese Sonden wird Grundwasser im Rhytmus von 30 min auf seine Bakterientoxizität überprüft, wobei unbehandeltes und behandeltes Grundwasser im Wechsel getestet werden. Damit wird für jedes Grundwasser (unbehandelt bzw. behandelt) ein Toxizitätswert im Stundentakt generiert.

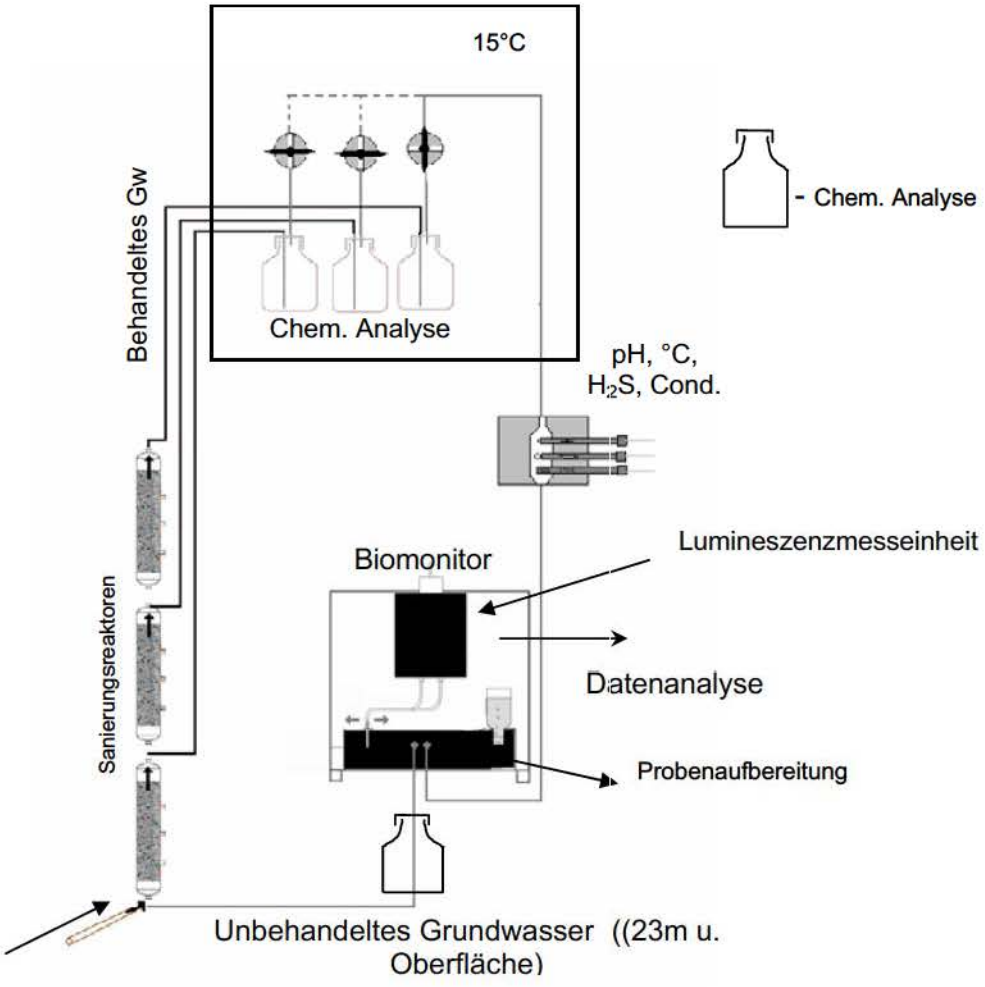


Abbildung 13.13: Übersichtsschema des Grundwasserflusses in der SAFIRA Anlage und Darstellung der verschiedenen Überwachungsmöglichkeiten

Pro Tag können dadurch 48 Datenpunkte und dazugehörige Informationen aufgenommen und folgend verarbeitet werden. Die Zusammenfassung und Verarbeitung dieser Daten geschieht durch ein im Projekt entwickeltes und auf Excel© basierendes Auswerte-Datenblatt, in dem alle Informationen zusammengefaßt werden.

Abb. 13.14 zeigt einen typischen Bildschirmausschnitt eines Excel-Datenblattes mit den Daten eines siebentägigen Überwachungszeitraumes. Routinemäßig werden Datum, Uhrzeit, Probebezeichnung, Verdünnung der Probe, toxischer Effekt, Kontrolldaten, pH, °C, elektr. Leitfähigkeit, H_2S registriert. Diese Daten können durch zusätzliche Bemerkungen ergänzt werden. Implementiert in die Auswertung ist ein einfacher Alarm-Algorhythmus. Beruhend auf einer definierten Anzahl von Datenpunkten wird eine „Kurvenanpassung" durchgeführt. Ändert sich die Steigung dieser generierten Kurve über ein vorher zu definiertes Maß (z.B. bei mehrmals hintereinander vorkommenden Messungen einer höheren Toxizität), wird Alarm ausgelöst. Dasselbe geschieht auch bei einer Verringerung der Toxizität. Damit wird sichergestellt, daß sowohl negative wie auch positive d.h. Toxizitätsverringerungen sehr schnell erkannt werden. Durch diese schnelle Alarmreaktion des Systems ist ein direktes Eingreifen in den Sanierungsprozess schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt möglich. Nicht oder gut funktionierende Sanierungsverfahren können daraufhin von den Verantwortlichen schnell den neuen Bedingungen angepaßt und verbessert werden.

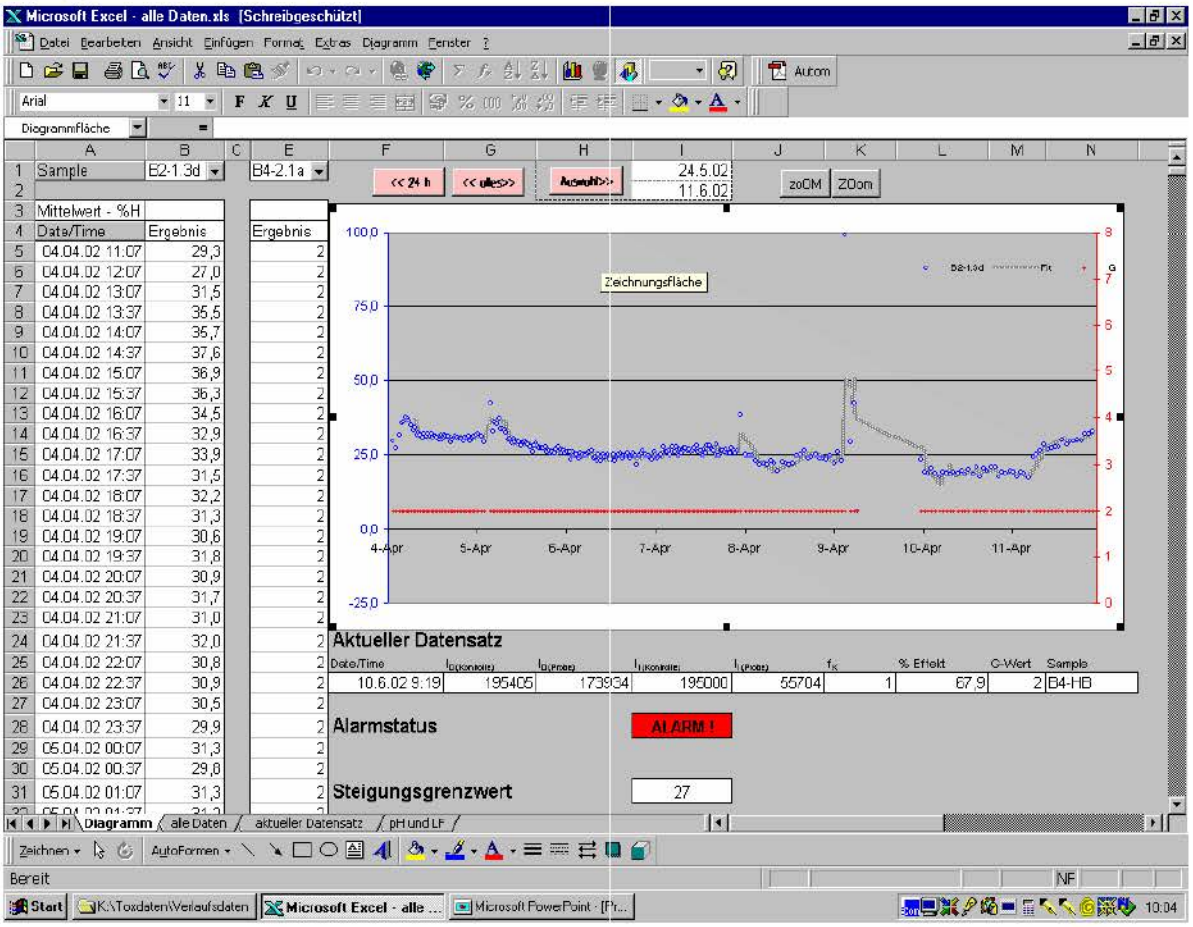


Abbildung 13.14: Bildschirmdarstellung eines für die Datenaufnahme- und sammlung genutzten Excel-Datenblattes

Durch die große Menge an Datenpunkten konnten sogar geringe Toxizitäts-unterschiede von 10-15 % zwischen dem unbehandelten Grundwasser (Horizontal-

brunnen) der fünf Bitterfelder SAFIRA Brunnen dargestellt werden. Dies war umso überraschender, als die 5 Brunnen an der SAFIRA Anlage nur jeweils ca. 20 m voneinander entfernt sind. Es wurde deswegen im Vorfeld davon ausgegangen, daß das anströmende Grundwasser in allen 5 Brunnen gleich zusammengesetzt sein sollte und damit auch gleich starke toxische Effekte auf die Leuchtbakterien und andere Biotestorganismen nachweisbar sein würden. Derartige Unterschiede zwischen der Toxizität für die Leuchtbakterien waren also nicht erwartet worden. In Abb. 13.15 wurde die Toxizität des Grundwassers der einzelnen Brunnen über einen Zeitraum von 48h analysiert.

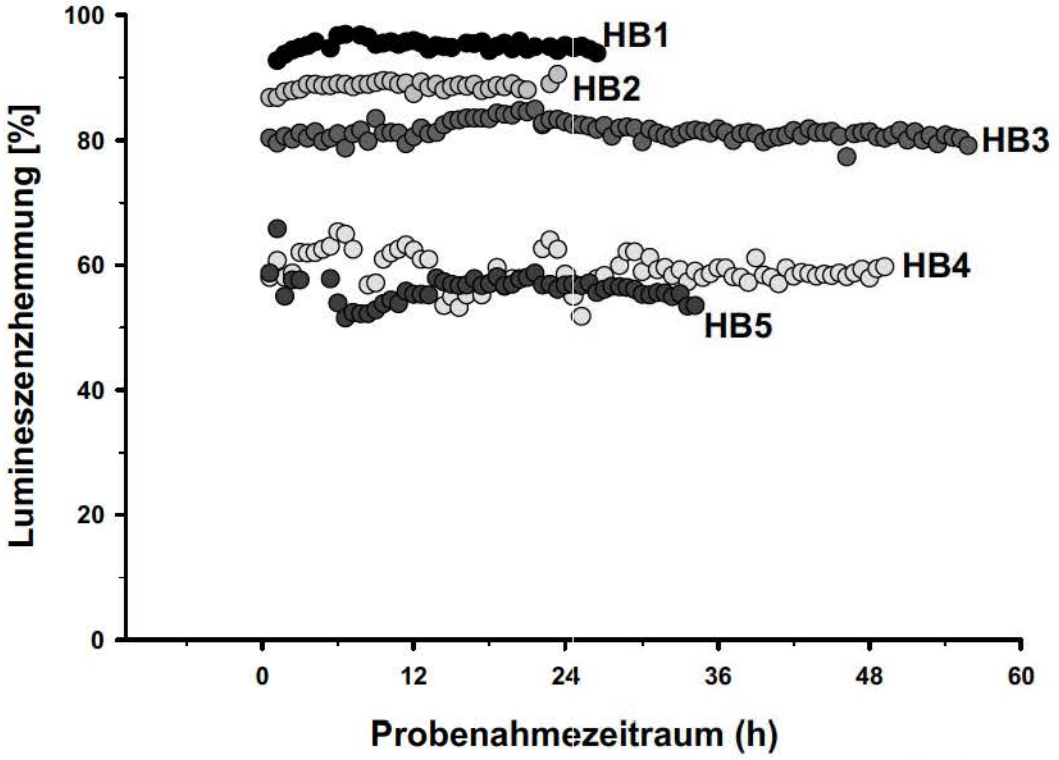


Abbildung 13.15: Toxizität des Grundwassers der 5 Horizontalbrunnen (HB1-5) für Leuchtbakterien (Lumineszenzhemmung), gemessen während 24- 48 h.

Unbehandeltes Grundwasser des Horizontalbrunnens 1 (HB1) zeigte die höchste Lumineszenzhemmung von 95 %. Dagegen wurde im nur 80 m entfernten Horizontalbrunnen 5 (HB 5) mit ca. 50% die geringste Toxizität gemessen.

Um die höhere Datenquantität und damit die bessere Auswerte- und Beurteilungsmöglichkeiten der kontinuierlich aufgenommenen Daten herauszustellen werden vergleichsweise Toxizitätsdaten dargestellt, die mittels üblicher manueller Analyse im Zeitraum von über einem Jahr im Zweiwochenrhythmus aufgenommen wurden (Abb. 13.16).

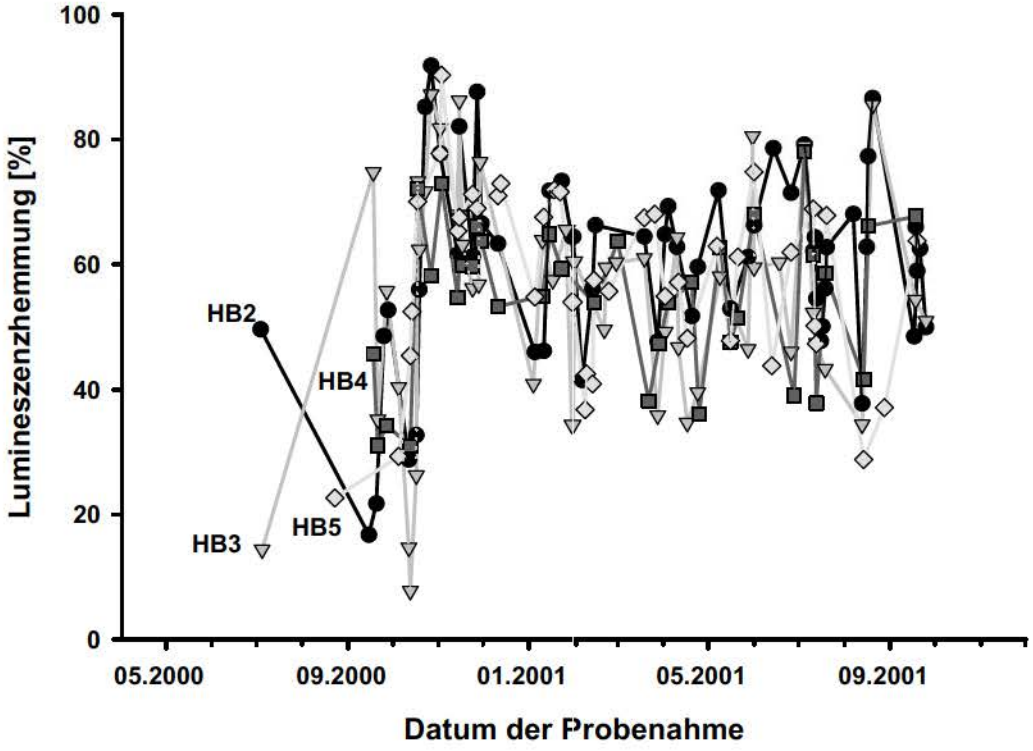


Abbildung 13.16: Effekte von Grundwasser der 5 Horizontalbrunnen (HB1-5) auf Leuchtbakterien (Lumineszenzhemmung), gemessen im Zweiwochenrhytmus während 4 Monaten mittels manueller Probenahme, Probevorbereitung und -Messung

Eine Auswertung der Daten auf der Zeitachse ist zwar auch hier möglich und bei genauer Betrachtung sind auch gewisse Toxizitätsunterschiede zwischen den einzelnen Brunnen sichtbar, aber durch die Schwankungen -bedingt zum Beispiel durch unterschiedliche manuelle Probennahme oder Probenvorbereitung- wesentlich problematischer. Eine Beurteilung, ob die gemessenen Schwankungen der Toxizitäten durch die Proben oder durch die Probenahme bzw. Probebehandlung hervorgerufen wurde, ist nicht möglich. Die Effektanalyse des Grundwassers vor, nach und besonders während der Sanierung mittels automatischen online-Biomonitoren bietet dagegen wesentliche Vorteile. Als Beispiel wird die Überwachung des behandelten und unbehandelten Grundwassers durch den Leuchtbakterienbiomonitor über einen längeren Zeitraum dargestellt, um die Tauglichkeit des Biomonitors für eine mögliche längerfristige Sanierungsüberwachung zu testen und zu belegen (Abb. 13.17). Die Überwachung von „saniertem“ Grundwasser über einen Zeitraum von über 12 Monaten zeigte dabei überraschende Ergebnisse. Unbehandeltes Grundwasser wurde parallel in zwei verschiedenen Verfahren behandelt und der Effekt auf die Leuchtbakterien dokumentiert. Einmal wurde das Grundwasser durch hintereinander gekoppelte Sanierungsreaktoren gepumpt.

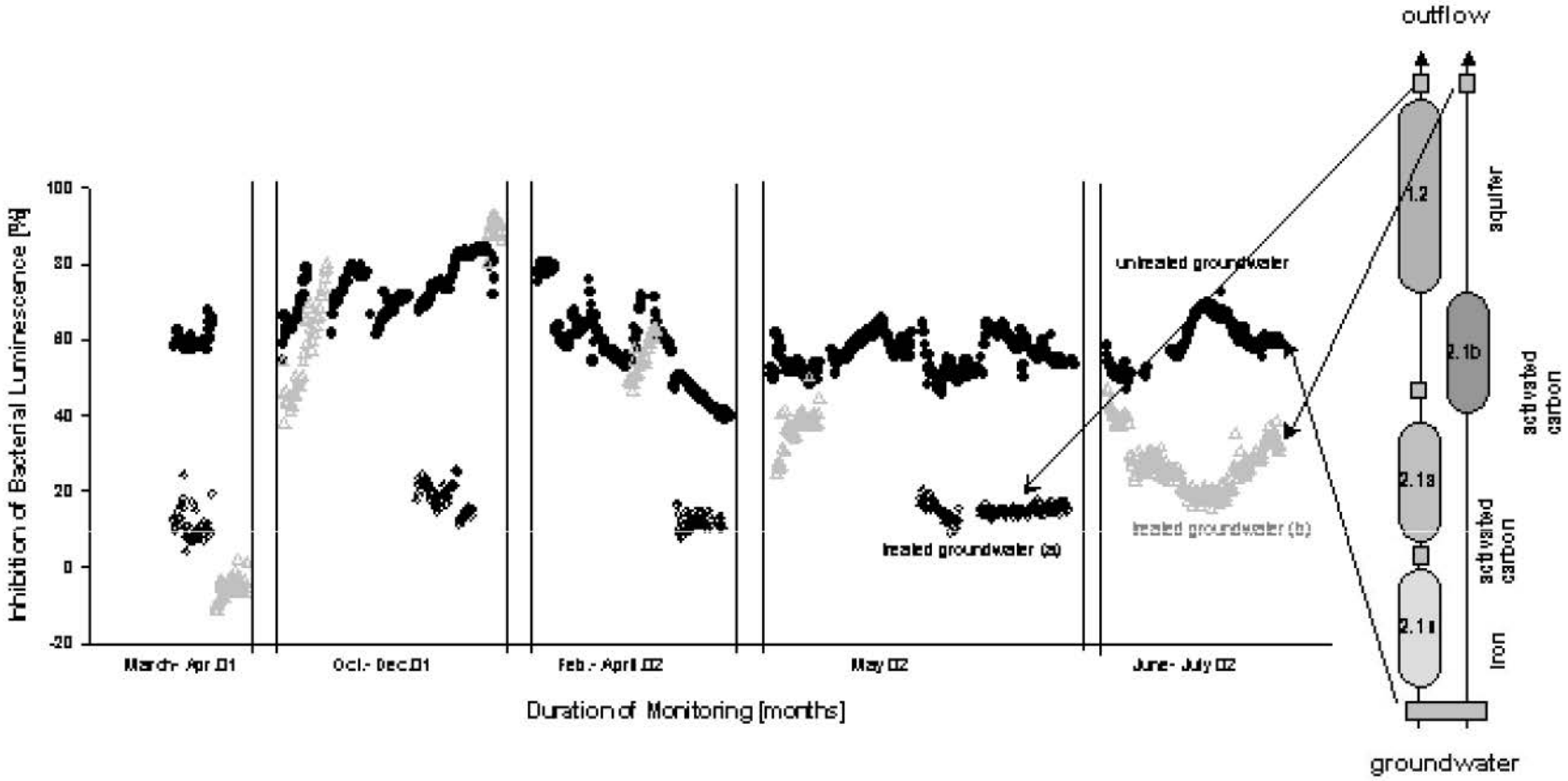


Abbildung 13.17*:* Leuchtbakterientoxizitäten von behandeltem (2 Verfahren-graue Symbole) und unbehandeltem Grundwasser (schwarze Symbole) über einen Beobachtungszeitraum von 15 Monaten, gemessen mittels automatischem online-Biomonitor

Diese waren jeweils mit aktiviertem Eisen, Aktivkohle und Aquifermaterial des SAFIRA-Standortes befüllt worden. Die zweite Sanierungsmethode bestand allein aus einem einzigen Aktivkohlereaktor. Das unbehandelte Grundwasser wies über den gesamten Überwachungszeitraum eine mittlere Toxizität von 60 % Lumineszenzhemmung auf- mit einer zwischenzeitlichen Ausnahme im Dezember 2001, bei der sich die Toxizität aus unbekannten Gründen auf ca. 80 % erhöhte. Im ersten Verfahren (Kopplung verschiedener Reaktoren) dagegen wurden über den gesamten Beobachtungszeitraum keine Effekte im Leuchtbakterientest gemessen. Damit war eine vollständige Entgiftung des Grundwassers im Bezug auf Leuchtbakterien erreicht. Das zweite Verfahren (einzelner Aktivkohlereaktor), zeigte eine sehr hohe Entgiftungsrate zu Beginn des Beobachtungszeitraumes. Zum Ende des Jahres 2001 erhöhte sich die Toxizität auf die Leuchtbakterien, als zum Teil Lumineszenzhemmungen von über 80 % gemessen wurden. Dies entsprach im Grunde den Effekten, die auch im unbehandelten Grundwasser gemessen wurden! Erst zu Beginn des Folgejahres verringerte sich die Toxizität wieder. Diese erreichte allerdings nicht das Anfangsniveau von ca. 10 % Lumineszenzhemmung.

13.6 Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, die Art und Weise der Entscheidung über eine Sanierungsnotwendigkeit, wie sie noch häufig angewandt wird, zu verändern. Bei einer vermuteten Kontamination von Grundwasser oder anderen Matrices, deren Herkunft bzw. Ursprung nicht genau bekannt ist, sollte zusätzlich zu den üblichen Vorgehensweisen (historische Analyse, chemische und hydrogeologische Analyse) eine Analyse der ökotoxikologischen Potenz des Grundwassers (oder der kontaminierten Matrix) durchgeführt werden. Falls das Grundwasser toxische Effekte hervorruft, sollten die Auslöser der Effekte bzw. die verantwortlichen Substanzen identifiziert werden. Mit einer Kopplung von chemischen und ökotoxikologischen Analyse- und Bewertungsmethoden können die relevanten d.h. toxischen Substanzen und Fraktionen einer Umweltprobe Schritt für Schritt isoliert und identifiziert werden. Damit wird zum einen festgestellt, ob von der Kontamination eine Gefährdung für Mensch und Umwelt ausgeht, zum anderen können entsprechende Sanierungsverfahren entwickelt und verwendet werden, die vorrangig die toxikologisch relevanten Substanzen entfernen.

Ebenfalls wird vorgeschlagen, den Sanierungserfolg nicht durch aufwendige, kostenintensive und manuell durchgeführte Biotestverfahren zu überwachen, sondern diese Aufgabe durch den Einsatz von automatisch arbeitenden online-Biomonitoren zu vereinfachen. Diese online-Biomonitore können aufgrund ihrer zeitnahen Analyse der Toxizitäten zusätzlich für die Verbesserung und Verfeinerung der Sanierungsverfahren im laufendem Sanierungsbetrieb genutzt werden. Dies ermöglicht eine effiziente und kontinuierliche Überwachung über einen langen Sanierungszeitraum.

Danksagung

Wir danken dem bmbf für die Förderung dieses Projektes (02WT9939/2).

Besonders danken möchten wir auch Herrn Dir. Prof. Dr. H. Dieter (Umweltbundesamt Berlin, Fachbereich für Wasser-, Boden- und Lufthygiene) für die Übernahme der externen Betreuung und Begutachtung dieses SAFIRA-Teilprojektes und dieses Berichtes

Literatur

Altenburger R, Backhaus T, Boedeker W, Faust M, Grimme LH. (2000). Predictability of the toxicity of multiple chemical mixtures to Vibrio fischeri: Mixtures composed of similarily acting chemicals. Environmental Toxicology and Chemistry 19: 2341-2347

Anonymous (2000). EU-Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik

Anonymous (1991) Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobakterium phosphoreum- Leuchtbakterien- Abwassertest mit konservierten Bakterien (L34) DIN 38412 Teil 34

Backhaus T, Altenburger R, Boedeker W, Faust M, Scholze M, Grimme LH. (2000). Predictability of the toxicity of a multiple mixture of dissimilarily acting chemicals to Vibrio fischeri- Environmental Toxicology and Chemistry 19: 2348-2356

Brack W, Altenburger R, Ensenbach U, Moder M, Segner H, Schüürmann G. (1999). Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of Bitterfeld (Germany)- A contribution to hazard assessment. Archives Environmental Contamination and Toxicology 37: 164-174

Brack W. (2003). Effect-directed analysis: a promising tool for the identification of organic toxicants in complex mixtures? Analytical and Bioanalytical Chemistry 377:397-407

Anonymous (2000) Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T6) DIN 38415- T6

Grimme LH, Altenburger R, Backhaus T, Bödeker W, Faust M, Scholze M. (1998). Vorhersagbarkeit und Beurteilung der aquatischen Toxizität von Stoffgemischen. UFZ Bericht 25/1998

Küster E, Dorusch F, Meißner B, Weiss H, Schüürmann G, Altenburger R. (2003). Toxizitätsreduktion durch (Grundwasser-) Sanierung? Grundwasser 1(8), 32-40

Küster E, Dorusch F, Vogt C, Weiss H, Altenburger R. (2004) On line biomonitors used as a tool for toxicity reduction evaluation of in situ groundwater remediation techniques.- Biosensors Bioelectronics 19, 1711 - 1722

Notenboom J, Plénet S, Turquin M-J. (1994). Groundwater Contamination and its Impact on groundwater animals and ecosystems. in: Gilbert J. (ed) Groundwater ecology. San Diego, Calif. [u.a.] : Acad. Press. S. 477-504.

Schäfers C., Wenzel A., Lukow T., Sehr I., Egert E. (2001). Ökotoxikologische Prüfung von Pflanzenschutzmitteln hinsichtlich ihres Potenzials zur Grundwassergefährdung. UBA-Text 76/01. Berlin.

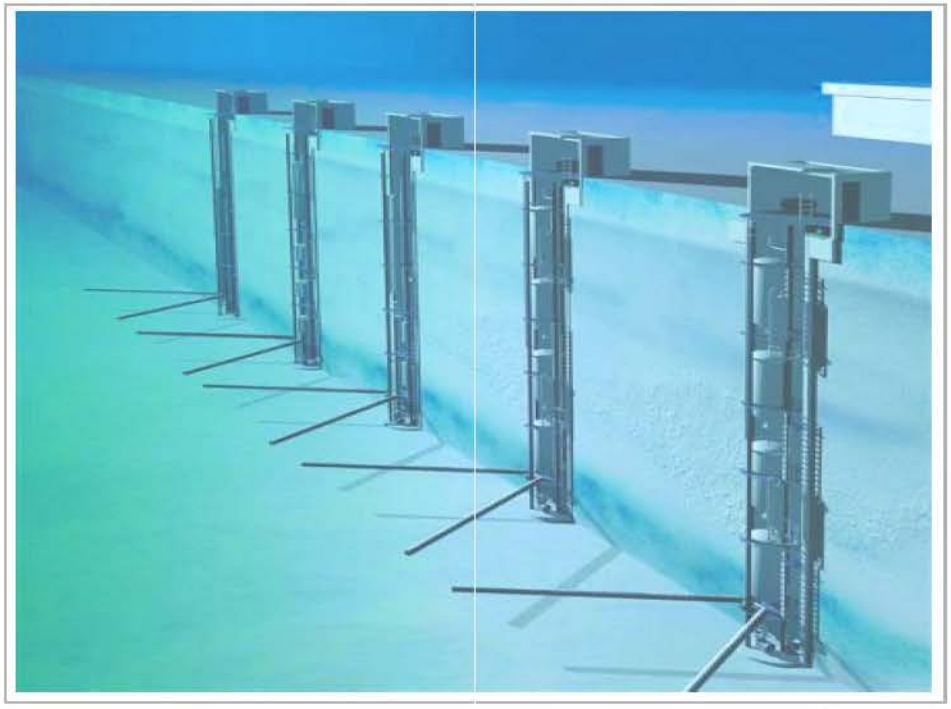
Weiß H, Teutsch G, Daus B .(1997):Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA).-UFZ-Bericht (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) 27/1997:1 –205.

Weiß H ,Teutsch G, Fritz P, Daus B, Grathwohl P, Trabitzsch R , Feist B, Ruske R, Boehme O, Schirmer M, (2001): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA)–1.Information zum Forschungsschwerpunkt am Standort Bitterfeld.-Grundwasser 6 (3):113 –122.

Weiß H, Daus B, Teutsch G, (1999). SAFIRA 2. Statusbericht, UFZ-Bericht (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH) 17/1999: 1-176

Zusammenfassender Abschlussbericht - Projektverbund

SAFIRA



(Quelle: wda)

Herausgeber:
Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft,
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig