

INHALTSVERZEICHNIS

MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE (MKW)	2
POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK)	4
LEICHTFLÜCHTIGE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (AKW/BTEX)	5
LEICHTFLÜCHTIGE HALOGENIERTE KOHLENWASSERSTOFFE (LHKW)	6
UMWELTRELEVANTE SCHWER- UND HALBMETALLE.....	8
PER- UND POLYFLUORIERTER CHEMIKALIEN (PFC)	9
POLYCHLORIERTER BIPHENYLE.....	11
METHYL-TERTIÄR-BUTYLETHER (MTBE).....	12
CYANIDE.....	13

Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

(1) **FACHINFORMATION ZUR ALTLASTENBEARBEITUNG IM LAND BRANDENBURG – Nr. 6,**
[HTTPS://LFU.BRANDENBURG.DE/CMS/DETAIL.PHP/BB1.C.309559.DE](https://lfu.brandenburg.de/cms/detail.php/bb1.c.309559.de)

Die Ausbreitung eindringender Mineralölphase im Porenraum der ungesättigten Zone erfolgt unter dem Einfluss der Schwerkraft zunächst in vertikaler Richtung. Bei ausreichend großer Eintragsmenge kommt es zur vertikalen Ausbreitung einer nicht wässrigen Phase („light non-aqueous phase liquid“ – LNAPL), entweder als ganzer Phasenkörper oder in Tröpfchenform, und zwar so lange die Residualsättigung überschritten ist, oder bis weniger durchlässige Schichten oder das Grundwasser erreicht werden. Die Ausbreitung zur Seite hin nimmt dann zu, je geringer durchlässig die im Sickerweg angetroffenen Schichten sind.

Bis zur Residualsättigung erfolgt ein Rückhalt der MKW-Phase.

Kurzkettige Verbindungen wie Vergasersprit (Ottokraftstoff, C5-C10) können aufgrund höherer Löslichkeit leichter mit dem Sickerwasserstrom in das Grundwasser verlagert werden (WGK 3). Höher molekulare Verbindungen wie Kerosin, Diesel und leichtes Heizöl (C9-C24) besitzen eine geringere Mobilität als Ottokraftstoff. Sie sind wenig flüchtig. Ihre Wasserlöslichkeit ist geringer, die Ausbreitung im Untergrund erfolgt in der Regel als Ölphase (WGK 2).

Schmieröle sind langkettige Kohlenwasserstoffe (C17-C40) und im Untergrund wenig mobil. Sie besitzen die Wassergefährdungsklasse 1.

MKW sind wirksame Wasserschadstoffe mit toxischer Wirkung. Im Boden und Grundwasser unterliegen MKW einem aeroben, mikrobiellen Abbau. Die einzelnen Komponenten unterscheiden sich jedoch sehr stark hinsichtlich der Abbaueigenschaften.

Leichtflüchtige Vergaserkraftstoffe können sich durch Ausgasung in die Atmosphäre reduzieren.

Innerhalb des Porenraums können drei Phasen auftreten: Luft-, Wasser- und Gasphase. In der Bodenzone oberhalb des Grundwassers wird ein Teil des Porenraumes durch Sickerwasser oder ruhendes Haftwasser ausgefüllt. Der restliche Porenraum ist mit Luft gefüllt. Dringt nun beispielsweise Diesel in den Untergrund und damit in den Porenraum ein, ändern sich dort die Sättigungsverhältnisse. Dabei beschreibt die Phasensättigung den von Flüssigkeiten (z. B. Diesel) eingenommenen Anteil am Porenvolumen. In der Summe ergeben die Sättigungen der drei Phasen immer 100 %. Maximalsättigungen von 100 % sind bei den drei einzelnen Phasen möglich.

Einfluss auf die Versickerungsgeschwindigkeit haben bspw. das Porenvolumen, die Korngrößenverteilung und die Korngrößenoberfläche, die Permeabilität und auch der Feuchtigkeitsgehalt der Bodenschichten.

Durchlässigkeiten und nutzbares Porenvolumen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

TABELLE 1: DURCHLÄSSIGKEIT UND NUTZBARES PORENVOLUMEN VON BÖDEN (ZESCHMANN ET AL. 1993), ENTNOMMEN AUS (1).

Gruppen-Nr.	Typ, Korngrößen	Durchlässigkeit	Nutzb. Porenvol. in %
I	Block, Geröll Grobkies	$> 1 \cdot 10^{-2}$ $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$	15 – 25
II	Kies Grobsand	$1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ um $1 \cdot 10^{-3}$	15 – 30
III	Grobsand/Mittelsand	$1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$	12 – 25
IV	Mittelsand/Feinsand	$1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$	10 – 20
V	Feinsand, Schluff	$1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$	
VI	Schluff/Lehm Mergel	$1 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$	< 5
VII	Ton/Klei	$< 1 \cdot 10^{-9}$	

Kennwerte zur Porensättigung sind in nachfolgender Tabelle angegeben:

TABELLE 2: KENNWERTE ZUR PORENSÄTTIGUNG, ENTNOMMEN AUS (1).

Lockergestein	Nutzbares Porenvolumen		Öl-Konzentr. im Boden in mg/kg	Sättigung mg/kg 3 % / 6 %
	in %	in l/m ³		
Kies	15 – 25	150 – 250	75.000 – 125.000	2.250 / 7.500
Grobsand	15 – 30	150 – 300	75.000 – 150.000	2.250 / 9.000
Mittelsand	12 – 25	120 – 250	60.000 – 125.000	1.800 / 7.500
Feinsand	10 – 20	100 – 200	50.000 – 100.000	1.500 / 6.000
Ton	< 5	< 50	< 25.000	< 750 / < 1.500

Ein großer Teil des in den Boden eingedrungenen Mineralöls haftet „...in den Poren der Versickerungszone. Humusreiche und trockene Böden können viel Öl festhalten, da Öl gegenüber Luft die besser benetzende Phase ist. Mit steigender Bodenfeuchte (Niederschlag) nimmt das Rückhaltevermögen des Bodensubstrats für Mineralölprodukte ab, da nun Wasser die besser benetzende Phase ist und das Öl mobilisiert wird.“ ((1), S. 52)

Das Rückhaltevermögen poröser Medien gegenüber Mineralölprodukten beschreibt die Residualsättigung des Bodensubstrats. Die Menge an Kraftstoff, die im Boden zurückgehalten werden kann, steigt bei steigendem Porenraum und variiert zwischen gering viskosen Produkten (z. B. Ottokraftstoff) und viskosen Produkten (z. B. schweres Heizöl). Einen Vergleich des Rückhaltevermögens gibt die nachstehende Tabelle an:

TABELLE 3: RÜCKHALTEVERMÖGEN VERSCHIEDENER MINERALÖLE IN DER UNGESÄTTIGTEN BODENZONE (ZESCHMANN ET AL. 1993), ENTNOMMEN AUS(1).

Bodenart	Rückhaltevermögen [l/m ³] / [mg/kg]		
	Vergaserkraftstoff	Mitteldestillat	Heizöl-S
Grobkies	2,5 / 950	5 / 2.200	10 / 4.800
Grobsand	7,5 / 2.800	15 / 5.600	30 / 15.000
Feinsand	20 / 7.500	40 / 17.000	80 / 39.000

Wie aus der voranstehenden Tabelle 3 ersichtlich ist, nimmt das Rückhaltevermögen mit abnehmender Korngröße deutlich zu.

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

- (1) *ALTLASTEN SPEKTRUM 03/2001: MIGRATIONSVERHALTEN VON PAK IN GRUNDWASSERLEITERN.*
 - (2) *RALF WEGE: UNTERSUCHUNGS- UND ÜBERWACHUNGSMETHODEN FÜR DIE BEURTEILUNG NATÜRLICHER SELBSTREINIGUNGSPROZESSE IM GRUNDWASSER, MARBURG, 2005.*
 - (3) *GESTIS-STOFFDATENBANK ([HTTPS://GESTIS.DGUV.DE/](https://gestis.dguv.de/)), LETZTER ZUGRIFF: 02.02.21*
-

Unter die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe fallen organische Ringsysteme mit zwei bis mehr Kernen. Analytisch erfasst werden standardgemäß 16 PAK nach der EPA-Liste, die stellvertretend zur Bewertung der Stoffklasse herangezogen werden.

Die PAK entstehen bei unvollständigen Verbrennungen, bei natürlichem Ursprung bspw. bei Vulkanausbrüchen, Waldbränden, Inkohlungsvorgängen. Als anthropogene Quellen für Verunreinigungen von Boden und Grundwasser können Gaswerke, Kokereien, Raffinerien, Aluminium- und Stahlverhüttung, Holzimprägnierungen, Rußfabriken, Altölaufbereitungen und Deponien benannt werden (1). Die PAK sind u.a. in Teerprodukten (Teeröle, Teerpappen, teerhaltige Fugendichtungen, teerhaltige Isolieranstriche) und Verbrennungsrückständen (Schlacken) enthalten, weiterhin in thermisch beanspruchten Altölen und Hydraulikölen. Mit Steinkohlen-Teeröl wurden hölzerne Gleisschwellen imprägniert.

Für das Verständnis des Stoffverhaltens der PAK in Boden und Grundwasser ist ein wesentlicher Rahmenparameter die Wasserlöslichkeit. Diese nimmt mit steigender Molekülgröße ab, PAK verfügen zudem aufgrund ihres ausgeprägten hydrophoben Charakters eine hohe Tendenz zur Bio- und Geoakkumulation. Dieser Stoffcharakter führt zu einer verstärkten Sorption der PAK an das Bodenkolloide, was wiederum zu einem verzögertem Schadstofftransport im Grundwasser führt (2).

Betrachtet man die Einzelstoffe der EPA-Liste, so besitzt Naphthalin die höchste Wasserlöslichkeit, gefolgt von Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren. Die Löslichkeiten der übrigen PAK liegen deutlich geringer. (1)

Betrachtet man das Migrationsverhalten der PAK im Grundwasser, so ist festzustellen, dass den PAK-Mischphasenkörper anströmendes Grundwasser vor allem die besser löslichen Einzelverbindungen herauslöst. Im Grundwasserabstrom treten dann die vergleichsweise gut löslichen PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, teilweise Fluoren und Phenanthren) auf. Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier kondensierten Ringen erreichen in der Regel maximale Reichweiten von bis zu 30 m abstromig ihres Eintragsortes. Acenaphthen ist bei PAK-Schadensfällen häufig an der Spitze von Kontaminationsfahnen der dominante Stoff (1).

Ein mikrobieller Abbau von PAK findet nicht oder nur sehr langsam statt. PAK können bioakkumuliert werden. Für mehrere PAK ist ein kanzerogenes Potential bekannt. Der PAK-Vertreter Benzo(a)pyren besitzt kanzerogene, mutagene und reproduktionstoxische Wirkung beim Menschen und ist toxisch. Benzo(a)pyren (BaP) zeigt eine hohe Bioakkumulationstendenz. Das wasserlöslichere Naphthalin ist ein stark wirksamer Wasserschadstoff mit toxischer Wirkung u. a. auf Fische (Wassergefährdungsklasse 3). Es ist im Tierversuch nicht mutagen bzw. reproduktionstoxisch, besitzt jedoch eine starke toxische Wirkung. Außerdem wird der Stoff als kanzerogen angesehen. Durch Oxidationen können aus Naphthalin kanzerogene bzw. mutagene Abbauprodukte entstehen (3).

Leichtflüchtige Aromatische Kohlenwasserstoffe (AKW/BTEX)

- (1) LANDESAMT FÜR UMWELT, WIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RLP: BODENSCHUTZ – ALEX-INFORMATIONSBLETT 05, MAI 2011
 - (2) LANDESUMWELTAMT NORDRHEIN-WESTFALEN: MALBO 25: GRUNDWASSERUNTERSUCHUNGEN AN ALTLASTEN IM LOCKERGESTEIN. 2006
 - (3) HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE: HANDBUCH ALTLASTEN BAND 3, TEIL 7. 2008
-

Die Gruppe der Leichtflüchtigen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (AKW) oder BTEX (Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Styrol, Cumol) sind wesentliche Bestandteile von Vergaserkraftstoffen sowie von Farben und Lösemitteln. Höher alkylierte einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe (Diethylbenzole, Trimethylbenzole und Tetramethylbenzole) sind als Bestandteil von Lösungsmitteln und in Kraftstoffen in Verwendung und werden im Zusammenhang mit den BTEX mit untersucht (1).

Aufgrund ihrer Leichtflüchtigkeit neigen BTEX zur Ausgasung in die Atmosphäre. Über den hohen Dampfdruck können sie sich über die Bodenluft sehr weiträumig verteilen. BTEX sind sehr mobil, teilweise kanzerogen bzw. auch mutagen und besitzen toxische Wirkung.

Der Einzelstoff Benzol ist sehr gut wasserlöslich und stark wassergefährdend (WGK 3). Es weist die höchste Mobilität der BTEX auf. Für den Menschen ist Benzol sowohl akut als auch chronisch toxisch und wirkt kanzerogen. Benzol wird auch über die Haut resorbiert. Toluol und Xylol sind der WGK 2 zugeordnet und wirken beim Menschen sowohl akut als auch chronisch toxisch. Durch ihre Wasserlöslichkeit können sie mit dem Sickerwasserstrom, aber auch über die Bodenluft ausgebreitet werden. In der gesättigten Zone können sich aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer geringen Dichte im Kapillarraum anreichern. Sie können gemeinsam mit anderen kraftstoffbürtigen Stoffen (MKW) Leichtphasen ausbilden (LNAPL, Light Non-aqueous Phase Liquids).

Die BTEX fungieren bei der Migration von PAK als Lösungsvermittler für an der Aquifermatrix sorbierte PAK. Ihre Konzentrationshöhe beeinflusst die Löslichkeit der PAK (2).

BTEX können im Porengrundwasserleiter Fahnenlängen von mehreren hundert Metern ausbilden, ihre Abbaubarkeit ist abhängig vom Vorhandensein geeigneter Elektronenakzeptoren (z.B. Sauerstoff, Nitrat oder Sulfat) (3). Bei typischen Kraftstoffschäden bilden Ihre mobilsten Bestandteile (v.a. Benzol) damit die Schadstofffront im Abstrom.

Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW)

(1) *CHLORONET: LEITFADEN CHLORIERTE KOHLENWASSERSTOFFE (CKW), 2008*

(2) *DR. STUPP CONSULTING – DSC / TAUW GMBH: DNAPL IN BODEN UND GRUNDWASSER - VERHALTEN VON LCKW UND PAK-ÖLEN“, [HTTP://WWW.DSCWEB.DE/PUBLIKATIONEN/DNAPL_%20IN%20BODEN/ PAPER8.HTML](http://www.dscweb.de/publikationen/dnapl_%20in%20boden/paper8.html), (ABGERUFEN AM 29.06.2017).*

Die Leichtflüchtigen Halogenierten Kohlenwasserstoffe meinen als Teil der chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) die Summe der „klassischen“ halogenierten C1- und C2-Kohlenwasserstoffe: Dichlormethan, Trichlormethan (TCM), Tetrachlormethan (Tetra), 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethen, Trichlorethen (Tri, TCE), Tetrachlorethen (Per, PCE), einschließlich Chlorethen (Vinylchlorid, VC).

Die hervorragenden Lösungseigenschaften der LHKW für Fette, Öle und andere organische Stoffe führten und führen zu deren intensiven industriell-gewerblichen Nutzung. In Europa erfolgte diese etwa ab den 1920er Jahren in größerem Umfang, in den USA bereits davor. Insbesondere ab den 1940er bis Ende der 1970er Jahre nahm die Produktion deutlich zu. Ab ca. 1980 wurden die CKW aus Arbeitsschutzgründen mehr und mehr in geschlossenen Systemen (Kreislaufsysteme) eingesetzt und teilweise ersetzt (1).

Die Haupteinsatzbereiche der LHKW nach (1) sind:

- Reinigungs- und Lösungsmittel (Entfetten bspw. in der Metallbearbeitung und in chemischen Reinigungen)
- Lösungsmittel (Chemische Industrie, Farben, Lacke und Klebstoffe)
- Kunststoffherstellung

Aufgrund der Stoffeigenschaften (farblos, kein unangenehmer Geruch, kaum feuergefährlich) und weiten Verfügbarkeit wurden die LHKW oftmals sehr sorglos und in großen Mengen eingesetzt. Im Bereich der Fahrzeugreinigung und Metallverarbeitung war bspw. der offene Einsatz in Hochdruckreinigern üblich.

In der Altlastenbearbeitung liegen die klassischen Schadensfälle im Bereich von chemischen Reinigungen und der Metallverarbeitung, sowie auf militärischen Liegenschaften.

Die Bodenpassage von LHKW verläuft bei oberirdischen Einträgen von der Oberfläche aus als Phase vertikal bis zur Grundwasseroberfläche. Sie besitzen eine höhere Dichte, niedrige Viskosität und eine niedrige Oberflächenspannung und daher hohes vertikales Migrationspotential als Schwerphase (DNAPL). Daher können Sie einen Aquifer bis zu dessen Sohle durchdringen und ggf. vorhandene, nicht zu mächtige, Stauer überwinden. Geringe absolute Löslichkeiten können zur Ausbildung ausgeprägter Stoffpools (Phasenkörper) an der Grundwassersohle führen. LHKW werden nur mäßig an organische Bodenbestandteile adsorbiert. Das toxische Abbauprodukt Vinylchlorid (VC) weist eine Dichte von 0,9 auf, ist deutlich wasserlöslicher als Tetra- und Trichlorethen („Per“ und „Tri“) und adsorbiert besser an organische Bodenbestandteile (Koc von ca. 10) (2).

Die Verteilung der Porengrößen hat wesentlichen Anteil an der Verteilung der DNAPL (dense non-aqueous phase liquids) in Lockergesteinen der ungesättigten Zone. Während des vertikalen Transports der LHKW (Residualphase und Gasphase) führen schon geringe Änderungen im Porenvolumen dazu, dass feinkörnigere Sedimente zunächst nicht durchdrungen werden, sondern sich die DNAPL lateral auf den dichtenden Horizonten ausbreiten. So können sich LHKW-„Pools“ bilden. Beim Auskeilen bindiger Schichten erfolgt dann wieder eine kaskadenförmige vertikale Verlagerung. Dementsprechend stellen durchlässigere Sedimentpartien Vorzugswegsamkeiten für die Schadstoffe dar (2).

In der ungesättigten Zone bildet sich um die flüssige Phase, aufgrund des hohen Dampfdrucks, ein Gaskörper aus, der sich durch Diffusion ausbreitet (2).

Bei Erreichen der Grundwasseroberfläche erfolgt zunächst eine laterale Ausbreitung der LHKW. Das weitere vertikale Vordringen hängt davon ab, ob der kapillare Eintrittswiderstand überwunden werden kann. Aus der Literatur lassen sich Aufstauhöhen von DNAPL bei Schluffen von bis zu einem Meter nachweisen. Die gegenüber Wasser höhere Dichte bspw. der hier betrachteten Ethene Per und Tri führt aber letztlich, insbesondere bei stetigem Nachschub an LHKW, dazu, dass die flüssigen Phasen in den Wasserkörper eindringen. DNAPL füllen zunächst die Makroporen aus, bei ständigem Nachschub und zunehmendem Kapillardruck erfolgt erst dann ein Eindringen in die engeren Porenkanäle. Dadurch wirken feinkörnige Horizonte als Hindernisse der Ausbreitung (2).

LHKW weisen geringe absolute Löslichkeiten auf, so dass eine Auflösung der Flüssigphase eher langwierig ist. Aufgrund unterschiedlicher Viskositäten können sich „fingering-Effekte“ im Aquifer ergeben. Rein gelöste Anteile sind nur gering schwerer als Wasser und sinken deshalb auch nicht ohne weiteres ab. Dispersion und Advektion sind hier als treibende Kräfte der Schadstoffverteilung zu nennen. Die Lösungszone, also eine Fahne mit gelöstem Schadstoff, wird sich unterstromig des Phasenkörpers ausbilden (2).

Erreichen DNAPL den Grundwasserstauer, ist auch eine kleinräumige Ausbreitung entgegen der Grundwasserfließrichtung möglich. (2)

Der mikrobielle Abbau der LHKW unterliegt in hohem Maße dem Einfluss der jeweiligen Milieubedingungen. Die höher chlorierten Ethene (z.B. PCE, TCE) werden unter stark reduzierenden Bedingungen dechloriert, der Abbau von cis-1,2-DCE ist effektiver unter aeroben Bedingungen. Darüber hinaus nimmt die Wasserlöslichkeit mit fortschreitendem Abbau in der Reihe PCE zu TCE zu cis-1,2-DCE zu VC zu (2).

Umweltrelevante Schwer- und Halbmetalle

(1) *BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT: MERKBLATT NR. 3.8/1, 31.10.2001*

(2) *STEFANIE PÜTTMER, DISSERTATION TUM: ENTFERNUNG VON SCHWERMETALLEN AUS KONTAMINIERTEN BÖDEN UND ANSCHLIEBENDE AUFARBEITUNG DER ANFALLENDEN EXTRAKTIONS-LÖSUNGEN, 17.12.2002*

Schwermetalle sind Metalle mit einer Dichte $> 4,5$. Halbmetalle sind Elemente mit metallischen und nichtmetallischen Eigenschaften (Arsen, Antimon u.a.). Die Wasserlöslichkeit ist z.T. gut. Im Allgemeinen besteht bei niedrigen pH-Werten (sauer) die höchste Löslichkeit. Schwermetalle liegen i.d.R. in Verbindungen vor, z.B. anionisch oder kationisch gebunden oder als metallorganische Verbindungen (Tributylzinn, Bleitetraethyl u.a.). Das frühere Antiklopfmittel Bleitetraethyl ist ein Nervengift und stark wassergefährdend (WGK 3) (1).

Verbindungen des Halbmetalls Antimon (Sb) (Antimonat) und des Arsens (As) (Arsenat) sowie Chroms (Cr) (Chromat) sind sehr giftig. Antimon- und Arsenverbindungen sind gut löslich und dadurch im Untergrund sehr mobil. Arsen und Chrom VI (Chromat) sind krebserregend. Quecksilber (Hg) ist als giftig und umweltgefährdend eingestuft, Knallquecksilber als stark wassergefährdend (WGK 3). Bleiazid ist giftig und als wassergefährdend (WGK 2) eingestuft. Organische Quecksilberverbindungen (Methylquecksilber) sind toxischer einzustufen als metallisches Quecksilber. Tributylzinn ist sehr giftig und wirkt im Körper hormonell ähnlich wie Testosteron.

Die Mobilität und Verfügbarkeit von Schwer- und Halbmetallen in Böden werden durch zahlreiche Faktoren beeinflusst, die z.T. nicht bekannt oder schwer zu prognostizieren sind. Für die tatsächliche Einschätzung der Mobilität am konkreten Standort sind deshalb Elutions- und Extraktionsuntersuchungen notwendig (1).

Eine Übersicht zur Wasserlöslichkeit gibt die folgende Tabelle:

TABELLE 4: WASSERLÖSLICHKEITEN VON SCHWER- UND HALBMETALLEN NACH (1).

Kationische Bindungsformen	Wasserlöslichkeit
Chloride	gut wasserlöslich, außer Hg_2Cl_2 , $CuCl$
Nitrate	gut wasserlöslich
Sulfate	gut wasserlöslich, außer $PbSO_4$ und $BaSO_4$
Sulfide	wasserunlöslich
Hydroxide	Wasserlöslichkeit pH-abhängig
Oxide	wasserunlöslich, außer ZnO
Carbonate	wasserunlöslich, durch Säuren zersetzbar
Cyanide	Wasserlöslichkeit abhängig von Bindungsform
Silikate	wasserunlöslich
Anionische Bindungsformen	
Antimonat	z.T. gut wasserlöslich, abhängig vom Kation
Arsenat	Wasserlöslichkeit abhängig vom Kation
Chromat	gut wasserlöslich
Selenat	gut wasserlöslich
Zinkat	gut wasserlöslich

Der anthropogene Eintrag von Schwermetallen in Böden erfolgt sowohl als punktuelle Einträge bspw. über einzelne technische Nutzungen oder industrielle Ablagerungen, als auch über diffuse Quellen wie Abwasser oder Ausbringung von Klärschlämmen. Böden und Sedimente stellen die Hauptsenken dar. Gefahren für den Menschen bestehen, neben dem direkten Kontakt mit kontaminierten Böden, über die indirekten Wirkungspfade Boden/Pflanze, Boden/Tier und Boden/Grundwasser (2).

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC)

- (1) *PFC-LEITFADEN FÜR LIEGENSCHAFTEN DES BUNDES, ANHANG A-8.2 DER ARBEITSHILFEN BODEN.- UND GRUNDWASSERSCHUTZ, BUNDESAMT FÜR INFRASTRUKTUR, UMWELTSCHUTZ UND DIENSTLEISTUNGEN DER BUNDESWEHR, BUNDESANSTALT FÜR IMMOBILIENAUFGABEN, STAND JUNI 2018*
- (2) *LEITLINIEN ZUR VORLÄUFIGEN BEWERTUNG VON PFC-VERUNREINIGUNGEN IN WASSER UND BODEN. BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, APRIL 2017*
- (3) *LANDESAMT FÜR UMWELT RHEINLAND-PFALZ: ALEX-INFORMATIONSBLETT 29: PER- UND POLYFLUORIERT CHEMIKALIEN (PFC) IN DER UMWELT, MAI 2017*
- (4) *ITRC: ENVIRONMENTAL FATE AND TRANSPORT FOR PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES, MARCH 2018*

PFC-Verbindungen bestehen aus einer langen unpolaren Kohlenstoffkette und einer polaren Endgruppe. Werden die Wasserstoffatome vollständig durch Fluoratome substituiert spricht man von perfluorierten PFC-Verbindungen (PFT), erfolgt dies nur teilweise werden sie polyfluorierten PFC-Verbindungen genannt. Die Chemikalien besitzen wasser-, öl-, fett- und schmutzabweisende Eigenschaften. Infolge Ihrer geringen Oberflächenspannung können sie viele Oberflächen sehr gut benetzen und sind gleichzeitig hitzebeständig und stabil (1).

PFC sind biotisch und chemisch nahezu nicht abbaubar. Erst ab einem Temperaturniveau über 1.100 Grad Celsius werden sie vollständig mineralisiert. Eine Vielzahl der Einzelstoffe der Stoffgruppe und deren Auswirkungen auf Mensch und Umwelt sind aktuell noch vergleichsweise wenig erforscht. PFOS steht bereits im Verdacht, die Fruchtbarkeit negativ zu beeinflussen und wird, entsprechend mehrerer Studien der US-Umweltbehörde, als karzinogen eingestuft. Der Mensch nimmt PFC vor allem über Trinkwasser und Nahrungsmittel auf (1).

Die Stoffgruppe der PFC umfasst eine Vielzahl verschiedener Einzelverbindungen. Die gesamte Gruppe wird im Wesentlichen in 3 Untergruppen gegliedert:

- Perfluorierte Sulfonsäuren (PFSA) - PFC mit einer Sulfonsäure sind durch die Endung "S" gekennzeichnet
- Perfluorierte Carbonsäuren (PFCA) - PFC mit einer Carbonsäure sind durch die Endung "A" gekennzeichnet
- Fluortelomeralkohole (FTOH) - PFC mit einer Alkylgruppe aus fluorierten und nicht fluorierten Kohlenstoffatomen (1)

In der Altlastenbearbeitung werden in der Regel 13 PFC untersucht, für die bereits DIN-Normen zur Analytik vorliegen:

TABELLE 5: 13 PFC-EINZELSUBSTANZEN NACH (2).

Substanzname	Abkürzung	Substanzname	Abkürzung
Perfluorbutansäure	PFBA	Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorpentansäure	PFPeA	Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluorhexansäure	PFHxA	Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS
Perfluorheptansäure	PFHpA	Perfluoroktansulfonsäure	PFOS
Perfluoroktansäure	PFOA	H4-Polyfluoroktansulfonsäure	H4PFOS
Perfluornonansäure	PFNA	Perfluoroktansulfonamid	PFOSA
Perfluordekansäure	PFDA		

Insbesondere bei Löschschaumeinsätzen mit AFFF-Mitteln können Substanzen eingesetzt werden, die in der o.g. Liste nicht auftauchen. Hier ist die weitergehende Analytik zusätzlicher Stoffe (z. B. für Polyfluoralkylbetaine, PFAB, als PFOS-Ersatzstoffe in Capstone™-Produkten) in Betracht zu ziehen. (2)

Neben dem Einsatz von PFC in Schaumlöschmitteln sind weitere Anwendungsbereiche vor allem die Oberflächenveredelung, Papierbeschichtung und Spezialchemie. So sind als anwendungstypische Branchen zu nennen: Galvanik, Textilindustrie, Halbleiterindustrie, Fotoindustrie, Papier- und Verpackungsindustrie und die Herstellung von Lacken und Farben. (3)

Hinsichtlich der Mobilität der PFC im Boden kann bislang festgestellt werden, dass die vertikale Verlagerung mit dem Sickerwasserstrom von den jeweiligen lokalen Bedingungen und den Struktureigenschaften der verschiedenen PFC abhängt. Im ungesättigten Boden werden Verlagerungen mit dem Sickerwasserstrom ebenso beobachtet, wie Langzeit-Rückhaltevermögen vor allem längerkettiger PFC. Derartiges Retentionsvermögen im Oberboden führt möglicherweise zu ebenso langer Persistenz des Quellterms im ungesättigten Bereich. (4)

Die teilweise gezielt hergestellten Stoffeigenschaften der PFC mit komplexem Verhalten hydrophiler und hydrophober Molekülbestandteile führt teilweise zur Anreicherung der PFC auf Wasseroberflächen. Bei höheren Konzentrationen können die PFC Aggregate ausbilden in denen die hydrophilen Bestandteile mit der wässrigen Phase interagieren, die hydrophoben Anteile mit sich selbst (Bildung sog. Micellen oder Hemimicellen). Dies kann dazu führen, dass sich PFC in hohen Konzentrationen (bspw. während des Eintrags) in der ungesättigten und gesättigten Bodenmatrix anders verhalten als in niedrigeren Konzentrationen. Dies wiederum kann zur verbesserten (und in manchen Fällen reduzierten) Bindung an Kohlenstoff und Mineralien führen. (4)

Hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit lässt sich folgendes feststellen: Während PFOA, PFOS und alle anderen PFC praktisch nicht mikrobiell abbaubar sind, gibt es zahlreiche Hinweise in Studien, dass deren Vorläuferverbindungen sehr gut biologisch unter aeroben Bedingungen (in geringerem Maße unter anaeroben Bedingungen) zu PFC abgebaut werden können. (4)

Insgesamt können PFC aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften, abhängig vom vorliegenden Milieu, mit dem Grundwasserstrom weit transportiert werden und entsprechend, je nach Quellterm, auch sehr lange Fahnenlängen ausbilden (tw. im Bereich von Kilometern). Dabei werden die kürzerkettigen PFC, ebenso wie die verzweigteren potentiell besser transportiert, als die langkettigen.

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

(1) *BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT: DIOXINE, FURANE UND PCB: DAUERHAFT STABIL – NICHT IMMER VON VORTEIL. 20 JAHRE BIOMONITORING IN BAYERN, 2018*

(2) *BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT: UMWELTWISSEN, POLYCHLORIERTE BIPHENYLE (PCB), 2008*

Die Stoffgruppe der PCB besteht aus 209 unterschiedlich chlorierten Einzelsubstanzen (Kongenere). Die PCB wurden von 1929 bis in die 80er Jahre für zahlreiche technische Nutzungen produziert. Unter anderem fanden sie Verwendung als Weichmacher in Fugenmassen, als Schmiermittel, als Flammschutzmittel in Farbanstrichen und in Kabelummantelungen. Darüber hinaus wurden sie als Kühlflüssigkeiten in Transformatoren, als Dielektrikum in Kondensatoren und als Hydrauliköle eingesetzt. (1)

Im Jahr 1989 wurde die Verwendung der PCB in Deutschland bis auf wenige Ausnahmen verboten, die Verwendung PCB-haltiger Kondensatoren ist seit 2000 grundsätzlich untersagt. (1)

Von den beschriebenen PCB werden normalerweise nur sechs Indikator-Kongenere analysiert (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180). Die PCB liegen zumeist in Mischungen aus 70 bis 100 Verbindungen vor wobei jedoch ca. 10 Kongenere die Hauptmenge ausmachen. Die Gemische sind, abhängig von ihrem Chlorgehalt, leicht- bis zähflüssige Öle. Teilweise sind die PCB in ihrer Struktur und biologischen Wirkung dioxinähnlich. (2)

Die folgenden Stoffeigenschaften charakterisieren die PCB (nach (2)):

- chemisch stabil gegenüber Licht, Säuren, Basen, Oxidation (alterungsbeständig)
- nicht brennbar, hitzebeständig
- nicht korrosiv
- gute elektrische Isolierung
- schwer flüchtig, wenig wasserlöslich, gut fettlöslich
- verunreinigt mit polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) und polychlorierten Naphthalinen (PCN)

Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften sind PCB in der Umwelt nur schwer abbaubar und können so über lange Zeiträume erhalten bleiben. Die PCB werden flächendeckend aus der Luft in den Boden eingetragen (atmosphärische Disposition), spielen aber auch bei Altlasten (aufgrund technischer Nutzungen) eine Rolle. In der Bodenmatrix binden die PCB an organische Substanz und reichern sich in der obersten, humosen Bodenschicht an. Hintergrundkonzentrationen sind in Wiesen- und Ackerböden geringer als in humosen Waldböden. Man findet erhöhte Gehalte ebenfalls in Überschwemmungsgebieten oder bei Flächen mit früherem Auftrag von Klärschlamm. Im Wasser liegen PCB aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit v.a. partikelgebunden vor (2).

Im Menschen lassen sich PCB in fast allen Geweben nachweisen. Bei sehr hohen PCB-Belastungen kommt es u.a. zu Chlorakne, Hautverdickung, verstärkter Pigmentierung, Atemwegserkrankungen, Veränderungen der Blutfette, Immun-, Fortpflanzungs- und Leberfunktionsstörungen und Lebertumoren. Zu Effekten bei lang anhaltender niedriger PCB-Belastung liegen nur begrenzte Erkenntnisse vor. Man vermutet aber Schädigungen des Immunsystems, von Schilddrüse und Haut. Darüber hinaus kann die Entwicklung bei Kindern gestört werden. (2)

Methyl-tertiär-butylether (MTBE)

- (1) LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ: *BODENSCHUTZ: ALEX-INFORMATIONSBLETT 05, 2011*
- (2) LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG: *MTBE-FACHGESPRÄCH AM 21.2.2002 IN KARLSRUHE – TAGUNGSBAND, 2002.*
-

MTBE (Methyl-tert-butylether) wird seit Mitte 80er Jahre in Deutschland als Zuschlagstoff in Vergaserkraftstoffen (Klopfschutzmittel) eingesetzt. In Ottokraftstoff lag der Volumenanteil im Sommer 1992 bei ca. 1%. Genaue Einsatz- und Verbrauchsmengen sind in Deutschland bisher nicht bekannt. (1) Insgesamt sind die Gehalte an MTBE im Kraftstoff nach Ländern stark schwankend (1-11 % in 1997), aufgrund der gesetzlichen Beschränkungen des Aromatengehalts ist hier aber auch in Deutschland mit Steigerungen zu rechnen. (2)

MTBE wird der Wassergefährdungsklasse 1 zugeordnet.

MTBE ist besser wasserlöslich als BTEX, weniger flüchtig, aber verdampft von Boden oder Wasseroberflächen vollständig. Da MTBE nicht an die Bodenmatrix adsorbiert, ergibt sich bei der Sickerwasserpassage quasi kein Rückhaltevermögen. Es erfolgt ebenfalls kaum Adsorption an Aquifermaterial, was zu einer Verfrachtung mit dem Grundwasserstrom führt. Im Untergrund ist MTBE persistent, da es keinem nennenswerten natürlichen Abbau unterliegt. (1) Hieraus ergeben sich wiederum Probleme für Ansätze zum Natürlichen Schadstoffabbau (MNA/ENA) in der Sanierung von Kraftstoffschadensfällen.

Cyanide

(1) *SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND LANDWIRTSCHAFT: ABBAUVERHALTEN VON KOMPLEXEN CYANIDVERBINDUNGEN, 2001.*

(2) *BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT: MERKBLATT NR. 3.8/1, 2001*

Cyanide finden unter anderem in der Galvanik, in Härtereien und bei der Produktion von Kunststoffen, Arzneimitteln, Farbstoffen und Pestiziden Verwendung. Darüber hinaus treten Cyanide auf ehemaligen Gaswerksstandorten als Inhaltsstoffe verbrauchter Gasreinigungsmassen auf. Dann liegen sie zumeist als stabile Komplexe vor (z.B. Eisenhexacyanoferrat) und als „unlösliches“ Berliner Blau. (2)

Alkali- und Erdalkali-Cyanide sind wasserlöslich und reagieren bei Hydrolyse stark basisch und setzen Blausäure-Geruch (vgl. Mandelgeruch) frei. Auch Schwermetallcyanide sind i.d.R. wasserlöslich und setzen bei Säurekontakt sehr leicht flüchtige Blausäure (HCN) frei. Die freien, nicht komplex gebundenen Cyanide (z.B. KCN) werden in WGK 3, komplex gebundene Cyanide werden teilweise in WGK 2 eingestuft. (2)

Die Cyanide werden nach leicht freisetzbaren und Gesamtcyaniden differenziert. Leicht freisetzbare Cyanide (i.d.R. in Form von Cyanwasserstoff/Blausäure) besitzen eine hohe Akut-Toxizität. Die toxischen Effekte treten bei Einatmen, Hautkontakt oder oraler Aufnahme in Abhängigkeit von der Dosis in Minuten bis wenigen Stunden auf. Die Letaldosis bei einem Körpergewicht von 70 kg liegt zwischen 40 und 70 mg CN⁻. (1)

Durch die grundsätzlich gute Wasserlöslichkeit vieler anorganischer Cyanide (darunter speziell die leichte Freisetzbarkeit von HCN) ist grundsätzlich eine hohe Mobilität in Boden und Wasser zu erwarten. Bei schwer löslichen Cyanid-Komplexen wie bspw. Berliner Blau ist dagegen die Untergrundmobilität nur gering. (2)

Hinsichtlich der mikrobiellen Abbaubarkeit ergeben sich aufgrund der hohen Toxizität von HCN deutliche Hemmnisse. (2)

Zuordnung der Cyanide zu leicht freisetzbaren bzw. komplexen Cyaniden nach (2):

Leicht freisetzbare Cyanide: Verbindungen, die Cyano-Gruppen enthalten und beim pH-Wert 4 und Kochtemperatur HCN bilden können: Hierzu zählen insbesondere die Cyanide der Alkali- und Erdalkalimetalle (z. B. KCN) sowie komplexe Cyanide des Zinks, Cadmiums und Kupfers.

Komplexe Cyanide: Cyanide, die nicht leicht freisetzbar sind, jedoch bei einem pH-Wert kleiner 2 und Kochtemperatur HCN bilden können. Hierzu gehören insbesondere komplexe Cyanide des Cobalts, Nickels und Eisens (z. B. gelbes Blutlaugensalz, „unlösliches“ Berliner Blau).