

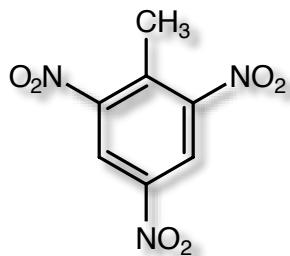
# Leitfaden

Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei sprengstofftypischen Verbindungen

Prozessverständnis, Methoden, Referenzstandorte  
Empfehlungen und Hinweise zur Einzelfallbearbeitung

## KORA-Themenverbund 5

Rüstungsaltlasten



Oktober 2008

GEFÖRDERT VOM



# **LEITFADEN**

**Einschätzung und Berücksichtigung  
natürlicher Schadstoffminderungsprozesse  
auf Standorten,  
die mit sprengstofftypischen Verbindungen sowie  
deren Transformationsprodukten belastet sind**

**Prozessverständnis, Methoden, Referenzstandorte  
Empfehlungen und Hinweise zur Einzelfallbearbeitung**



**Annette Joos**

**&**

**der Themenverbund 5 (TV 5)  
„Rüstungsaltlasten“**

**im**

**BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden“ (KORA)**

<http://www.natural-attenuation.de/tv5>

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation  
in der Deutschen Nationalbibliografie. Detaillierte bibliografische  
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

**ISBN** 978-3-00-025181-8

**Für die Verwendung als Literaturhinweis:**

Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden - Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungs-  
atlasten. IABG mbH (Hrsg), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8

**Herausgeber:** IABG mbH  
Niederlassung Berlin  
Alt Moabit 94  
10559 Berlin  
Fax: 030-293991-44  
E-mail: [ajoos@iabg.de](mailto:ajoos@iabg.de)

**Redaktion:** Annette Joos, IABG mbH  
Hans Joachim Knackmuss, Universität Stuttgart  
Wolfgang Spyra, BTU Cottbus

**Titel-Layout:** DECHEMA (KORA-PÜB)

**Druck:** ROTABENE Medienhaus, D-91541 Rothenburg ob der Tauber

**Bezugsmöglichkeit:** beim Herausgeber (IABG mbH)

**Hinweise:**

- Der Förderschwerpunkt KORA wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.
- Für den Inhalt dieses Dokumentes sind die Autoren bzw. Institutionen verantwortlich. Das Dokument erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die im vorliegenden Dokument dargestellten Aussagen haben keinerlei rechtliche Verbindlichkeit. Die Zuwendungsempfänger der KORA-Projekte, deren Beauftragte sowie die Autoren übernehmen keine Gewähr für Maßnahmen die aufgrund dieses Dokumentes durchgeführt werden. Haftungsansprüche sind grundsätzlich ausgeschlossen.
- Der Nachdruck, auch auszugsweise, ist nur mit Genehmigung des Herausgebers unter Angabe der Quelle gestattet.
- Der Leitfaden ist nicht für den gewerblichen Vertrieb bestimmt.
- Die textlichen und bildlichen Darstellungen in diesem Dokument einschließlich der Anlagen unterliegen dem Schutzrechtsvermerk nach DIN 34.

**Mach die Dinge so einfach wie möglich - aber nicht einfacher.**

**Albert Einstein**



## **Wissenschaftliche Leitung und Koordination**

<b>Annette Joos</b>	IABG mbH, Niederlassung Berlin
<b>Hans Joachim Knackmuss</b>	Universität Stuttgart
<b>Wolfgang Spyra</b>	Brandenburgische Technische Universität Cottbus

Grundlage des Leitfadens bilden Beiträge der **Autoren** (*in alphabetischer Reihenfolge*):

<b>Eike Albrecht</b>	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
<b>Tamara Grummt</b>	Umweltbundesamt, Bad Elster
<b>Rainer Haas</b>	Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Marburg
<b>Dieter Hennecke</b>	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg
<b>Barbara Herrmann</b>	Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie
<b>Kerstin Hund-Rinke</b>	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg
<b>Annette Joos</b>	IABG mbH, Niederlassung Berlin
<b>Hans Joachim Knackmuss</b>	Universität Stuttgart
<b>Werner Kördel</b>	Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg
<b>Marc Ludewig</b>	Universität Karlsruhe, Geologisches Institut - Hydrogeologie
<b>Ulrich Lieser</b>	ahu AG, Aachen
<b>Axel Meßling</b>	ahu AG, Aachen
<b>Alfred Preiß</b>	Fraunhofer Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin, Hannover
<b>Bernd Schoenmuth</b>	Humboldt-Universität zu Berlin, Fachgebiet Phytomedizin
<b>Wolfgang Spyra</b>	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
<b>Klaus Steinbach</b>	Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie
<b>Simone Tränckner</b>	Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden
<b>Roland Toussaint</b>	Universität Karlsruhe, Geologisches Institut - Hydrogeologie
<b>Anne Weber</b>	Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V.
<b>Christian Weingran</b>	HIM GmbH, Bereich Altlastensanierung HIM-ASG
<b>Hans-Jürgen Wolff</b>	Regierungspräsidium Gießen

## Autorenliste

Kapitel	Autor(en)
<b>A1</b> Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA	DECHEMA/VEGAS
<b>A2</b> Der Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten	Annette Joos
<b>A3</b> Branchen- und Stoffcharakteristik	Annette Joos, Klaus Steinbach, Alfred Preiß
<b>A4</b> Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten	Eike Albrecht, Hans Jürgen Wolff, Wolfgang Spyra
<b>B1</b> Ursprung und Abbauverhalten sprengstofftypischer Verbindungen	Annette Joos, Simone Tränckner, Anne Weber, Hans Joachim Knackmuss, Klaus Steinbach
<b>B2</b> Verteilung, Verfügbarkeit und Rückhalt	Simone Tränckner, Dieter Hennecke, Annette Joos, Hans Joachim Knackmuss
<b>B3</b> Stoffumwandlung	Dieter Hennecke, Klaus Steinbach, Simone Tränckner
<b>B4</b> Wechselwirkungen der NA-Prozesse	Dieter Hennecke, Simone Tränckner, Annette Joos
<b>B5</b> Ökotoxikologie und Toxikologie	Kerstin Hund-Rinke, Alfred Preiß, Tamara Grummt
<b>B6</b> Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen	Bernd Schoenmuth
<b>C1</b> Szenarien und Standorttypen	Annette Joos
<b>C2</b> Stufenweises Vorgehen	Annette Joos, Werner Kördel, Ulrich Lieser, Alfred Preiß
<b>C3</b> Modellierung und modellgestützte Prognose der Schadstoffausbreitung Erfahrungen am Standort Stadtallendorf	Marc Ludewig, Ulrich Lieser, Axel Meßling, Roland Toussaint
<b>C4</b> Methoden zur Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderung	Annette Joos, Werner Kördel, Simone Tränckner, Alfred Preiß, Klaus Steinbach
<b>C5</b> Empfehlungen für die Qualitätssicherung und Erfolgskontrolle	Alfred Preiß, Kerstin Hund-Rinke
<b>D1</b> Referenzstandort Clausthal-Zellerfeld	Klaus Steinbach, Barbara Herrmann, Rainer Haas
<b>D2</b> Referenzstandort Stadtallendorf	Christian Weingran, Ulrich Lieser, Axel Meßling, Marc Ludewig, Simone Tränckner
<b>D3</b> Referenzstandort Torgau/Elsnig	Anne Weber, Simone Tränckner
<b>E1</b> Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5	Alfred Preiß
<b>E2</b> Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC	Alfred Preiß
<b>E3</b> Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf Passivsammlern	Rainer Haas
<b>E5</b> Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln	Klaus Steinbach, Barbara Herrmann



---

## Vorwort

Natürliche Schadstoffminderungsprozesse wirken als Standortgegebenheit ohne das Zutun des Menschen. Sie tragen dazu bei, dass manche Folgen menschlichen Handelns abgeschwächt oder auch ganz behoben werden können. Es bestehen noch Wissenslücken hinsichtlich Intensität, Dauer und Zuverlässigkeit dieser Wirkungen, so dass berechenbaren technischen Maßnahmen zur Schadstoffminderung oftmals der Vorzug gegeben wird, um sicher zu handeln.

Aufgabe des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung initiierten Förderschwerpunktes „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminiert Grundwässer und Böden (KORA)“ war es, Möglichkeiten einer besseren Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse beim Umgang mit Altlastenstandorten aufzuzeigen. Hierdurch sollte dazu beigetragen werden, Wege zu erschließen, die eine Verbesserung des ökologischen Zustandes der Umwelt mit verhältnismäßigem Aufwand ermöglichen.

Der in KORA geförderte Themenverbund (TV) „Rüstungsaltlasten“ konzentrierte sich stellvertretend für eine Vielzahl von mit dem Sprengstoff Trinitrotoluol (TNT) und seinen Folgeprodukten sowie zum Teil auch mit Hexogen (RDX) belasteten Flächen in Deutschland speziell auf die Rüstungsaltlastenstandorte Stadtallendorf in Hessen, Clausthal-Zellerfeld in Niedersachsen sowie Torgau/Elsnig in Sachsen.

Die mit den Forschungsarbeiten befassten Wissenschaftler des Instituts für Molekularbiologie und angewandte Ökologie der Fraunhofer-Gesellschaft, des Instituts für Toxikologie und experimentelle Medizin der Fraunhofer-Gesellschaft, der Universität Marburg, der Humboldt-Universität zu Berlin, der Universität Karlsruhe, des Dresdner Grundwasserforschungszentrums, der HIM GmbH, der ahu AG sowie der IABG mbH wurden von einem Projektbeirat konstruktiv begleitet. Diesem gehörten Fachleute aus regionalen Behörden, Umweltministrien der Bundesländer und dem Umweltbundesamt an. Aber auch Anregungen von Fachleuten des Umweltbundesamtes Wien, der Université Strasbourg und des Georgia Institute of Technology in Atlanta wurden berücksichtigt.

Darüber hinaus wurde der Themenverbund 5 wie auch die anderen fünf Themenverbünde (MKW, PAK, CKW, Deponien, Bergbau/Sedimente) vom Lenkungsausschuss begleitet, der für den Förderschwerpunkt KORA berufen wurde.

Der vorliegende Leitfaden „Einschätzung und Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse auf Standorten, die mit sprengstofftypischen Verbindungen sowie deren Transformationsprodukten belastet sind“ stützt sich auch auf umfangreiche Vorarbeiten, die von den Bundesländern auf den genannten Forschungsstandorten realisiert wurden.

Der Leitfaden beinhaltet die wichtigsten wissenschaftlichen Erkenntnisse und Erfahrungen aus den im Jahr 2002 begonnenen Forschungsarbeiten und wendet sich an die Fachleute aus Behörden, Planungs- und Ingenieurbüros, Immobilienfirmen sowie an Standorteigentümer und die interessierte Öffentlichkeit. Die Philosophie des Leitfadens besteht daher darin, eine Wissensbasis für die bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlastenstandorten unterschiedlichen Beteiligten zu schaffen. So soll er auch denjenigen helfen, die sich in die Thematik einarbeiten.

---

Über die künftig bessere Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei Maßnahmen der Gefahrenbewertung, der Altlastensanierung sowie der Nachsorge auf Rüstungsaltlastenstandorten findet zwischenzeitlich eine breite gesellschaftliche und fachliche Diskussion statt.

Wenn der Leitfaden dazu beiträgt, bei der Sanierung von Rüstungsaltlastenstandorten auch die Nutzung von Schadstoffminderungsprozessen zu unterstützen und dem Leser Anregungen zur Vorgehensweise und mehr Sicherheit bei der Beurteilung dieser Prozess gibt, hat er seine Aufgabe erfüllt.

Oktober 2008

Dr. Andreas Eckardt  
Referatsleiter  
Grundwasserschutz, Altlasten  
Sächsisches Staatsministerium für  
Umwelt und Landwirtschaft

Mustafa Dönmez  
Referatsleiter  
Altlastensanierung  
Hessisches Ministerium  
für Umwelt, ländlichen Raum und  
Verbraucherschutz

Uwe Kallert  
Referat  
Abfallwirtschaft, Altlasten  
Niedersächsisches Ministerium für  
Umwelt und Klimaschutz



---

## Gliederung

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>X</b>
<b>Teil A Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>Teil B Prozessverständnis</b>	<b>20</b>
<b>Teil C Einzelfallbearbeitung</b>	<b>66</b>
<b>Teil D Fallbeispiele / Referenzstandorte</b>	<b>123</b>
<b>Teil E Anhang</b>	<b>212</b>

# Inhaltsverzeichnis

<b>Teil A Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>A1 Der BMBF-Förderschwerpunkt KORA</b>	<b>1</b>
<b>A2 Der Themenverbund 5 „Rüstungsaltlasten“</b>	<b>2</b>
<b>A3 Branchen- und Stoffcharakteristik polarer und unpolarer STV</b>	<b>5</b>
A3.1 Charakteristik der Kontamination auf Rüstungsaltlastenstandorten	5
A3.2 Stoffspektrum der sprengstofftypischen Verbindungen (STV)	8
<b>A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten</b>	<b>10</b>
A4.1 Vorbemerkungen und Grundlagen	10
A4.2 Ausgewählte rechtliche Aspekte bei Rüstungsaltlasten	13
A4.3 NA im öffentlich-rechtlichen Vertrag	18
A4.4 Ausblick	18
<b>Teil B Prozessverständnis</b>	<b>20</b>
<b>B1 Ursprung und Abbauverhalten sprengstofftypischer Verbindungen</b>	<b>20</b>
B1.1 Unpolare sprengstofftypische Verbindungen	22
B1.2 Polare sprengstofftypische Verbindungen	25
<b>B2 Verteilung, Verfügbarkeit und Rückhalt</b>	<b>28</b>
B2.1 Reaktionsräume und relevante Prozesse	28
B2.2 Verteilung der STV in der ungesättigten und gesättigten Zone sowie Verfügbarkeit der Stoffe	29
B2.3 Rückhalt (Sorption)	30
B2.4 Transport	35
<b>B3 Transformation</b>	<b>36</b>
B3.1 Ungesättigte Zone	36
B3.2 Gesättigte Zone	40
B3.3 Oberflächengewässer	43
<b>B4 Wechselwirkungen der NA-Prozesse</b>	<b>46</b>
B4.1 Ungesättigte Zone	46
B4.2 Gesättigte Zone	48
B4.3 Zusammenfassung	49
<b>B5 Ökotoxikologie und Toxikologie</b>	<b>51</b>
B5.1 Ökotoxikologie	51
B5.2 Toxikologie	54
<b>B6 Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen</b>	<b>57</b>
B6.1 STV-Aufnahme in krautige Pflanzen	59
B6.2 STV-Aufnahme in Laubgehölze	60
B6.3 STV-Aufnahme in Nadelgehölze	61



---

<b>Teil C Einzelfallbearbeitung</b>	<b>66</b>
<b>C1 Schadstoffminderung und Standorttypen</b>	<b>66</b>
<b>C2 Stufenweises Vorgehen</b>	<b>69</b>
C2.1 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA	70
C2.2 Stufe II: Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA	79
C2.3 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA	90
C2.4 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle	97
C2.5 Allgemeine Handlungsempfehlungen für den Umgang mit der Standortvegetation auf Rüstungsaltlastenstandorten	99
<b>C3 Modellierung und modellgestützte Prognose der Schadstoffausbreitung Erfahrungen am Standort Stadtallendorf</b>	<b>99</b>
C3.1 Zielsetzung	99
C3.2 Strömungs- und Transportmodell (Stufen I und II)	100
C3.3 Prognose und Gesamtbewertung (Stufen III und IV)	104
<b>C4 Methoden zur Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderung</b>	<b>105</b>
C4.1 Analytische Methoden (Stufen I bis IV)	108
C4.2 Standorterkundung (Stufe I)	110
C4.3 Laborversuche zur Aufklärung standortspezifischer NA-Prozesse (Stufe I)	111
C4.4 Säulen- und Lysimeterversuche zur Quantifizierung von NA-Prozessen (Stufe II)	114
<b>C5 Empfehlungen für die Qualitätssicherung und Erfolgskontrolle</b>	<b>116</b>
C5.1 Erfordernisse bei der Anwendung neuer Methoden	117
C5.2 Chemische Analytik	117
C5.3 Ökotoxikologische und biologische Testverfahren	120
<b>Teil D Fallbeispiele / Referenzstandorte</b>	<b>123</b>
<b>D1 Die Referenzstandorte des TV 5</b>	<b>123</b>
<b>D2 Referenzstandort Clausthal-Zellerfeld</b>	<b>125</b>
D2.1 Zusammenfassung	125
D2.2 Problemstellung, Ziel und Arbeitsprogramm	126
D2.3 Grundlagenermittlung	127
D2.4 Durchführung der Untersuchungen	138
D2.5 Sicker- und Grundwassermonitoring	142
D2.6 Rückhalt, Transformation und Abbau im Boden	149
D2.7 Transformation und Abbau im Oberflächengewässer	158
D2.8 Empfehlungen zur allgemeinen Anwendung der Ergebnisse des FuE-Vorhabens Clausthal-Zellerfeld	164
<b>D3 Referenzstandort Stadtallendorf</b>	<b>167</b>
D3.1 Angaben zum Standort	168
D3.2 Untersuchungsumfang und Ergebnisse der Untersuchungen	171
D3.3 Prozesse zum natürlichen Rückhalt und Abbau am Standort	175
D3.4 Entwicklung eines Prognosemodells und Ergebnisse der Prognose	176
D3.5 Kleinniederung - Standort mit MNT-Schaden	179
D3.6 Diskussion	180
D3.7 Lysimeteruntersuchungen mit Boden vom Standort Stadtallendorf	181
D3.8 MNA-Konzept für den Standort Stadtallendorf	184
<b>D4 Referenzstandort Torgau/Elsnig</b>	<b>187</b>
D4.1 Standortcharakteristik	187
D4.2 Relevantes Stoffspektrum in Abhängigkeit der Standortsituation	188
D4.3 Rückhalt und Abbau in der ungesättigten Zone	190
D4.4 Rückhalt und Abbau in der gesättigten Zone	193
D4.5 Handlungsempfehlungen zur Ermittlung und Bewertung von Schadstoffminderungspotentialen am Beispiel eines Porengrundwasserleiters	207

<b>Teil E Anhang</b>	<b>212</b>
<b>E1 Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5</b>	<b>213</b>
<b>E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC</b>	<b>216</b>
<b>E3 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf Passivsammlern</b>	<b>241</b>
<b>E4 Fachliche Kriterien für die Bewertung von MNA</b>	<b>245</b>
<b>E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln</b>	<b>247</b>
<b>E6 Glossar</b>	<b>262</b>
<b>E7 Verwendete Abkürzungen</b>	<b>264</b>
<b>E8 Literatur</b>	<b>265</b>

### **Hinweise zu den Anhängen 5 bis 7**

Alle verwendeten Abkürzungen für polare und unpolare sprengstofftypische Verbindungen werden im **Anhang E5** aufgeführt. Diese systemisierte Stoffliste enthält für jede aufgeführte Verbindung die Abkürzung, Summenformel, CAS-Nummer und Strukturformel.

Begriffsdefinitionen für in diesem Leitfaden verwende Fachbegriffe können, soweit nicht an der entsprechenden Textstelle vorhanden, im Glossar im **Anhang E6** nachgelesen werden.

Der **Anhang E7** enthält die verwendeten Abkürzungen. Sie werden bei erster Erwähnung im Text ausgeschrieben. Den verwendeten Maßeinheiten liegen die Bestimmungen des *Internationalen Einheitensystems SI* zugrunde. Sie sind daher nicht extra aufgeführt.



## Teil A Grundlagen

### A1 Der BMBF-FörderSchwerpunkt KORA

#### DECHEMA, VEGAS

Ziel des FörderSchwerpunktes KORA war es, zu prüfen, unter welchen Bedingungen und ob überhaupt die natürlichen Abbau- und Rückhalteprozesse bei der Gefahrenermittlung, Gefahrenbeurteilung und Gefahrenabwehr im Zuge der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden können. Im Rahmen der Projekte von KORA sollten Methoden und Verfahren zum Nachweis der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse entwickelt und dem Vollzug Werkzeuge zur Bewertung bei der Sanierung kontaminiert Grundwässer und Böden zur Verfügung gestellt werden.

In den FörderSchwerpunkt waren 74 Einzelvorhaben eingebunden, die Untersuchungen wurden auf 24 Standorten durchgeführt (vgl. Tabelle 1). Die Vorhaben waren in 8 Themenverbünden (TV) zusammengefasst. In den Themenverbünden TV 1 - 6 sind branchen- bzw. standortspezifische Aspekte bearbeitet worden. Die Themenverbünde TV 7 und TV 8 befassen sich mit den interdisziplinären Fragestellungen Modellierung bzw. Recht, Ökonomie und Fragen der Akzeptanz (vgl. Tabelle 1).

Der FörderSchwerpunkt KORA wurde durch das BMBF über einen Förderzeitraum von 2002-2008 mit einem Fördervolumen von ca. 26,4 Mio. € unterstützt. Zuzüglich der Eigen- und Drittmittel wurden insgesamt ca. 32,7 Mio. € für die FuE-Arbeiten zur Verfügung gestellt.

Ein Lenkungsausschuss von Experten aus Bundes- und Landesbehörden, Fachverbänden und der Industrie begleitete die KORA-Projekte, um einen hohen Praxisbezug sicher zu stellen.

Tabelle 1 Übersicht über die Themenverbünde des FörderSchwerpunktes KORA

TV	Titel	Schadstoffe	Untersuchte Standorte
TV 1	Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl	MKW, BTEX, MTBE	5
TV 2	Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung	PAK, Teeröle, Heterozyklen	4
TV 3	Chemische Industrie, Metallverarbeitung	LCKW (z.T. BTEX)	6
TV 4	Deponien, Altablagerungen	Deponiebürtige Schadstoffe	4
TV 5	Rüstungsaltlasten	polare und unpolare STV	3
TV 6	Bergbau, Sedimente	Spurenmetalle, Pestizide	2
TV 7	Modellierung und Prognose	–	–
TV 8	Rechtliche und ökonomische Aspekte, öffentliche und behördliche Akzeptanz	–	–

Die Ergebnisse des FörderSchwerpunktes werden in Form von Handlungsempfehlungen (HE) und Leitfäden (LF) der Themenverbünde (TV) sowohl Planern als auch Behörden zur Verfügung gestellt. Dabei bieten die Leitfäden jeweils branchenspezifische Hilfestellungen

und Standortbeispiele für die Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse in der Sanierungspraxis.

Die KORA-Handlungsempfehlungen enthalten die rechtlichen Rahmenbedingungen, die Grundlagen der ökonomischen Bewertung und Akzeptanzkriterien für die Umsetzung von Monitored Natural Attenuation Konzepten (MNA) als Ergänzung der Leitfäden der Themenverbünde. Im Mittelpunkt der Handlungsempfehlungen steht das Prinzip einer vierstufigen Vorgehensweise zur Umsetzung von MNA bei Erkundung und Monitoring, Untersuchung der Natural Attenuation Prozesse (NA) sowie Modellierung und Prognose. Dieses stufenweise Vorgehen ist an das Positionspapier der LABO (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“ (2005) angelehnt und wird in den Leitfäden konkretisiert.

Darüber hinaus ist im Anhang der Handlungsempfehlungen die Methodensammlung (MS) als eine weitere Verbindung zwischen den Leitfäden und Handlungsempfehlungen enthalten. Hier werden Untersuchungsmethoden systematisiert dargestellt, die an den Standorten zum Teil erstmalig eingesetzt worden sind.

Die Querverweise zu den verschiedenen KORA-Produkten erfolgen anhand der Abkürzungen LF TV x für den jeweiligen Leitfaden des Themenverbundes x, HE für die Handlungsempfehlungen sowie HE/MS bzw. KMS für die KORA-Methodensammlung in den Handlungsempfehlungen. Die vollständigen Zitate zu den genannten KORA-Produkten finden sich im Anhang E8.2Übersicht über die KORA-Produkte.

## A2 Der Themenverbund 5 „Rüstungsaltlasten“

### Annette Joos

Prinzipiell wird der Umgang mit den durch Altlasten belasteten Standorten in der Bundesrepublik Deutschland durch das Bundesbodenschutzgesetz (BBodSchG) und Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) geregelt. Die Problematik des Umganges mit sprengstofftypischen Verbindungen (STV) insbesondere auf ehemaligen Rüstungsaltlastenstandorten und militärischen Liegenschaften weist auch eigene Spezifika auf und wird in Deutschland seit den 80er Jahren intensiv bearbeitet. Dabei sind an einem Einzelfall verschiedene Akteure mit unterschiedlichen Zielausrichtungen, wie beispielsweise Liegenschaftseigner, Vertreter der zuständigen Behörden, Gutachter und Ingenieurbüros sowie oftmals auch Juristen, beteiligt. Die Philosophie des Leitfadens besteht daher darin, ein Minimalverständnis oder auch eine Verständigungsebene für die bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlastenstandorten unterschiedlichen Beteiligten zu schaffen. Das soll auch für diejenigen möglich sein, die sich in die Thematik der Rüstungsaltlasten einarbeiten.

Gegenwärtig sind bundesweit 3240 Standorte registriert, die in unterschiedlichem Maße mit sprengstofftypischen Verbindungen belastet sein können. Weitere Informationen hierzu enthalten:

- Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsaltlastenstandorten, UBA-Texte 43/94 (Thieme et al. 1994a, b),
- Bestandsaufnahme von Rüstungsaltlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland, Band 2: Explosivstofflexikon, Band 3: Kampfstofflexikon UBA-Texte 26/96 und 27/96 (Haas & Thieme 1996; Kopecz & Thieme 1996),
- Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf den Liegenschaften der Westgruppe der ehemals sowjetischen Truppen, UBA-Texte 36/95 (Forsthofer et al. 1995a).



Zur Erfassung, Bewertung und Sanierung von Rüstungsaltlastenstandorten sowie militärischen Liegenschaften liegen verschiedene Leitfäden und **Handlungsanleitungen** auf Bundesebene vor. Vor dem Förderschwerpunkt KORA wurden im Auftrag des BMBF andere Themen und Fragen im Zusammenhang mit den Rüstungsaltlasten und dem Verhalten von STV in der Umwelt sowie den Möglichkeiten zur Sanierung im Rahmen des Forschungsverbundes „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“ eingehend untersucht. Stellvertretend seien hier genannt:

- Erfassung und Bewertung von Militärischen und Rüstungsaltlasten DV-Modelle, UBA-Texte 35/95 (Forsthofer et al. 1995b),
- Vorgehensweise und methodische Instrumentarien bei der Untersuchung militärischer Liegenschaften, UBA-Texte 48/96 (Burkhardt et al. 1996),
- Internationale Erfahrungen der Herangehensweise an die Erfassung, Erkundung, Bewertung und Sanierung Militärischer Altlasten, UBA-Texte 4/97 (Schaefer et al. 1997),
- Aktualisierung der Stoffgefährlichkeitswerte für das Modell MAGMA, UBA-Texte 11/96 (IABG 1996).
- Leitfaden „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“ FKZ 1491064 (Michels et al. 2000)

Darüber hinaus finden sich auf den Internetseiten der Länder weiterführende länderspezifische Hinweise sowie auf der Internetseite der Oberfinanzdirektion Hannover ein Fachinformationssystem Boden- und Grundwasserschutz (FIS) ([www.ofd-hannover.de/BGWS](http://www.ofd-hannover.de/BGWS)).

Im Vordergrund der vorgenannten Arbeitspapiere stehen die Gefahrenbewertung und die Ableitung technischer Sanierungsmaßnahmen.

**Der vorliegende Leitfaden** widmet sich ergänzend hierzu den Fragestellungen, die mit natürlichen Schadstoffminderungsprozessen sprengstofftypischer Verbindungen verbunden sind. Zu den STV zählen zum einen die Primärkontaminanten (TNT, Nitrotoluolsulfonsäuren, RDX) und zum anderen die Vielzahl der durch biologische und abiotische Transformation entstandenen Verbindungen. Der LF beinhaltet gleichzeitig die wesentlichen Ergebnisse des TV 5 „Rüstungsaltlasten“ im Förderschwerpunkt KORA. Diese betrachten das Verhalten des Nitroaromaten TNT, seiner Transformationsprodukte und teilweise Hexogen sowohl in der gesättigten Zone als auch in der ungesättigten Zone. Zusätzlich werden inhomogene Schadstoffverteilungen im Oberboden sowie diskontinuierliche Austräge aus der ungesättigten Zone in Oberflächenwässer berücksichtigt.

Die Untersuchungen des TV 5 wurden stellvertretend für die Vielzahl von mit dem Sprengstoff TNT und seinen Folgeprodukten sowie mit Hexogen (RDX) belasteten Flächen in Deutschland auf den Rüstungsaltlastenstandorten Stadtallendorf in Hessen, Clausthal-Zellerfeld in Niedersachsen sowie Torgau/Elsnig im Freistaat Sachsen durchgeführt. Dabei standen bei den drei **Standortprojekten** Fragen des Verhaltens von Trinitrotoluol (TNT) im Oberboden, TNT, Mononitrotoluole (MNT), Dinitrotoluole (DNT) und Nitrotoluolsulfonsäuren (NTSS) im Kluftgrundwasserleiter sowie TNT, MNT, Nitrobenzoësäuren (NBS) und Hexogen (RDX) im Porengrundwasserleiter im Mittelpunkt (vgl. Tabelle 2).

Ein spezielles Problem, das sich bei der Analytik von Boden- und Grundwasserproben für die Durchführung technischer Sanierungsmaßnahmen auf ehemaligen Rüstungsaltlastenstandorten heraustraktallisierte, ist gerade der natürliche Rückhalt von STV und die Transformation zu polarer STV in Böden, oberirdischen Gewässern und Grundwasser. Für diese mobilen Transformationsprodukte wurde im TV 5 eine Analysenmethode (HPLC-Grundmethode) entwickelt und validiert.

Darüber hinaus konzentrierten sich die Forschungsarbeiten der **standortübergreifenden Projekte** auf folgende Schwerpunkte:

- Stoffinventarisierung, Bewertung und Prognose des Verlaufes der Schadstoffmindeungsprozesse in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone, im Grundwasserkörper von Vorflutern sowie in Gehölzen,
- Aufklärung von geo- und hydrochemischen Randbedingungen, die die Schadstoffmindeungsprozesse im Grundwasser determinieren,
- Entwicklung und Standardisierung valider Analysenverfahren,
- Untersuchung des Einflusses bevorzugter Fließwege auf Verlagerungsprozesse mittels Freilandlysimetern,
- Bewertung der Eignung von Nadelgehölzen bei der Nachnutzung von Rüstungsaltlastenstandorten.

Diese Untersuchungen wurden deshalb standortübergreifend durchgeführt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, mit denen die Übertragung der Ergebnisse vom Labor über den Technikums- zum Liegenschaftsmaßstab unterstützt und wichtige Prozessschritte bilanziert werden konnten (vgl. Tabelle 2). Die nachfolgende Tabelle fasst die fachlichen Themen schwerpunkte aller sechs Teilprojekte des TV 5 zusammen.

Tabelle 2 Forschungsgegenstand der Teilprojekte des Themenverbundes 5

Referenzstandorte stehen stellvertretend für	Standortübergreifende Projekte sichern
Verhalten partikulärer, inhomogen verteilter Quellen	Entwicklung und Standardisierung valider Analysenverfahren zur umfassenden Stoffinventarisierung und Charakterisierung des Spektrums polarer Schadstoffe
Einfluss diskontinuierlicher Auswachsungsprozesse	Einsatz von Freilandlysimetern zur Aufklärung des Prozessverständnisses Quelle – Pfad - Akzeptor
Verhalten von Nitrotoluolen in Abhängigkeit der hydraulischen Bedingungen	Bewertung der Eignung von Nadelgehölzen bei der Nachnutzung von Rüstungsaltlastenstandorten
Modellierung im Kluft-GWL	
TNT und RDX im Poren-GWL	
Einfluss der Milieubedingungen auf die Transformation	

Der vorliegende **Leitfaden** des TV 5 zeigt vor dem Hintergrund der festgestellten begrenzten Möglichkeit zur Verallgemeinerung von Ergebnissen exemplarisch Wege auf, wie natürliche Schadstoffminderungsprozesse in der Altlastenbearbeitung berücksichtigt werden können.

Der **Teil A** führt den Leser in die Thematik der Rüstungsaltlasten, Besonderheiten der Kontaminationen hinsichtlich der Quelle und Schadstofffahne sowie das Stoffspektrum der sprengstofftypischen Verbindungen ein. Abgerundet wird dieser Teil mit einem Kapitel zu besonderen rechtlichen Aspekten bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten.

Der **Teil B** ist dem Prozessverständnis der Schadstoffminderung von polaren und unpolaren STV im Boden, Grund- und Oberflächenwasser gewidmet. Das Wissen um die dabei ablauenden Transformationsprozesse und deren Erkennung und Bewertung ist die Grundlage für eine verbesserte Entscheidungssicherheit und verhältnismäßiges Handeln in der Altlasten-



bearbeitung von Rüstungsaltlastenstandorten. Bereits vorhandene Literatur wurde berücksichtigt und zitiert. Der Inhalt der Forschungsergebnisse aus dem TV 5 wird dadurch in den fachlichen Gesamtzusammenhang gesetzt.

Der **Teil C** beinhaltet verallgemeinerungsfähige und beispielhafte Empfehlungen für die Einzelfallbearbeitung, bei der von einer Arbeitsweise in vier Stufen ausgegangen wird. Das sind die Prüfung der Voraussetzung für Natural Attenuation (Stufe I), die spezifischen Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von Natural Attenuation (Stufe II), die Prognose und Entscheidung über MNA (Stufe III) und die Überwachung und Abschlusskontrolle (Stufe IV). Aus den neuen Prozesserkennissen wurden für jede Stufe umfangreiche Ableitungen erarbeitet. Für die Entwicklung der Modellierung und Erstellung einer Prognose wurden Erkenntnisse im Hinblick auf alle vier Stufen gewonnen und in einem eigenständigen Kapitel C3 zusammengefasst. Der Teil C wird durch die Darstellung der im Vorhaben verwendeten und auch neu entwickelten Methoden zur Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderung komplettiert.

Der **Teil D** umfasst die Ergebnisse aus den Untersuchungen auf den drei Referenzstandorten des TV 5. In diesen Ausführungen wurden die Problemstellung und das Vorgehen zur Untersuchung von Schadstoffminderungsprozessen dargestellt. Umfassend wurden die Ergebnisse zu Rückhalte- und Abbauprozessen in der ungesättigten und gesättigten Zone sowie im Oberflächengewässer erläutert.

Dank diesem **geschlossenem Konzept** vom Teil A Grundlagen, über den Teil B Prozessverständnis und Teil C Einzelfallbearbeitung bis zum Teil D Fallbeispiele enthält der Leitfaden alle Informationen zum Stand des Wissens über die natürliche Schadstoffminderung der STV und zeigt neue Lösungsmöglichkeiten für die Altlastenbearbeitung auf Rüstungsaltlastenstandorten unter Einbeziehung der nachgewiesenen NA-Prozesse auf.

Im **Anhang Teil E** wurden weiterführende Informationen, wie Nachweis der STV an den Standorten, Standardarbeitsanweisungen für die Bestimmung polarer STV sowie die Probennahme mit Passivsammeln, eine Stoffliste der unpolaren und polaren STV mit Abkürzungen, Synonymen, Strukturformel und CAS-Nummer, Glossar und zitierte Literatur zusammengestellt.

Weiterführende Informationen zu den einzelnen Fachthemen sind in den Forschungsberichten der Vorhaben TV 5.1 bis TV 5.5 auf der beiliegenden **CD** zu finden sowie auf der Internetseite des TV 5 im Förderschwerpunktes KORA [www.natural-attenuation.de/tv5](http://www.natural-attenuation.de/tv5).

## A3 Branchen- und Stoffcharakteristik polarer und unpolarer STV

Annette Joos, Klaus Steinbach, Alfred Preiß

### A3.1 Charakteristik der Kontamination auf Rüstungsaltlastenstandorten

Rüstungsaltlasten sind gemäß der Definition der „ALA AG Rüstungsaltlasten“ Altstandorte und Altablagerungen, von denen durch rüstungsspezifische Stoffe eine Gefährdung für das Wohl der Allgemeinheit ausgeht.

Die Altstandorte umfassen Grundstücke, auf denen insbesondere rüstungsspezifische Stoffe entwickelt, erprobt, hergestellt, verarbeitet, gelagert, abgelagert oder vernichtet (Delaborierungseinrichtungen sowie Brandplätze für Fehlchargen und Produktionsabfälle) wurden.

Bei den Altstandorten wird Art, Menge und **Vielfalt der Kontamination** durch historische, standort- und produktionsspezifische Faktoren bestimmt. Das Emissionsspektrum wird daher

wesentlich von den Standortgegebenheiten und der Nutzungshistorie geprägt. Die Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsaltlastenstandorten beinhaltet eine Darstellung und Beschreibung rüstungsrelevanter Vorgänge (Thieme et al. 1994a).

Tabelle 3 Charakteristik von Rüstungsaltlastenstandorten

Charakteristikum	Beschreibung
Genese	Alter zum Teil bis über 100 Jahre Herstellung einer komplexen organischen Verbindung über mehrere Synthesestufen, wovon jede nicht nur das gewünschte Hauptprodukt, sondern auch unerwünschte Nebenprodukte liefert
Stoffspektrum	<u>Primär</u> : eine Vielzahl von Einzelstoffen, Mischkontaminationen <u>Sekundär</u> : vielfältiges Metabolitenspektrum mit veränderter Mobilität und Toxizität
Quellencharakteristik	Boden: inhomogen verteilt, Hotspots, auch kristallines TNT Quellstärke bzgl. polarer STV ist im Boden von Niederschlagsereignissen abhängig (temporär)
Fahnencharakteristik	Festgestein: nicht kartierbar Lockergestein: großflächig mit Einzelstoffen als Tracerfunktion (RDX)
Senken	Reduzierung der Konzentrationen der STV und pol. Verbindungen durch physikalische, chemische und biologische Prozesse, insbes. Übertritt Grundwasser-Oberflächenwasser enthält ein erhöhtes Senkenpotenzial
Produktionshistorie	Geordneter Rückbau oder unkontrollierte Standortaufgabe Delaborierung / Devastierung (großflächige Sprengung)

Bei rüstungsspezifischen Stoffen handelt es sich um die Substanzklassen Explosivstoffe, chemische Kampfstoffe und Rückstände aus deren Vernichtung, Brand-, Nebel- und Rauchstoffe sowie Chemikalien, die den Kampfmitteln zur Modifikation zugesetzt wurden. Hinzu kommen produktionsbedingte Vor-, Neben- und Abfallprodukte sowie chemische und mikrobielle Umwandlungsprodukte.

Innerhalb der Explosivstoffe umfassen die Sprengstoffe die größte Gruppe. Betrachtet man die Produktionsmengen der verschiedenen Sprengstoffe, wird deutlich, dass TNT und Hexogen mengenmäßig die bedeutendsten oder auch relevantesten Sprengstoffe sind. Aus diesem Grund werden im Leitfaden TNT, seine Transformationsprodukte sowie Hexogen als die am häufigsten vorkommenden Explosivstoffe berücksichtigt.

Bei der Herstellung des TNT entstanden neben dem gewünschten Endprodukt TNT viele Zwischen- und Nebenprodukten. Das TNT, seine Zwischen- und Nebenprodukte der Produktion sowie die durch Transformation entstandenen, zumeist aromatischen Nitroverbindungen, werden unter dem **Begriff sprengstofftypische Verbindungen (STV)** zusammengefasst.

Eine Systematisierung der wichtigsten Verbindungen enthält die Tabelle 4 in Kapitel B1. Durch chemische, photolytische und mikrobielle Prozesse im Boden und in der wassergesättigten Zone sind aus diesen weitere Sekundärsubstanzen (Transformationsprodukte) entstanden, so dass heute oftmals in Wasser- und Bodenproben auf Rüstungsaltlastenstandorten ein umfangreiches Schadstoffinventar gefunden wird. Im Anhang E1 wurden für die drei Referenzstandorte alle identifizierten Verbindungen im Boden und Wasser zusammenge-



stellt. Aus dieser Systematisierung ergibt sich ein Überblick über das jeweilige Schadstoffinventar des Standortes.

Sprengstoffproduktionsstandorte wurden aufgrund des hohen Wasserbedarfes meist in grundwasserreichen und aus Tarnungsgründen mit Wald bestandenen Gegenden errichtet. Auch heute noch grenzen oft Wasserschutzgebiete für die Trinkwassergewinnung an diese Areale. Daher wird der Gefahrenbewertung und Sanierung dieser Altlasten ein hoher Stellenwert zugeordnet, um die Trinkwasserversorgung auch künftig sicherzustellen. Betrachtet man die Vorgehensweise bei der Bearbeitung, unterscheiden sich Rüstungsaltlasten generell nicht von den Altstandorten der chemischen Industrie. Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch in dem „überproportional hohen, vielfachen Gefährdungs- und Schädigungspotential, was die Bewertung solcher Altlastverdachtsflächen und die Sanierung solcher Altlasten deutlich erschwert“ (SRU 1995).

Das bereits 1995 eingeschätzte **Schädigungs- oder Gefährdungspotential eines Rüstungsaltlastverdachtsstandortes** ist in Teilbereichen höher als das ziviler Standorte (SRU 1995). Im Handbuch „Rüstungsaltlasten“ werden beispielhaft dafür folgende Ursachen genannt (Martinetz & Rippen 1996):

- Viele eingesetzte, verarbeitete und hergestellte Stoffe sind hoch toxisch, ebenso wie ihre Neben- und Folgeprodukte.
- Die Produktion und Verarbeitung von Kampf- und Explosivstoffen fand unter Kriegsbedingungen mit abwasser- und abfallintensiven Verfahren statt. Hohe Stoffverluste in der Produktion waren ebenso nachrangig wie eine Gefährdung von Mensch und Umwelt.
- Eine Reinigung oder Aufbereitung der hoch belasteten Abwässer fand nur teilweise statt. Die Abwässer wurden auf manchen Liegenschaften hauptsächlich ungereinigt versickert, in Oberflächengewässer eingeleitet oder über sogenannte Schluckbrunnen in den Untergrund verpresst.
- Abfälle, Produktionsrückstände und Fehlcharge wurden verbrannt oder deponiert.
- Durch singuläre Ereignisse (Störfälle, Explosionen, Kriegszerstörungen usw.), unsachgemäße Demontage nach Kriegsende und Umlagerung bei Umnutzung kam es zu unkontrollierten, oft weiträumigen Schadstoffverteilungen.
- Nach den Kriegen wurden Produktions- und Verarbeitungsstätten teilweise zur Sammlung, Zerlegung (Delaborierung) und Vernichtung von Munition genutzt.
- Spätere Baumaßnahmen haben häufig zu Kontaminationsverlagerungen geführt.

Die **Kontaminationen (Quelle und Schadstofffahne)** auf Rüstungsaltlastenstandorten sind durch eine Reihe von Besonderheiten charakterisiert.

In den Oberböden der Referenzstandorte finden sich neben hoch belasteten Bereichen wie Waschhäuser, Kanalsystemen und anderen Produktionsbereichen oftmals Bereiche, in denen keine eindeutig abgrenzbaren Schadstoffquellen nachweisbar sind, da Explosionen, Bombardierungen oder auch Sprengungen und undichte Kanal- und Rohrleitungssysteme eine unkontrollierte Verteilung der Produktions- und Nebenprodukte verursacht haben. Die Schadstoffe sind daher inhomogen verteilt und werden durch Niederschlagsereignisse mit unterschiedlicher Intensität ausgewaschen, mit den Sicker- und Oberflächenwässern weiter transportiert und zum Teil transformiert. Für diese inhomogen verteilten Kontaminationen gelten daher besondere Vorgehensweisen, da anhand von Stichproben nicht auf die Gesamtheit der Gefahrensituation geschlossen werden kann.

Insbesondere auf Standorten mit Kluftgrundwasserleitern stellt sich die Situation sehr kompliziert dar, da einzelne Schadstofffahnen aufgrund der komplizierten Hydrogeologie nicht

ausnahmslos kartierbar sind. Details werden ausführlich in den Standortkapiteln im Teil D beschrieben.

Eine Besonderheit stellen **Brandplätze** und **Brandplatzhalden** dar, auf denen Fehlcharge und sonstige Abfälle verbrannt sowie Kampfmittel und Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte der Produktion entsorgt wurden. Hier liegen schwer einschätzbare Mischkontaminationen vor. Zum Beispiel wurden in Torgau Asche, Munitionsreste und andere Abfälle auf einer Brandplatzhalde gelagert. Das Haldenmaterial ist u.a. mit sprengstofftypischen Verbindungen wie TNT und seinen Synthesezwischenprodukten (Dinitrotoluol, Mononitrotoluol) sowie Hexogen (RDX) kontaminiert.

Oftmals wurden für Rückstände aus der Produktion (z.B. Schlämme aus der Abwasserbeseitigung) **Halden** angelegt, die somit auch Hauptkontaminationsschwerpunkte darstellen (vgl. Tri-Halde des Standortes Stadtallendorf).

## A3.2 Stoffspektrum der sprengstofftypischen Verbindungen (STV)

### A3.2.1 Unpolare Sprengstofftypische Verbindungen

Ausführliche Informationen über sprengstofftypische Verbindungen sind im Handbuch der Rüstungsaltlasten enthalten (Martinetz & Rippen 1996). Die nachfolgenden Ausführungen dienen dem allgemeinen Verständnis.

Sprengstoffe gehören zusammen mit Initialsprengstoffen und Treibmitteln in die Gruppe der Explosivstoffe. Zu den wichtigsten brisanten Sprengstoffen gehören 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), Hexogen (RDX, Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin, Cyclotrimethylenetrinitramin), 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure), Pentaerythrittetranitrat (Nitropenta), Ethylendiamindinitrat (PH-Salz) und N-Methyl-2,4,6,N-tetranitroanilin (Tetryl). Sie kommen hauptsächlich als militärische Sprengstoffe zum Einsatz.

Von den brisanten Sprengstoffen wurden im 1. und/oder im 2. Weltkrieg hauptsächlich 2,4,6-Trinitrotoluol, Hexogen, 2,4,6-Trinitrophenol und Ethylendiamindinitrat verwendet.

Daneben sind Diethylenglykoldinitrat (DEGN), Ethylenglykoldinitrat (EGDN), Hexanitrodiphenylamin (Hexyl), Cyclotetramethylenetrinitramin (Oktogen, HMX), Nitroguanidin (NQ), 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB), Nitroxyole und Nitronaphthaline zum Einsatz gekommen. Diese werden im Rahmen dieses Leitfadens aber nicht betrachtet, da sie in beiden Weltkriegen als brisante Sprengstoffe nur eine untergeordnete Bedeutung hatten und daher auch nicht mit großflächigen Kontaminationen zu rechnen ist.

TNT wird in einem mehrstufigen Verfahren durch Nitrierung von Toluol mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitriersäure) hergestellt. Dabei entstehen zunächst 2- und 4-Nitrotoluol (2-NT und 4-NT), die dann weiter über 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol (2,4-DNT und 2,6-DNT) zum TNT nitriert werden. Als Nebenprodukte entstehen hauptsächlich 3-Nitrotoluol, 2,3- und 3,4-Dinitrotoluol sowie in geringeren Mengen 2,5-Dinitrotoluol und 3,5-Dinitrotoluol.

Das so hergestellte technische TNT enthält ca. 95 % 2,4,6-Trinitrotoluol sowie die unsymmetrischen TNT-Isomere 2,4,5-Trinitrotoluol (ca. 3 %), 2,3,4-Trinitrotoluol (ca. 1,3 %) und 2,3,6-Trinitrotoluol (ca. 0,3 %). Zur Abtrennung der Isomere wurde das Rohprodukt mit Natriumsulfit-Lösung gewaschen. Hierbei bilden sich aus den unsymmetrischen TNT-Isomeren die gut wasserlöslichen Dinitrotoluolsulfonsäuren, vorwiegend die 2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3 und die 2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5.



Die Abwässer der Sulfitwäsche aus der Sprengstoffherstellung, die hohe Konzentrationen an TNT, Dinitrotoluolsulfonsäuren und weiteren Synthesenebenprodukten enthielten, wurden nach Neutralisation mit Kalk meist direkt in die Vorfluter geleitet und gelangten damit in die Umwelt, wo sie noch heute nachgewiesen werden.

Aufgrund seiner guten Lagerstabilität und seiner hohen Brisanz war Hexogen (RDX) im 2. Weltkrieg neben TNT der am zweithäufigsten verwendete Sprengstoff. Hexogen wird durch Nitrierung von Hexamethylentetramin, dem Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Ammoniak, mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt. Das Produkt fällt bei Verdünnen der konzentrierten Reaktionslösung mit Wasser aus. Zur sicheren Durchführung der schwierigen Reaktion und zur Optimierung des Prozesses wurden mehrere verschiedene modifizierte Synthesewege entwickelt. Bei einigen Verfahren bildet sich als Nebenprodukt der Synthese der ebenfalls hochbrisante und persistente Sprengstoff Oktogen (HMX) (Thieme et al. 1994a).

Die Verbindungen Nitropenta und Hexyl wurden in dieser zusammenfassenden Übersicht erwähnt, da sie für eine Aufnahme in die BBodSchV neben vier weiteren Verbindungen als prioritäre STV diskutiert werden. Grund hierfür ist, dass eine validierte und abgesicherte genormte Methode zur Bestimmung des Gehalts von unpolaren STV in Böden derzeit nicht vorliegt, aber in einem Arbeitskreis des DIN-Ausschusses vorbereitet wird. Mit Ausnahme von TNT und Hexogen, die mengenmäßig die relevantesten Substanzen darstellen, basiert die Auswahl der durch das Verfahren zu bestimmenden Verbindungen dabei im Wesentlichen auf dem Umfang der verfügbaren Wirkdaten. Es wurden die folgenden Substanzen ausgewählt, für die die meisten Wirkdaten vorliegen:

- 2,4-Dinitrotoluol
- 2,6-Dinitrotoluol
- 2,4,6-Trinitrotoluol
- Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)
- Hexogen (RDX)
- Nitropenta (PETN)

### A3.2.2 Polare sprengstofftypische Verbindungen

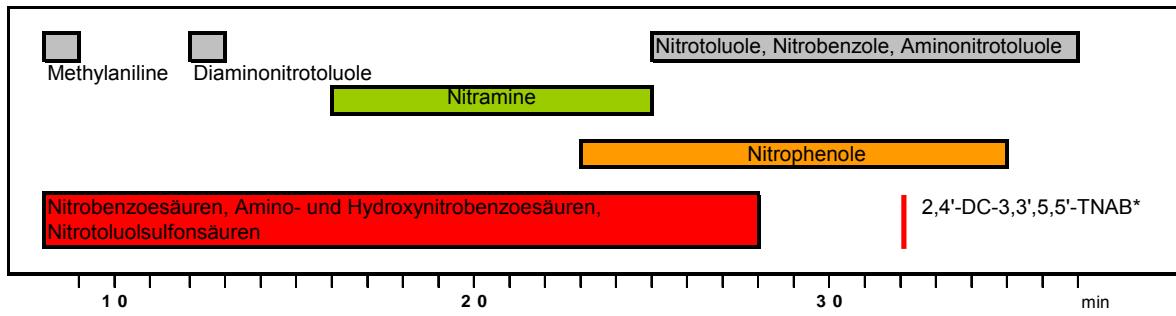
Wegen des fließenden Überganges von den sogenannten „unpolaren“ zu polaren Verbindungen, ist eine wissenschaftlich eindeutige Definition **polarer STV** schwierig. Daher wird eine Definition vorgeschlagen, die die Extrahierbarkeit mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase zugrunde legt. Gemäß dieser Definition werden Stoffe, die sich bei pH 7 **nicht oder nur zu einem geringen Anteil** mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahieren lassen, als polare STV bezeichnet. Dies sind hauptsächlich saure polare Nitroverbindungen wie:

- Mono-, Di- und Trinitrobenzoësäuren,
- Aminonitro- und Aminodinitrobenzoësäuren,
- Hydroxynitro- und Hydroxydinitrobenzoësäuren,
- Dinitrotoluolsulfonsäuren sowie
- Mono-, Di- und Trinitrophenole.

Dagegen lassen sich basische polare Nitroverbindungen, wie z.B. Methylaniline bei pH 7 gut extrahieren und werden daher per Definition nicht erfasst (vgl. Abbildung 1).

Die Nitramine Hexogen und Oktogen sind als Grenzfälle zu betrachten, da unter den angegebenen Bedingungen mit Dichlormethan deutliche Anteile extrahierbar sind. Das Oktogen ist persistenter als Hexogen und wird auf dem Standort Torgau/Elsnig nachgewiesen.

Abbildung 1 zeigt die HPLC-Retentionszeitbereiche der polaren und der nach o.g. Definition sog. „unpolaren“ STV (grau unterlegt), die mit dem Analysenverfahren für polare STV ermittelt wurden. Die ausführliche Beschreibung der Analysemethode befindet sich im Anhang E2.



\*) 2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol

Abbildung 1 Retentionszeitbereiche von STV unter den Bedingungen des entwickelten Analysenverfahrens (Preiß)

Die polaren STV sind im Hinblick auf die Untersuchung natürlicher Schadstoffminderung wichtig, da sie sowohl als Nebenprodukt der Produktion (NTSS und teilweise NTBS) als auch als Transformationsprodukte vorkommen. Wegen ihrer hohen Mobilität im Wasser stellen die polaren STV, als Bestandteil des Gesamtspektrums an STV, eine potentielle Gefahr für das abstromige Grund- und Oberflächenwasser dar.

Eine Liste aller an den Standorten identifizierter polarer STV einschließlich Literaturangaben sowie die Abkürzungen der verwendeten Stoffe befinden sich im E1. Aus dieser Systematisierung ergibt sich ein Überblick über das jeweilige Schadstoffinventar der bearbeiteten Standorte.

## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten<sup>1</sup>

**Eike Albrecht, Hans Jürgen Wolff, Wolfgang Spyra**

### A4.1 Vorbemerkungen und Grundlagen

Die Sanierung einer Rüstungsaltlast ist rechtlich nicht anders zu behandeln als andere Altlasten. Insofern sind dieselben rechtlichen Voraussetzungen und Grundlagen anzuwenden. Eine Ausnahme bildet die Auswahl des Sanierungspflichtigen. Dies gilt auch für die Nutzung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse. Ob und inwieweit die natürliche Schadstoffminderung an einem Standort im Rahmen einer Sanierung berücksichtigt werden kann, ist ein umstrittenes und rechtlich noch nicht abschließend geklärtes Thema. Die LABO-Beschlüsse aus den Jahren 2005<sup>2</sup> und 2000<sup>3</sup> sowie das Gutachten von Steiner<sup>4</sup> sollen hier ohne Ein-

1 Die Ausführungen stellen eine rechtswissenschaftliche Auffassung der Autoren dar, deren Übereinstimmung mit der geltenden Rechtssprechung und dem Verwaltungsvollzug noch zu prüfen ist.

2 LABO Beschluss zur Abgrenzung zwischen Bundes-Bodenschutzgesetz und Wasserrecht (2. Teil) vom 12./13.9.2005.



## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von RüstungsaltlastenOF

schränkungen als Grundlage dienen. Unter anderem auf den Ergebnissen vom BMBF Förderschwerpunkt KORA beruhend, wird eine stärkere Einbeziehung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen in die Bodenschutz- und Altlastenverordnung diskutiert.

Normalerweise sehen sowohl das Wasser- als auch das Bodenschutzrecht vor, dass Kontaminationen im Boden und/oder Grundwasser/Gewässer, insbesondere Art, Ort und räumliche Ausdehnung der Kontaminationen, Kontaminationspfade, etc. umfassend aufzuklären sind, bevor Maßnahmen zur Sanierung ergriffen werden können. Eine solche Aufklärung ist auch bei Kontaminationen durch STV grundsätzlich durchführbar, aber gerade aufgrund der Komplexität der Schadensfälle auf großflächigen Rüstungsaltlastenstandorten aus wirtschaftlichen Gründen in vielen Fällen nicht leistbar. Entscheidende Unterschiede eines Schadens durch STV im Vergleich zu Kontaminationen mit Schadstoffen wie SM, MKW, CKW sind:

- inhomogen verteilten feste Schadstoffe in der ungesättigten Zone,
- erhöhte Mobilität der Transformationsprodukte und veränderte Schadstoffspektren nach Störung der ungesättigten Zone,
- Auswaschungsprozesse aus der ungesättigten Zone in Abhängigkeit von Niederschlagsereignissen, damit verbunden Transformation und Bildung veränderter Schadstoffspektren in der gesättigten Zone,
- Toxizität der Ausgangsverbindungen und teilweise der entstehenden Transformationsprodukte sowie
- die Langfristigkeit der NA-Prozesse.

Welche Prozesse bevorzugt ablaufen, ist von den Standortgegebenheiten abhängig und muss im Einzelfall untersucht werden. Ausführliche fachliche Informationen sind in den Kapiteln B, C und D nachzulesen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass auch, wenn alle wesentlichen STV und Transformationsprodukte analytisch nachgewiesen bzw. durch andere Erkenntnisse zweifelsfrei identifiziert wurden, noch keine Aussage getroffen ist, welche toxikologische Wirkung sie bezogen auf die Schutzgüter haben. Dies ist vor allem unter zwei Gesichtspunkten erheblich:

- Erstens ist bei den langen Reaktionszeiträumen bei STV nicht davon auszugehen, dass in größerem Umfang bereits Stoffe in der Endstufe der Transformation vorliegen. Daher sind vor allem auch Zwischenprodukte zu beachten.
- Zweitens kann jede einzelne Substanz allein, aber auch in Kombination mit anderen Substanzen Wirkungen haben, die zu umweltrechtlichen Maßnahmen Anlass geben.

Die umfassende Darstellung von Rüstungsaltlastenstandorten ist oftmals technisch, zeitlich und finanziell überdurchschnittlich aufwendig und zwingt daher zu innovativen, möglichst pragmatischen Lösungen, um diesen Altlastenfällen überhaupt angemessen begegnen zu können. Beispiele finden sich dafür im Kapitel C und D. Daraus ist deutlich erkennbar, dass das bislang vorhandene Wissen zum Verhalten sprengstofftypischer Verbindungen in der ungesättigten und gesättigten Zone um wertvolle neue Kenntnisse erweitert wird:

- umfassende Darstellung zum Prozessverständnis von polaren und unpolaren STV als Grundlage für die Entwicklung von standortspezifischen prozessorientierten Modellvorstellungen,

3 LABO Positionspapier September 2000 – Abgrenzung zwischen Bundes-Bodenschutzgesetz und Wasserrecht.

4 Schlussbericht, KORA TV 8, Untersuchung der rechtlichen Rahmenbedingungen für den kontrollierten natürlichen Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminiert Böden und Grundwässer, bearbeitet von Nikolaus Steiner (Steiner Gutachten), S. 64 ff.

- Methoden und Verfahren (analytische Bestimmungen mit HPLC-Grundmethode, Probennahme mit Passivsammlern) sowie
- daraus resultierende Empfehlungen für die Einzelfallbearbeitung (methodisches Vorgehen, Leitverbindungen).

Diesen neuen fachlichen Erkenntnissen kann sich auch der rechtliche Rahmen bezüglich der Bewertung von Sanierungsoptionen für Rüstungsaltlastenstandorte nicht verschließen. Jede Bearbeitung bleibt jedoch eine Einzelfallentscheidung. Sie basiert stets auf den rechtlichen Gegebenheiten, auch den von Rüstungsaltlasten. So orientieren sich die rechtlichen Möglichkeiten der Einbeziehung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Sanierung von Rüstungsaltlasten an deren Wirksamkeit. Die Begriffe, die hier Verwendung finden, sind Natural Attenuation (NA), Monitored Natural Attenuation (MNA) und Enhanced Natural Attenuation (ENA). Sie sind in den Handlungsempfehlungen der LABO definiert<sup>5</sup> und finden in diesem Definitionsraum hier ihre Anwendung.

Ausgangspunkt von Überlegungen zur Berücksichtigung von NA ist die Klärung, in welchem Umfang und unter welchen Randbedingungen nennenswerte Schadstoffminderung am jeweiligen Standort, wie beispielsweise die Mineralisierung der MNT in der gesättigten oder mikrobiologische und photolytische Transformationen von TNT, DNT, TNB und MNT in Gewässern nachgewiesen werden. Wie wirksam diese Prozesse im Einzelfall sind, hängt von vielen Imponderabilien ab. Aber gerade bei den schwierigen Fällen sollte darüber nachgedacht werden, ob diese Prozesse nicht möglicherweise zu höheren Abbauleistungen stimuliert werden könnten. Kann für den optimierten Prozess, der dann zu einem ENA-Prozess wird, der qualitative und quantitative Nachweis erbracht werden, dass dieser bedeutsame Abbauraten zeigt, ist eine rechtliche Hürde genommen, die zu einer neuerlichen Betrachtung und Bewertung durch die Behörde führen muss.

In diesem Zusammenhang soll dieses Kapitel die Erkenntnisse über Festlegung, Transformation und Abbau von STV als fachliche Grundlage in die Bearbeitung von Rüstungsaltlasten einbezogen werden, die durch besondere rechtliche Aspekte gekennzeichnet sind. Im Folgenden werden diese besonderen rechtlichen Aspekte genannt.

- Natürliche Schadstoffminderungsprozesse, NA

Aufgrund der gesetzlichen Bestimmungen des Bundes-Bodenschutzgesetzes ist eine Sanierung einer Rüstungsaltlast alleine über NA-Prozesse ausgeschlossen. NA-Prozesse sind lediglich beurteilungserhebliche Standortgegebenheit nach § 4 Abs. 4 BBodSchV.<sup>6</sup> Aber denkbare NA-Prozesse, wie sie in den Referenzbeispielen nachgewiesen worden sind, sollen Anlass zu Überlegungen geben, ob in einem anderen Einzelfall einer Rüstungsaltlast diese natürlich ablaufenden Prozesse ebenfalls nachweisbar und von Bedeutung sein könnten. Um diesen Überlegungen überhaupt Raum geben zu können, bedarf es des Nachweises von NA. Hierzu gibt es viele Wege, auf die im Leitfaden insbesondere beim Prozessverständnis eingegangen wird.

- Beobachtete natürliche Schadstoffminderungsprozesse, MNA

Gegenstand einer MNA ist die quantitative Beurteilung von Schadstoffminderungsprozessen ohne anthropogenen Eingriff, da der Nachweis von NA bereits erfolgt sein muss. Sie kann rechtlich im Sinne einer Sanierungsleistung keine Berücksichtigung finden, kann aber Teil einer mit der Behörde abzusprechender Sanierungsmaßnahme sein. Sie kann beim Nachweis der Effektivität eines stimulierten natürlichen Abbauprozesses dann berücksichtigt wer-

---

5 LABO Positionspapier vom 1.6.2005 – Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung, S. 7 ff. m.w.N.; Steiner Gutachten, S. 48 ff.

6 Steiner, Gutachten, S. 4; Bickel, BBodSchG, 4. Aufl. 2004, § 4 Rdnr. 53.



## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten0F

den. Bislang ist MNA nach erfolgter Quellsanierung als Nachsorge in Einzelfällen (Stadtalendorf, Torgau) angewendet worden.

- Unterstützte natürliche Abbauprozesse, ENA

Die Unterstützung natürlicher Abbauprozesse soll dazu führen, dass der bei den natürlichen Abbauprozessen ohne anthropogenen Eingriff festgestellte Abbau durch aktives menschlichen Handelns optimiert und damit deutlich verbessert wird. Mit dem Nachweis der Effektivität der ENA ist die Behörde gehalten, eine Prüfung vorzunehmen, ob die für den Einzelfall nachgewiesenen Abbauleistungen als eigene Sanierungsmethode oder in Verbindung mit anderen Maßnahmen geeignet sind, als Sanierung nach §§ 2 Abs. 7 BBodSchG anerkannt zu werden.

### A4.2 Ausgewählte rechtliche Aspekte bei Rüstungsaltlasten

Rüstungsaltlasten und die sie charakterisierenden STV unterliegen fachlichen Besonderheiten, die bei normalen Altlasten regelmäßig nicht vorliegen. Deshalb ist hinsichtlich dieser Besonderheiten zu fragen, ob und inwieweit die für normale Altlasten geltenden Regeln anzupassen sind. Ermächtigungsgrundlage für Sanierungsanordnungen ist zunächst § 10 BBodSchG. Handelt es sich um eine Altlast im Sinne der Definition des § 2 Abs. 5 BBodSchG, dann kommt als Ermächtigungsgrundlage darüber hinaus § 16 BBodSchG in Betracht. Der Unterschied zwischen einer sonstigen Anordnung nach § 10 BBodSchG und einer ergänzenden Anordnung zur Altlastensanierung nach § 16 BBodSchG liegt vor allem darin, dass die Anordnung nach § 16 BBodSchG Konzentrationswirkung entfaltet, also bestimmte andere Genehmigungen mit einschließt. Nachfolgend werden vier Aspekte als wichtige Voraussetzung bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten diskutiert.

#### A4.2.1 Erste Voraussetzung: Vorliegen einer Gefahr

Voraussetzung für die Rechtmäßigkeit behördlicher Sanierungsanordnungen ist nach §§ 10, 4 BBodSchG das Vorliegen einer Gefahr, erheblichen Belästigungen oder Nachteilen. Eine Gefahr ist eine Sachlage, bei der bei ungehindertem Ablauf des zu erwarteten Geschehens mit hinreichender Wahrscheinlichkeit ein polizeilich geschütztes Rechtsgut geschädigt wird.<sup>7</sup> Das Bundes-Bodenschutzgesetz legt mit dem Einschluss von erheblichen Nachteilen oder erheblichen Belästigungen für den einzelnen oder die Allgemeinheit (also für andere Schutzgüter als den Boden) die Eingriffsschwelle niedriger an als im allgemeinen Polizeirecht.<sup>8</sup>

Um festzustellen, ob eine Gefahr, erhebliche Belästigungen oder Nachteile vorliegen, bedarf es einer sorgfältigen Ermittlung der tatsächlichen Grundlagen. Nicht ausreichend ist daher beispielsweise, dass auf einem Grundstück mit Abfällen umgegangen worden ist.<sup>9</sup> Die in § 9 Abs. 1 BBodSchG geregelte orientierende Untersuchung dient der Vorbereitung der Detailuntersuchung nach § 9 Abs. 2 BBodSchG<sup>10</sup> und wird auf der Grundlage von „Anhaltspunkten“ für das Bestehen einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast durchgeführt. Als Anhaltspunkt wird zunächst jede plausible Begründung für eine Vermutung verstanden.<sup>11</sup> § 3 Abs. 1 BBodSchV gibt Hinweise, was unter „Anhaltspunkte“ i.S. des § 9 Abs. 1 BBodSchG zu

<sup>7</sup> Pieroth/Schlink/Kniesel, Polizei- und Ordnungsrecht, 4. Aufl. 2007, § 4 Rdnr. 2.

<sup>8</sup> Siehe hierzu Sparwasser/Engel/Vosskuhle, Umweltrecht, 5. Aufl. 2003, S. 601; 607 m.w.N.; Kloepfer, Umweltrecht, 3. Aufl. 2004, S. 1035 f.

<sup>9</sup> Koch, Umweltrecht, 2. Aufl. 2007, § 8 Rdnr. 32.

<sup>10</sup> LABO Positionspapier vom 1.6.2005 – Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung, S. 8 ff; zum Ganzen auch Sparwasser/Engel/Vosskuhle, Umweltrecht, 5. Aufl. 2003, § 9 Rdnr. 133 ff.; Knopp/Albrecht, Altlastenrecht in der Praxis, 2. Aufl. 1998, Rdnr. 67 ff., jew. m.w.N.

<sup>11</sup> Bickel, BBodSchG, 4. Aufl. 2004, § 2 Rdnr. 18.

verstehen ist. Solche liegen bei Rüstungsaltlasten vor, wenn u.a. mit Schadstoffen wie TNT und Transformationsprodukten in erheblicher Menge oder über einen längeren Zeitraum umgegangen wurde, oder bei bestimmten Betriebs-, Bewirtschaftungs- oder Verfahrensweisen sowie Störungen des Betriebs, bei denen jeweils nicht unerhebliche Einträge solcher Stoffe in den Boden vermutet werden können. Ergänzend lassen sich Anhaltspunkte aus dem Austrag von Schadstoffen aus dem Boden bzw. Austreten von Wasser mit erheblichen Schadstofffrachten oder erhöhte Schadstoffgehalte in Pflanzen am Standort entnehmen.

Bei der Beurteilung, ob eine Gefahr besteht, ist auch der seltene Fall zu berücksichtigen, dass die Gefahr für Schutzgüter steigen kann. Ursache können sowohl eine gleichbleibende Kontamination als auch Restkontaminationen sein, bei denen durch Niederschläge oder Veränderung der Lagerung der STV (Störung durch Bodenaushub) die Verfügbarkeit und Mobilität der Schadstoffe erhöht wird, wodurch wiederum veränderte Schadstoffspektren mit veränderter Toxizität entstehen können.

Die Untersuchungen zu NA-Prozessen von STV-Kontaminationen unterliegen auch dem Verhältnismäßigkeitsgrundsatz. Das bedeutet, dass unter Umständen eine bis in die letzte Einzelheit gehende Untersuchung unzulässig werden kann, wenn geklärt ist, welche STV und Transformationsprodukte in welchen Konzentrationen an welchem Punkt des Reaktionsraumes vorhanden sind, und auf welche Weise sie am besten beseitigt werden kann. Wichtig in diesem Entscheidungsschritt ist, ob der favorisierte Lösungsansatz realisiert werden soll. Das Ziel kann darin bestehen, über die Suche nach Hotspots die Betrachtungen von Teilflächen zu ermöglichen und somit zu einer prioritären Vorgehensweise zu gelangen.

Lässt man beispielsweise zu, TNT und TNB durch mikrobielle und photolytische Reaktionen in einem Oberflächengewässer abzubauen, beschränken sich die Untersuchungsmaßnahmen im wesentlichen auf die Ermittlung der Eintragsquellen, des natürlichen Schadstoffminderungspotenzials sowie die Belastung des Gewässerabflusses.

#### A4.2.2 Zweite Voraussetzung: Auswahl eines Sanierungspflichtigen

Die Auswahl des Sanierungspflichtigen ist in Bezug auf Rüstungsaltlasten differenzierter als sonst üblich durchzuführen. Die allgemeinen Grundsätze des § 4 Abs. 3, 5 und 6 BBodSchG gelten nur für Altstandorte der gewerblichen Sprengstoffindustrie. Sanierungspflichtig sind insbesondere der Verursacher sowie dessen Gesamtrechtsnachfolger. Gegen deren Inanspruchnahme bestehen insbesondere vor dem Hintergrund des im Umweltrecht geltenden Grundprinzips der Verursacherverantwortlichkeit grundsätzlich keine Bedenken.

Die größten Rüstungsaltstandorte sind Rüstungsbetriebe, die zur Wiederaufrüstung der deutschen Wehrmacht und zur Sicherstellung ihrer Munitionsversorgung im Zeitraum von 1933 bis zur Kapitulation des Deutschen Reiches am 8. Mai 1945 im staatlichen Auftrag, gebaut und betrieben wurden. Auftraggeber für diese Werke war das Deutsche Reich, vertreten durch die Oberkommandos der Teilstreitkräfte Heer, Marine und Luftwaffe. Zu unterscheiden ist zwischen den Kampf- und Sprengstofffabriken, die nach privat-rechtlichen Rahmen, vielfach nach dem sog. „MONTAN-Schema“,<sup>12</sup> gebaut und betrieben wurden und den Munitionsanstalten (Munas), die als Staatsbetriebe öffentlich-rechtlich organisiert waren.<sup>13</sup>

Zumindest in Bezug auf die Verantwortlichkeit der Muna Hambühren hat das Bundesverwaltungsgericht durch Urteil vom 3. November 2005<sup>14</sup> entschieden, dass unter die Erlöschungs-

---

<sup>12</sup> Peine, NuR 2005, 151.

<sup>13</sup> Knopp, in: Knopp/Löhr, Bundes-Bodenschutzgesetz in der betrieblichen und steuerlichen Praxis, 2000, Rdnr. 247.

<sup>14</sup> BVerwG, NVwZ 2005, 354f. = NuR 2006, 433 ff.



## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten0F

regel des § 1 Nr. 1 AKG<sup>15</sup> auch materielle Ordnungspflichten des Deutschen Reiches fallen. Ob dies auch für nach „MONTAN-Schema“ handelnde Firmen gilt, ist noch nicht abschließend geklärt.<sup>16</sup> Damit ist die Bundesrepublik Deutschland als teilidentisches Rechtssubjekt des Deutschen Reiches zumindest für solche Umweltschäden nicht verantwortlich, deren Ursache auf den Betrieb der im staatlichen Auftrag betriebenen Munitionsanstalten zurückzuführen ist.

Anderes gilt im Hinblick auf Umweltschäden, die aus der auf alliierten Befehl erfolgten Demontage und Demilitarisierung bzw. Entmilitarisierung der ehemaligen Kampf- und Sprengstoffbetriebe und der beschlagnahmten deutschen Munitionsbestände resultieren. Hier hat das Bundesverwaltungsgericht hat durch Urteil vom 14. Juni 2006<sup>17</sup> entschieden, dass dem Land entstehende Kosten einer Kampfmittelberäumung zu den vom Bund zu tragenden Aufwendungen gemäß Art. 120 Abs. 1 Satz 1 GG gehören.

Erforderlich ist aber, dass der Umweltschaden im Zuge der Demontage entstanden ist und nicht im Rahmen der Produktion. Dies könnte im Einzelnen zu Nachweisschwierigkeiten führen.

Ferner ist der Grundstückseigentümer sanierungspflichtig. Dies erscheint auch grundsätzlich wegen Art. 14 Abs. 2 Satz GG (Sozialpflichtigkeit des Eigentums) gerechtfertigt. Das Bundesverfassungsgericht hat in seiner Entscheidung vom 16. Februar 2000<sup>18</sup> Stellung zu möglichen Grenzen der Inanspruchnahme des Grundstückseigentümers bezogen. Sie ist auch für den Eigentümer einer Rüstungsaltlast einschlägig. Ob diese Entscheidung, die i.Ü. fälschlicherweise immer wieder als Entscheidung zur Haftungsbegrenzung des Grundstückseigentümers bezeichnet wird, auch nach Inkrafttreten des Bundes-Bodenschutzgesetzes überhaupt einschlägig ist, soll hier – trotz Einwänden – unterstellt werden.

Tatsächlich hat das Bundesverfassungsgericht die umfängliche und gleichrangige Haftung des Grundstückseigentümers in Altlastenfällen nicht beanstandet, sondern hat lediglich eine Begrenzung der Kostentragungspflicht vorgesehen. Aus dieser Entscheidung lassen sich Rückschlüsse darauf ziehen, ab wann nach § 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG eine Sanierung für den Verpflichteten unzumutbar sein soll. Ist sie unzumutbar, dann besteht lediglich die Verpflichtung zu Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen. Die Bundesverfassungsgerichtentscheidung gibt i.Ü. nur für den Grundstückseigentümer Anhaltspunkte für eine Kostenbelastungsgrenze. Kriterien für eine Unzumutbarkeit der Sanierung für andere Verpflichtete lassen sich hieraus nicht ziehen.

Die Frage der Zumutbarkeit einer Sanierung durch den Eigentümer stellt sich in besonderer Weise bei den Rüstungsaltlasten, bei denen der Umfang der Ausgangsverbindungen sowie die Vielzahl der Transformationsprodukte und teilweise deren Toxizität die Sanierung in vielen Fällen außerordentlich teuer macht. Das Bundesverfassungsgericht hat die Inanspruchnahme des Eigentümers hinsichtlich seiner Kostenbelastung unter gewissen Voraussetzungen auf den Verkehrswert des Grundstücks im nicht kontaminierten Zustand begrenzt. Keine Begrenzung wird jedoch vorgenommen, wenn der Eigentümer bei Erwerb die Kontamination kannte oder hätte kennen müssen. Ob dies der Fall ist oder nicht, ist im Einzelfall zu prüfen.

Jedenfalls bedeutet diese Entscheidung des Bundesverfassungsgerichts für die Anordnung einer Sanierung, dass rein rechtlich die Frage der Haftungsbegrenzung grundsätzlich keine Rolle spielen dürfte, weder bei der Frage der Auswahl des Verantwortlichen, noch bei der

<sup>15</sup> Allgemeines Kriegsfolengesetz (AKG) vom 05.11.1957.

<sup>16</sup> Siehe hierzu Peine, NuR 2005, 151 (155).

<sup>17</sup> Städte- und Gemeinderat 2006, Heft 9.

<sup>18</sup> BVerfGE 102, 1.

Frage der Sanierungsdurchführung. Nimmt die Behörde trotz bestehender Begrenzung der Kostentragungspflicht den Eigentümer in Anspruch, kann dies zur Folge haben, dass die vom kostenpflichtigen Eigentümer nicht zu tragenden Kosten bei Fehlen anderer Verantwortlicher von der öffentlichen Hand zu tragen sind.

#### A4.2.3 Dritte Voraussetzung: Auswahl einer Sanierungsmethode

Hinsichtlich der Entscheidung für eine Sanierungsmethode ist die Behörde grundsätzlich frei, wobei in der Praxis regelmäßig der Sanierungspflichtige im Rahmen der Sanierungsuntersuchung einen Vorschlag zur Sanierungsplanung vorlegt. Sie entscheidet nach Ermessen, ist aber natürlich an den Verhältnismäßigkeitsgrundsatz gebunden.<sup>19</sup> Die Behörde kann also auch Sanierungsmaßnahmen in Kombination mit der Nutzung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse anordnen. Stuft sie eine Sanierung als wirtschaftlich unzumutbar ein, kann sie sogar nur Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen anordnen. In Bezug auf Rüstungsaltlasten dürfte gerade der wirtschaftliche Aspekt, das Ermessen der Behörde weitgehend beschränken und einer verstärkten Zulassung von MNA-Konzepten Räume eröffnen. Das kann beispielsweise für den Fall zutreffen, wenn nach der Sanierung von Hotspots die Dekontamination noch vorhandener Restbelastungen zu einer erheblichen Kostenbelastung des Sanierungspflichtigen führt. Ein Beispiel hierfür stellt ein Referenzstandort dar, bei dem nach umfangreicher Dekontamination der STV-Belastung der ungesättigten Zone durch hydraulische Barrieren als Sicherungsmaßnahme verhindert wird, dass belastetes Wasser in die Brunnenfassung der Trinkwassergewinnung gelangt, und im übrigen auf MNA-Konzepte abgestellt wird.

Darüber hinaus haben sich in der Sanierungspraxis der Rüstungsaltlasten bislang keine standardisierten Methoden durchsetzen können. Ein wesentliches Element der on-site und off-site Sanierung ist der Bodenaushub. Wird er bei Kontaminationen mit STV angewendet, müssen das dabei entstehende veränderte Schadstoffspektrum und die Erhöhung des Stoffaustretes durch verstärkte Verfügbarkeit und Mobilisierung der Transformationsprodukte als unmittelbare Folgen bei der Bewertung der Sanierungsvarianten berücksichtigt werden. Damit stellt sich beispielsweise die Frage, ob der für viele Schadensfälle anzuwendende Bodenaushub bei Rüstungsaltlasten sinnvoller als andere konzeptionelle Ansätze ist. Bei dieser Beurteilung sind die Verhältnismäßigkeit und das Ermessen sehr sensible Faktoren.

Bei der Ermessensausübung sind die unterschiedlichen Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. So liegt der Referenzstandort Stadtallendorf beispielsweise in der Zone 2 und 3 der Trinkwassergewinnung für gesamt Mittelhessen. Damit erscheint eine über Jahrzehnte gestreckte Sanierung und Nutzung von NA-Prozessen aus wirtschaftlichen, sozialen und politischen Erwägungen schwer zu rechtfertigen. Besonders die Gefährdungen für das Trinkwasser sind ein ermessensbedeutsamer Faktor und rechtfertigen entsprechend umfangreiche und kostspielige Maßnahmen.

#### A4.2.4 Vierte Voraussetzung: Verhältnismäßigkeit der Anordnung

Jedes staatliches Handeln muss dem verfassungsrechtlichen Grundsatz der Verhältnismäßigkeit entsprechen. Das bedeutet, die angeordnete Maßnahme muss geeignet, erforderlich und angemessen sein. Geeignet ist die Maßnahme, wenn sich mit ihr das angestrebte Ziel erreichen lässt. Erforderlich ist die Maßnahme, wenn es sich um das für die Zielerreichung mildeste Mittel handelt. Angemessen (oder verhältnismäßig im engeren Sinne) ist die Maßnahme, wenn die Nachteile der Maßnahme nicht völlig außer Verhältnis zu den Vorteilen stehen, die sie bewirkt. Ist einer der Punkte nicht erfüllt, ist die Maßnahme rechtswidrig.

---

<sup>19</sup> Zum Begriff siehe die Definition im LABO Positionspapier vom 1.6.2005 – Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung, S. 18, Fn. 9.



## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten0F

Bei der Altlastensanierung im Allgemeinen, aber besonders bei Rüstungsaltlasten stellt diese Frage wegen der Komplexität eine nicht zu unterschätzende Schwierigkeit dar. Gerade die Verschiedenartigkeit der Schadstoffe, ihrer Zwischen- und Transformationsprodukte sowie die erhöhte Mobilität der polaren Verbindungen macht die Entscheidung darüber schwierig, ob eine vorgesehene Maßnahme überhaupt erfolgreich sein kann. Hinzu kommen häufig erhebliche Unsicherheiten in Bezug auf die Standorte von „Hotspots“ und Kontaminationspfaden. Eine Komplettsanierung großer Standorte mit vollständigem Bodenaustausch bzw. vollständiger Bodensanierung wäre zwar eine geeignete Maßnahme zur Beseitigung der Quellen in der ungesättigten Zone, würde aber bei entsprechender Dimension jeden vernünftigen Kostenrahmen sprengen und wäre somit unverhältnismäßig im engeren Sinn. Insofern gebietet es der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz, bei Rüstungsaltlasten auch innovative und auf den Einzelfall ausgerichtete Sanierungskonzepte, zu prüfen, sofern der Sanierungspflichtige, beispielsweise im Rahmen des Abschlusses eines Sanierungsvertrags einverstanden ist. Hierzu zählt auch die Einbeziehung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse, die durch entsprechende Maßnahmen unterstützt werden könnten. Diese Prüfung sollte über die Stufen von Labor- und Technikumsuntersuchungen bis hin zur Maßstabsübertragung auf die Liegenschaft führen und ermöglicht über die Entscheidungsstufen ein gesichertes Handeln.

Reichen im Einzelfall NA-Prozesse aus, um nachweislich die Gefahrenabwehr sicher zustellen, ist zunächst eine gewisse technische Unterstützung der NA-Prozesse geboten. Diese ist dann als ENA unter die Definition der Sanierung im Sinne des § 2 Abs. 7 BBodSchG einzurichten.

Der Verhältnismäßigkeitsgrundsatz ist nicht nur bei der Sanierungsanordnung, sondern auch bei der Anordnung von Untersuchungsmaßnahmen zu beachten. In welchem Umfang Untersuchungsmaßnahmen bei extrem großen Liegenschaften dann im Einzelnen durchzuführen sind, ist nach Verhältnismäßigkeitsgesichtspunkten zu beurteilen. Gerade bei Rüstungsaltlasten stellt sich teilweise die Frage, ob nicht zugunsten einer vollständigen Dekontamination tatsächlich die Entscheidungsgrundlagen bis ins letzte Detail abgesichert sein müssen. Tatsächlich wird man wegen der Vielgestaltigkeit der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte kein sicheres Ergebnis erhalten.

Möglicherweise können bei sehr großen Liegenschaften nachgewiesenermaßen unbelastete Teilstücke durch Grundstücksteilung nach § 19 BauGB aus dem Untersuchungsverbund herausgenommen werden.

Die zentrale Konkretisierung des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes findet sich in § 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG. Dieser besagt, dass, soweit eine Sanierung unzumutbar ist, sonstige Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen durchzuführen sind. Unklar ist, was unzumutbar in diesem Zusammenhang bedeutet. Hier wird regelmäßig die wirtschaftliche Unzumutbarkeit genannt. Was wirtschaftlich zumutbar ist oder nicht, ist im Gesetz selbst nicht ausdrücklich geregelt. Ansatzpunkte finden sich in § 25 BBodSchG, der Wertausgleichsregelung. Wirtschaftlich unzumutbar ist auch eine Kostenbelastung über den von der Verfassung nach den Maßstäben der o.g. Bundesverfassungsgerichtsentscheidung vorgegebenen Rahmen. Kommt man zu dem Ergebnis, dass eine Sanierung nicht verlangt werden kann, finden natürliche Schadstoffminderungsprozesse allein schon dadurch Berücksichtigung, dass der nun lediglich zu Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen Verpflichtete keine Sanierungsmaßnahmen durchführen muss. Zu beachten ist allerdings, dass § 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG dem Wortlaut nach nur für die Sanierung, nicht aber für Untersuchungsmaßnahmen gilt. Gerade bei Rüstungsaltlasten können schon die Untersuchungsmaßnahmen jeden Finanzrahmen sprengen.

Kann der Sanierungspflichtige Untersuchungsmaßnahmen und/oder Sanierungsmaßnahmen nicht finanzieren, sind, sofern nicht eine Sicherung nach § 4 Abs. 3 Satz 3 BBodSchG ausreicht, die Kosten durch die öffentliche Hand zu tragen, sei es im Wege der Ersatzvornahme oder sei es im Wege einer Kostenbeteiligung, die aber nur in engen Grenzen, z.B. im Rah-

men von Altlastensanierungsprogrammen möglich ist. In beiden Fällen ist die öffentliche Hand zumindest ein Stück weit durch die Wertausgleichsregelung nach § 25 BBodSchG geschützt.<sup>20</sup> Eine Kostenübernahme durch die öffentliche Hand ist vor allem dort für eine schnelle und effektive Gefahrenabwehr geboten, wo Kontaminationen des Grundwassers und daraus resultierende Gefährdungen der Trinkwasserversorgung zu besorgen sind, wie dies beispielsweise am Standort Stadtallendorf der Fall ist.

Eine Konkretisierung des Verhältnismäßigkeitsgrundsatzes enthält § 4 Abs. 7 BBodSchV. Diese Vorschrift regelt, dass bei der Beurteilung von schadstoffbelastetem Sickerwasser zu berücksichtigen ist, wenn in Gewässern auf Dauer nur geringe Frachten und örtlich begrenzte Schadstoffkonzentrationserhöhungen auftreten. Nach dieser Vorschrift wären vorgeschlagene Maßnahmen zur Nutzung der Oberflächengewässer als Schadstoffabbaumedium<sup>21</sup> bodenschutzrechtlich zulässig, wenn verhindert wird, dass die Schadstoffe weiter verteilt werden. Dem stehen aber möglicherweise die strengeren Maßstäbe des Wasserrechts entgegen.

#### A4.3 NA im öffentlich-rechtlichen Vertrag

Der Abschluss eines Sanierungsvertrages bei Altlasten wird im Hinblick auf NA u.a. wegen fehlender gesetzlicher Regelung und wegen Unsicherheiten bei Behörden, Sanierungspflichtigen und Gutachtern empfohlen.<sup>22</sup> Ein Sanierungsvertrag zwischen der Behörde und dem oder den Sanierungspflichtigen, gegebenenfalls unter Einbeziehung Dritter, ist zulässig, wenn er nicht durch Gesetz ausgeschlossen ist. Für den Bereich des Altlastenrechts wird der Entwurf eines Sanierungsvertrages in § 13 Abs. 4 BBodSchG ausdrücklich als Teil des Sanierungsplans genannt und ist damit zulässig. Ein Sanierungsvertrag nach § 13 Abs. 4 BBodSchG ist ein öffentlich-rechtlicher Vertrag und muss daher mangels weiterer Detailregelungen im Bundes-Bodenschutzgesetz den Vorschriften der §§ 54 ff. VwVfG entsprechen.

#### A4.4 Ausblick

Das behördliche Handeln ist dadurch gekennzeichnet, dass es einen rechtlich festgelegten Ablauf in der Altlastenbearbeitung gibt. Die Behörde ordnet nur an, wenn eine Gefahr vorliegt. Zu unterscheiden ist zwischen einer akuten Gefahr für Leib und Leben und den Gefahren für die im Bodenschutzrecht und Wasserrecht verankerten Schutzgüter. Für Gefahren, die nach Bodenschutz- und Wasserrecht zu bearbeiten sind, gibt es Werte für die einzelnen Schadstoffe. Sie sind Grundlage des behördlichen Handelns. Bei Prüf- und Maßnahmenwerten handelt es sich um gesetzlich festgelegte und damit grundsätzlich rechtsverbindliche Werte. Gibt es keine Maßnahmen- und Prüfwerte stellt der Gesetzgeber den Behörden mit der im Bundesanzeiger 161a von 1999<sup>23</sup> veröffentlichten Methode eine Handlungsanweisung zur Verfügung, um Maßnahmen- und Prüfwerte für nicht geregelte Schadstoffe zu ermitteln (§ 4 Abs. 5 BBodSchV). Aufgrund dieser Methode wurde eine Reihe von Prüfwerten, auch für STV von der LABO berechnet und veröffentlicht.<sup>24</sup> Ansonsten hat diese Methode aufgrund ihrer Schwierigkeiten bei den Voraussetzungen kaum Eingang in die Altlastenbearbeitung

---

<sup>20</sup> Zu Details hierzu siehe Albrecht, NVwZ 2001, 1120 ff.

<sup>21</sup> Siehe TV 5, D 1.8.3

<sup>22</sup> Steiner, Gutachten, S. 174.

<sup>23</sup> Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 18.6.1999, BAnz. 161a vom 28.8.1999; siehe hierzu Ebermann-Finken, in Knopp/Löhr, Bundes-Bodenschutzgesetz in der betrieblichen und steuerlichen Praxis, 2000, S. 184 f.

<sup>24</sup> LABO, Bewertungsgrundlagen für Schadstoffe in Altlasten – Informationsblatt für den Vollzug vom 21.3.2006.



## A4 Besondere rechtliche Aspekte bei der Bearbeitung von Rüstungsaltlasten0F

gefunden.<sup>25</sup> Um den Beteiligten dennoch einen Ausweg aus dieser fehlenden Datenlage zu eröffnen, gestattet es zumindest das Oberverwaltungsgericht Lüneburg in einem richtungsweisenden Beschluss vom 3.5.2000,<sup>26</sup> Rückgriff auf die durch das Bundes-Bodenschutzgesetz und seinem untergesetzlichem Regelwerk eigentlich verdrängten Listen der Länder Rückgriff zu nehmen. Gleiches gilt für die sog GFS-Werte (Geringfügigkeits-schwellenwerte), die bislang ebenfalls noch nicht rechtsverbindlich beschlossen sind, aber im rechtlichen Sinn die Qualität von fachlichen Expertisen haben. Damit dürfen sie rechtliche Beachtung finden. Ferner sind auch gutachterlich erarbeitete Werte hilfreich und zulässig. Hierbei besteht aber das Risiko, dass deren Verbindlichkeit in hohem Maße angezweifelt werden kann. Die Kompetenz des Gutachters wird von erheblicher Bedeutung sein. Im Einzelfall kann darüber hinaus die Behörde die Ermittlung weiterer notwendiger Daten und Werte veranlassen.

Diese Verfahrensweise dürfte auf absehbare Zeit die Praxis sein, nach der verfahren wird. Werden im Laufe eines Verfahrens neuere Erkenntnisse, Anomalien, gewonnen, oder Zielvereinbarungen nicht erreicht, kann aufgrund der Handlungshoheit der Behörde stets eine andere Vorgehensweise verbindlich werden.

Die Forschungsergebnisse des Themenverbundes 5 haben gezeigt, dass die rechtlichen Ausführungen, wie sie im Themenverbund 8 dargelegt wurden, eine gute Basis für die Behandlung von Rüstungsaltlasten darstellen können. Die stoffspezifischen Forschungen der Referenzstandorte haben aber auch gezeigt, dass neue wissenschaftliche Erkenntnisse neue rechtliche Aspekte berühren, die sich auch in der Berücksichtigung neuer Konzeptioneller Ansätze in künftigen Sanierungsuntersuchungen und -planungen niederschlagen können.

Insofern konnten die drei Referenzstandorte Clausthal-Zellerfeld, Torgau/Elsnig und Stadtalendorf nicht nur natur- und ingenieurwissenschaftliche Erkenntnisse für innovative Sanierungskonzepte beitragen, sondern auch Ideen für die rechtliche Ausgestaltung der Sanierungen liefern.

---

<sup>25</sup> Siehe hierzu Ebermann-Finken, in Knopp/Löhr, Bundes-Bodenschutzgesetz in der betrieblichen und steuerlichen Praxis, 2000, S. 185 f. mit einem Beispiel.

<sup>26</sup> OVG Lüneburg, NVwZ 2000, 1194 = NuR 2000, 646 = UPR 2000, 360 = DVBl. 2000, 1367; kritisch hierzu (zu Recht) Knopp, DÖV 2001, 441 (452).

## Teil B Prozessverständnis

Teil B des Leitfadens gibt einen Überblick über das Verhalten und den Verbleib sprengstofftypischer Verbindungen in Böden und im Grundwasserleiter. In den folgenden Kapiteln werden mögliche Reaktionen vorgestellt und diskutiert, um einen Einblick in die Vielzahl chemischer und biologischer Transformationsprozesse zu geben sowie Rückhalte- und Verlagerungsmechanismen zu erläutern. Bekannte Informationen werden durch entsprechende Referenzen belegt und um neue Erkenntnisse aus dem Themenverbund TV 5 ergänzt.

Die Prozesse werden ihrer Relevanz entsprechend den Reaktionsräumen zugeordnet. Es wird darauf eingegangen, wie sie von den jeweiligen Milieubedingungen abhängen bzw. gesteuert werden und wie sich die Prozessabläufe gegenseitig beeinflussen. Dabei werden die vorliegenden Literaturdaten mit den Erkenntnissen aus den Teilprojekten zusammengeführt. Das Verständnis der möglichen Prozesse, der wichtigsten Einflussfaktoren und die Aufklärung der am jeweiligen Standort für die natürliche Schadstoffminderung tatsächlich bedeutsamen Prozesse sind die notwendige Voraussetzung für eine fachlich fundierte Bewertung einer STV-kontaminierten Rüstungsaltlast.

### B1 Ursprung und Abbauverhalten sprengstofftypischer Verbindungen

**Annette Joos, Simone Tränckner, Anne Weber, Joachim Knackmuss, Klaus Steinbach**

An Standorten ehemaliger TNT-Fabriken findet man neben dem TNT als Kontamination des Bodens und des Grundwassers hauptsächlich die in Tabelle 4 aufgelisteten Zwischen- und Nebenprodukte des Produktionsprozesses und Produkte der mikrobiologischen Transformation.

Obwohl die STV nicht zu den persistenten und stark sorbierenden Stoffen gehören, sind sie nur teilweise aus den kontaminierten ungesättigten Bereichen ausgetragen und transformiert worden. Bedingt durch die Sprengstoffproduktion unter Kriegsbedingungen, Delaborierungen, Demontage, Sprengungen und unkontrollierte Zerstörungen der Anlagen liegen die STV nicht homogen verteilt in Böden vor. Für eine Beurteilung von NA-Prozessen und von Austrägen in Oberflächen- und Grundwässer muss daher neben den Gesamtgehalten untersucht werden, wie die Schadstoffe im gesättigten und ungesättigten Bereich vorliegen. Beim Vorliegen größerer Schadstoffaggregate sind die für Abbau- und Festlegungsreaktionen und den Transport verfügbaren Schadstoffanteile limitiert, was aber auf der anderen Seite dazu führt, dass ein geringer Schadstoffaustausch über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

Für die Analytik von Bodenkontaminationen werden vom jeweiligen Standort Bodenproben entnommen und aufgearbeitet. Damit wird die ursprüngliche Lagerung zerstört. Dies ist in der Regel mit einer signifikanten Steigerung der Verfügbarkeit der STV verbunden und verfälscht das Ergebnis hinsichtlich der Aussagen für den Ort der Beurteilung.

Die Reaktionen der Schadstoffe im Grundwasser können daher in Laborversuchen aufgrund der vertikalen Bohrtechnik und der horizontalen Fließbewegung des Grundwassers nur in gestört entnommenen Bodenproben der gesättigten Zone untersucht werden. Die Ausbreitung der STV kann demnach nur modelltechnisch, über die Simulation des Grundwasserflusses im Poren- oder Festgesteingrundwasserleiter unter Einbeziehung der die natürlichen Schadstoffminderungsprozesse widerspiegelnden Parameter und determinierenden Randbedingungen prognostiziert werden.



## B1 Ursprung und Abbauverhalten sprengstofftypischer Verbindungen

Tabelle 4 Wesentliche Ausgangs-, Zwischen- und Nebenprodukte des Produktionsprozesses von TNT sowie Metabolite der Transformationen

Verbindung	Abkürzung	Synthese- produkt	Synthese- zwischen- produkt	Synthese- neben- produkt	Transfor- mations- produkt
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6-TNT	x			
2-Nitrotoluol	2-NT		x		
3-Nitrotoluol	3-NT			x	
4-Nitrotoluol	4-NT		x		
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT		x		
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT		x		
2,3-Dinitrotoluol	2,3-DNT			x	
3,4-Dinitrotoluol	3,4-DNT			x	
Nitrobenzol	NB			x	
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	2,4,6-TNBS			x	x
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB			x	x
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	2,4-DNTSS-3			x	
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	2,4-DNTSS-5			x	
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT				x
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT				x
2-Amino-4-nitrotoluol	2-A-4-NT				x
4-Amino-2-nitrotoluol	4-A-2-NT				x
2-Amino-6-nitrotoluol	2-A-6-NT				x
2-Methylanilin	2-MA				x
3-Methylanilin	3-MA				x
4-Methylanilin	4-MA				x
2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	2-A-4,6-DNBS				x
4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	4-A-2,6-DNBS				x
2,4-Dinitrobenzoësäure	2,4-DNBS				x

Auf den Referenzstandorten des TV5 wurde jeweils ein anderes Schadstoffspektrum festgestellt. Auffallend ist dabei, dass das Spektrum am Standort Stadtallendorf im Vergleich die meisten Verbindungen umfasst. Dagegen wurden in Clausthal-Zellerfeld einige Nitro- und Dinitrobenzoësäuren, das 3,5-DNP sowie RDX und eine Dicarboxyverbindung nachgewiesen. Torgau/Elsnig weist in seinem Spektrum keine Methyl- und Hydroxynitrobenzoësäuren, Nitrobenzylalkohole, Aminobenzoësäuren und Aminonitrotoluolsulfonsäuren auf. Eine Systematisierung sowie die entsprechenden Veröffentlichungen enthält der Anhang E1 Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5.

## B1.1 Unpolare sprengstofftypische Verbindungen

### B1.1.1 Nitrotoluole, Aminonitrotoluole und Nitrobenzole

Die Grundlagen der Transformation von STV sind zusammenfassend in Übersichtsarbeiten dargelegt (Spain et al. 2000; Heiss & Knackmuss 2002). Die nachfolgenden Ausführungen greifen diese auf und erläutern die im TV 5 gewonnenen Erkenntnisse.

**Nitroaromaten** sind Raritäten unter den Naturstoffen. Mit zunehmender Zahl an Nitrogruppen erhöhen sich der Elektronen-Mangel am aromatischen System, der Fremdstoffcharakter und die biologische Persistenz. Während die oxidative Transformation (**Transformation = Stoffumwandlung**) erschwert ist, unterliegen Sprengstoffe mit hohem Nitrierungsgrad wie z.B. TNT vorwiegend reduktiven Transformationen. Aufgrund der enormen Anzahl an reduktiven Reaktionsmöglichkeiten entsteht eine große Vielfalt von Reduktionsprodukten, die nicht nur auf biologischem Weg in vivo oder in vitro sondern auch mit chemischen Reduktionsmitteln gebildet werden. Der Grad der biologischen Nitrogruppenreduktion und die Art und Menge der Reduktionsprodukte variiert mit der Aktivität der Mikroorganismen und dem verfügbaren organischen Kohlenstoff des Systems (Heiss & Knackmuss 2002).

Die abiotischen Prozesse können nicht von den biotischen isoliert betrachtet werden. Beispielsweise spielen in Oberflächengewässern photolytische Umwandlungsreaktionen neben mikrobieller Transformation eine sehr große Rolle (vgl. Kapitel B3.3).

Aufgrund des elektronenziehenden Effektes der drei Nitrogruppen ist die Oxidation der Methylgruppe am TNT erschwert. Die Nitrogruppen lassen sich jedoch recht leicht zu Aminogruppen reduzieren. Diese leichte Reduzierbarkeit von TNT zu **Aminonitrotoluolen** bedingt gleichzeitig den unvollständigen Abbau (mangelnde Mineralisierbarkeit). Die Produkte der Nitrogruppenreduktion reagieren weiter zu komplexen Folgeprodukten, die einerseits der Chemisorption an der organischen oder anorganischen Matrix unterliegen. Andererseits erschwert die irreversible Festlegung am Boden die Mineralisierung der Transformationsprodukte und bedingt damit deren hohe biologische Persistenz. Gleichzeitig ist jedoch diese Festlegung die Grundlage für eine wichtige Entgiftungsreaktion (**Humifizierung**).

Für eine Mineralisierung (**Mineralisierung = vollständiger Abbau zu CO<sub>2</sub>, anorganischem Stickstoff und Wasser**) ist die Spaltung des aromatischen Rings erforderlich. Die Entaromatierung und Ringöffnung erfordert entweder oxidative (hydroxylierende) (Nishino et al. 2000b) oder hydrogenolytische (Heiss & Knackmuss 2002) Initialreaktionen durch aerobe Bakterien. So wurde beispielsweise beim Abbau der Dinitrotoluole die Bildung von Nitrit nachgewiesen. Der Nachweis der dabei entstehenden Zwischenprodukte, der Nitrobrenzcatechine (4-Methyl-5-nitrobrenzcatechin beim Abbau von 2,4-DNT (Spanggord et al. 1991) und 3-Methyl-4-nitrobrenzcatechin beim Abbau von 2,6-DNT (Nishino et al. 2000a) gelang nicht in natürlichen Versuchssystemen mit gesättigtem Boden und Wasser.

Die Mineralisierung von **Mononitroaromaten** ist ebenfalls unter natürlichen Bedingungen im Untergrund möglich. Beim Abbau von 2-NT wird unter Freisetzung von Nitrit beispielsweise 3-Methylbrenzcatechin als Zwischenprodukt gebildet (Spain 1995), welches im weiteren einer Ringspaltung unterliegt. Für 4-NT ist ein anderer Abbauweg beschrieben, der über die Oxidation der Methylgruppe abläuft (Spain 1995). Dabei werden als Zwischenprodukte 4-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzoësäure gebildet, die weiter bis zu Protobrenzcatechin unter Freisetzung von Ammonium oxidiert werden. Das gebildete Protobrenzcatechin wird leicht über eine Ringspaltung vollständig abgebaut.

In natürlichen Versuchssystemen werden die Zwischenprodukte häufig nicht nachgewiesen, da der vollständige Abbau über eine Ringspaltung eine Akkumulation der Zwischenprodukte verhindert. In Batch-Versuchen zum Abbau von 2-NT im Grundwasser wurden jedoch 2-



Nitrobenzylalkohol, sowie 2-Methyl-3-nitrobenzoësäure und 4-Methyl-3-nitrobenzoësäure in Spuren nachgewiesen. Wesentlich besser nachweisbar ist in Batch-Versuchen mit Boden aus der gesättigten Zone und Grundwasser die Bildung von Nitrit oder Ammonium beim Abbau der MNT oder DNT. Je nach Milieubedingungen (pH, Redoxpotential) werden beide Stickstoffverbindungen im Grundwasser in Nitrat umgewandelt.

Die Mineralisierung der Nitroaromaten, vornehmlich solcher mit zwei oder drei Nitrogruppen, steht jedoch oft in Konkurrenz zur Transformation, da z.B. die Reduktion der Nitrogruppe in eine Aminogruppe die vornehmlich oxidative Mineralisierung erschwert. Wesentlicher Entgiftungsschritt besonders bei Aromaten mit mehreren Nitrogruppen ist daher nicht die Mineralisierung, sondern der irreversible Einbau der aminoaromatischen Transformationsprodukte in die organische Bodenmatrix (**Festlegung**) unter aeroben Bedingungen, die mit dem Verlust der spezifischen (Schad-) Stoffeigenschaften verbunden ist.

**Nitrobenzole** treten als Nebenprodukte der Toluolnitrierung in Rüstungsaltlasten auf. Die enzymatischen Reaktionen beim mikrobiellen Abbau von Nitrobenzol sind gut untersucht und zusammengefasst (Spain 1995; Nishino et al. 2000b). Für 1,3-DNB und 1,3,5-TNB sind nur wenige Veröffentlichungen bekannt, von denen sich nur eine mit der Aufklärung des Abbau- mechanismus beschäftigt (Dickel & Knackmuss 1991). Demnach sind für die Nitrobenzole zwei Reaktionswege abzuleiten. Das ist zum einen die **Eliminierung der Nitrogruppen**, welche bei allen drei Nitrobenzolen möglich ist. Für Nitrobenzol führt der sich anschließende aerobe Reaktionsweg bis zur Mineralisierung. Für 1,3-DNB kann nur anhand des ermittelten Metaboliten geschlussfolgert werden, dass ebenfalls eine Dihydroxylierung zur Eliminierung der ersten Nitrogruppe führt (Dickel & Knackmuss 1991). Andererseits führt die **Reduktion der Nitrogruppen** durch Nitratreduktasen zur Bildung von Amino- und Aminonitroverbindungen. Zunächst können auch Nitrobenzole, vergleichbar zu den Nitrotoluolen, unter Anwesenheit einer primären C-Quelle als Elektronenakzeptor, zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert werden. Dann leitet die partielle Reduktion von NB zu Hydroxylaminobenzol durch Nitrobenzol-Nitratreduktase einen weiteren Abbauweg des NB ein, bei welchem Ammonium erst nach der Ringspaltung eliminiert wird.

Anders als bei den Nitrotoluolen ist eine Trennung dieser beiden Reaktionsrichtungen – Reduktion und Eliminierung der Nitrogruppen – nicht klar. Aus den wenigen bekannten Untersuchungen deutet sich an, dass nach Reduktion einer Nitrogruppe deren Abspaltung als Ammonium erfolgen kann, worin die Bildung des nächst niedriger substituierten Nitrobenzols resultiert. Ein Mechanismus über reduktive Ringhydrierung zu Hydrid-Meisenheimer-Komplexen ist hingegen nicht bekannt. Ebenso wurden in der internationalen Literatur keine Veröffentlichungen gefunden, die eine Humifizierung oder Oligomerisierung reduzierter Nitrobenzole untersuchen.

### B1.1.2 Hexogen (RDX)

Das Nitramin Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (Hexogen bzw. RDX) (vgl. Abbildung 2) nimmt eine Stellung zwischen den polaren und weniger polaren STV ein. Es wird jedoch den sogenannten unpolaren STV zugeordnet, da es nach Definition zu überwiegenden Teilen bei pH 7 aus der wässrigen Phase extrahierbar ist (vgl. Kapitel A3.2.2). Es gilt als **gering sorptiv, toxisch und persistent** (Hawari 2000).

Im Gegensatz zu TNT fehlt den zyklischen Nitraminen die durch den aromatischen 6-Ring bedingte Stabilität. Deshalb bewirkt bereits ein mikrobiologischer Angriff an der CH<sub>2</sub>- oder Nitrogruppe die Abspaltung von Nitrit. Eine zusammenfassende Darstellung umfasst relevante biologische Transformationen des Hexogen (Hawari 2000). Ringöffnung und die Bildung von HCHO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O in NH<sub>3</sub> werden als spontane Folgereaktionen angesprochen. Diese an Bakterien-Reinkulturen beschriebenen Transformationen wurden unter N-limitierenden Bedingungen beobachtet. Es wird für den oxidativen Initialangriff ein P450-Enzym diskutiert und

das 4-Nitro-2,4-diazabutanal (IV in Abbildung 2) als spontanes Ringöffnungsprodukt nachgewiesen (Bhushan et al. 2003).

Aktuelle Strategien zum **anaeroben Abbaus** von RDX konzentrieren sich auf die mikrobielle Reduktion der Nitrogruppen am Ringsystem als terminalen Elektronenakzeptor. Dies erfordert das Vorhandensein spezifischer respiratorischer Organismen z.B. *Klebsiella pneumoniae* SCZ-1 (Zhao et al. 2002) sowie entsprechender Elektronendonatoren. Offenbar unterliegt RDX z.T. auch der Gratisreduktion, selten dient es als N-Quelle (Beller 2002). Jüngere Arbeiten (Kwon & Finneran 2006) zeigen, dass der mikrobiell vermittelten cobiotischen Reduktion vermutlich eine bedeutende Rolle zuteil wird (Oh et al. 2001; Oh et al. 2003).

Mikrobiell reduzierte Fe-Verbindungen und Huminstoffe als Redoxmediatoren reduzieren RDX zu Nitrosoderivaten, die der Autodekomposition unterliegen. Die meisten beschriebenen Ringspaltprodukte des RDX sind chemisch relativ instabil und zerfallen oft zu noch einfacheren Verbindungen. Hieran zeigt sich das Ineinandergreifen mikrobiologischer (Ringspaltung, Mineralisierung der Zerfallsprodukte) und chemischer Reaktionen. Entsprechend erfordern diese Reaktionen keine der o.g. organismenspezifischen Aktivitäten.

Auch aus den Angaben in der zitierten Literatur über Transformationen des RDX (McCormick et al. 1981) wurde ein **Reaktionspfadmodell** erstellt (Abbildung 2). Es gibt eine Übersicht über mögliche Reaktionspfade und Metabolite bei mikrobiellem Abbau und abiotischer Transformation. In der Fachliteratur werden für die Transformation von RDX zwei prinzipielle Pfade benannt, die sowohl abiotisch als auch durch Mikroorganismen katalysiert ablaufen:

- Reduktion der Nitrogruppen zu Nitrosogruppen (MNX, DNX, TNX),
- Ringspaltung und Metabolisierung bzw. Autodekomposition.

Allgemein wird die chemische Stabilität der Mono- und Dinitrosoderivate (MNX, DNX) im Vergleich zu RDX als geringer eingeschätzt. In Versuchen mit *Klebsiella pneumoniae* SCZ-1 wurde festgestellt, dass MNX abiotisch halb so schnell wie biotisch degradiert wird und chemisch weniger stabil als RDX ist (Zhao et al. 2002). Hingegen wurde eine sechs Mal langsamere biotische Transformation für das Trinitrosoderivat TNX als für RDX ermittelt. Für TNX wurde eine höhere Beständigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau festgestellt (Hawari et al. 2000). Es wurde in Anaerobschlamm mit zehnfach langsamerer Rate als RDX transformiert.

Aufgrund der Erkenntnisse der Untersuchungen in den vergangenen Jahren wurden im Rahmen der Arbeiten des TV 5 wichtige Transformationsprodukte in die Analytik einbezogen: die **Nitrosoderivate** des RDX (MNX, DNX, TNX) zur Verfolgung der häufig benannten Nitrogruppenreduktion, das in vielen Quellen ermittelte Ringspaltprodukt **Methylenedinitramin** (MEDINA) (VI in Abbildung 2) sowie das unter aeroben und alkalischen Bedingungen identifizierte Ringspaltprodukt **4-Nitro-2,4-diazabutanal** (IV in Abbildung 2). Außerdem wurde eine Analyse der Gasphase auf N<sub>2</sub>O in einigen Versuchen durchgeführt. Viele Transformationsprodukte wurden selbst bei unterschiedlichen Bedingungen wiederholt identifiziert, so dass ähnliche Reaktionsmechanismen bei abiotischen und mikrobiell vermittelten Reaktionen vermutet wurden (Fournier et al. 2002).

Mit Hilfe eines Verständnisses des typischen Transformationsverhaltens von RDX unter Laborbedingungen können Rückschlüsse auf das Verhalten unter nativen Bedingungen gezogen werden. Für die Möglichkeit einer Mineralisierung des RDX ist der erste Transformationsschritt, mit dem die stabile Ringstruktur des Moleküls aufgebrochen wird, ausschlaggebend. Die meisten der bisher identifizierten Transformationsprodukte sind instabiler als die Ausgangsstoffe.

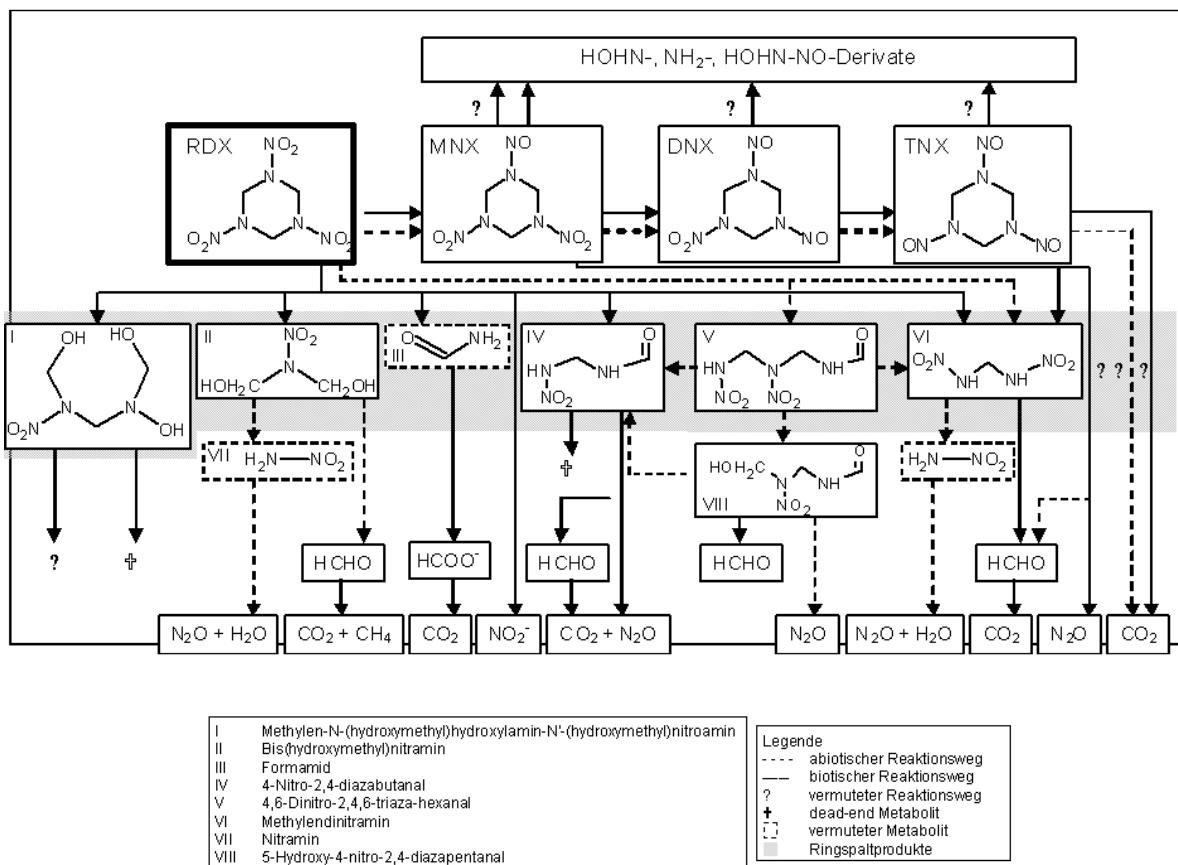


Abbildung 2 Reaktionspfadmodell des Hexogen (RDX) (Weber)

## B1.2 Polare sprengstofftypische Verbindungen

### B1.2.1 Die polaren Stoffgruppen der Nitroaromaten

Neben den sogenannten unpolaren Nitroaromaten (TNT, DNT und MNT) liegen die **polaren Stoffgruppen** der Nitrobenzoësäuren, Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrophenole oft als co-Kontaminanten entsprechend Tabelle 4 in Rüstungsaltlasten vor.

Die in analytischen Arbeiten des TV 5 ermittelten genauen Retentionszeiten der zu einzelnen Stoffklassen gehörenden Verbindungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Koelutionen (Überschneidungen von Retentionszeiten) bei der HPLC-Analyse von polaren und unpolaren STV können nur dann vermieden werden, wenn eine Vorextraktion der unpolaren STV erfolgt (vgl. C4.1.1).

Wenn die Randbedingungen (u.a. pH-Wert) für die Analyse der polaren Verbindungen entsprechend der Standardarbeitsanweisung (Anhang E2) für das Verfahren eingehalten werden, bildet die Retentionszeit neben dem UV-Spektrum ein wichtiges analytisches Erkennungsmerkmal für die jeweilige Verbindung.

Tabelle 5 Retentionszeiten (RT in min) polarer und unpolarer STV an der Umkehrphase.

Nitrobenzoësäuren		Nitrophenole		Nitramine		Methylaniline	
Nitrotoluolsulfonsäuren						Nitrobenzole	
Aminonitrobenzoësäuren						Nitrotoluole	
Hydroxynitrobenzoësäuren						Aminonitrotoluole	
Verbindung	RT	Verbindung	RT	Verbindung	RT	Verbindung	RT
2-A-4-NTSS-5	8,49	4-NP	23,05	TNX	16,12	4-M-Anilin	9,15
4-A-2,6-DNBS	8,86	3-NP	23,89	SEX	18,10	2-M-Anilin	9,40
4-ABS	11,32	2,4,6-TNP	25,54	DNX	19,54	3-M-Anilin	9,56
2,4,6-TNBS	11,50	2,4,6-TNR	25,96	MNX	22,40	2,4-DA-6-NT	12,73
5-OH-2-NBS	11,62	2,4-DNP	26,59	RDX	24,29	2,6-DA-4-NT	12,86
5-OH-2,4-DNBS	12,93	3-M-4-NP	27,44	HMX	24,54	4-A-2-NT	25,50
2,4-DNBS	14,06	2-Hy-4,6-DNBN	27,48			2-A-6-NT	26,60
2-NBS	15,59	4-M-3-NP	28,45			1,3,5-TNB	27,83
2,4-DNTSS-3	16,71	3,4-DNP	28,62			2-A-4-NT	27,90
4-A-2-NTSS-5	16,94	3,5-DNP	28,81			1,3-DNB	29,28
2-ABS	17,56	2-M-4-NP	29,12			2-A-4,6-DNT	32,60
2-A-4,6-DNBS	17,79	3-M-2-NP	29,28			4-A-2,6-DNT	32,60
2,4-DNTSS-5	19,59	4-M-2,6-DNP	31,89			2,4-DNT	34,46
3-NBS	23,17	5-M-2-NP	34,39			2,6-DNT	34,46
3,5-DNBS	23,76	2-M-4,6-DNP	34,43			2,4,6-TNT	34,46
4-NBS	23,78	4-M-2-NP	34,45			2-NT	35,36
2-M-3-NBS	24,93					4-NT	35,96
2-A-4-NBS	25,25					3-NT	36,49
2,6-DNBS	26,20						
3,4-DNBS	26,29						
4-M-3-NBS	27,47						
2,4-DC-3,3',5,5'-TNAB	32,19						

In der Tabelle 5 ist der fließende Übergang zwischen den polaren und weniger polaren STV zu erkennen. Für jede Verbindung der jeweiligen Stoffklasse wurde die Retentionszeit mit dem entwickelten HPLC-Grundverfahren für polare STV an der Umkehrphase (vgl. Anhang E2) ermittelt und ist in der Tabelle benannt worden.

### B1.2.2 Nitrobenzoësäuren

Über die Entstehung der **Nitrobenzoësäuren** (NBS) liegen bislang nur wenige Erkenntnisse vor. 2,4,6-Trinitrobenzoësäure (2,4,6-TNBS) ist als Nebenprodukt der TNT-Synthese (Qi-Zhao 1982) beschrieben und ist sicherlich bei der Sulfitwäsche als gut wasserlösliche Verbindung ausgewaschen worden und mit den Waschwässern in den Boden, ins Oberflächenwasser und Grundwasser gelangt. Dort kann die TNBS leicht zur 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und zur 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure reduziert werden. Die Reduktion einer Nitrogruppe zur Aminogruppe erhöht jedoch die Elektronendichte im aromatischen Ringsystem und erleichtert dadurch die Oxidation der Methylgruppe, so dass es wahrscheinlicher ist, dass die Aminodinitrobenzoësäuren durch Oxidation der Aminodinitrotoluole gebildet werden. So konnte bei der enzymatischen Oxidation der Methylgruppe vom 2-Amino-4,6-dinitrotoluol mit 2-Amino-4,6-dinitrobenzylalkohol die erste Oxidationsstufe auf dem Weg zur aromatischen Carbonsäure nachgewiesen werden (Johnson et al. 2001).

Bei der Synthese der Nitrobenzoësäuren findet die Oxidation der Methylgruppe nur unter den stark oxidierenden Bedingungen der „Trinitrierung“ statt, vermutlich aber nicht bei der ersten Nitrierstufe von Toluol. Daher müssen für die Bildung der Mononitrobenzoësäuren andere Transformationswege diskutiert werden. Für die Mononitrobenzoësäuren (3-NBS, 4-NBS) ist z.B. unter aeroben Bedingungen eine mikrobielle Bildung im ungesättigten Bereich aus den



entsprechenden Mononitrotoluolen (3-NT, 4-NT) beobachtet worden (Haigler & Spain 1993; Rhys-Williams et al. 1993).

### B1.2.3 Nitrotoluolsulfonsäuren

Die in Bereichen der ehemaligen TNT-Fabriken nachweisbaren **Nitrotoluolsulfonsäuren** (NTSS) sind Nebenprodukte der Produktion. Sie entstanden bei der Sulfitwäsche, bei der die unsymmetrischen TNT-Isomere durch Waschen mit Sulfitlösung in die wasserlöslichen Sulfonsäuren umgewandelt und aus dem Roh-TNT ausgewaschen wurden (Urbanski 1964).

Eine mikrobielle Bildung der Nitrotoluolsulfonsäuren ist nicht bekannt. Angesichts der Tatsache, dass lediglich eine natürliche aromatische Sulfonsäure beschrieben ist (Cook et al. 1999), erscheint die mikrobielle Addition einer  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe am C-Atom des aromatischen Ringes nicht trivial. Bei den in der Literatur beschriebenen Desulfonierungsreaktionen haben alle untersuchten Aromaten neben der Sulfonsäuregruppe nur einen weiteren Substituenten (Tan 2001). Möglicherweise sind die bei Rüstungsaltlasten zu untersuchenden Dinitrotoluolsulfonsäuren mit drei weiteren Substituenten einem mikrobiellen Angriff schwerer zugänglich. Das bedeutet auch, dass die NTSS persistent sind und im Monitoring berücksichtigt werden sollten.

### B1.2.4 Nitrophenole

Anders als bei Sulfonsäuren ist eine Bildung der **Nitrophenole** (NP) aus den Nitrotoluolen (NT) prinzipiell denkbar. Es wurde jedoch nur eine Untersuchung (Ali-Sadat et al. 1995) gefunden, in der die mikrobielle Oxidation von 3-NT zu 3-NP nachgewiesen wurde. Eine Bildung während der Produktion von Trinitrotoluol wird nicht erwähnt (Qi-Zhao 1982).

Der mikrobielle Abbau von Mononitrophenolen wurde in einer Vielzahl von Studien untersucht. Der oxidative Abbau von Mononitrophenolen erfolgt für 2-NP und 4-NP oft über die Nitritabspaltung durch eine Monoxygenase zu den entsprechenden Hydroxybenzolen, welche einer Ringspaltung unterliegen können (für 2-NP: (Zeyer & Kocher 1988); für 4-NP: (He & Spain 2000)). Die Abbauwege von 3-NP unterscheiden sich von denen für 2-NP und 4-NP. Es sind mehrere Untersuchungen (Schenzle et al. 1997; Schenzle et al. 1999; Zhao et al. 2000) bekannt, in denen Aminohydrochinon als Metabolit detektiert wurde. Der Stickstoff wurde als Ammonium freigesetzt, obwohl der Abbau in diesen Studien unter aeroben Bedingungen stattfand.

Die Reduktion von 2-NP zu Aminophenol ist ebenfalls bekannt, führt aber in der verwendeten Mischkultur zu keiner weiteren Transformation (Karim & Gupta 2001).

Zur mikrobiellen Transformation von 2,6-Dinitrophenol (2,6-DNP) ist relativ wenig Literatur vorhanden. Unter aeroben und N-limitierenden Bedingungen wurde ein Abbau von 2,6-Dinitrophenol ermittelt (Bruhn et al. 1987). Die untersuchten Pseudomonaden (Stamm N26-8) nutzten 2,6-DNP als Stickstoffquelle bei alternativer Kohlenstoff-Quelle oder als Kohlenstoff- und Energiequelle bei Anwesenheit von Ammonium. Aus den langsamsten Raten der 2,6-DNP-Transformation sowie seiner Struktur wurde geschlussfolgert, dass eine Metabolisierung des 2,6-DNP für die Bakterien wenig Nutzen bringt und daher in den üblicherweise vorliegenden Mischungen stickstoffhaltiger organischer Schadstoffe nicht zu erwarten ist.

Die mikrobielle Transformation von 2,4-DNP und 2,4,6-TNP ist relativ gut untersucht und zusammengestellt (Heiss & Knackmuss 2002). Für beide Stoffe sind bisher keine rein oxidativen Abbaumechanismen bekannt. Eine Mineralisierung geschieht soweit bekannt nur über die – von wenigen Spezies durchgeführte – reduktive Ringhydrogenierung unter aeroben Bedingungen. Der dabei entstehende chemisch instabile Dihydrid-Meisenheimer-Komplex

des 2,4,6-TNP gibt bei enzymatischer Rearomatisierung eine Nitrogruppe als  $\text{NO}_2^-$  ab. Aus 2,4,6-TNP entsteht so zunächst der Hydrid- $\sigma$ -Komplex des 2,4-DNP, welcher nach erneuter Ringhydrogenierung einer Ringspaltung zu 4,6-Dinitrohexanoat und folgend einer Mineralisierung unterliegt. 2004 wurde erstmals das seit langem postulierte gemeinsame Transformationsprodukt (der Hydrid- $\sigma$ -Komplex des 2,4-DNP) des aufeinander zulaufenden Metabolismus von 2,4,6-TNP und 2,4-DNP zweifelsfrei als solches nachgewiesen (Hofmann et al. 2004). Neben diesen produktiven Mechanismen sind auch unvollständige mikrobielle Transformationsreaktionen bekannt. Als sich anreichernde Metaboliten wurden 2-A-4-NP und 2,4,6-Trinitrocyclohexanon aber auch 4,6-Dinitrohexanoat ermittelt.

Die Tatsache, dass der reduktive Metabolismus von 2,4-DNP, TNP bisher bei wenigen Bakterien beobachtet wurde, ist möglicherweise darin begründet, dass dazu der seltene Co-Faktor  $F_{420}$  notwendig ist, welcher soweit nur in Archaea, Cyanobakterien, einigen gram-positiven Bakterien (besonders der Genera *Rhodococcus* und *Nocardsides* (Hofmann et al. 2004), aber nicht in gram-negativen Bakterien gefunden wurde (Russ et al. 2000). Typische Vertreter der Bakterien im Grundwasser sind jedoch die gram-negativen Proteobakterien (Madigan et al. 2003).

## B2 Verteilung, Verfügbarkeit und Rückhalt

**Simone Tränckner, Dieter Hennecke, Annette Joos, Hans Joachim Knackmuss**

### B2.1 Reaktionsräume und relevante Prozesse

Hinsichtlich der in der wasserungesättigten und wassergesättigten Zone ablaufenden Mobiliierungs-, Verlagerungs-, Transformations- und Festlegungsprozesse erscheint eine Grobeinteilung in die in Tabelle 6 aufgeführten Subkompartimente zur Ermittlung von Prozessabläufen und -kinetiken sinnvoll.

Tabelle 6 Wesentliche Subkompartimente mit den entsprechenden Einflussfaktoren

Ungesättigte Zone	Durchwurzelbare Bodenzone *	
	Lockergesteinsgrundwasserleiter	Festgesteingrundwasserleiter
<b>Tiefere Bodenschichten (einschl. Festgestein)</b>		
pH, Tonmineralgehalt, Humusgehalt (Sorption), Kalkgehalt, mikrobiologische Aktivität, Durchlässigkeit, Mächtigkeit der ungesättigten Zone, Wassergehalt, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit, Kapillardruck-Fluidanteil-Funktion		
Gesättigte Zone		
	Porosität (effektive und gesamt); Kf-Wert (Durchlässigkeitsbeiwert); Dispersivität; Sorptionskonstante; Transformations- bzw. Abbaurate; geoch. Charakteristika des GWL; organischer Kohlenstoffanteil im Boden	mobile und immobile Porosität; Kluftanzahl- und –geometrie; Kf-Wert (Durchlässigkeitsbeiwert); Dispersivität; Diffusionskonstante; Sorptionskonstante; Transformations- bzw. Abbaurate; geoch. Charakteristika des GWL

\* Bodenschicht, die von den Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von den natürlichen Standortbedingungen durchdrungen werden kann. (Definition nach BBodSchV)



Aufgabe der Modellierung ist es dann, die verschiedenen Prozesse integrierend für eine standortspezifische Prognose zusammenzuführen. Die Tabelle 7 gibt einen Überblick über die in der wasserungesättigten und wassergesättigten Zone ablaufenden Prozesse, die nach dem Eintritt der Schadstoffe in den Boden bzw. Grundwasserleiter deren Verbleib maßgeblich beeinflussen.

Tabelle 7 Relevante NA-Prozesse in der gesättigten und ungesättigten Zone

Rückhalt	Transport	Stoffumwandlung
Sorption an TM	Konvektion	Mineralisierung
Sorption an C <sub>org</sub>	Diffusion	cometabolische Transformation
Chemisorption (Festlegung)	hydrodynamische Dispersion	abiotische Reaktionen
Humifizierung		

### B2.2 Verteilung der STV in der ungesättigten und gesättigten Zone sowie Verfügbarkeit der Stoffe

Oberböden zeichnen sich in der Regel durch höhere Humusgehalte aus, so dass hier verstärkt biologische Transformationsreaktionen ablaufen, sofern eine feine Verteilung und Verfügbarkeit der STV gegeben ist. Diese Prozesse führen großenteils zur Einbindung der Reduktionsprodukte in die Humusmatrix und somit zur Entgiftung. Wesentlich ist, dass Umwandlungs-, Festlegungs- und Verlagerungsprozesse erst dann einsetzen können, wenn STV aus dem immobil im Boden vorliegenden Vorrat herausgelöst worden sind.

Schadstoffquellen für sprengstofftypische Verbindungen in der ungesättigten Zone des Unterbodens (Aerationszone) sind vor allem:

- Undichte Kanäle und Becken  
Der Eintrag erfolgt hauptsächlich über die Versickerung von Flüssigkeiten (Abwasser, gelöste Schadstoffe, flüssige Schadstoffe) oder durch unsachgemäße Beseitigung von Abfällen, z.B. von Produktionsrückständen. Eine wichtige Rolle spielen in diesem Zusammenhang die Neutralisationsschlämme und Neutralisationswässer (Gipsschlämme) aus der Abwasserreinigung.
- Verlagern von STV durch Bautätigkeiten, ungeordnete Entmunitionierungen und
- STV-Reste, die aus Munitionsdetonationen herrühren.

Der Anteil an organischem Material in der ungesättigten Zone des Unterbodens ist in der Regel gering. Daher laufen die mikrobiologischen Prozesse langsamer als im Oberboden ab. Verlagerungsprozesse hängen stark vom Ausgangsgestein ab. Ein wichtiger Parameter ist in diesem Zusammenhang der präferentielle Fluss. Verlagerungsprozesse über präferentiellen Fluss hängen stark von den jeweiligen Witterungsbedingungen ab.

Die Ausbildung von lokalen Sickerwasserhorizonten oder schwebenden Grundwasserstockwerken führt zu einer lateralen Ausbreitung von Schadstoffen und verlangsamt den vertikalen Transport. In Kluftgesteinen werden senkrechte Klüfte zu bevorzugten Eintragsbahnen. Schadstoffminderungsprozesse spielen während des vergleichsweise schnellen Klufttransports in der Regel eine untergeordnete Rolle.

Schadstoffquellen in der gesättigten Zone sind vergleichsweise selten. Allerdings kommen auch Schadensherde vor, deren Ursache die Einleitung von Abwässern, Schlämmen oder Stoffphasen (insbesondere bei Mononitrotoluolen) ist. So besteht die Annahme, dass an einem Standort (vgl. D3) das flüssige 2-NT in Phase vorliegt. Diese Schadstoff-Phase verhält sich anders als die gelösten Schadstoffe und ist aufgrund der relativ hohen Löslichkeit von 2-

NT im Wasser nicht mit den bekannten NAPL-Phasen (Non Aqueous Phase Liquid) vergleichbar.

Die gesättigte Gesteinsmatrix enthält meist wenig organisches Material. Es herrschen, je nach Milieubedingungen im Grundwasser und der Art des Gesteins bzw. Bodens oxidative oder reduktive Verhältnisse vor. Die Temperatur ist gleichmäßig und niedrig (10-14°C). Die biologischen Umsätze sind gering.

### B2.3 Rückhalt (Sorption)

Die Bindung von Schadstoffen auf der Feststoffoberfläche wird als Adsorption bezeichnet. Die Adsorption ist ein Gleichgewichtsprozess, dessen Umkehr die Desorption (Rücklösung der angereicherten Schadstoffe bei sinkender Schadstoffkonzentration im Wasser) ist. Die Beschreibung des Gleichgewichtes zwischen der Konzentrationsverteilung des Schadstoffes an der festen Phase und in der flüssigen Phase wird durch Verteilungskoeffizienten unter konstanten Druck- und Temperaturbedingungen beschrieben.

**Sorption** ist ein Sammelbegriff für alle Vorgänge (z.B. Adsorption, Absorption, Ionenaustausch und Fällung), bei denen ein Stoff durch einen anderen mit ihm in Berührung stehenden Stoff selektiv festgehalten wird.

Für die Beurteilung der Schadstoffminderungsprozesse an einem Standort sind Kenntnisse zu Sorption und Desorption wichtig, da daraus die Verzögerung des Transportes eines Stoffes in der gesättigten und ungesättigten Zone abgeschätzt werden kann.

Die Sorption der STV ist aufgrund ihrer Struktur und der Möglichkeit, verschiedene Sorptionsmechanismen eingehen zu können, sehr stark standortabhängig. Zusätzlich spielen konkurrierende oder kooperative Effekte eine große Rolle (Roberts et al. 2006), so dass auch die Zusammensetzung der STV-Kontaminationen ausschlaggebend für den sorptiven Rückhalt sein kann. Verfahren zur Bestimmung der standortspezifischen Sorptionskoeffizienten sind Batch- und Säulenversuche mit Standortmaterial.

Es kommen zwei wesentliche Sorptionsmechanismen zum Tragen:

- die Bindung an der **organischen Kohlenstoffmatrix** in der gesättigten und ungesättigten Zone durch hydrophobe Wechselwirkungen sowie Chemiesorption, und
- die Bindung der Nitroaromaten an **Tonminerale** über die EDA-Komplexbildung.

Dabei dominiert erstgenannter Mechanismus im Boden ab einem TOC-Gehalt (total organic carbon) von mehr als 0,05 % (Haderlein et al. 1996). Im Folgenden werden beide wesentlichen Sorptionsmechanismen anhand der Struktur der unpolaren und polaren Nitroaromaten beschrieben.

Die **Sorption an der organischen Kohlenstoffmatrix** (NOM = natural organic matter) ist durch hydrophobe und Van-der-Waals-Wechselwirkungen geprägt und wesentlich schneller als die Bindung an Tonmineralen (Varadachari et al. 1995). Bereits bei TOC-Gehalten von mehr als 0,05 % ist die Sorption am TOC der dominierende Prozess verglichen mit der Sorption an Tonmineralen (Haderlein et al. 1996). Das verdeutlichen auch die Laborergebnisse in Tabelle 8. Die organische Bodenmatrix besitzt ionischen Charakter und prägt selbst bei sauren pH-Werten einen negativen Ladungsüberschuss aus (Kuntze et al. 1994). Die Polarität der STV entscheidet somit auch darüber, welche Bindungsmechanismen mit der organischen Bodenfraktion eingegangen werden können.

Die Bindung von TNT und seinen Transformationsprodukten an die organische Bodenmatrix wurde in mehreren Arbeiten untersucht (Pennington & Patrick 1990; Sheremata et al. 1999).

Dabei wurden positive Korrelationen zwischen der beobachteten Sorption und dem TOC-Gehalt sowie der Kationenaustauschkapazität der Böden gefunden. Von besonderer Bedeutung ist dabei das Vorhandensein partiell anaerober Verhältnisse, was einen signifikanten Einfluss auf die Sorption von TNT und seinen Transformationsprodukten hat. Grundsätzlich gilt, dass für die letztendlich irreversible Chemisorption an die organische Matrix nicht TNT sondern die Reduktionsprodukte von TNT verantwortlich sind (Held et al. 1997; Li et al. 1997). Diese werden nur bei anaeroben Bedingungen gebildet. Labor- und Freilandversuche zeigen aber, dass die in natürlichen Böden partiell vorhandenen anaeroben Bereiche ausreichen, um die Bildung der Aminonitrotoluole zu ermöglichen. Die Annahme, dass die Aminonitrotoluole die Schlüsselverbindungen darstellen, konnte durch Studien mit  $^{15}\text{N}$ -TNT bestätigt werden (Achtnich et al. 1999; Knicker et al. 1999; Bruns-Nagel et al. 2000a). Es wird angenommen, dass die Hydroxylamino- und Azoxy-Zwischenstufen (vgl. Kapitel B3) zunächst rasch aufgrund ionischer Wechselwirkungen an die funktionellen Gruppen der organischen Bodenmatrix sorbieren. In einem anschließenden langsameren Prozess kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen der organischen Bodenmatrix und den Aminonitrotoluolen.

Arbeiten des TV 5 bestätigen den Zusammenhang zwischen steigendem TOC-Gehalt im Boden und Immobilisierung von TNT, was eine erhebliche Verlangsamung des TNT-Transports mit dem Sickerwasser in der ungesättigten Zone und gleichzeitig eine stark erhöhte TNT-Transformation und anschließende irreversible Chemisorption an der organischen Bodenmatrix zur Folge hat (Singh et al. 2008). Dieser Prozess ist als ein wesentlicher Entgiftungsschritt im Rahmen der Schadstoffminderung von STV in der ungesättigten Zone einzustufen. Die Sorption an der gelösten organischen Fraktion (DOM = dissolved organic matter) dagegen kann eine Erhöhung der Mobilität der Kontaminanten bedeuten, da die Wechselwirkungen zur immobilen Bodenmatrix dadurch eher verringert werden. Die Abbildung 3 zeigt Ergebnisse von Säulenversuchen, mit denen eindrucksvoll der Zusammenhang zwischen TOC-Gehalt und der Mobilität von TNT demonstriert wird.

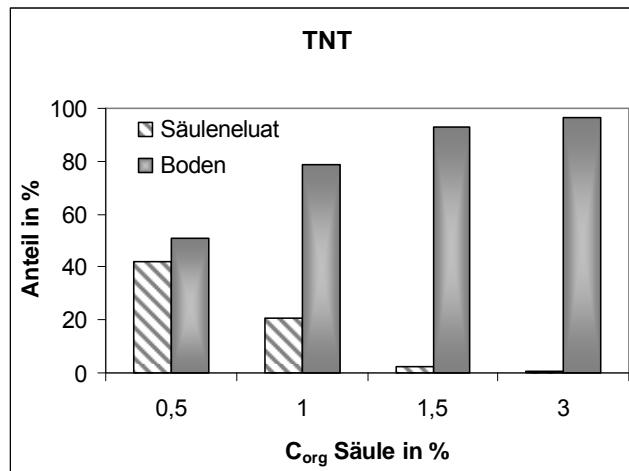


Abbildung 3 Säulenversuche zum Leaching von TNT mit Boden unterschiedlicher TOC-Gehalte

In Säulenversuchen, wurde ein humusarmer Sandboden verwendet, der zuvor mit gealtertem Kompost auf verschiedene TOC-Gehalte von 0,5% bis 3% eingestellt wurde. Bei ansonsten gleichen Randbedingungen wird bei einem TOC von 0,5% noch etwa die Hälfte des am Kopf der Säule aufgegebenen  $^{14}\text{C}$ -markierten TNT eluiert, während bei einem TOC von 3% im Versuchszeitraum praktisch die gesamte Substanz auf der Säule verbleibt. Analoge Ergebnisse wurden in identischen Versuchen mit 2,4-DNT als Testsubstanz erzielt (Singh et al. 2008).

Die Sorption der STV an organischer Bodenmatrix ist in der gesättigten und ungesättigten Zone verschieden, da andere Bedingungen vorliegen. So ist beispielsweise das Alter der NOM-Fraktion ausschlaggebend für die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen dem Nitroaromat und der organischer Bodenfraktion (Thorn et al. 1996). Beispielsweise werden im Grundwasser sehr häufig die Aminonitrotoluole nachgewiesen, die nicht irreversibel in die organische Fraktion eingebaut werden, auch wenn diese in Form vor allem kohlehaltiger Ablagerungen vorliegt.

Für polare Nitroaromaten bestimmt der pH-Wert der wässrigen Lösung im Zusammenspiel mit der Dissoziationskonstante des Nitroaromaten ( $pK_s$ ), ob sie einem Ionenaustausch unterliegen. Die zu Kationen protonierbaren Aminoverbindungen kommen jedoch in dem für natürliche Grundwasserleiter typischen pH-Bereich in ihrer Neutralform vor, während für die zu Anionen dissoziierenden STV (Benzoesäuren, Phenole, Sulfonsäuren) durch die überwiegende elektrostatische Abstoßung kein signifikanter Rückhalt an organischer Matrix ermittelt wird (Haderlein et al. 2000). Auch andere Reaktionen sind durch den polaren Charakter der STV denkbar, haben aber im Wesentlichen nur für die basischen Aminogruppen Bedeutung, die kovalente Bindungen mit elektrophilen Gruppen der Huminstoffe eingehen können.

Als physikalische **Sorption an Tonmineralen** kann die Bildung sogenannter EDA-Komplexe zwischen der Nitrogruppe und nicht vollständig hydratisierten, austauschbaren Kationen insofern angesehen werden (Haderlein et al. 2000), als nur Nitroaromaten, besonders Polynitroaromaten, die EDA-Komplexe bilden. Beeinflusst wird die Bildung der EDA-Komplexe vor allem durch die mineralogischen Merkmale der Elektronen-Donatoren sowie durch die Elektronenverhältnisse am aromatischen Ring. In jüngeren Untersuchungen wurde festgestellt, dass der Hauptanteil der Bindung unpolarer STV durch die Ausbildung von Komplexen der Nitrogruppen mit schwach hydratisierten Kationen hervorgerufen wird (Roberts et al. 2006). Die Sorption der Nitroaromaten wird vor allem durch sterische Effekte, die Austauscherbelegung und die Anzahl der Nitrogruppen beeinflusst. So ist beispielsweise das 1,3,5-TNB durch die drei symmetrisch angeordneten, elektronenziehenden Nitrogruppen, der Nitroaromat mit dem höchsten Elektronendefizit am Ring und sorbiert dementsprechend an Tonmineralen am stärksten.

Beim Vergleich isomerer Verbindungen untereinander verringern *ortho*-Substituenten die EDA-Komplexbildung. Die gegenüber 4-A-2,6-DNT höhere Sorption des 2-A-4,6-DNT kann mit dessen stärkerer Affinität zur Physisorption an Tonminerale durch den *ortho*-Effekt der Methylgruppe erklärt werden. 2-MNT sorbiert geringer als 3-MNT bzw. 4-MNT und 2,6-DNT (zwei *ortho*-Substituenten) sorbiert schwächer als 2,4-DNT (ein *ortho*-Substituent). Der *ortho*-Effekt wird verringert, wenn die Nitrogruppe von einem Substituenten benachbart ist, welcher mit ihr eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann (2-NP, 2-NA). So sollte sich die EDA-Komplexbildung von 2-NP und 4-NP weniger unterscheiden als von 2-MNT und 4-MNT.

**Zusammenspiel beider Prozesse:** Der  $K_d$ -Wert eines Nitroaromaten in der gesättigten Bodenzone setzt sich demnach sowohl aus dem an der organischen Matrix und dem an den Tonmineralen sorbierten Schadstoffanteilen zusammen. Als Beispiel dafür dient die Abbildung 4, bei der die Verteilungskoeffizienten ( $K_d$ ) für unpolare und polare STV in Abhängigkeit des TOC-Gehaltes dargestellt wurden. Es wird deutlich, dass die  $K_d$ -Werte mit steigendem Anteil organischen Kohlenstoffes in der gesättigten Bodenzone sehr stark ansteigen. Die Sorption an Tonmineralen führt dagegen zu wesentlich kleineren  $K_d$ -Werten. Bei einem Vergleich der STV untereinander werden die spezifischen Sorptionseigenschaften an Tonmineralen und organischer Matrix deutlich. So weißt beispielsweise 1,3,5-TNB bei TOC-Gehalten < 0,05 % entsprechend der großen Affinität dieses Stoffes zur EDA-Komplexbildung an Tonmineralen den höchsten  $K_d$ -Wert auf. Dieser Effekt schwindet mit steigendem TOC-Gehalt, denn dann sorbieren die MNT und DNT mindestens genau so stark wie das 1,3,5-TNB.

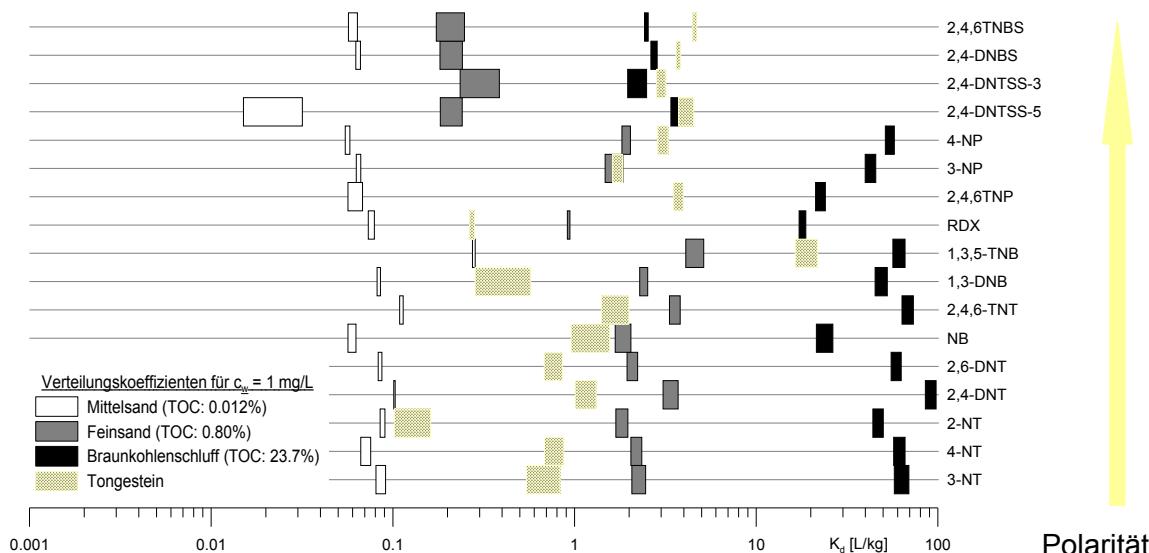


Abbildung 4 Verteilungskoeffizienten nach Henry (Kd-Werte) in Abhängigkeit des TOC-Gehaltes von Boden aus der gesättigten Zone des Standortes Torgau/Elsnig (Weber)

Insgesamt beruht die Sorption der hier betrachteten Nitroaromaten auf ähnlichen Sorptionsmechanismen, so dass von **kompetitiven Effekten** in einem komplexen Nitroaromatengemisch ausgegangen werden muss. Der Nitroaromat mit der höchsten Affinität zur Sorption (z.B. TNT) verdrängt die schwächer sorptive Verbindung (z.B. 4-NT) von ihrem Adsorptionsplatz. So wurde in einem Experiment nachgewiesen (Haderlein et al. 2000), dass durch die Zugabe von TNT zu einer 1,3-DNB-Lösung der Durchbruch des 1,3-DNB wesentlich eher eintritt, als bei der Einzel-Sorption von 1,3-DNB. Damit wird deutlich, dass durch das TNT die Anzahl der für 1,3-DNB zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze verringert wird.

In vielen Fällen wird die Sorption als **Retardation**, d.h. als zeitliche Verzögerung des Stofftransports gegenüber dem fließenden Grundwasser, angegeben. Der Retardationskoeffizient bietet den Vorteil, einen Eindruck des Einflusses der Sorption auf den Stofftransport im Untergrund zu vermitteln. Aus dem Verhältnis der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit und der Retardation lässt sich die scheinbare Schadstoffgeschwindigkeit ableiten. Eine Retardation von  $R = 1$  entspricht einem rein advektiven Transport (z.B. ideale Tracer). Ist  $R < 1$  entspricht dies einem advektiven und dispersiven Transport. Eine Retardation von  $R > 1$  zeigt eine Schadstoffsorption an organischem Kohlenstoff.

Die im Rahmen der Standortbearbeitung in Torgau/Elsnig (Porengrundwasserleiter) und Stadtallendorf (Buntsandstein) ermittelten Sorptionskennwerte wurden in Tabelle 8 zusammenfassend dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Sorption der STV sehr stark von den TOC-Gehalten abhängig ist und diese auch in den meisten Grundwasserleitern den Hauptanteil des sorptiven Rückhalts ausmachen. Dabei ist es nicht ausschlaggebend ob die Sorption im Festgestein oder in sandigen Bodenproben der gesättigten Zone untersucht wird. In beiden Systemen sind die Retardationswerte für die jeweiligen STV vergleichbar. Für MNT und TNT existieren jedoch erhebliche Unterschiede in der Retardation am Buntsandstein und am gesättigten Boden, die z.T. durch die unterschiedliche Zusammensetzung der STV in den verwendeten natürlichen Grundwässern bedingt sind.

Tabelle 8 Retardationsfaktoren von STV an Ton und Buntsandstein (Stadtallendorf) und Boden im gesättigten Bereich (Torgau/Elsnig)

TOC (%)	Stadtallendorf		Torgau/Elsnig		
	Ton	Buntsandstein	ges. Boden		
	0	0,01	0,012	0,8	24
1,3,5-TNB	52		3,5	31	287
1,3-DNB	1,6		1,8	20	211
2,4,6-TNT	12	8,2	2,0	40	439
NB	3,3		1,5	12	103
2,6-DNT	6	2,7	1,8	25	422
2,4-DNT	12	3,3	1,9	47	652
2-NT	2	6,0	1,8	25	396
4-NT	4	5,7	1,6	27	431
3-NT	2		1,8	30	182
2,4,6-TNBS	40		1,5	2,3	23
2,4-DNBS	36	1,8	1,6	2,9	25
2,4-DNTSS-3	15	2,1	n.b.	1,6	37
2,4-DNTSS-5	n.b.	1,7	1,2	1,9	17
4-NP	n.b.		1,5	12	271
3-NP	32		1,6	6,2	203
3,5-DNP		2,9			
2,4,6-TNP	53		1,6	n.b.	114
RDX	3,8		1,7	9	133

Als bestimmd neben den TOC-Gehalten im gesättigten Boden hat sich vor allem im Festgestein die stoffliche Zusammensetzung der Kontamination herausgestellt. So unterscheiden sich die beiden Retardationsfaktoren für TNT in Tabelle 8 im Buntsandstein stark voneinander. Das ist bedingt durch die unterschiedliche Zusammensetzung der STV im verwendeten Grundwasser. Ähnlich wie in früheren Arbeiten (Hildenbrand 1999) wird auch hier, an ganz anderen Böden aus der gesättigten Zone ein starker Einfluss der kompetitiven Sorption sichtbar. Diese Ergebnisse unterstützen das im Rahmen des Themenverbundes angewendete Konzept der Nutzung von standorttypischen natürlichen Grundwässern zur Parameterermittlung. Die Untersuchung von Einzelstofflösungen sollte nur im Rahmen der Prozessaufklärung und nicht bei der Prognose der natürlichen Retardation genutzt werden.

Als Parameter der Schadstoffminderungsprozesse in der gesättigten Zone sind Sorptionseigenschaften und Transformationskonstanten der verschiedenen Schadstoffe zu bestimmen. Da eine gegenseitige Beeinflussung der Schadstoffminderungsprozesse der Nitroaromataten möglich ist, sollten sich die Datenerhebungen nicht auf Einzelstoffuntersuchungen beschränken. Vielmehr ist es erforderlich, das Transformationspotential der komplexen Kontamination zu ermitteln.

**Das Zusammenspiel von Sorptions-, Diffusions- und Transformationsprozessen** hinsichtlich ihrer Kinetik und der Konzentrationsgradienten ist bei der Ermittlung der Schadstoffminderungsprozesse von besonderer Bedeutung und muss durch die laborative Ver-



suchsmethodik naturnah abgebildet werden. So werden Säulenversuche durchgeführt, mit denen die stoffspezifischen Prozesse unter Strömungsbedingungen ermittelt und quantifiziert werden. In Batch-Versuchen wird der Prozess (Sorption, Abbau) in nativen Milieuverhältnissen beobachtet und aufgeklärt. So ist es beispielsweise durch Batch-Versuche sehr gut möglich, den Prozess beeinflussende Randbedingungen zu ermitteln und Ableitungen für das natürliche Transformationspotential auch bei wechselnden Milieubedingungen am Standort zu treffen (vgl. Kapitel C4.3). Batch-Versuche dienen in der Regel der Prozessaufklärung, während Säulenversuche unter Strömungsbedingungen für eine Parameterermittlung und damit zur Prozessquantifizierung genutzt werden. Wesentliche Bedingungen, die das Milieu bestimmen, sind dabei entsprechend den Ausführungen im Kapitel D4 der Sauerstoff- und Nitratgehalt im Grundwasser sowie der TOC-Gehalt des gesättigten Bodens.

### B2.4 Transport

Der Transport von STV findet durch konvektive, diffusive und disperse Prozesse statt. Die Konvektion beschreibt die Verlagerung eines Stoffes mit der Strömung des Grundwassers. Die Dispersion gibt die statistische Verteilung der transportierten Stoffe (Migranten) um den durch die Konvektion beschriebenen mittleren Erwartungswert wieder. Unter Diffusion ist der molekulare Transport (Brownsche Bewegung) aufgrund von Konzentrationsunterschieden zu verstehen. Dieser Prozess spielt vor allem in einem Festgesteingrundwasserleiter, mit einem hohen Anteil immobilen Porenvolumens eine entscheidende Rolle. Der konvektive Transport ist abhängig von den morphologischen und klimatischen Randbedingungen sowie der Bodennutzung und den Eigenschaften des ungesättigten und gesättigten Bodens. Im ungesättigten Bodenbereich spielt neben dem Matrixtransport vor allem der präferentielle Fluss entlang von bevorzugten Bewegungsbahnen (Wurm- oder Nagergänge, Pflanzenwurzeln, Makroporenfluss) eine große Rolle (Scheffer & Schachtschnabel 1998). Im Festgestein muss der schnelle Stofftransport in den Klüften gekoppelt mit dem langsamen Stofftransport in der Gesteinsmatrix (Matrixdiffusion) berücksichtigt werden. Dabei differieren die Geschwindigkeiten erheblich. Die Durchlässigkeiten und damit die resultierenden Grundwassergeschwindigkeiten können dabei um mehrere Größenordnungen abweichen (Langguth & Voigt 2004; Höltig & Coldewey 2005).

Der Stofftransport in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone beschreibt einen dynamischen Prozess, der von verschiedenen Faktoren bestimmt wird und somit stark von den Standorteigenschaften geprägt ist. Wesentliche Faktoren sind:

- der Lösungstransport durch den Boden (abhängig von Bodeneigenschaften, Klima und Bewuchs),
- die Stoffeigenschaften (hauptsächlich Adsorptions-/Desorptionsprozesse),
- die Stoffumwandlung (Verminderung der STV-Konzentration während der Bodenpassage, die Bildung von Transformationsprodukten, die ihrerseits transportiert werden).

Grundlegend ist, dass beide Transportrichtungen – Transport zum Grundwasserleiter und Transport zu Oberflächengewässern hin – betrachtet werden, da die Schutzziele mit unterschiedlichem Schutzniveau versehen sind. Transport zu Oberflächengewässern ist in der Regel stark vom jeweiligen Klima abhängig. So können z.B. im zeitigen Frühjahr, bedingt durch geringe biotische Transformationsaktivität während des kalten Winters und hohen Abflussmengen bedingt durch Regen und Schneeschmelze verstärkt Ausgangsverbindungen wie TNT ausgetragen werden, während zu anderen Zeiten die Transformationsprodukte wie die Aminodinitrotoluole und die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren überwiegen.

## B3 Transformation

Dieter Hennecke, Klaus Steinbach, Simone Tränckner

Für die Beurteilung von Rüstungsaltlastenstandorten und die Erarbeitung einer Prognose der Entwicklung der Schadstoffausbreitung unter den spezifischen Standortbedingungen spielen die Betrachtung und Beurteilung des Schadstoffspektrums eine wesentliche Rolle. Ein Schlüsselparameter ist dabei neben der biologischen Aktivität die Verfügbarkeit der Schadstoffe für Stoffumwandlungsreaktionen.

Als primäre Kontamination findet man im Boden und im Wasser die Sprengstoffe sowie die Vor- und Nebenprodukte der Synthese. Durch biotische und abiotische Transformation können diese Stoffe im Boden und im Wasser in eine Vielzahl von Folgeprodukte umgewandelt werden. Hierbei ändern sich die chemischen, physikalischen und toxikologischen Eigenschaften der Stoffe erheblich.

### B3.1 Ungesättigte Zone

Die biotischen und abiotischen Reaktionen, denen die Nitroaromaten im Untergrund unterliegen, sind zum größten Teil bekannt (vgl. Kapitel B1). Dabei werden die Stoffe umgewandelt (**Transformation**) und im Idealfall bis hin zu CO<sub>2</sub>, anorganischen Stickstoffverbindungen und Wasser vollständig abgebaut (**Mineralisierung**). Zur Prognose der unter den spezifischen Standortbedingungen ablaufenden Reaktionen ist es notwendig, die Bedingungen zu kennen, die den Abbau bzw. die Transformation inhibieren oder effektivieren. Ein wichtiger Aspekt ist neben der biologischen Aktivität die Verfügbarkeit der Schadstoffe für Stoffumwandlungsreaktionen. Man geht davon aus, dass sorbierte organische Stoffe für einen mikrobiellen Abbau nicht unvermittelt verfügbar sind. Durch Desorption können diese dem mikrobiellen Metabolismus wieder zugänglich werden (Robertson & Jjemba 2005). Die Desorptionskinetik und das Sorptionsgleichgewicht bestimmen dabei die mikrobielle Umsetzungsgeschwindigkeit (Huang et al. 2003). Eine aktive Desorption bzw. Verwertung sorbiertener Stoffe durch Mikroorganismen wurde nur in Ausnahmefällen beobachtet.

TNT entzieht sich dem vollständigen biologischen Abbau weitgehend, was durch die angesprochene leichte Reduzierbarkeit der Nitrogruppen begründet ist. Beim Vorhandensein geeigneter Elektronen-Donatoren (Reduktionsmittel) läuft die **Reduktion der ersten Nitrogruppe** des TNT bereits unter schwach reduzierenden Bedingungen leicht ab und führt zur Bildung von 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol. Die Reduktionszwischenprodukte sind zum Teil hochreaktiv, wie z.B. Hydroxylamino- und Nitrosoverbindungen und können zu den unpolaren und schlecht wasserlöslichen Azoxyverbindungen kondensieren oder verbinden sich irreversibel mit der organischen Matrix. Dieses sogenannte „misrouting“ erklärt die hohe Persistenz, das heißt mangelnde Mineralisierbarkeit von TNT in der Umwelt. Unter stärker reduzierenden bis strikt anaeroben Bedingungen ( $\leq -200$  mV) kann die weitere Reduktion zu 2,4-Diamino-6-nitrotoluol, 2,6-Diamino-4-nitrotoluol und zum 2,4,6-Triaminotoluol erfolgen, die mit zunehmender Basizität der Chemisorption unterliegt.

Aus Literaturdaten ist zu schließen, dass anaerobe Transformationswege für einfache Nitroaromaten grundsätzlich möglich sind. Trotzdem sind bisher nur wenige Daten zur anaeroben Mineralisierung von Nitrotoluolen verfügbar. Der mikrobielle Abbau von Aminotoluolen dürfte ein Schlüsselproblem im anaeroben Mineralisierungsprozess darstellen.

In Böden beobachtet man vorwiegend die beiden isomeren Monoaminodinitrotoluole. Die Diaminonitrotoluole findet man im Boden kaum, das Triaminotoluol so gut wie nie, da diese Verbindungen offensichtlich verstärkt in die Huminstoffmatrix des Bodens eingebaut werden und mit den normalen Extraktionsmethoden nicht wieder freigesetzt werden können.



Die Abbildung 5 zeigt die wesentlichen mikrobiellen Transformationswege von TNT.

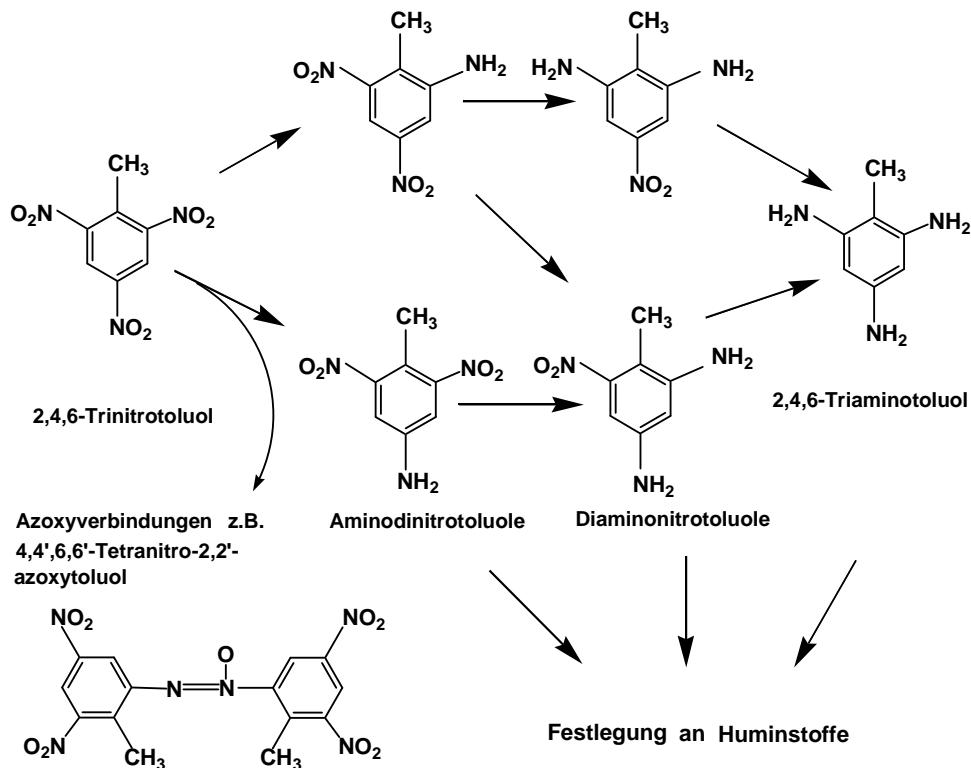


Abbildung 5 Wesentliche mikrobielle Transformationswege des TNT in der ungesättigten Zone (Steinbach)

Ein produktiver und vollständiger Abbau im Sinne einer Verwertung von TNT als C-, N- oder Energiequelle durch Mikroorganismen wurde bislang nicht beobachtet. Bei Versuchen zur Kompostierung und aeroben Infiltration von Nährösungen liefern organische Zuschlagstoffe die Energie für das Wachstum der Mikroorganismen und die Elektronen für die Reduktion der Nitrogruppen. In der Regel bleibt letztere häufig unvollständig, so dass die oben genannten spontanen Folgereaktionen dominieren (Bruns-Nagel et al. 2000b).

Die Folgeprodukte aus der anaeroben TNT-Transformation, besonders Triaminotoluol, neigen unter Anwesenheit von Sauerstoff zur Polymerisation und zur festen Einbindung in die Bodenmatrix, vornehmlich durch Chemisorption an Huminstoffen. Die Verfahrensabfolge aus anaerober TNT-Reduktion und anschließender Einbindung der Reaktionsprodukte in die Bodenmatrix unter aeroben Bedingungen ist deshalb Grundlage vieler mikrobiologischer Sanierungsverfahren (Gorontzy et al. 1994; Bruns-Nagel et al. 2000b; Lenke et al. 2000).

Die sich mit der Zeit einander ablösenden anaeroben und aeroben Abbaureaktionen spielen wahrscheinlich bei „natürlichen“ Transformationsreaktionen eine bedeutende Rolle, insbesondere dann, wenn innerhalb kleiner räumlicher Dimensionen z.B. durch Anwesenheit von partikular-organischem Material anaerobe und aerobe Bereiche koexistieren. Für die mikrobiellen Umsetzungsreaktionen werden organische Substrate benötigt, die den beteiligten Mikroorganismen das Wachstum ermöglichen und die Reduktionsäquivalente für die Reduktion den Nitrogruppen liefern. Die Untersuchungen zur Umsetzung von TNT hatten wiederholt gezeigt, dass im Verlauf der TNT-Transformation eine Einbindung von Transformationsprodukten in die Bodenmatrix erfolgte, die mit einer Detoxifizierung verbunden war (Lenke et al. 2000). Allgemein geht man von einer sukzessiven Reduktion der Nitrogruppen des TNT zu Aminogruppen aus. Es wird vermutet, dass die Aminogruppen für die Einbindung der TNT-Transformationsprodukte in die Bodenmatrix verantwortlich sind. Die Einbindungsreaktionen werden wegen der vermuteten multivalenten Bindung als Humifizierungsprozesse an-

gesprochen, doch sind die exakte chemische Natur der Chemisorptionsprozesse und der gebildeten Produkte nicht geklärt.

Neben den Produkten einer reduktiven Umwandlung findet man auch Transformationsprodukte, die durch eine **Oxidation der Methylgruppe** entstanden sind. Von diesen Produkten findet man im Wasser vorwiegend die 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure neben geringeren Mengen 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und Trinitrobenzoësäure. Eine mögliche Ursache der Entstehung dieser Verbindungen ist die photochemische Reaktion von TNT in Oberflächenwasser (vgl. Kapitel B3.3), die in Laborversuchen bestätigt werden konnte. Andererseits wird auch vermutet, dass die Trinitrobenzoësäure schon als oxidatives Nebenprodukt des Produktionsprozesses entstanden ist. Eine chemische sowie auch mikrobielle Oxidation der Methylgruppe im TNT zur Trinitrobenzoësäure wird aufgrund des Elektronenzuges der drei Nitrogruppen als unwahrscheinlich angenommen und konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass im Boden die 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure über den Umweg der Aminodinitrotoluole entstehen (vgl. Abbildung 6). Eine andere Möglichkeit ist die Reduktion von Trinitrobenzoësäure zu 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure und 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure reduziert werden. Die neuen Erkenntnisse sind ausführlich im Standortkapitel Claustal-Zellerfeld D2.6 enthalten.

Die Effektivität der biotischen Schadstofftransformation hängt, wie oben beschrieben, neben der Verfügbarkeit der Stoffe für Mikroorganismen und Pilze von deren Biomasse und Aktivität ab. Diese wird durch die jeweiligen Standortbedingungen vorgegeben (z.B. verfügbarer Humusgehalt, Nährstoffangebot, Wassergehalt, pH-Wert). Des Weiteren zeigen Abbaubauversuche mit Böden der untersuchten Standorte, dass es bei sehr hohen Belastungen zu deutlicher Toxizität für Mikroorganismen kommen kann, was sich in signifikant verlängerten Halbwertszeiten, z.B. von TNT, in den belasteten Böden ausdrückt. Im Konzentrationsbereich < 50 mg/kg Boden wurden in Batch-Versuchen vergleichbare Halbwertszeiten gemessen, so dass in diesem für NA-Prozesse relevanten Konzentrationsbereich keine signifikante Hemmung der Umsetzung zu beobachten ist.

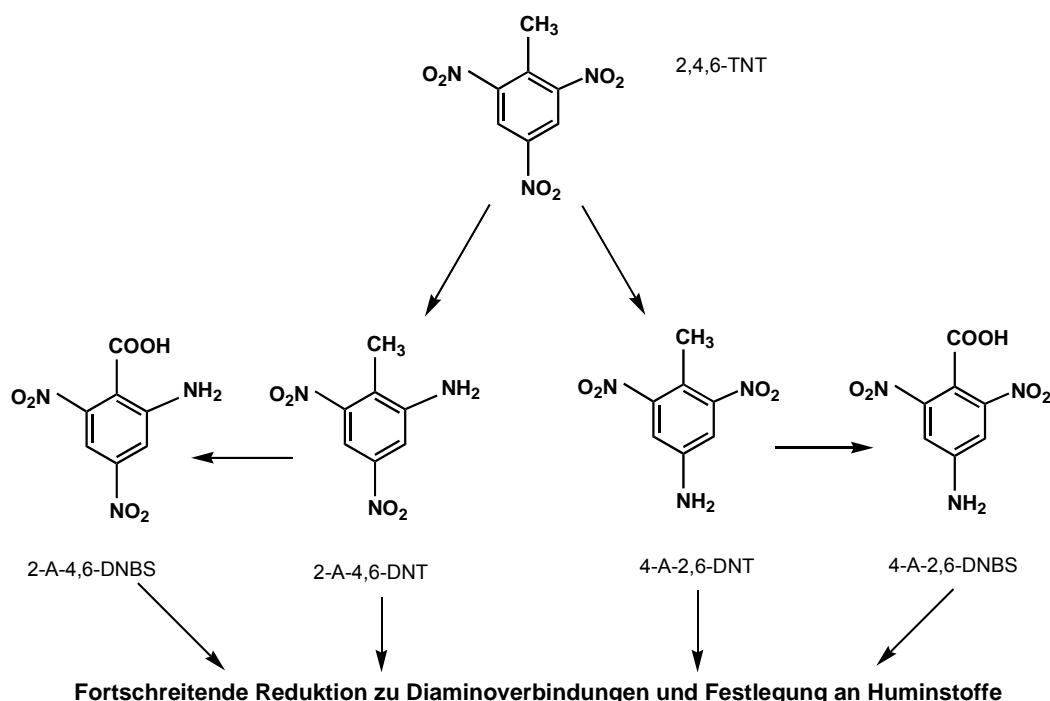


Abbildung 6 Wesentliche Transformationswege in ungesättigter Bodenzone auf Grundlage der durchgeföhrten Lysimeteruntersuchungen (Hennecke)

In Lysimeteruntersuchungen wurde im Bodensickerwasser der ungesättigten Zone an allen untersuchten Standorten des TV 5 ein ähnliches Kontaminantenspektrum gefunden. Hauptkontaminanten sind neben den Nitroaromaten vor allem die Monoaminoverbindungen (vgl. Abbildung 6).

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass ein Verhältnis der Konzentration der Monoaminoverbindungen zu Nitroaromaten im Sickerwasser größer oder gleich 1 als Indikator für eine intakte Mikroflora herangezogen werden kann.

Damit lässt sich als wesentlicher Transformationsweg aus den durchgeführten Lysimeteruntersuchungen ein Schema erstellen, das in analoger Form auch für die Dinitroverbindungen gültig ist. Die Übereinstimmung mit dem in Abbildung 5 gezeigten generellen Schema ist offensichtlich und bestätigt die Relevanz der dargestellten Transformationswege für die Praxis.

Die Ergebnisse des TV 5 zeigen, dass in der ungesättigten Zone mehr oder weniger gleichzeitig Reduktionen und Oxidationen ablaufen. So findet man in Sickerwasser von Säulen- und Lysimeterversuchen gleichzeitig Aminoverbindungen (Reduktion) und aromatische Carbonsäuren (Oxidation). Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Grundwasseruntersuchungen. Liegt ein genügender Vorrat an Humus im Boden vor, so ist mit fortschreitender Reduktion der Nitrogruppen die irreversible Einbindung in die Humusfraktion der letztendlich entgifte Reaktionsschritt. Gleichzeitig wird organischer Kohlenstoff im Boden benötigt, um

- eine für effektive Umsetzungsreaktionen ausreichende Masse an Mikroorganismen und Reduktionsäquivalenten zu gewährleisten,
- die Schadstoffe über Sorption im reaktiven Bodenbereich zu halten.

Größere Laborsäulen (z.B. 14 cm Durchmesser, 45 cm Höhe) mit realitätsnahem Wasser- durchfluss (z.B. 26 mm/d) sind geeignet, diese Reaktionen zu quantifizieren und den Austrag von STV und deren Transformationsprodukte zu erfassen. Die Tabelle 9 verdeutlicht die Spannweite der Ergebnisse aus den Versuchen mit Boden der Standorte Clausthal-Zellerfeld und Torgau/Elsnig.

Tabelle 9 Verbleib von  $^{14}\text{C}$ -markierter 2,4-DNBS auf Bodensäulen (exemplarisch)  
Applizierte Menge: 2,5 MBq entsprechend 78 mg pro 6 kg Boden

		Oberboden (0-30 cm) Clausthal-Zellerfeld	Unterboden (120-180 cm) Torgau/Elsnig
Boden- eigenschaft	Bodenart	schluffiger Lehm (27 % Sand)	Sand (96,3 % Sand)
	TOC	6,8 % (Waldboden)	0,3 %
	Biomasse ( $\text{O}_2$ -Zehrung)	5 mg $\text{O}_2$ /kg Boden (TM)	0,1 mg $\text{O}_2$ /kg Boden (TM)
Verbleib	Austrag $^{14}\text{C}$ im Sickerwasser	5,3 %	84,6 %
	Methanol-extrahierbare Aktivität	0,3 %	< 0,1 %
	Nicht extrahierbarer Rückstand	92,6 %	2,0 %

Während in humusreichem, biologisch aktivem Oberboden der weitaus größte Anteil der verfügbaren STV irreversibel an der Humusmatrix festgelegt und somit entgiftet wird, dominiert bei humusarmem und sorptionsschwachem Unterboden der Austrag über das Sickerwasser. Bezeichnend ist, dass während des Versuchs mit Oberboden überwiegend die Transformationsprodukte von TNT im Sickerwasser detektiert werden, während im Säulenversuch mit Unterboden überwiegend die Ausgangsverbindungen und nicht deren Transformationspro-

dukte im Sickerwasser auftreten. Diese Ergebnisse decken sich mit den Lysimeterversuchen und den Grundwasseranalysen.

Die Bestimmung der biologischen Aktivität der in Tabelle 9 aufgeführten Böden ergibt für den Oberboden einen mittleren Wert von etwa 5 mg Sauerstoffbedarf/ kg TM \* h, während im Unterboden mit kleiner 0,1 mg O<sub>2</sub> / kg TM \* h für die Basalatmung praktisch keine biologische Aktivität mehr messbar ist.

Der biologisch aktive Oberboden mit einem signifikanten Gehalt an Humus zeigt somit eine deutliche Verminderung der Austräge durch NA-Prozesse, während bei ungeeigneten Bodeneigenschaften (sehr sandige Böden mit geringen Kohlenstoffgehalten < 0,5 %) NA-Prozesse nur einen sehr begrenzten Beitrag zur Schadstoffminderung liefern.

### B3.2 Gesättigte Zone

Transformationsprozesse von TNT und seinen Metaboliten in der wassergesättigten Zone tragen im Vergleich mit den Prozessen in der wasserungesättigten Zone nur zu einem gerin- gen Teil zur natürlichen Schadstoffminderung bei.

In der gesättigten Zone dominiert im Gegensatz zur wasserungesättigten Zone oftmals nicht das TNT, sondern die in Tabelle 4 dargestellten Neben- und Transformationsprodukte wie MNT, DNT und polare Nitroaromaten. Daraus resultiert ein komplexes Schadstoffgemisch, in welchem sich zahlreiche kompetitive Effekte sowie Inhibitierungen beim mikrobiellen Abbau oder der Transformation einzelner Schadstoffe ergeben können. Aus diesem Grund sind Untersuchungen an Einzelstoffen nicht anzustreben, sondern Experimente mit der komplexen standorttypischen Matrix durchzuführen. Oftmals gelingt es, aus der Literatur bekannte Prozesse in dieser komplexen Matrix nachzuweisen. Allzu oft ergeben sich aber Abweichungen, für deren Entstehen es gilt, ein Prozessverständnis unter Kenntnis der dazu führenden Randbedingungen zu entwickeln.

Zusammen mit der Kontamination als solcher, bestimmen geochemische und mikrobielle Milieubedingungen, inwieweit organische Schadstoffe Sorptions- und Abbauprozessen unterliegen. Oft wird beobachtet, dass sprengstofftypische Verbindungen, die unter Laborbedingungen mikrobiell gut abbaubar sind, im Grundwasserleiter zum Teil weit transportiert werden. Somit stellt die Identifizierung von Randbedingungen für Sorption und Abbau im Zusammenhang mit der lokal aufgeschlüsse Charakterisierung des geochemischen und mikrobiellen Milieus die wesentliche Grundlage dar, um den an einem Standort tatsächlich vorliegenden Umfang natürlicher Schadstoffminderungsprozesse abzuschätzen und mögliche Hindernisse aufzuzeigen.

In Laboruntersuchungen zur Transformation von STV im standorttypischen Gemisch im Abstrom der Brandplatzhalde am Standort Torgau/Elsnig wurde mit **organikreichem gesättigten Boden** eine biotische bzw. mikrobielle Transformation von 2,4-DNT, 4-NT und 2-NT sowie TNT ermittelt (Tränckner 2003). Für die untersuchten sprengstofftypischen Verbindungen RDX, 2,6-DNT und 3-NT konnte in dem untersuchten Konzentrationsbereich keine deutliche Transformation festgestellt werden (vgl. Tabelle 10). Bei späteren Untersuchungen wurde dagegen im niedrigeren Konzentrationsbereich ( $c < 1 \text{ mg/l}$ ) aber bei gleichen TOC-Gehalten auch eine Transformation des 2,6-DNT und 3-NT festgestellt (Weber 2008). Als wesentliche Einflussgröße auf die Größe der ermittelten Abbaukonstanten stellte sich der Kohlenstoffgehalt des gesättigten Bodens heraus. So wird entsprechend Tabelle 10 deutlich, dass die Abbaukonstanten in derselben Größenordnung wie der TOC-Gehalt zunehmen.

Tabelle 10 Ermittelte Abbaukonstanten 1. Ordnung in Säulenversuchen mit Feststoff und Grundwasser von Elsnig (Tränckner 2003)

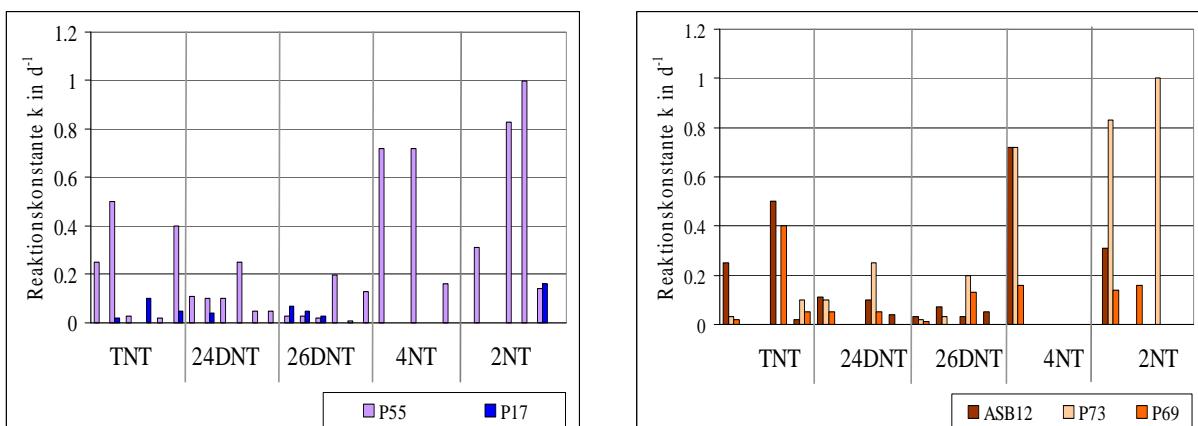
Verbindung	c (STV)	Abbaukonstanten in 1/d	
	mg/l	TOC=0,8 %	TOC=0,032 %
RDX	0,6	--	0,03 * <sup>1</sup>
TNT	2,8	0,21	0,03
2,6-DNT	2,9	--	--
2,4-DNT	7,1	0,1	0,05
2-NT	3,7	0,11	0,05
4-NT	2,5	0,08	0,1
3-NT	0,3	--	--

\*<sup>1</sup> nur solange RDX die Hauptkontaminante darstellte

Unter Bedingungen eines Grundwasserleiters sind die Kontaminationen meistens durch das Auftreten komplexer Schadstoffgemische bestimmt. Die Reihenfolge des mikrobiellen Abbaus der Nitroaromaten in einem komplexen Schadstoffgemisch wird häufig durch chromatographische Effekte beim Schadstofftransport im Grundwasserleiter unterstützt. So wurde beispielsweise die Transformation von RDX erst dann beobachtet, wenn bereits die gesamte verfügbare TNT-Menge transformiert war (Shen et al. 1998).

In **quartären Sanden** (organikarme Böden) dagegen fehlen durch die niedrigen Gehalte organischen Kohlenstoffes Wachstumssubstrate für Mikroorganismen. Dies führt über die allgemein **niedrige mikrobielle Aktivität** (Gesamtzellzahl  $5 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$  gegenüber ca.  $10^9 \text{ ml}^{-1}$  in organikreichen Böden) zum **Ausbleiben** des vollständigen **mikrobiellen Abbaus** mineralisierbarer STV (Mononitrotoluole, Dinitrotoluole). Auch die cometabolische bzw. mikrobiell bedingte Nitrogruppenreduktion bleibt oftmals aus.

In Untersuchungen mit organikarmem Material aus einem **Festgesteinsaquifer** (Standort Stadtallendorf) zeigte sich keine Abhängigkeit der ermittelten Transformationskonstanten vom generell geringen TOC-Gehalt des Festgestein. Hier wurde eher der Einfluss der unterschiedlichen Schadstoffzusammensetzung in zwei nativen Grundwässern als dominierend angesehen (vgl. Abbildung 7). Ein Beweis, dass natürliche mikrobielle Abbauprozesse sehr standortspezifisch sein können, zeigt sich in der mit dem Festgesteinmaterial beobachteten Transformation des 2,6-DNT. Diese Verbindung erwies sich in den Untersuchungen mit organikarmen gesättigten Böden (s.o.) und bei hohen Konzentrationen ( $c > 1 \text{ mg/l}$ ) als persistent unter den jeweiligen standorttypischen Milieubedingungen. Begründet wurden diese unterschiedlichen Ergebnisse mit der in den Experimenten mit Feststein wesentlich niedrigeren Konzentration des 2,6-DNT ( $c \approx 0,07 \text{ mg/l}$ ) im natürlichen Grundwasser dieses Standortes (Stadtallendorf). Der Einfluss der Schadstoffkonzentration auf das Stattfinden der mikrobiellen Transformationsreaktionen zeigte sich auch in anderen Versuchen mit MNT oder TNT. **Toxizitätsgrenzen** sind dementsprechend neben dem **Kohlenstoffgehalt des gesättigten Bodens** eine wichtige Einflussgröße auf das Abbauberhalten der Schadstoffe im Grundwasserleiter. Die ermittelten Reaktionskonstanten gelten demnach nur für bestimmte Bereiche des Grundwasserleiters unter den als determinierend festgestellten Randbedingungen. Dies muss bei einer Prognose der Grundwasserqualität mittels Stofftransportmodellierung beachtet werden.



- a) Vergleich der Reaktionskonstanten für zwei Grundwässer:  
P17 (Hauptkomponente TNT und 2-A-4,6-DNBS)  
P55 (Hauptkomponenten 2,4-DNT, 2-NT, 2,4-DNTSS-3)
- b) Vergleich der Reaktionskonstanten für drei Festgesteine:  
ASB12 (0,01 % TOC),  
P73 (0,01 % TOC),  
P69 (< 0,005 % TOC)

Abbildung 7 Reaktionskonstanten 1. Ordnung im Vergleich unterschiedlicher Grundwässer

Bei Untersuchungen in einem stark mit **2-NT** und **4-NT** kontaminierten Porengrundwasserleiter am Standort Stadtallendorf zeigte sich im **statischen Batch-Versuch** der Abbau der drei MNT (2-NT, 4-NT, 3-NT) unter Bildung von Spuren der 2-Methyl-3-nitrobenzoësäure und der 4-Methyl-3-nitrobenzoësäure, die beide Produkte des 2-NT-Abbaus sein können.

Mittels  $^{14}\text{C}$ -Markierung wurde eindeutig belegt, dass innerhalb der Kontaminationsfahne Mikroorganismen autochthon und ubiquitär vorhanden sind, die MNT vollständig und produktiv abbauen. Offensichtlich ist der Schadstoffminderungsprozess Mineralisierung innerhalb der Schadstofffahne aktiv, in Bereichen in denen die Konzentration der MNT 1 mg/l nicht überschreitet und O<sub>2</sub>-Mangel den Abbau nicht limitiert (Spain persönliche Mitteilung 2008).

Weiterhin wurde ein Abbau der ebenfalls als Kontaminanten im Grundwasser vorliegenden Methylaniline (2-MA, 4-MA) beobachtet. Eine Bildung der Methylaniline aus der Reduktion der MNT konnte im Batch-Versuch nicht nachgewiesen werden. Im **dynamischen Säulenversuch**, der ständig mit dem kontaminierten Grundwasser vom Standort beaufschlagt wurde, zeigte sich dagegen die Bildung des 2-MA während der Transformation des 2-NT. Der Ertragskoeffizient der 2-MA Bildung lag bei etwa 0,35. Die Auswertung der Säulenversuche erfolgte dabei mit einer eindimensionalen inversen Modellierung, die sich als absolut notwendig zur Aufklärung der beobachteten Prozesse herausstellte. Weitere Metabolite wurden während des Säulenversuches nicht detektiert, so dass davon ausgegangen wurde, dass der Rest des transformierten 2-NT vollständig abgebaut und nicht „nur“ reduziert wurde. Das bedeutet, dass unter diesen standorttypischen Bedingungen ein Abbau des 2-MA möglich ist, aber aufgrund der ständigen Dominanz des 2-NT im Grundwasser des Quellbereiches oder der Überschreitung der toxischen Schwellenkonzentration des 2-MA derzeit mit einer Erhöhung der 2-MA-Konzentration zu rechnen ist. Im weiteren Abstrom ist jedoch bei zunehmender Verringerung der 2-NT- und 2-MA-Konzentration mit einem Abbau des 2-MA zu rechnen.

In Laborversuchen mit organikarmen gesättigten Boden und Grundwasser vom Standort Torgau/Elsnig konnte dagegen der Abbau der MNT nicht beobachtet werden. Gründe dafür können zum einen im Auftreten anderer Schadstoffe und deren toxischer Wirkung auf den mikrobiellen Metabolismus oder auch Nährstoffmangel oder fehlende e<sup>-</sup>-Akzeptoren sein.

Als **Metabolite der Transformation der sogenannten unpolaren Nitroaromaten** wurden in den meisten Untersuchungen 2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT als Produkte der TNT-Reduktion festgestellt. Die Massebilanzierung zeigte, dass in den Laborexperimenten mit

Grundwasser und Festgestein etwa 12 - 20 % des TNT zu ADNT transformiert wurde, wobei zu 70 % 4-A-2,6-DNT gebildet wurde.

In geringen Konzentrationen wurden in den Laborversuchen zum Teil die Reduktionsprodukte (2-A-4-NT, 4-A-2-NT, 2-A-6-NT) der Dinitrotoluole (2,4-DNT, 2,6-DNT) beobachtet, die auch im Grundwasser und Bodenproben des Standortes Stadtallendorf nachgewiesen werden.

In einigen Laborversuchen wurde die Bildung von **Nitrit** und **Ammonium** beim Abbau der MNT nachgewiesen. Eine Erhöhung des TIC-Gehaltes (TIC = Total Inorganic Carbon) aufgrund der Bildung von Kohlendioxid beim vollständigen Abbau der Schadstoffe war durch die Pufferwirkung der eingesetzten Böden der gesättigten Zone nicht nachweisbar.

Bei der Ermittlung determinierender Randbedingungen für native Abbauprozesse der STV stellte sich heraus, dass unter den Bedingungen eines Porengrundwasserleiters hohe **Nitrat**-gehalte die Transformation der STV hemmen, aber nicht vollständig unterdrücken. Sulfat hatte dagegen keinen Einfluss auf die Transformation der STV.

Die **polaren STV** zeigten in den meisten Versuchen hohe Persistenz unter grundwasserleiterrypischen Bedingungen. So konnte für die 2,4-DNBS, 2-A-4,6-DNBS und die 2,4-DNTSS-3 keinerlei Transformationsreaktionen in Versuchen mit Festgesteinproben des Standortes Stadtallendorf nachgewiesen werden. Für 2,4,6-TNBS, 3,5-DNP sowie 2,4-DNTSS-5 zeigten sich Anhaltspunkte für eine Transformation. Die Reaktionsraten waren dabei auch aufgrund der zum Teil sehr geringen Konzentration der Stoffe in den Grundwässern sehr klein, so dass die Fehlergrenzen nicht zu vernachlässigen waren. In stark kohlenstoffhaltigen gesättigten Böden des Standortes Torgau/Elsnig bzw. unter Zusatz einer leicht verfügbaren C-Quelle wurde der Abbau von 2,4,6-Trinitrobenzoësäure, 2,4-Dinitrobenzoësäure, 2,4-Dinitrotoluolsulfosäure-5 und 2,4,6-Trinitrophenol beobachtet. Im Falle der Trinitrobenzoësäure wurde die Reduktion zu 4-A-2,6-DNBS beobachtet. Die Umsätze der polaren STV waren jedoch im Vergleich mit den unpolaren STV sehr gering.

Es konnte gezeigt werden, dass neben der bekannten Nitrogruppenreduktion des TNT auch andere Trinitroaromaten (2,4,6-TNBS, 1,3,5-TNB) unter aeroben Bedingungen zu Aminodinitroderivaten reduziert werden. 2,4,6-TNP wurde unter aeroben Bedingungen nicht reduziert.

### B3.3 Oberflächengewässer

Aus den oberflächennahen Bodenschichten kann TNT durch Niederschläge in die Oberflächengewässer eingewaschen werden, wobei die Konzentrationen aufgrund der wechselnden Niederschlagsereignisse stark schwanken. Obwohl in den Oberflächenwässern aerobe Bedingungen herrschen, ist die mikrobielle Hauptreaktion, ähnlich wie in der ungesättigten Bodenzone, die Reduktion einer Nitrogruppe zur Aminogruppe. Ursache ist das für diese Reduktion ausreichende Redoxpotential des Oberflächengewässers. Die Reduktion einer zweiten Nitrogruppe erfordert stärker reduzierende Bedingungen und wird gelegentlich in Böden der gesättigten Zone mit hohem organischem Gehalt beobachtet. In den anaeroben Bereichen der gesättigten Zone ist eine irreversible Festlegung der Reduktionsprodukte an die Huminstoffmatrix möglich.

In Konkurrenz zur mikrobiellen Reduktion findet in Oberflächengewässern eine **photochemische Transformation** statt. Beim 2,4,6-TNT läuft diese Reaktion, im Gegensatz zur mikrobiellen Reduktion, sehr schnell ab und wird daher an dieser Stelle gesondert betrachtet. Sie ergibt als Hauptprodukte 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure, 1,3,5-Trinitrobenzol und 5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol (vgl. Abbildung 8).

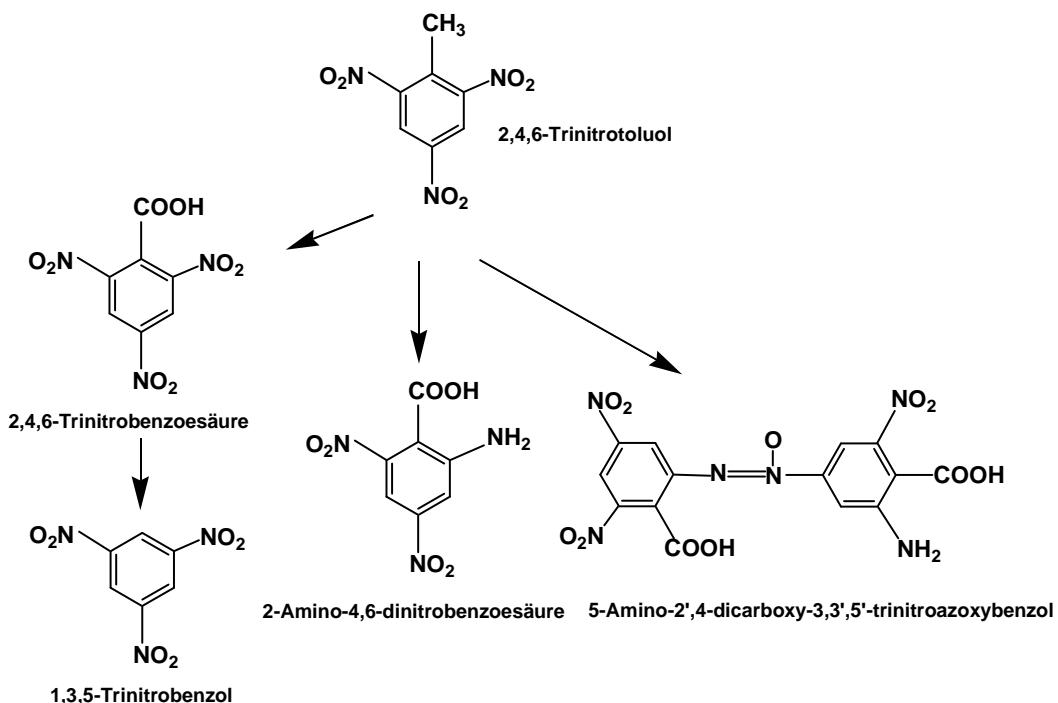


Abbildung 8 Lichtinduzierte Transformation von 2,4,6-TNT in Oberflächengewässern (Steinbach)

Daneben wird in geringeren Konzentrationen eine Vielzahl von weiteren Azoxyverbindungen gebildet, die zum Teil drei und vier aromatische Ringe enthalten. Die Nitrogruppen dieser photolytisch gebildeten Verbindungen können im weiteren Verlauf mikrobiell zu Aminogruppen reduziert werden. So entsteht z.B. aus dem 1,3,5-Trinitrobenzol recht schnell das 3,5-Dinitroanilin.

In der Literatur sind einige der entstehenden Transformationsprodukte beschrieben (Krauz & Turek 1925; Schultz & Ganguly 1925; Burlison et al. 1974; Kaplan et al. 1976; Burlison et al. 1979). Es wurden bislang nur die dimeren Azoxyverbindungen postuliert, nicht aber die ebenfalls gebildeten drei- und vienkernigen Produkte (Kröger 2002). Ein Lösungsansatz ist der Einsatz eines Gemisches aus  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -markiertem 2,4,6-TNT in Laborversuchen. Das charakteristische Isotopenmuster der Reaktionsprodukte ermöglicht die sichere Bestimmung der Zahl der im Molekül vorhandenen N-Atome, was zusammen mit der genauen Bestimmung des Molekulargewichts mit der hochauflösenden Massenspektrometrie die sichere Identifizierung der Photolyseprodukte ermöglicht.

Bei den in der Literatur beschriebenen Abbauversuchen handelt es sich fast ausschließlich um Untersuchungen im Labormaßstab mit künstlich kontaminiertem Wasser. Die wenigsten Publikationen verwenden Umweltproben wie z.B. von natürlichen Gewässern (Sandus & Slagg 1973; Suryanarayanan & Capellos 1973; Burlison et al. 1974; Kaplan et al. 1976; Roth & Murphy 1979; Godejohann et al. 1998a)

Bei Untersuchungen im Rahmen des TV 5 konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit der TNT-Photolyse von den verwendeten Wässern und von deren pH abhängt. So wird die Photolyse von TNT durch die Verwendung natürlicher Wässer beschleunigt. Es zeigt sich außerdem, dass im Laborversuch die Phototransformation von 2,4,6-TNT durch das während der Photolyse gebildete 5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol (vgl. Abbildung 8) erheblich beschleunigt wird. Dadurch wird im Laborversuch für 2,4,6-TNT keine Transformationskinetik pseudo erster Ordnung gefunden. Mono- und Dinitrotoluole zeigen ebenfalls eine signifikante Phototransformation im Laborversuch. Die Halbwertszeiten der

Transformation der Mono- und Dinitrotoluole liegen wie beim TNT im Bereich von Stunden, jedoch ist die Abhängigkeit von den verwendeten Wässern und dem pH geringer als beim TNT. Die 2,4-Dinitrobenzoësäure erweist sich als stabiler gegen Phototransformation. Ihre Halbwertszeit liegt im Bereich von mehreren Tagen kontinuierlicher Bestrahlung mit simuliertem Sonnenlicht (kein Tag-Nacht Rhythmus).

Die in den Laborversuchen gemessene Geschwindigkeit der Phototransformation konnte im Versuch mit natürlichem Wasser/Boden der gesättigten Zone - Systemen und simuliertem Sonnenlicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 9).

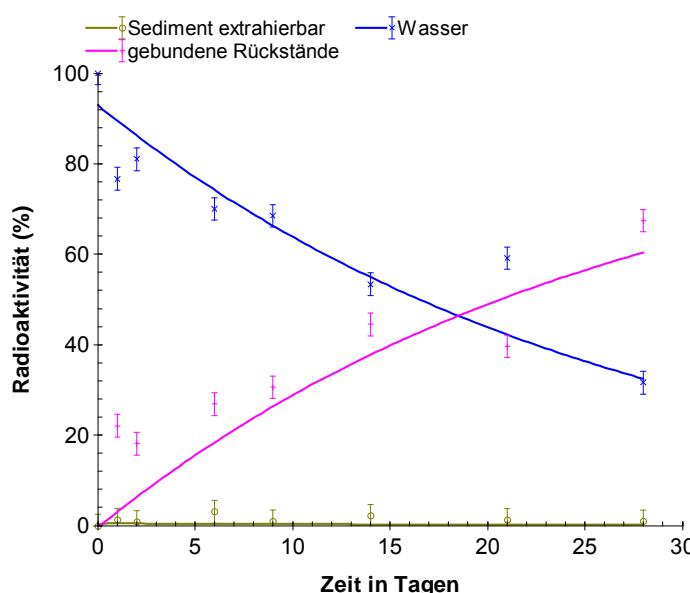


Abbildung 9 Verteilung der Radioaktivität in einem natürlichen Wasser/Boden der gesättigten Zone (Sediment) - System bei Applikation von  $^{14}\text{C}$ -markiertem TNT (Kurvenanpassung mit ModelMaker)

Durch die Verwendung von  $^{14}\text{C}$ -markierten Testsubstanzen konnte beobachtet werden, dass trotz des raschen Verschwindens der Testsubstanzen die in der Wasserphase gelöste Radioaktivität nur langsam abnimmt. Gleichzeitig erfolgt eine Anreicherung von  $^{14}\text{C}$  in der Bodenphase als gebundener Rückstand. Nach einer Versuchsdauer von einem Monat wurden bis zu 70 % der als  $^{14}\text{C}$ -TNT eingesetzten Radioaktivität als gebundene Rückstände am Boden lokalisiert. Dagegen wurde nur eine geringe Mineralisierung über die Bildung von  $^{14}\text{CO}_2$  nachgewiesen (< 10 %). Die Ergebnisse des Versuchs zeigen, dass die getesteten Substanzen 2,4,6-TNT, 2,4-DNT und 2-NT in Oberflächengewässer einer sehr raschen Photolyse unterliegen. 2,4-DNBS wird photolytisch langsamer, aber immer noch in signifikanter Geschwindigkeit transformiert. Die Abbildung 9 zeigt die Verteilung der Radioaktivität im Versuch bei der Beleuchtung von  $^{14}\text{C}$ -TNT mit simuliertem Sonnenlicht bei einer Testtemperatur von 10°C. Dabei ist zu berücksichtigen, dass TNT mit einer Halbwertszeit von 39 Minuten bereits nach einem Tag vollständig transformiert wurde und die nach wie vor zu detektierende Radioaktivität auf die Summe der gelösten Transformationsprodukte zurückzuführen ist.

Die zunächst im Wasser gelösten Transformationsprodukte unterliegen weiteren biotischen und abiotischen Prozessen, die bis auf die auftretenden Haupttransformationsprodukte im Einzelnen nicht aufgeklärt sind. Letzten Endes scheint die Bildung gebundener Rückstände am gesättigten Boden der entscheidende detoxifizierende Schritt zu sein, wie er auch schon aus Böden bekannt ist. Allerdings wurde im Rahmen der Studie das toxische Potential auf aquatische Organismen nicht geprüft, so dass keine gesicherte Aussage zur Änderung des

toxischen Potentials durch Phototransformation abgeleitet werden kann. Eine Mineralisierung wird zwar beobachtet, erfolgt aber nur sehr langsam.

## B4 Wechselwirkungen der NA-Prozesse

**Dieter Hennecke, Simone Tränckner, Annette Joos**

Da für die natürliche Schadstoffminderung immer die Kombination der Einzelprozesse ausschlaggebend ist, wird im folgenden Kapitel das Zusammenspiel der zuvor ausführlich behandelten Prozesse erläutert und mit den Untersuchungsergebnissen des Themenverbundes 5 verknüpft.

### B4.1 Ungesättigte Zone

Die Effektivität von NA-Prozessen in der ungesättigten Zone ist sehr stark von den am Standort herrschenden Gegebenheiten abhängig. Die in den vorigen Kapiteln beschriebenen Prozesse, wie Sorption, Reduktion, Oxidation, Festlegung oder Mineralisierung, laufen mehr oder weniger gleichzeitig ab. Diese werden standortspezifisch (milieuspezifisch) durch abiotisch katalysierte Reaktionen und photochemische sowie biotische Prozesse initiiert bzw. ergänzt.

Dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens in der ungesättigten Zone kommt eine überragende Rolle bezüglich der Schadstoffminderung von STV zu. So erfolgt die Sorption der STV in der Hauptsache an die organische Bodenmatrix, die gleichzeitig die Nährstoffgrundlage für die Bodenmikroflora darstellt. Ein hoher organischer Kohlenstoffgehalt sorgt dafür, dass Transportvorgänge verlangsamt werden und sich damit die Verweildauer der STV in der biologisch aktiven Zone erhöht. Neben den durch dieses Zusammenspiel verbesserten biologischen Abbauraten fungiert die Humusmatrix darüber hinaus als Reaktant für den letztlich irreversiblen chemischen Einbau der STV (hauptsächlich Di- und Triaminoverbindungen), der der dominierende Schritt hinsichtlich einer Entgiftung des Bodens ist. Eine vollständige Mineralisierung wird bei STV dagegen in natürlichen Böden nur in sehr geringem Maße und bei bestimmten Kontaminanten (z.B. MNT) beobachtet.

Das beschriebene Zusammenspiel der Prozesse sorgt dafür, dass es bei humusreichen, mikrobiologisch aktiven Böden hauptsächlich zu einem Austrag von Transformationsprodukten kommt, die aufgrund ihrer Mobilität nur eine geringe Verweildauer in der aktiven Zone haben. In biologisch wenig aktiven Böden überwiegt dagegen der Austrag von Ausgangsverbindungen in meist deutlich höheren Konzentrationen.

Dies konnte in den Lysimeterexperimenten mit ungestörten Bodenmonolithen von den Standorten Clausthal/Zellerfeld und Torgau/Elsnig bestätigt werden.

Im Sickerwasser der Lysimeter aus Torgau/Elsnig, die einen hoch belasteten Boden mit sehr geringem Humusgehalt repräsentieren, dominieren die Ausgangskontaminanten TNT, Hexogen und 1,3,5-TNB. Die eigentlich mobileren ADNT als Transformationsprodukte liegen um eine Größenordnung darunter.

Im Sickerwasser der Lysimeter des Standortes Clausthal-Zellerfeld dominieren dagegen die ADNT und ADNBS das Kontaminantspektrum, während hier TNT nur in sehr geringen Konzentrationen ausgetragen wird. Die Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser ändern sich dabei während der Lysimeterlaufzeit von zwei Jahren nicht signifikant und die Massenbilanzierung am Ende zeigt, dass nur 1 % des im Boden vorhandenen Schadstoffvorrats ausgetragen wurde.

Durch die geringe Bioverfügbarkeit der meist in größeren Aggregaten im Boden vorliegenden STV können auch geringe Konzentrationen an STV über sehr lange Zeiträume ausgetragen werden, da die Ausgangssubstanzen permanent nachgeliefert werden. Eine Störung des Bodengefüges, etwa durch eine Sanierungsmaßnahme, kann durch die Veränderung der Verfügbarkeit der im Boden enthaltenen STV eine signifikante Erhöhung der Sickerwasser-Konzentrationen zur Folge haben (bis Faktor 10), wie in einem der Fragestellung angepassten Lysimeterexperiment (Gegenüberstellung gestörter und ungestörter Lysimeter) gezeigt werden konnte. Die abschließende Massenbilanz wies hier einen Verlust durch Leaching im Bereich von 5 % aus. Dies ist bei einer Sanierungsplanung zu berücksichtigen.

Nach Versuchsende wurden die Lysimeter in 10 cm Schichten geschnitten und diese analysiert. Der ungestörte Lysimeter zeigte die erwartete Verteilung der STV (vgl. Abbildung 10 rechts). Das TNT wurde in den Schichten von 0-40 cm nachgewiesen, wobei das Maximum in der 10-20 cm Schicht auftrat. Die Transformationsprodukte 4-A-2,6-DNT und 2-A-4,6-DNT erreichen ihr Maximum in der Schicht von 20-30 cm, in den tieferen Schichten wurden sie in geringeren Konzentrationen detektiert.

Die Analyse des Bodens der gestörten Lysimeter verdeutlicht, dass die Störung des Bodengefüges die Verfügbarkeit von TNT erhöht und die Transformationsprozesse intensiviert (vgl. Abbildung 10 links). Am Ende des Versuches liegt TNT bis in die tiefste Schicht bei 80 cm verteilt vor. Die Maximalkonzentration der Transformationsprodukte liegt in einer tieferen Schicht vor und ist höher als beim ungestörten Bodenkern. Signifikant für den gestörten Bodenkern ist zudem, dass die Transformationsprodukte in einer größeren Menge als TNT im Boden vorliegen.

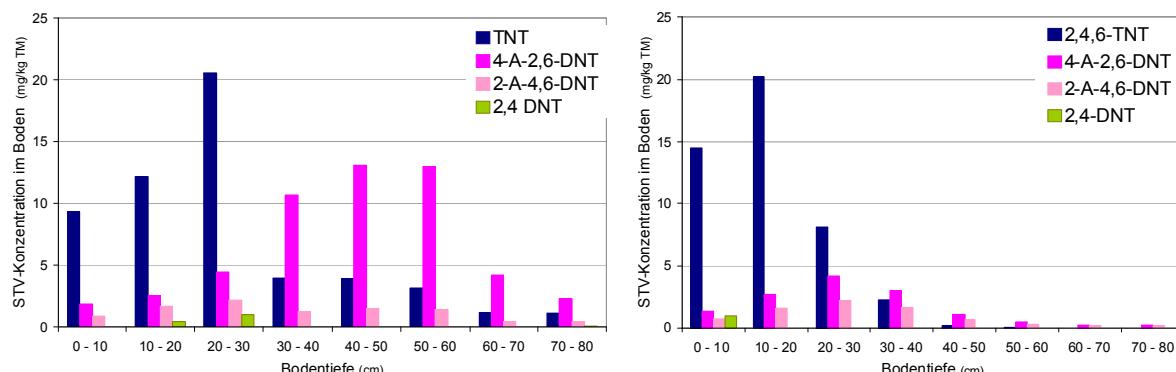


Abbildung 10 Stoffkonzentration im Bodenprofil des gestörten (links) und ungestörten (rechts) Lysimeters (Bodenkerne vom Standort Clausthal/Zellerfeld)

Das verdeutlicht:

- Die Transformationsprodukte entstehen im Wesentlichen durch die in der ungesättigten Bodenzone ablaufenden Prozesse.
- Diese Prozesse benötigen Zeit. Während dieser Zeit findet gleichzeitig ein Transport statt. Daher Verschiebung des Konzentrationsmaximums.
- Die Transformationsprodukte sind mobiler als TNT und können somit im gesamten Bodenkörper nachgewiesen werden.
- Das im Oberboden vorliegende TNT ist zum größten Teil für Transformations- und Verlagerungsprozesse nicht verfügbar.

Bei Berücksichtigung aller Prozesse wie Austrag über das Sickerwasser und die im Boden ablaufenden Transformations- und Festlegungsprozesse lässt sich im Falle des Lysimeters mit Boden vom Standort Clausthal-Zellerfeld abschätzen, dass ca. 5-8 % des Stoffvorrates

von STV über den Versuchszeitraum von 2 Jahren aus dem ungestörten Bodenprofil eliminiert wurde.

## B4.2 Gesättigte Zone

Der Stofftransport im Grundwasserleiter wird maßgeblich durch die in Abbildung 11 dargestellten Prozesse beeinflusst und über die dargestellten Ratenfunktionen (z.B.  $r_{ab}$ ,  $r_b$ ) beschrieben. Die im Grundwasser messbare Stoffkonzentration stellt das Summensignal von biotischen und abiotischen Reaktionen, Auswaschung aus der gesättigten Bodenmatrix, Lösungs- und Fällungsprozessen sowie von Sorptions- und Transportprozessen dar. Weiterhin wirkt natürlich auch die wässrige Phase (das Grundwasser und Porenwasser) selbst als Stoffspeicher für gelöste Stoffe.

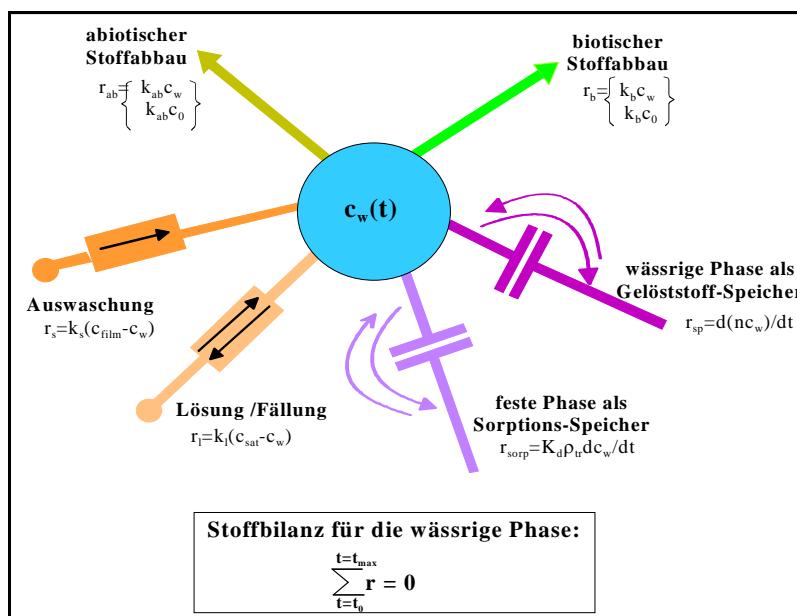


Abbildung 11 Stoffbilanz für die wässrige Phase (Tränckner)

Die Konzentrationsverteilung von STV im Grundwasser wird durch das Zusammenwirken dieser beschriebenen Prozesse interpretierbar. Für die STV, die als gut wasserlösliche Stoffe selten Fällungsreaktionen unterliegen, sind vor allem die Prozesse Abbau und Sorption sowie die Speicherkapazitäten der Bodenbestandteile und Wasserphase von Bedeutung.

Aus den bisherigen Erfahrungen spielen abiotische Abbauprozesse unter den natürlichen Bedingungen keine bedeutende Rolle, so dass vor allem biotische Stoffwechselvorgänge betrachtet werden müssen. Zur Ermittlung der Parameter, die diese Prozesse beschreiben, müssen Parameter-Identifikations-Modelle (PIM) gebildet werden (Luckner & Schestakow 1991), mit deren Hilfe die Quantifizierung der systembestimmenden Prozesse im Grundwasserleiter möglich ist. Ist die Quantifizierung der dominierenden Prozesse gelungen, wird für eine sichere Prognose die Angabe der diese Prozesse beeinflussenden Rand- bzw. Milieubedingungen notwendig.

Unter in situ Bedingungen können die Milieuverhältnisse und die mikrobielle Biozönose nicht oder nur sehr langsam verändert werden. Die Anwesenheit standorteigener (autochthoner) Mikroorganismen bedeutet dabei oft die unspezifische Transformation der Nitroaromaten in stärker mobile Metabolite. Die Milieubedingungen (Redoxpotential, pH-Wert, Nährstoffe) im Untergrund beeinflussen die in situ Abbaubarkeit der Schadstoffe maßgeblich. Die mikrobiel-



len Umsatzraten unter *in situ* Bedingungen variieren sehr stark in Abhängigkeit vom Nährstoffgehalt. Dabei nehmen oligothrophe Bakterien, die auch bei geringen Nährstoffgehalten wachsen können und eventuell an der STV-Transformation beteiligt sind, den Hauptanteil der autochthonen Population ein. Sie passen sich an veränderte Milieubedingungen (z.B. limitierter Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Phosphatgehalt) an. Der Kohlenstoffgehalt hat auch in der gesättigten Zone einen großen Einfluss auf die mikrobielle Aktivität, wobei neben der Konzentration vor allem die Zusammensetzung des gelösten organischen Kohlenstoffs im Grundwasser von Bedeutung ist (DVWK 1988).

### **B4.3 Zusammenfassung**

In der Tabelle 11 wurden für die gesättigte, ungesättigte Zone sowie Oberflächengewässer wichtige Schadstoffminderungsprozesse für ausgesuchte STV zusammengestellt sowie die dafür wesentlichsten Bedingungen genannt. Diese Daten stellen eine qualitative Aussage dar, ein quantitativer Anteil am Schadstoffminderungsprozess ist daraus nicht abzuleiten.

Tabelle 11 Schadstoffmindernde Prozesse sprengstofftypischer Verbindungen

<b>Stoff</b>	<b>Milieu und Randbedingungen</b>	<b>Prozess</b>
<b>Ungesättigte Zone</b>		
TNT und DNT	Partiell anaerob, typische Bedingungen des Oberbodens; humusreicher und aktiver Boden	Reduktion zu Aminonitroverbindungen (Transformation)
ADNT, ANT	Partiell aerob, typische Bedingungen des Oberbodens; humusreicher und aktiver Boden	Oxidation der Methylgruppe zu Amino-nitrobenzoësäuren (Transformation), geringe Sorption an Bodenmatrix
ADNT, ANT	Aerob, humusreicher und aktiver Boden	Kovalente Bindung an Humus, Dekontamination (Festlegung)
TNT, DNT	Humusarmer, wenig biologisch aktiver Boden	Nur geringe Stofftransformation, durch geringe Rückhaltefähigkeit des Bodens schneller Transport
MNT	Aerob, humusreicher und aktiver Boden	Verflüchtigung (Mineralisierung in geringem Umfang)
MNT	Partiell anaerob	Bildung von Methylaniline (Transformation)
2,4-DNTSS-3 2,4-DNTSS-5 RDX	Typische Bedingungen des Unterbodens	Geringe Sorption, schneller Transport durch ungesättigte Zone, geringe Transformation
<b>Gesättigte Zone</b>		
2,4,6-TNT	Organikreicher gesättigter Boden/Gestein Aerob oder anaerob	Reduktion zu Aminonitroverbindungen
2,4,6-TNT	Organikarmer gesättigter Boden/Gestein, aerob oder anaerob	Persistent
ADNT	Aerob oder anaerob	Persistent

Stoff	Milieu und Randbedingungen	Prozess
ANT	Aerob	Abbau unter in situ Bedingungen im Labormaßstab beobachtet unter Auftreten von z.T. unbekannten Limitierungen
4-NT; 2-NT 2,4-DNT; 2,6-DNT	Aerob	Mineralisierung möglich, z.T. auch unter anoxischen Bed.
4-NT; 2-NT 2,4-DNT; 2,6-DNT	Anaerob	Reduktion zu Aminonitroverbindungen bzw. Methylanilinen
RDX	Keine Co-Kontamination, anoxisch	Reduktion zu Nitrosoderivaten (cometabolisch oder abiotisch)
Nitrosoderivate des RDX	keine Abhängigkeiten bekannt	Ringspaltung (Mechanismus unbekannt, auch abiotisch möglich)
1,3,5-TNB	Anaerob	Reduktion zu ADNB
2-AT	Aerob	Bildung beim Abbau von 2-NT unter in situ Bed. im Labormaßstab beobachtet, Abbau möglich, Mechanismus unbekannt
4-AT	Aerob	Abbau unter in situ Bedingungen beobachtet, Mechanismus unbekannt
2,4-DNBS 2,4-DNTSS-5	Anaerob, organikreicher gesättigter Boden/Gestein, geringe Co-Kontamination	Abbau möglich, Mechanismus und Metabolite unbekannt
2,4,6-TNP	(stark standortspezifisch; Abhängigkeiten sind nicht bekannt)	
2,4-DNTSS-3 2-A-4,6-DNBS	keine Abhängigkeiten bekannt	bislang keine Transformation beobachtet
2,4,6-TNBS	Aerob und anaerob	Reduktion zu 4-A-2,6-DNBS

#### Oberflächenwasser

2,4,6-TNT 2,4-DNT 2-NT	Sonnenlicht, aerob, stehendes Gewässer	Photolyse (sehr rasch), Oxidation der Methylgruppe, Bildung von Dimeren und Trimeren, langsamer biologischer Abbau
2,4,6-TNT 2,4-DNT 2-NT 2,4 DNBS	Sonnenlicht, partiell anaerob, typische Bedingungen der gesättigten Bodenzone in stehenden Gewässern	Reduktion zu Aminonitroverbindungen, Bildung der entsprechenden Amino-nitrobenzoësäuren, kovalente Bindung an gesättigter Bodenmatrix, Dekontamination
2-NT	Sonnenlicht, aerob, stehendes Gewässer	Mineralisierung der Photolyseprodukte (geringe Bedeutung)
ADNT, DNT	Sonnenlicht, aerob	Photolyse (langsamer als TNT)
1,3,5-TNB	Aerob	Mikrobielle Transformation



## B5 Ökotoxikologie und Toxikologie

Kerstin Hund-Rinke, Alfred Preiß, Tamara Grummt

### B5.1 Ökotoxikologie

#### B5.1.1 Einführung

Die Bewertung sprengstofftypischer Verbindungen mittels ökotoxikologischer Tests kann mit zwei Intentionen erfolgen. Die Untersuchung von **Reinsubstanzen** gibt Informationen zu deren Umweltgefährdungspotential. Dabei kann zwischen terrestrischen und aquatischen ökotoxikologischen Daten differenziert werden. Darüber hinaus können **Umweltproben** (z.B. Boden, Sickerwasser, Grundwasser), mit ökotoxikologischen Systemen beurteilt werden. Ökotoxikologische Untersuchungen an Umweltproben dienen der Erfassung der Wirkung bioverfügbarer, potentiell toxischer Substanzen. Speziell im Boden stellen die Tests eine Ergänzung der chemischen Analytik dar. Während die chemische Analytik in der Regel Informationen zum Gesamtgehalt liefert, unabhängig von dessen Verfügbarkeit, wird durch die ökotoxikologischen Tests die Toxizität als Summenparameter erfasst. Rückschlüsse auf die die Wirkung verursachenden Einzelsubstanzen sind nur eingeschränkt möglich. Voraussetzung für derartige Rückschlüsse ist, dass gleichzeitig eine umfassende chemische Analytik der Proben durchgeführt wird und die Toxizität aller vorliegenden Substanzen bekannt ist. Bei Anwesenheit mehrerer toxisch wirkender Substanzen können theoretisch jedoch additive, antagonistische oder synergistische Effekte auftreten, wobei in Gemischen mit Substanzen gleichen Wirktyps additive Toxizitäten zu erwarten sind. Antagonistische oder synergistische Wirkungen wurden bisher in der Literatur für STV nicht beschrieben. Tests mit Boden und Bodenorganismen dienen zur Beurteilung der Lebensraumfunktion von Böden, Tests mit aquatischen Organismen und wässrigen Proben (z.B. Bodeneluat, Grundwasser) geben Hinweise auf das verfügbare toxische Schadstoffpotential, das verlagert werden kann.

Im Folgenden soll näher auf das ökotoxikologische Potential von sprengstofftypischen Verbindungen eingegangen werden. Eine systematische Untersuchung entsprechender Reinsubstanzen fand bislang nicht statt, doch sind in verschiedenen Publikationen ökotoxikologische Daten aufgeführt. Eine Zusammenfassung von EC<sub>50</sub>-Werten (EC<sub>50</sub>: diejenige Konzentration, die 50 % Effekt -jede Beeinträchtigung außer Letalität- im Test hervorruft), LC<sub>50</sub>-Werten (LC<sub>50</sub>: diejenige Konzentration, die 50 % Letalität im Test hervorruft) und NOEC-Werten (NOEC: diejenige Konzentration, die gerade keine Wirkung hervorruft) ist aus Tabelle 12 (aquatische Tests) und Tabelle 13 (terrestrische Tests) ersichtlich.

#### B5.1.2 Aquatische Tests

Es wird deutlich, dass für den Wasserpfad eine Reihe von Daten vorliegt (Tabelle 12). Die einzelnen STV können sich in ihrem Toxizitätspotential stark unterscheiden. Unterschiede bis zu vier Zehnerpotenzen sind zu verzeichnen, wobei die Mehrzahl der STV EC<sub>50</sub>-Werte im 1 bis 2-stelligen mg-Bereich pro Liter aufweisen. Auch die einzelnen Organismen weisen unterschiedliche Sensitivitäten auf. Das höchste Toxizitätspotential liegt mit einem EC<sub>50</sub>-Wert < 1 mg/l für TNB (Algen, Leuchtbakterien) vor. Die Variabilität bei den EC<sub>50</sub>-Werten innerhalb einer Organismengruppe für eine Testsubstanz kann durch unterschiedliche Organismen (z.B. unterschiedliche Grünalgen), durch Unterschiede in der Testdurchführung und durch die biologische Variabilität, die bei allen Tests zu berücksichtigen ist, hervorgerufen werden.

In der Tabelle 12 wurden die ökotoxikologischen Daten aquatischer Tests zu ausgewählten Explosivstoffen in Abhängigkeit des ermittelten Datenumfangs dargestellt. Konnte für eine Substanz und einen Testorganismus nur ein einziges Ergebnis ermittelt werden, wird dieses

dargestellt, bei zwei Ergebnissen sind diese als Bereich angegeben. Bei einem größeren Datenumfang erfolgt die Angabe als Mittelwert incl. Standardabweichung. Werte mit > sind gesondert aufgeführt.

Tabelle 12 Ökotoxikologische Daten zu ausgewählten Explosivstoffen in mg/l - aquatische Tests

Substanz	Grünalgen EC <sub>50</sub>	Daphnien EC <sub>50</sub>	Leuchtbakterien EC <sub>50</sub>
2-NT	51,7 <sup>*21</sup>	> 77,1 <sup>*21</sup>	1,85 - 4,09 <sup>*1, 26</sup>
3-NT	14,0 <sup>*21</sup>	28,1 <sup>*21</sup>	7,69 <sup>*1</sup>
4-NT	22,2 <sup>*21</sup>	11,8 - 12,1 <sup>*21</sup>	10,4 ± 2,5 <sup>*1, 23, 21</sup>
2,4-DNT	3,6 ± 1,6 <sup>*1, 5, 18, 21, 24</sup>	27,4 ± 10,4 <sup>*1, 2, 9, 18, 21</sup>	33,6 ± 21,4 <sup>*1, 5, 6, 8, 23</sup>
2,6-DNT	14,05 ± 12,9 <sup>*1, 5, 24</sup> >44 <sup>*18</sup>	19,1 ± 8,5 <sup>*1, 2, 18, 21</sup>	3,8 ± 1,0 <sup>*1, 5, 6, 26</sup> >27,5 <sup>*18</sup>
2,4,6-TNT	2,1 ± 2,0 <sup>*1, 5, 10-12, 13,</sup> 14, 20, 18	8,6 ± 4,1 <sup>*1, 2, 9, 12, 15, 16,</sup> 17, 18, 21	1,9 ± 1,1 <sup>*1, 5, 6, 7, 18, 22</sup>
2A-4,6-DNT	2,3 - 2,5 <sup>*1, 20</sup> >11,2 <sup>*18</sup>	4,5 <sup>*2</sup> >11,2 <sup>*18</sup>	21 - 231 <sup>*7, 22</sup> > 10 <sup>*1</sup> > 75,0 <sup>*5</sup> > 9,4 <sup>*18</sup>
4A-2,6-DNT	7,0 ± 4,1 <sup>*1, 18, 20</sup>	4,7 - 5,2 <sup>*2, 18</sup>	19,9 ± 7,0 <sup>*1, 5, 6, 22</sup> >7 <sup>*18</sup>
Hexogen	6,8 <sup>*1</sup>	> 100 <sup>*3</sup> > 55 <sup>*9</sup>	1,2 - 74,6 <sup>*1, 6</sup>
NB	43,0 <sup>*21</sup>	35 <sup>*21</sup>	34,7 <sup>*23</sup>
1,3,5-TNB	0,4 ± 0,2 <sup>*1, 18</sup>	1,9 - 4,1 <sup>*1, 18</sup>	0,18 ± 0,02 <sup>*1, 6, 18</sup>
Hexyl	---	---	6,32 <sup>*6</sup>
Oktogen	> 1,9 * <sup>*1</sup>	> 1,9 * <sup>*1</sup>	> 1,9 * <sup>*1</sup>
2A-4NT	2,8 - 15,4 <sup>*5, 24</sup>	22,5 <sup>*6</sup>	15,2 - 21,8 <sup>*6, 23</sup>
2A-6NT	3,6 - 22,2 <sup>*5, 24</sup>	13,2 <sup>*6</sup>	3,13 - 3,63 <sup>*6, 23</sup>
4-A-2-NT	14,9 - 49,7 <sup>*5, 18</sup> > 17,8 * <sup>*1</sup>	0,26 - 3,8 <sup>*1, 18</sup>	6,8 ± 2,8 <sup>*1, 18, 6, 23</sup>
2,4-DNBS	---	---	42,7 <sup>*1</sup>
2,4-DNP	---	---	13,6 <sup>*1</sup>
2-A-4,6-DNBS	---	---	>403 <sup>*1</sup>
3-NBS	---	---	55,3 <sup>*1</sup>
4-NBS	---	---	31,3 - 16,0 <sup>*1, 23</sup>
2,4-DNBS	---	---	42,7 <sup>*1</sup>
TNBS	>176 <sup>*18</sup>		0,27 - 45,9 <sup>*6, 18</sup>
TNP (Pikrinsäure)	---	---	524,1 ± 80,4 <sup>*1, 6, 23</sup>

\*) maximale Wasserlöslichkeit im Test

Referenzen:

- 1: Hund-Rinke, unveröffentlichte Untersuchungen; 2: (Pearson et al. 1979); 3: (Bentley et al. 1977); 4: (Randall & Knopp 1980); 5: (Dodard et al. 1999) 6: (Drzyzga et al. 1995); 7: (Johnson et al. 1994) 8: (Deener et al. 1989); 9: (Dave et al. 2000); 10: (Bringmann & Kuhn 1978); 11: (Bringmann & Kuhn 1980); 12: (Bringmann & Kuhn 1977); 13: (Smock et al. 1976); 14: (Won et al. 1976); 15: (Liu et al. 1976); 16: (Johnson et al. 2002); 17: (Pearson et al. 1979); 18: (Neuwöhner et al. 2007); 20: (Sunahara et al. 1998); 21:



(Niedersächsisches Landesamt für Boden und Abfall 1991); 22: (Frische 2002); 23: (Kaiser & Palabica 1991); 24: (Tadros et al. 2000); 25: (Johnson et al. 1994); 26: (Deener et al. 1989)

Für die Verbindungen N-Methyl-N-2,4,6-tetranitroanilin, Nitropenta und 1,3-DNB konnten keine Werte ermittelt werden.

Vergleicht man die EC<sub>50</sub>-Werte für den Wasserpfad mit chemischen Analysendaten für Sicker- und Grundwasser, so wird deutlich, dass die Gehalte in der Umwelt in der Regel deutlich niedriger liegen als die Wirkschwellen für die Einzelstoffe. Wie einleitend erwähnt, können ökotoxikologische Tests prinzipiell neben der Beurteilung für Reinsubstanzen auch für die Bewertung von Umweltproben herangezogen werden. Die Diskrepanz in den Toxizitätsschwellen und den Umweltkonzentrationen macht jedoch deutlich, dass für die Untersuchung von Sicker- und Grundwasserproben die Ökotoxizitätstests nur eingeschränkt nutzbar sind. Nur wenn die Gesamtoxizität aller Inhaltsstoffe über der Sensitivitätsschwelle der Organismen liegt, ist ein Effekt zu erwarten. Selbst bei Mischkontaminanten sollte die Effektschwelle der Organismen weit über den auf Basis von chemischer Analytik definierten Grenzwerten liegen. Genutzt werden können die Daten für Reinsubstanzen jedoch, um unter Anwendung entsprechender Beurteilungsstrategien, Effektschwellen abzuleiten, bei deren Unterschreitung keine negativen Umweltauswirkungen erwartet werden.

### B5.1.3 Terrestrische Tests

Der Datenumfang für sprengstofftypische Verbindungen hinsichtlich ihrer Wirkung auf terrestrische Organismen ist im Vergleich zu den aquatischen Tests deutlich geringer. Zum einen wurden nur wenige Substanzen ökotoxikologisch analysiert. Zum anderen wurden die Substanzen in der Regel nur von einer Arbeitsgruppe untersucht. Nur für die Leitsubstanz TNT liegen von verschiedenen Autoren mehrere Werte vor. Dabei können die Daten für eine Organismusgruppe deutlich variieren. Die Spannbreite in den EC<sub>50</sub>-Werten für die einzelnen Organismengruppen entsteht zum einen durch die Verwendung von verschiedenen Böden mit unterschiedlicher Sorptionskapazität, wodurch die Bioverfügbarkeit und damit der-toxische Effekt von TNT variiert. Zum anderen kann die Sensitivität der verwendeten Arten, die für eine Organismengruppe getestet wurden, variieren, was ebenfalls zur Erhöhung der Streubreite der EC<sub>50</sub>-Werte beiträgt.

In der Tabelle 13 wurden die ökotoxikologischen Daten aquatischer Tests zu ausgewählten Explosivstoffen in Abhängigkeit des ermittelten Datenumfangs dargestellt. Konnte für eine Substanz und einen Testorganismus nur ein einziges Ergebnis ermittelt werden, wird dieses dargestellt, bei zwei Ergebnissen sind diese als Bereich angegeben. Bei einem größeren Datenumfang erfolgt die Angabe als Mittelwert incl. Standardabweichung. Werte mit > sind gesondert aufgeführt.

Tabelle 13 Ökotoxikologische Daten zu ausgewählten Explosivstoffen in mg/kg - terrestrische Tests<sup>1</sup>

Verbindung	Regenwurm	Collembolen	Enchytraeen	MO Respiration	MO Nitrifikation	Pflanze
2,4-DNT	NOEC: > 109 <sup>*1</sup>	---	NOEC: 9,9 <sup>*3</sup>	---	----	EC <sub>50</sub> : 4,9 - 10 <sup>*4,5</sup>
2,6-DNT	NOEC: > 109 <sup>*1</sup>		NOEC: 20 <sup>*3</sup>	---	---	EC <sub>50</sub> : 5 <sup>*5</sup>
2,4,6-TNT	EC <sub>50</sub> : 146,2 ± 64,0 <sup>*2,10,11</sup>	EC <sub>50</sub> : 93,3 ± 148,7 <sup>*2,7</sup>	EC <sub>50</sub> : 226,7 ± 219,7 <sup>*6,7,8</sup>	EC <sub>50</sub> : 20 - 460 <sup>*2</sup>	EC <sub>50</sub> : 30,7 ± 9,1 <sup>*2</sup>	EC <sub>50</sub> : 239,5 ± 189,4 <sup>*2,5,12</sup>

Verbin-dung	Regenwurm	Collembolen	Enchy-traeen	MO Respiration	MO Nitrifi-kation	Pflanze
						*1, 9
2-A-4,6-DNT	LC <sub>50</sub> : 215 <sup>*1</sup>	---	---	---	---	---
4-A-2,6-DNT	LC <sub>50</sub> : 105 <sup>*1</sup>	---	---	---	---	---
Hexogen	EC <sub>50</sub> : 53 <sup>*11</sup>	NOEC: > 1000 <sup>*7</sup>	NOEC: > 1000 <sup>*7</sup>	---	---	---
1,3,5-TNB	---	---	NOEC: 2,6 <sup>*3</sup>	---	---	EC <sub>50</sub> : 36 <sup>*5</sup>
Oktogen	EC <sub>50</sub> : 16 - 38 <sup>*11, *4</sup>	NOEC: ≥ 1000 <sup>*7</sup>	NOEC: ≥ 1000 <sup>*7</sup>	NOEC: ≥ 12500 <sup>*13</sup>		NOEC: ≥ 1866,4 <sup>*12</sup>

MO: Mikroorganismen

Referenzen:

- 1: (Lachance et al. 2004); 2: (Hund-Rinke & Simon 2005); 3: (Kuperman et al. 2006); 4: (Adema & Henzen 1989); 5: (Rochefeuille et al. 2006); 6: (Dodard et al. 2003); 7: (Schaefer & Achazi 1999); 8: (Kuperman et al. 2005); 9: (Robidoux et al. 1999); 10: (Robidoux et al. 2000); 11: (Robidoux et al. 2002); 12: (Robidoux et al. 2003); 13: (Gong et al. 2002); 14: (Savard et al. 2007).

Für die Substanzen 2-NT, 3-NT, 4-NT, Nitropenta, Pikrinsäure, NB, 1,3-DNB, Hexyl, N-Methyl-N-2,4,6-tetranitroanilin konnten keine Werte ermittelt werden.

In Oberbodenmaterialien, die von Rüstungsaltlastenstandorten entnommen werden, liegen in der Regel Mischkontaminanten vor. Untersuchungen zur Bewertung von Mischungstoxizitäten TNT-kontaminiertener Standorte (Hankenson & Schaeffer 1991; Simini et al. 1995; Frische 2003) deuten darauf hin, dass auf TNT ein hoher Anteil des Gesamttoxizitätspotentials zurückgeht. Die Untersuchungen von den Reinsubstanzen zeigen jedoch deutlich, dass in Abhängigkeit des Testorganismus die Toxizität von Oktogen und Hexogen die von TNT übersteigen kann. Eine Beurteilung des terrestrischen ökotoxikologischen Gefährdungspotentials sollte sich somit nicht nur auf die Belastung an TNT beschränken.

## B5.2 Toxikologie

Toxikologische Untersuchungen dienen der Beurteilung der Wirkung potentiell toxischer Substanzen auf Menschen. Aus toxikologischen Daten (z.B. akute Toxizität, Reproduktions-toxizität, Karzinogenität und Gentoxizität) von Einzelsubstanzen lassen sich in der Regel Aussagen zur Gefährdung von Mensch und Ökosphäre ableiten, die wesentlich präziser sind als chemische Summenparameter. Das Versuchsspektrum zur Ermittlung dieser Daten reicht dabei von einfachen in vitro Testverfahren bis hin zu komplexen Tierstudien. Allerdings sind der Bewertung von Einzelsubstanzen Grenzen gesetzt, die vor allem durch Wissenslücken in Bezug auf Folgeprodukte sowie Wirkungsaddition und Wirkungsverstärkung möglicher Stoffgemische bedingt sind (Dieter 1994b).

Für die Erfassung des gentoxischen Potentials wurden international weitgehend standardisierte und harmonisierte Teststrategien eingesetzt. ([www.oecd.org](http://www.oecd.org)). Sie sind im Prinzip hierarchisch strukturiert, weil man davon ausgeht, dass ein Testsystem allein nicht ausreicht, um das mögliche gentoxische Potential einer Substanz einigermaßen sicher voraussagen zu können. Mit zwei bis drei In-vitro-Verfahren verschiedener biologischer Endpunkte (Gen- und Chromosomenmutationen) können die primären Mechanismen der Gentoxizität hinreichend sicher identifiziert werden (vgl. Abbildung 12). Die In-vitro-Gentoxizitätsprüfung ermöglicht

also erste Aussagen über die Wirkmechanismen einer Substanz im Sinne einer Ja- oder Nein-Antwort (gentoxisch oder nicht gentoxisch).

Das bedeutet für den regulativen Bereich, dass bei gentoxischen Substanzen von einer Dosis-Wirkung-Beziehung ohne Wirksschwelle ausgegangen wird. Die praktischen Konsequenzen sind weitreichend, denn, ist keine Wirksschwelle vorhanden, sind enorme Anstrengungen zur Vermeidung oder Verringerung der Exposition und ein umfangreiches Überwachungsprogramm notwendig. Eine Wirksschwelle wird hingegen bei den nichtgentoxischen Kanzerogenen angenommen. Für sie lassen sich nach Aufnahme von Dosis-Wirkung-Beziehungen im Prinzip toxikologisch begründbare Grenzwerte festlegen.

#### Erste Phase der Teststrategie zur Gentoxizitätsprüfung

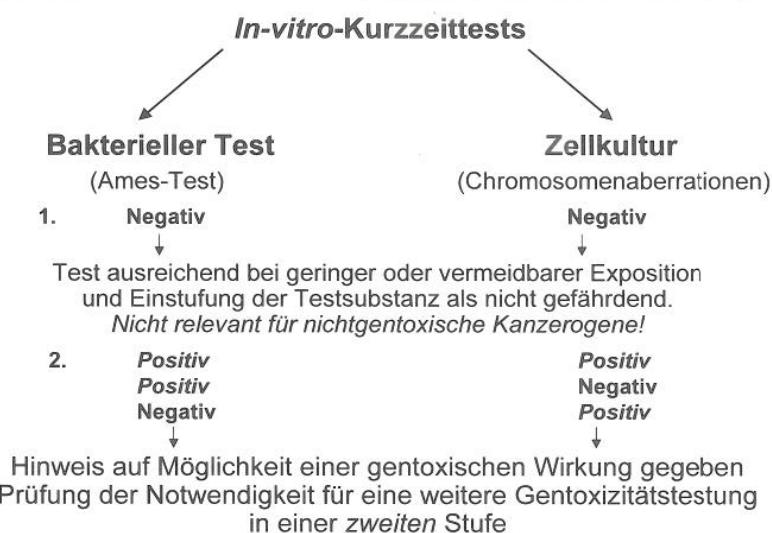


Abbildung 12 Basisstrategie der Gentoxizitätsprüfung (Grummt)

Aromatische und zykloaliphatische Nitroverbindungen zählen zu den wichtigsten Kontaminanten von Rüstungsaltlasten. Für einige dieser Verbindungen (Dinitrotoluole) wurde in tierexperimentellen Studien nachgewiesen, dass sie Krebs erzeugen (Tierfelder et al. 1996). Insgesamt lagen aber in der Vergangenheit nur sehr wenige toxikologisch bewertbare Stoffdaten vor. 1994 wurde erstmals versucht, das toxikologische Potential dieser Verbindungen in Form von toxikologischen Bewertungszahlen für Einzelverbindungen zu erfassen (Dieter 1994a).

In den letzten Jahren wurden in Boden und Grundwasser zunehmend polare sprengstofftypische Verbindungen wie Nitrophenole, Nitrobenzylalkohole, Nitrobenzoësäuren, Aminonitrobenzoësäuren und Nitrotoluolsulfonsäuren identifiziert (vgl. Kapitel A3.2 und Teil B). Eine toxikologische Bewertung dieser Verbindungen konnte in der Vergangenheit wegen der lückenhaften Datenlage nicht vorgenommen werden (Voß & Schneider 1998). Aus diesem Grunde wurden sukzessiv mit Bekanntwerden dieser Verbindungen, auch auf Veranlassung des TV 5, toxikologische Kurzzeittests (Ames-Test, Chromosomenaberration) durchgeführt, um in einer ersten Phase ihr mögliches gentoxisches Potential zu erfassen (Grummt & Dieter 2002; Grummt & Wunderlich 2005; Grummt et al. 2006; Grummt et al. 2008). Die Tabelle 14 gibt den aktuellen Stand der Untersuchungsergebnisse wieder.

**Tabelle 14** Summarische Bewertung der Gentoxizität polarer sprengstofftypischer Verbindungen

<b>Verbindung</b>	<b>Bewertung</b>
<b>Nitrophenole</b>	
2-Methyl-3-nitrophenol	nicht gentoxisch **
3-Methyl-2-nitrophenol	nicht gentoxisch **
3-Methyl-4-nitrophenol	nicht gentoxisch **
4-Methyl-2-nitrophenol	nicht gentoxisch **
5-Methyl-2-nitrophenol	nicht gentoxisch **
4-Methyl-2,6-dinitrophenol	nicht gentoxisch **
<b>Nitrobenzylalkohole</b>	
2-Amino-4,6-dinitrobenzylalkohol	Verdachtsmomente, Folgetest empfohlen *, ***
4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol	Verdachtsmomente, Folgetest empfohlen *, ***
<b>Nitrobenzoësäuren</b>	
2-Nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch **
3-Nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch **
4-Nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch **
2,4-Dinitrobenzoësäure	gentoxisch *, ***
3,4-Dinitrobenzoësäure	nicht gentoxisch **
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	Folgetest empfohlen *, ***
<b>Nitrotoluolsulfonsäuren</b>	
4-Nitrotoluolsulfonsäure-2	nicht gentoxisch **
4-Aminotoluolsulfonsäure-3	nicht gentoxisch **
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	nicht gentoxisch *
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	nicht gentoxisch *
<b>Aminobenzoësäuren</b>	
2-Aminobenzoësäure	nicht gentoxisch **
3-Aminobenzoësäure	nicht gentoxisch **
4-Aminobenzoësäure	nicht gentoxisch **
3,4-Diaminobenzoësäure	nicht gentoxisch **
3,5-Diaminobenzoësäure	nicht gentoxisch **
<b>Aminonitrobenzoësäuren</b>	
2-Amino-4-nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch ****
2-Amino-5-nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch ****
5-Amino-2-nitrobenzoësäure	nicht gentoxisch ****
2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	Verdachtsmomente, Folgetest empfohlen *, ***
4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	Verdachtsmomente, Folgetest empfohlen *, ***



## B6 Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen

- \* (Grummt & Dieter 2002)
- \*\* (Grummt & Wunderlich 2005)
- \*\*\* (Grummt et al. 2006)
- \*\*\*\* (Grummt et al. 2008)

Weitere sprengstofftypische Verbindungen, die sich noch in der Bewertung befinden, sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15 Weitere in Bewertung befindliche sprengstofftypische Verbindungen

Nitrophenole	Nitrobenzoësäuren
3-Nitrophenol	2-Methyl-3-nitrobenzoësäure
4-Nitrophenol	3-Methyl-2-nitrobenzoësäure
2-Methyl-4-nitrophenol	3-Methyl-4-nitrobenzoësäure
2,4-Dinitrophenol	4-Methyl-2-nitrobenzoësäure
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	4-Methyl-3-nitrobenzoësäure
2,4,6-Trinitrophenol	4-Methyl-3,5-dinitrobenzoësäure
Nitrobenzylalkohole	Aniline
2-Nitrobenzylalkohol	2-Methylanilin
4-Nitrobenzylalkohol	3-Methylanilin
	4-Methylanilin
	3,5-Dinitroanilin

## B6 Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen

**Bernd Schoenmuth**

Die Vegetation bestimmt das Erscheinungsbild der drei Beispielstandorte in abgestuftem Maße. In Clausthal-Zellerfeld dominieren die dichten Fichtenaltbestände, während in Torgau/Elsnig die Kiefer weite Flächen einnimmt und selbst das besiedelte Altlastgebiet von Stadtallendorf ist in seinen äußeren Bereichen von Kiefernbeständen geprägt. Wenn auch in schwächerem Maße, so sind auch Laubgehölze und krautige Pflanzen auf den genannten Standorten zu finden. Allen diesen Pflanzen gemein ist, dass sie den Boden durchwurzeln und somit auch einen Einfluss auf die dort befindlichen STV ausüben. Allein dadurch, dass der organische Kohlenstoffgehalt des Bodens fast ausschließlich seinen Ursprung in der pflanzlichen CO<sub>2</sub>-Assimilation hat, beeinflussen Pflanzen mittelbar fast alle NA-Prozesse.

Indem Pflanzen durch ihre abgestorbenen Überreste und auch durch aktive Wurzelausscheidungen von organischen Säuren, Zuckern, Aminosäuren, phenolischen Verbindungen etc. den organischen Anteil der Substratgrundlage für mikrobielles Leben liefern und auch die Bodenmikromilieubedingungen prägen können, bestimmen sie maßgeblich die bodenmikrobielle Artenverteilung und die Leistungsfähigkeit der Bodenmikroflora bei Natural Attenuation Vorgängen. Die Entstehung des humosen, sauren Oberbodens in Clausthal-Zellerfeld ist beispielsweise eine direkte Folge der Fichtenbewaldung und der damit verbundenen Streuschichtablagerung.

Das Ausmaß von Bodenschadstoffauswaschungen und -verlagerungen wird naturgemäß durch Umfang und zeitliche Verteilung des Niederschlagswassers bestimmt. Die Ausprägung der niederschlagsbedingten Versickerungen hängt jedoch in starkem Maße von der Pflanzenbedeckung des Bodens ab. Indirekt haben Pflanzen durch Wasseraufnahme über die Wurzel, Transpiration, Wurzel- und Kronenrückhalt einen erheblichen Einfluss auf den Wasserhaushalt der bewachsenen Areale.

Wie die Abbildung 13 zeigt, hat unbewachsener Boden einen etwa vier mal so hohen Sickerwassereintrag wie beispielsweise ein mit Nadelwald bestandener Boden (Proksch 1990).

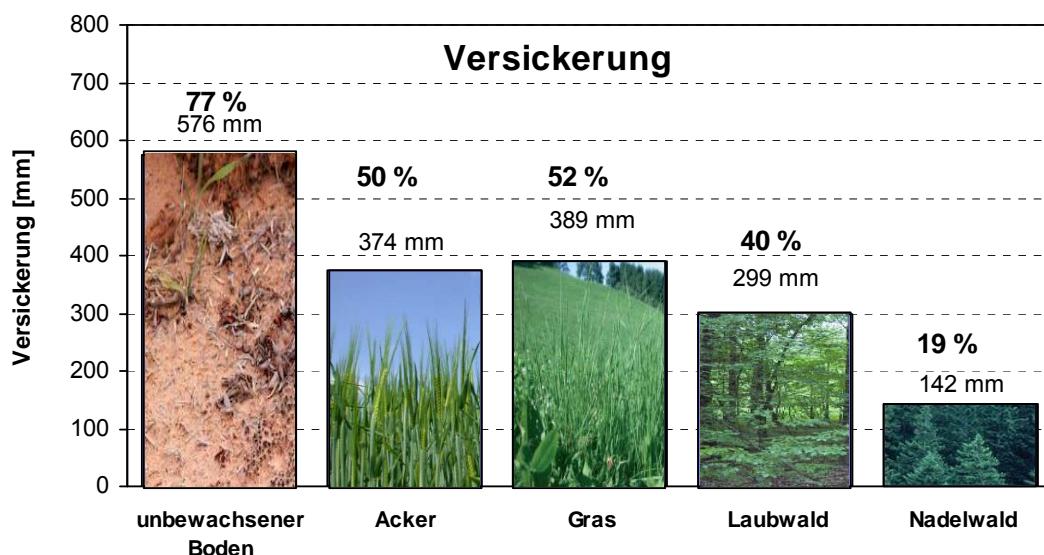


Abbildung 13 Einfluss der Vegetation auf die Sickerwasserhöhe bei 748 mm Jahresniederschlag (nach (Proksch 1990))

Die deutliche Überlegenheit bei der Versickerungsminderung von Nadelwäldern gegenüber Laubwäldern kommt vor allem durch die Interzeption der Nadelbäume zustande (Schulze 1982). Das bedeutet, dass der Kronenrückhalt der Niederschläge und die ganzjährige Niederschlagsverdunstung von der Oberfläche der Nadeln maßgeblich zur Minderung von Schadstoffeinträgen beitragen können.

Ein weiterer Einflussaspekt von Pflanzen auf die Mikromilieubedingungen des Bodens und somit auch auf NA-Prozesse ist das Phänomen des sogenannten „Hydraulic lift“. In Trockenzeiten, wenn der Gehalt des Bodenwassers in den oberen Bodenschichten stark herabgesetzt ist und daher auch die mikrobielle Aktivität des Oberbodens erheblich abnimmt, sind Pflanzen in der Lage, über ihre Wurzeln aktiv Wasser aus tiefer liegenden, feuchteren Bodenschichten in höhere Bodenbereiche abzugeben (Liste & White 2008).

„Hydraulic lift“ tritt nur in den transpirationsarmen Nachtzeiten auf und kann bei Altbeständen von Douglasien und Ponderosa-Kiefern in Oregon bis zu 0,5 mm Niederschlagsäquivalent betragen (Domec et al. 2004).

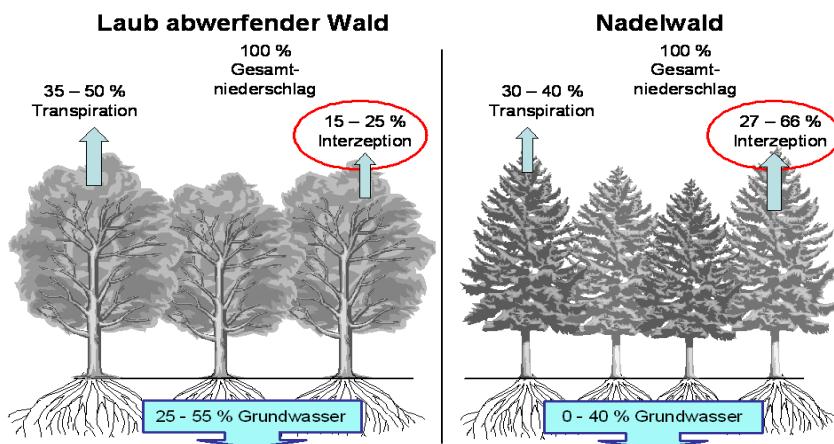


Abbildung 14 Vergleich der hydrologischen Bilanz von Laub- und Nadelwald (Schulze 1982)

### B6.1 STV-Aufnahme in krautige Pflanzen

#### B6.1.1 TNT in krautigen Pflanzen

TNT-Aufnahme und -transformation wurden in zahlreichen land- und wasserbewohnenden, krautigen Pflanzen nachgewiesen (Hannink et al. 2002; Schoenmuth & Pestemer 2004a). Das Ausmaß von TNT-Aufnahme und -metabolisierung variiert in krautigen Pflanzen art- und sortenabhängig (Scheidemann et al. 1998).

Die Reduktion von TNT ist die am meisten beobachtete Transformation in Pflanzen und die Monoaminodinitrotoluole 4-ADNT und 2-ADNT sind die am häufigsten in Pflanzengewebe festgestellten TNT-Metabolite (Burken et al. 2000). In Übersichtsarbeiten wurde eine umfangreiche Liste für Nachweise von ADNT zusammengestellt (Hannink et al. 2002).

Generell wird der von Mikroorganismen bekannte Reduktionsweg



auch in Pflanzengeweben angegeben (Rivera et al. 1998; Bhadra et al. 1999). Eine signifikante Mineralisierung von TNT zu  $\text{CO}_2$  wurde in keinem Fall in Pflanzen gefunden (Snellinx et al. 2002).

Häufig werden in krautigen Pflanzen polare Metabolite unbekannter Natur aufgefunden, die meist als Konjugate von TNT oder ADNT angesehen werden und oftmals ein relativ hohes Molekulargewicht aufweisen oder aus der Konjugation mit niedermolekularen Verbindungen (z.B. mit Glucose) herrühren. Landbewohnende und Feuchtland- bzw. Wasserpflanzen scheinen dabei die gleichen Metabolite aus TNT zu bilden (Hannink et al. 2002).

Die in Versuchen beobachteten Verbindungen 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure, 2,4-Dinitro-6-hydroxyl-benzylalkohol, 2-N-Acetoxyamino-4,6-dinitrobenzaldehyd und 2,4-Dinitrohydroxytoluol weisen darauf hin, dass neben der reduktiven TNT-Metabolisierung auch oxidative Abbauwege in Pflanzen möglich sind (Bhadra et al. 1999). Darüber hinaus wurden binucleare Metabolite (Azoxyverbindungen) detektiert.

Hauptakkumulationsort für TNT und seine Metabolite in krautigen Landpflanzen ist die Wurzel (Snellinx et al. 2002). Der Aufwärtstransport in Spross und Blätter überschreitet in der

Regel niemals die 20 %-Grenze. Angemerkt werden muss, dass in der Regel in oberirdischen Pflanzenteilen vor allem ADNT nachgewiesen werden. TNT selbst ist, wenn überhaupt, oberirdisch nur in Spuren zu finden.

Voraussetzung für eine Pflanzenakkumulation ist die Pflanzenverfügbarkeit von TNT und/oder von seinen mikrobiell im Boden gebildeten Metaboliten.

Bei <sup>14</sup>C-Aufnahmeversuchen mit TNT wurde wiederholt festgestellt, dass ein Großteil der von den Pflanzen aufgenommenen Radioaktivität nicht-extrahierbar festgelegt wird.

Biochemische Analysen mit <sup>14</sup>C-TNT an Buschbohnen (*Phaseolus vulgaris*) und Weizen (*Triticum aestivum*) führten zu der Erkenntnis, dass die gebundene, organisch nicht extrahierbare, TNT-bürige Radioaktivität bei krautigen Pflanzen vorwiegend in der Ligninfraktion wiederzufinden ist (Sens 1998; Sens et al. 1999).

TNT ist, wie DNT und ADNT, konzentrationsabhängig phytotoxisch für krautige Pflanzen. Nach eigenen Messungen reagieren dabei zweikeimblättrige Kräuter (z.B. Bohnen) sensibler auf TNT, aber auch empfindlicher auf das generell weniger phytotoxisch wirkende RDX als Einkeimblätter (Gräser, wie z.B. Hafer) (Schoenmuth 2006; Echevarria Laza 2007).

### **B6.1.2 RDX in krautigen Pflanzen**

Im Gegensatz zu TNT wird RDX (Hexogen) in krautigen Pflanzen leicht in oberirdische Pflanzenteile verlagert (Hannink et al. 2002; Snellinx et al. 2002). Wie im Boden, ist also mit einer hohen Mobilität von RDX auch in Pflanzen zu rechnen. Obwohl durch die vergleichsweise geringe Wasserlöslichkeit von RDX (ca. 43 mg/l bei 20° C) experimentelle Grenzen für die RDX-Verfügbarkeit gesetzt sind, kommt es zur Akkumulation von RDX bzw. seiner Transformationsprodukte in oberirdischen Pflanzenteilen, vorwiegend in den Blättern.

In der Literatur gehen die Einschätzungen der RDX-Phytotoxizität weit auseinander und reichen je nach Versuchsdauer und Randbedingungen von schwachen Hemmeffekten, über keine Reaktion bis zu wachstumsfördernden Effekten.

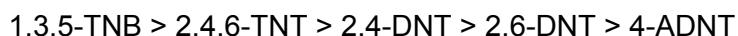
## **B6.2 STV-Aufnahme in Laubgehölze**

Untersuchungen zur Rolle von Laubgehölzen in Bezug auf die STV-Problematik wurden bisher fast ausschließlich an Pappeln (Gattung *Populus*) und Weiden (Gattung *Salix*) durchgeführt.

### **B6.2.1 TNT in Laubgehölzen**

Die Aufnahme von TNT in Laubgehölze wurde erstmalig an Jungpflanzen vegetativ vermehrter Hybriden von Weiden (*Salix* spec.) und Pappeln (*Populus* spec.) nach essigsaurer Extraktion mittels GC-ECD-Analytik nachgewiesen (Schoenmuth et al. 1997b, a; Schoenmuth 2006). Wie bei krautigen Pflanzen wurden TNT und dessen Metabolite vorwiegend in den Wurzeln gefunden. Weniger TNT selbst, als vielmehr ADNT, stellten die Hauptmasse (ca. 80 %) der wiedergefundenen Nitroaromataten dar.

Die Phytotoxizitätsrangfolge für wichtige Nitroaromataten wurde beispielsweise für die Transpiration der Weidenhybride *Salix* EW13 in folgender Reihe ermittelt (Schoenmuth 2002):





## B6 Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen

Auch MNT und 2,4-TNBS wirken phytotoxisch auf Wachstum und Transpiration von EW13-Weiden, wenn auch -wie RDX- in weit geringerem Maße (Schoenmuth 2006; Echevarria Laza 2007).

### B6.2.2 RDX in Laubgehölzen

Aufnahme- und Translokationsstudien in hydroponischen Nährlösungen mit RDX zeigten an jungen Pappeln, dass bis zu 60 % des aufgenommenen <sup>14</sup>C-RDX in den Blättern akkumuliert werden kann (Thompson et al. 1999).

Im Vergleich mit TNT ist die RDX-Transformation, wie schon bei krautigen Pflanzen erwähnt, während der Verlagerung in oberirdische Pflanzenteile wesentlich schwächer ausgeprägt, so dass die Ausgangsverbindung RDX auch in oberirdischen Geweben wiedergefunden werden kann.

Eigene Untersuchungen mit RDX-nachliefernden Dachtapplikationssystemen (Schoenmuth 2002; Schoenmuth & Pestemer 2004b) zeigten, dass RDX nach vier Wochen ab einer Konzentration von 30 mg/l eine deutliche Wachstumsemmung bei der Weidenhybride *Salix* EW13 in Clausthal-Zellerfeld-Boden und auch in Torgau/Elsnig-Boden bewirken kann (Schoenmuth 2006; Echevarria Laza 2007). Schadsymptome sind bei Laubgehölzen RDX-spezifisch und äußern sich in Verfärbungen der Blattrippenzwischenflächen (Abbildung 15), dem später eine Abwärtskrümmung der Blattränder folgt.



Abbildung 15 RDX-Schadsymptome an Spitzahorn, Weißbuche und Hasel

Für das Mittel-Langzeit-Schicksal von STV ist es wichtig, ob die in die Pflanze aufgenommenen STV auch dort verbleiben. In einer Vergleichsstudie mit <sup>14</sup>C-markiertem TNT, RDX und HMX zeigten sich an hydroponisch kultivierten Pappeln, dass aus den Wurzeln die Wiederauswaschungsmöglichkeit für alle drei STV nicht signifikant unter 2 % lag (Yoon et al. 2006).

Pappelblätter, die durch Trocknung den Herbstlaubfall simulieren sollten, zeigten hingegen, dass RDX-bürige Radioaktivität zu einem Viertel durch deionisiertes Wasser wieder auswaschbar war. Bei HMX lag dieser Anteil sogar bei 45 %, während TNT-bürige Radioaktivität mit 1,2 % kaum „Leaching“ zeigte.

### B6.3 STV-Aufnahme in Nadelgehölze

Der Großteil der Sprengstoff-Produktionsstandorte und -füllstellen wurde aus Tarnungsgründen in nadelwaldreichen Gegenden angelegt. Auch großflächige Truppenübungsplätze sind größtenteils in Gebieten angelegt worden, die historisch wegen ihrer kargen, landwirtschaft-

lich kaum nutzbaren Böden eine dünne Besiedlung aufwiesen und bestenfalls eine Nadelholzbewaldung zuließen.

Devastierte Teilflächen von Militärgeländen bewalden sich nach ihrer Auflassung vor allem deshalb mit Nadelgehölzen, weil die Altbäume der näheren Umgebung die Samen dafür liefern.

Vermutlich in ihrer komplizierteren experimentellen Handhabbarkeit begründet, ist die Datenlage zur Auseinandersetzung von Nadelgehölzen mit STV – im Vergleich zu STV-Befunden an krautigen Pflanzen und Laubgehölzen – außerhalb eigener Arbeiten wenig dokumentiert und die publizierten Ergebnisse beschränken sich auf wenige Arbeiten (Schneider et al. 1995; Koehler et al. 2001; Dobner 2003).

Im Rahmen des Teilvorhabens TV5 A1 „Langzeitschicksal von (<sup>14</sup>C)-Trinitrotoluol bei dessen Dendroremediation mit Nadelgehölzen“ konnte geklärt werden, dass Nadelgehölze (Fichten und Kiefern) generell toleranter gegenüber STV sind als Laubgehölze oder gar krautige Pflanzen (Schoenmuth 2005; Schoenmuth & Buetner 2006). Spezifische STV-Schadsymptome sind bei Nadelgehölzen auch unter Extrembedingungen nicht feststellbar (Schoenmuth 2006; Schoenmuth et al. 2007b). Diese Erkenntnisse allein sprechen schon für die Bevorzugung von Nadelgehölzen bei der Gestaltung vorhandener oder anzupflanzender Altstandortwälder bzw. -forsten.

### B6.3.1 TNT in Nadelgehölzen

Aufnahme-Versuche mit <sup>14</sup>C-markiertem TNT zeigen übereinstimmend bei Fichten und Kiefern, dass TNT vorwiegend in der Wurzel akkumuliert wird. Werte bis zu 300 mg TNT-Äquivalente je kg Trockenmasse sind beispielsweise in Kiefernwurzeln möglich (Abbildung 17).

Der Aufwärtstransport von (polaren) TNT-Metaboliten in oberirdische Baumteile, wie Holz und Nadeln, ist zwar radioanalytisch im Experiment noch nachweisbar, hat aber mit maximal 3 % quantitativ kaum Bedeutung (Abbildung 16). An dieser Stelle soll auch darauf hingewiesen werden, dass um einen Nachweis von TNT-Radioaktivität in oberirdischen Baumkompartimenten experimentell überhaupt erst möglich zu machen, die radioanalytischen Untersuchungen unter worst-case-Bedingungen durchgeführt wurden. Es wurden mit 45 mg/l relativ hohe TNT-Konzentrationen appliziert, wie sie in der Bodenlösung in situ kaum auftreten. Andererseits wurde Quarzsand als Pflanzsubstrat verwendet, der eine sehr geringe Rückhaltung für TNT hat. Unter Altlastbodenbedingungen ist ein Aufwärtstransport von TNT-bürtiger Radioaktivität bis in die oberirdischen Baumteile kaum oder schwer nachweisbar.

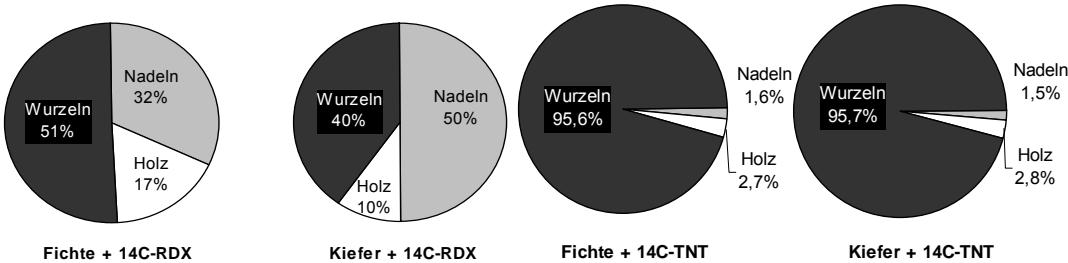


Abbildung 16 Massenverteilung von <sup>14</sup>C-TNT-bürtiger und <sup>14</sup>C-RDX-bürtiger Radioaktivität in Fichten und Kiefern.

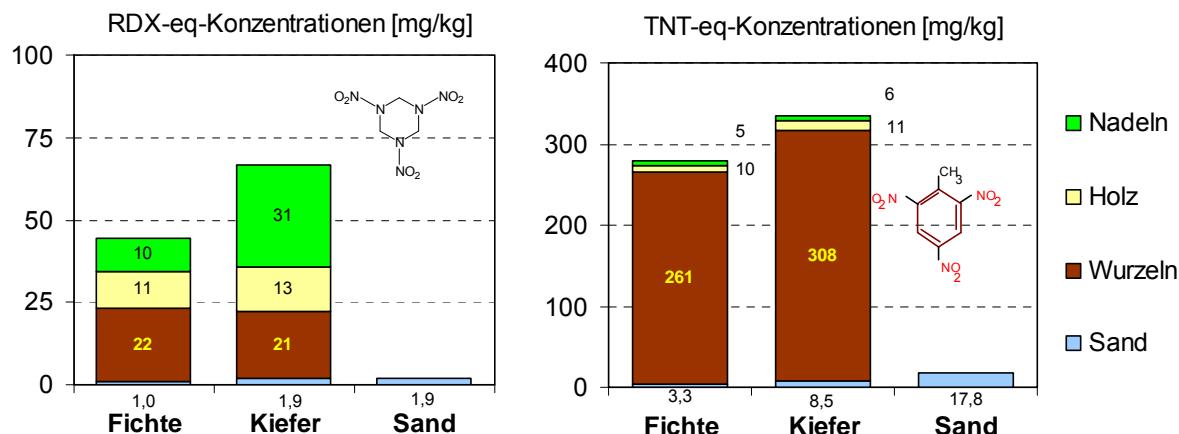


Abbildung 17 Konzentrationsverteilung von  $^{14}\text{C}$ -TNT-bürtiger und  $^{14}\text{C}$ -RDX-bürtiger Radioaktivität nach Impuls-Applikation von 45 mg/l  $^{14}\text{C}$ -TNT und 40 mg/l  $^{14}\text{C}$ -RDX zu 4-jährigen Fichten und Kiefern.

Der langfristige, „unterirdische Verbleib“ aufgenommenen Trinitrotoluols in den Nadelgehölzwurzeln ist noch auf dem Wege der Klärung. Es zeigte sich, dass mindestens 90-95 % als „gebundene Rückstände“ nicht extrahierbar in der Wurzel vorliegen und somit auch keiner kurzfristigen Rückauswaschung unterliegen können.

Obwohl die experimentellen Extraktionsmethoden noch erheblicher Verfeinerung bedürfen, ist deutlich feststellbar, dass die Hauptakkumulation in der Ligninfraktion erfolgt. In der Ligninfraktion wiederum liegen die „TNT-Molekülreste“ anscheinend hauptsächlich kovalent gebunden in den Ligninbausteinen vor. Nur ein sehr geringer Anteil scheint in den dreidimensionalen Ligninmolekülen „sequestriert“ zu sein und lässt sich erst nach drastischer Zerstörung der Ligninstruktur freisetzen (Schoenmuth et al. 2007a; Schoenmuth et al. 2007c).

Da Lignin zu den am schwersten abbaubaren pflanzlichen Naturstoffen zählt, ist mit einer äußerst langsamen Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  durch bodenbürtige Mikroorganismenkonsortien (u.a. lignolytische Bodenpilze) zu rechnen.

Erste Ergebnisse aus Rotteversuchen mit Standortböden aus Clausthal-Zellerfeld und Torgau/Elsnig bestätigen die äußerst langsame Mineralisierung von pflanzengebundenem STV zu  $\text{CO}_2$ .

Die Mineralisierung zum Kohlendioxid wäre dann die endgültige Form der TNT-Entgiftung. Die Einschätzbarkeit der Geschwindigkeit des peroxidativen Ligninabbaus durch lignolytische Pilze, die nebenher auch in der Lage sind, die Ringstruktur von Nitroaromaten aufzubrechen, hängt nun vor allem davon ab, in welchen Unterbereichen des Nadelgehölzwurzelsystems (Stubben, Grobwurzeln, Feinwurzeln) sich die Akkumulation von TNT-Abkömmlingen hauptsächlich lokalisieren lässt.

Bei der Betrachtung der Massenverteilung (in  $\mu\text{g}$ -Äquivalenten von TNT) zeigt sich eindeutig das Abreicherungsvermögen von Kiefern und Fichten für STV-haltige Böden.

Gehölzbepflanzter Sand weist z.B. erheblich geringere Massen an TNT auf, als unbepflanzter Sand (Abbildung 18), (Schoenmuth & Buettner 2006).

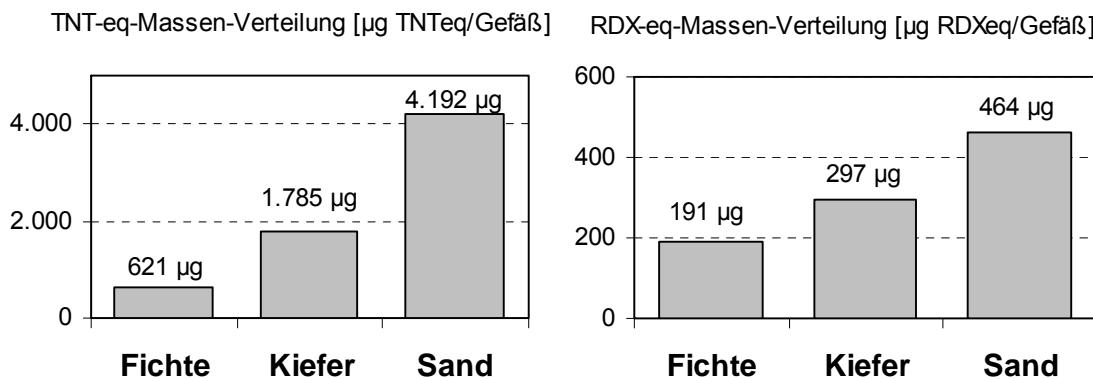


Abbildung 18 Vergleich der Äquivalentmassenverteilung von bepflanztem und unbepflanztem Substrat nach Impulsapplikation von 45 mg/l  $^{14}\text{C}$ -TNT und 40 mg/l  $^{14}\text{C}$ -RDX zu 4-jährigen Fichten und Kiefern

Der direkten Nutzung von Nadelhölzern auf TNT-Standorten (z.B. Clausthal-Zellerfeld) stehen wegen der sehr geringen Konzentrationen von aufwärts transportierbaren TNT-Anteilen wenig Bedenken entgegen (Schoenmuth & Scharnhorst 2006).

Es wird für das Altstandort-Flächenmanagement von TNT-Flächen jedoch empfohlen, der energetischen Nutzung den Vorrang vor der stofflichen Verwendung einzuräumen.

### B6.3.2 RDX in Nadelgehölzen

Wie Abbildung 18 zeigt, können Nadelgehölze wie Fichten und Kiefern auch in RDX-haltigen Substraten zu einer Abreicherung der RDX-bürtigen Radioaktivität beitragen.

RDX wird – im Vergleich mit TNT – in Nadelgehölzen wesentlich schwächer metabolisiert. Die Extrahierbarkeit ist wesentlich höher und in den Extrakten findet sich ein sehr hoher Anteil in Form der Ausgangsverbindung RDX wieder.

Wesentlich für eine Waldnutzung ist, dass RDX, verglichen mit TNT, weniger in Nadelgehölzwurzeln festgehalten, als vielmehr über den Transpirationsweg weiter aufwärts transportiert und auch im Holz und in Nadeln akkumuliert wird (Abbildung 16). Bei Kiefern sind in den Nadeln höhere Konzentrationen von RDX-bürtiger Radioaktivität zu finden als in Wurzeln. Bei Fichten ist die RDX-Konzentration in Nadeln geringer als in Wurzeln (Abbildung 17).

Aus der Nadelakkumulation resultierend, ist durch natürlichen Nadelfall mit einer RDX-Anreicherung in der Bodenstreuenschicht zu rechnen. Rotteversuche mit zuvor  $^{14}\text{C}$ -RDX-exponiertem Gehölzmaterial müssen die Dauer solcher Streuschichtakkumulationen einschätzen helfen und prüfen ob RDX-Mineralisierung in der Nadelstreuenschicht möglich ist.

Um die Holznutzbarkeit auf RDX-Standorten als unbedenklich einstufen zu können, sollte mit konventioneller Analytik nach der Leitsubstanz RDX in alten oder gerade abgefallenen Nadeln gesucht werden.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass Nadelgehölze erhebliche Mengen STV aufnehmen, und in Abhängigkeit von der Art der STV in verschiedenen Pflanzenkompartimenten akkumulieren können. Sie liefern damit einen erheblichen Beitrag zu NA, d.h. zur natürlichen STV-Minderung kontaminiert Böden und tragen darüber hinaus indirekt durch Transpiration und Kronenrückhalt zur Minderung von STV-Auswaschungen bei (Abbildung 19).



## B6 Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen

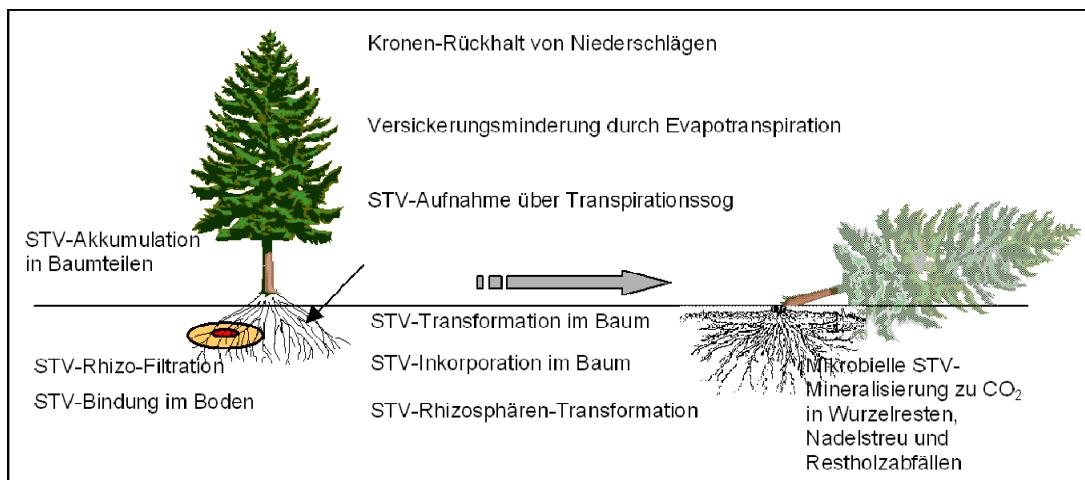


Abbildung 19 Mögliche STV-Schicksal im Lebenszyklus von Altlastbäumen

## Teil C Einzelfallbearbeitung

### C1 Schadstoffminderung und Standorttypen

Annette Joos

Unter Schadstoffminderungsprozessen werden Festlegung, Sorption und Abbau, der in Transformation und Mineralisierung zu unterscheiden ist, verstanden. Diese verschiedenen Schadstoffminderungsprozesse laufen in Abhängigkeit von den jeweiligen geologischen und hydrologischen Vor-Ort-Bedingungen mit unterschiedlicher Intensität ab. An einem Standort finden in der Regel mehrere Schadstoffminderungsprozesse in Kombination statt. Je nach Standortgegebenheit dominieren Prozesse der Transformation und Festlegung bei hohem organischem Anteil in der ungesättigten Zone oder aber auch Transport und Transformation in der gesättigten Zone neben photolytischer Transformation im Oberflächengewässer. Welcher Prozess mit welcher Intensität abläuft und zu welchen Transformationsprodukten dieser führt, ist für die Beurteilung des Schadstoffminderungspotentials des zu betrachtenden Standortes wesentlich.

Das Zusammenspiel der verschiedenen Prozesse und deren Beitrag zur Schadstoffminde-  
rung zeigt die Abbildung 20 am Beispiel der STV stark schematisiert.

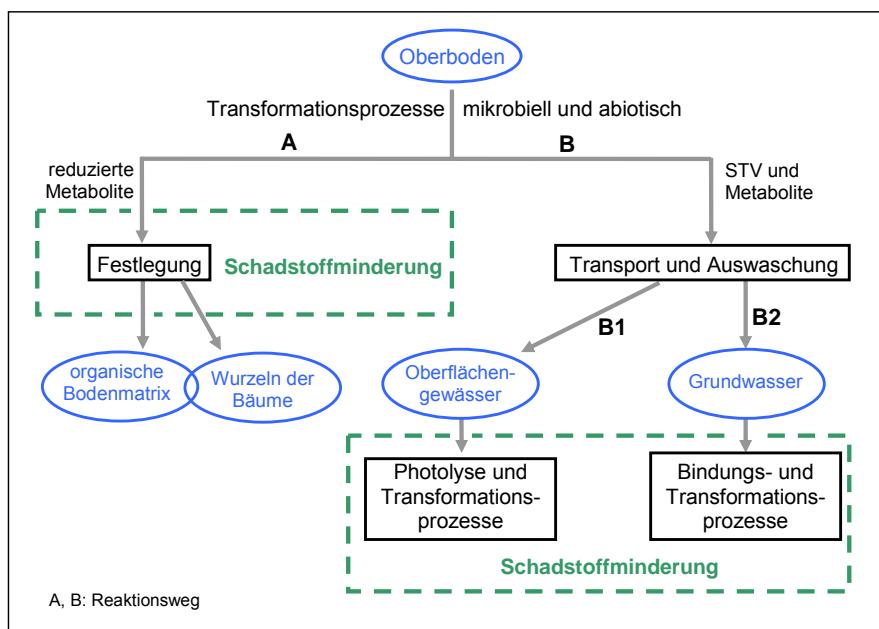


Abbildung 20 Schadstoffminderungsprozesse in der gesättigten und ungesättigten Zone (Joos)

Im **Oberboden** werden TNT und Nebenprodukte mikrobiell transformiert, wobei sowohl Reduktion als auch Oxidation parallel ablaufen. Durch diese Transformation entstehen

- reduzierte Verbindungen wie Amino- und Diaminotoluole sowie
- polare Verbindungen, die sehr gut wasserlöslich sind, wie Nitrobenzoësäuren, Nitrophe-  
nole und Nitrobenzylalkohole.



Steht die organische Bodenmatrix als Reaktionspartner zur Verfügung, werden die reduzierten Amino- und Diaminotoluole festgelegt, d. h. in die organische Bodenmatrix eingebunden. Sie ist damit ein wichtiger Parameter zur Einschätzung des Schadstoffminderungspotentials.

Hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff in Verbindung mit biologischer Aktivität bedingen hohe Umsatzraten und damit einen hohen Anteil an festgelegten Verbindungen. In Böden mit geringen C<sub>org</sub>-Gehalten treten vorrangig Transport und Elution auf, wobei die Polarität der Verbindungen mit ihrer Mobilität einhergeht. Letztlich sind die Elution mit dem Sickerwasser aus dem Oberboden und der Transport abhängig von der Wasserlöslichkeit und Bindungsfähigkeit der entstandenen Metabolite an die Bodenmatrix.

Bei hoch polaren STV (Nitrotoluolsulfonsäuren, Nitrobenzoësäuren) dominiert der ionische Charakter die molekulare Eigenschaft der Stoffe. Sie werden, da sie sehr gut wasserlöslich und damit mobil sind, mit dem Sickerwasser in das **Grundwasser** und – je nach Standortgegebenheiten – in Oberflächengewässer verstärkt ausgetragen. Die mikrobielle Transformation im Grundwasser kann nur dann ablaufen, wenn der TOC die für die cometabolische Transformation erforderlichen Reaktionsäquivalente liefert.

Die photochemische Transformation des TNT im **Oberflächenwasser** verläuft sehr schnell im Vergleich zur mikrobiellen Transformation. Die reduktive Transformation verläuft, obwohl aerobe Bedingungen vorherrschen, verhältnismäßig langsam ab. Daher findet man neben TNT die entstandenen Hauptprodukte 2-A-4,6-DNBS (geringe ökotoxikologische Wirkung), Azoxyverbindungen und weitere Verbindungen in geringen Mengen, unter anderem TNB, das aber aufgrund seiner stark toxischen Eigenschaften zu beachten ist.

Daraus wird deutlich, dass die Prozesse Festlegung und photolytische bzw. mikrobiologische Transformation wichtige Elemente der Schadstoffminderung sind und einen wesentlichen Beitrag zur Verringerung der Toxizität liefern.

Das Stoffspektrum im Sicker-, Oberflächen- und Grundwasser gibt erste verlässliche Hinweise, ob und in welchem Ausmaß Transformationsprozesse in der wasserungesättigten Bodenzone und im Grundwasser ablaufen. Werden überwiegend Syntheseprodukte und Synthesezwischenprodukte der TNT-Produktion (vgl. Tabelle 2) ausgetragen, so finden NA-Prozesse – wenn überhaupt – nur in geringem Maße statt. Werden hingegen überwiegend Transformationsprodukte detektiert, so deutet dies auf aktive Bereiche im Boden und/oder Grundwasser hin.

Tabelle 16 An den untersuchten Standorten des TV 5 hauptsächlich stattfindende Schadstoffminde rungsprozesse

Standort	Weg in Abbildung 20	Schadstoffminderungsprozess
Clausthal-Zellerfeld	A B1	Festlegung im Boden Photolyse und Transformationsprozesse
Stadtallendorf	Teilweise A eingeschränkt B2	Festlegung im Boden (Rückhaltekapazität) Bindungs- und Transformationsprozesse im GW
Torgau/Elsnig	Sehr eingeschränkt B	Transformationsprozesse Bindungs- und Transformationsprozesse im GW

An den drei untersuchten Standorten können die relevanten Prozesse zusammenfassend wie folgt beschrieben werden:

- Standort Clausthal-Zellerfeld

Der Oberboden ist durch inhomogen verteilte TNT-Kontaminationen gekennzeichnet. Unter geordnet wurden TNBS und 2-A-DNBS nachgewiesen. Mit dem Sickerwasser erfolgt ein mengenmäßig geringer Austrag von ADNT und ADNBS. Die Konzentration von TNT im Sickerwasser liegt mindestens eine Größenordnung unterhalb der der Transformationsprodukte. Dies verdeutlicht, dass im Boden sowohl Reduktions- als auch Oxidationsprozesse ablaufen. Modellversuche zeigen, dass die Festlegung an der Humusfraktion der mengenmäßig wichtigste Prozess ist.

Die STV werden in Oberflächengewässer (Pfauenteiche) ausgetragen und unterliegen einer raschen photochemischen Transformation. Die Transformationsprodukte der Photolyse unterliegen weiteren biologischen Transformationsprozessen. Der letztlich wesentliche Entgiftungsschritt ist die irreversible Festlegung der Transformationsprodukte am Boden der gesättigten Zone. Da der Standort keinen nutzbaren Grundwasserleiter besitzt, entfällt der Reaktionspfad B2 (vgl. Abbildung 20).

- Stadtallendorf

Auf dem Standort Stadtallendorf finden vorrangig die Prozesse Transformation und Transport in das Grundwasser statt (vgl. Tabelle 16). Die ungesättigte Bodenzone umfasst mit bis zu 50 m eine lange Retardationsstrecke für Rückhalt- und Transportprozesse. Der Rückhalt in der ungesättigten Zone findet am Standort im Wesentlichen an der anorganischen Matrix und im Porenraum statt.

Trotz relativ geringer Gehalte an organischem Kohlenstoff im Boden werden Indikatoren für Transformationsprozesse in der ungesättigten Zone gefunden. Im Sickerwasser der Lysimeter dominieren polare Verbindungen wie ADNBS und NBS gegenüber TNT und ADNT. Aufgrund der Bodencharakteristika ist die Rückhaltekapazität des Standortes nur gering. Die Verbindungen TNT und ADNT werden in vergleichbaren Konzentrationen, jedoch mengenmäßig gering ausgetragen. Für ADNBS und teilweise NBS wurde in Modellversuchen (Säulen- und Lysimeterversuche) ein Austrag festgestellt, der jeweils um eine Größenordnung höher liegt als der von TNT und ADNT. Ursache dafür sind die geringen Humusgehalte der ungesättigten Zone. Die ausgetragenen Verbindungen lassen den Schluss zu, dass scheinbar die Oxidationsprozesse dominieren. Versuche nach Aufbringen einer Quellschicht zeigen, dass die Rückhaltekapazität des Bodens nur gering ist.

Unter Bindungs- und Transformationsprozessen im GW werden Sorption an der Matrix, Rückhalt im Porenwasser und Transformation verstanden. Die Adsorptionsraten im Grundwasserleiter sind relativ gering, in den Klüften findet keine Adsorption statt. Transformationsprozesse wurden im Bereich des Festgesteingrundwasserleiters insbesondere für MNT und DNT nachgewiesen.

- Torgau/Elsnig

Im Bereich der Brandplatzhalde erfolgt ein sehr starker Austrag mit dem Sickerwasser. Dabei dominieren die Ausgangssubstanzen das Stoffspektrum. Transformationsprodukte, wie die ADNT, werden ebenfalls in hohen Konzentrationen gefunden, verglichen mit den Sickerwässern der beiden anderen untersuchten Standorte. Im Vergleich zu den ausgewaschenen Ausgangssubstanzen beträgt aber der Konzentrationsunterschied ein bis zwei Größenordnungen. Der sehr sandige Boden und der sehr geringe TOC-Gehalt haben kaum eine Rückhalte- und Transformationskapazität. Verstärkt wird dies durch die sehr hohen STV-Konzentrationen, die mikrobielle Prozesse inhibieren.

Es ist hierbei zu beachten, dass am Standort Torgau nur die Böden der sehr stark kontaminierten Brandplatzhalde im Focus der Untersuchungen standen. Signifikante Schadstoffmin-

derungsprozesse wurden dort nicht beobachtet. Diese Ergebnisse erlauben aber keine allgemeine Aussage zum Gesamtstandort.

## C2 Stufenweises Vorgehen

**Annette Joos, Werner Körbel, Ulrich Lieser, Alfred Preiß**

Die allgemein akzeptierte Grundlage für eine Berücksichtigung von Schadstoffminderungsprozessen liefert das Positionspapier der LABO (LABO 2005). Hier wird ein stufenweises Vorgehen im Rahmen einer Einzelfallprüfung und –bewertung vorgeschlagen. Teil C des Leitfadens baut auf diesem Vorgehen auf und ist darauf gerichtet, die im TV 5 erhaltenen Erkenntnisse über Schadstoffminderungsprozesse der STV in der gesättigten und ungesättigten Zone sowie in Oberflächengewässern zu systematisieren und für die Bearbeitung der Rüstungsaltlastenstandorte zur Verfügung zu stellen. Dabei wird, in weitgehender Übereinstimmung mit den Handlungsempfehlungen, von einer Arbeitsweise ausgegangen, die diese vier Stufen (Stufe I bis Stufe IV) in der Tabelle 17 widerspiegelt.

Tabelle 17 Stufenweises Vorgehen bei der Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffmindeungsprozessen

<b>Stufe</b>	<b>Inhalt und Aufgabe</b>	<b>Informationen aus der Altlastenbearbeitung als Grundlage für die Defizitanalyse</b>
<b>I Prüfung der Voraussetzungen für MNA</b>		
	Erkundung und Eingrenzung des Untersuchungsraumes Potentialabschätzung Erstellung eines hydrogeologisch / geochemischen Strukturmodells	Historische Recherche ( <i>in seltenen Fällen</i> ), Orientierende Untersuchung ( <i>in seltenen Fällen</i> ), Detailuntersuchung
<b>II Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA</b>		
	Spezifische Erkundungsmaßnahmen Identifizierung und Quantifizierung der NA-Prozesse in der gesättigten und ungesättigten Zone Berechnungsmodell für die GW-Strömung und den Stofftransport	Detailuntersuchung / Sanierungsuntersuchung
<b>III Prognose und Entscheidung über MNA</b>		
	Ableitung von Aussagen zur Prognose MNA-Konzept Festlegung von Überwachungsmessstellen und -intervallen Parameterpräzisierung und Auswahl von Leitverbindungen	Detailuntersuchung Sanierungsuntersuchung / Sanierungsplan
<b>IV Überwachung und Abschlusskontrolle</b>		
	Durchführung des Monitoring Kontrolle der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der NA-Prozesse Soll-Ist-Vergleich, Zielwerte und Entscheidungskriterien	Sanierungsplan / Nachsorge

Die Berücksichtigung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen im Boden sowie Grund- und Oberflächenwasser beginnt in der Regel erst ab der Sanierungsuntersuchung. Grundlegendes Ziel ist die Entscheidung, ob ein MNA-Konzept als eine ergänzende Handlungsoption bzw. in Kombination mit einer Sanierung umgesetzt wird. Als alleinige Option wurde MNA bislang nur nach erfolgter Quellsanierung, also für die Beobachtung von Restkontaminationen, in Betracht gezogen.

Ob die Untersuchungen für ein MNA-Konzept bereits in der Detailuntersuchung oder auch erst im Rahmen der Sanierungsuntersuchung erfolgen, ist jeweils im Einzelfall zu prüfen. Wenn ein MNA-Konzept erarbeitet werden soll, wird empfohlen, auch auf Informationen und ergänzende Ergebnisse der vorangegangenen Altlastenuntersuchungen zurückzugreifen (vgl. Spalte 3 in Tabelle 17). Beispielsweise können Anhaltspunkte für Schadstoffminde rungsprozesse und für Transformationen von STV auch schon in der Detailuntersuchung, in seltenen Fällen auch schon aus der Orientierenden Untersuchung anhand des festgestellten Schadstoffspektrums gewonnen werden. Am Ende einer jeden Bearbeitungsstufe sollte eine Defizitanalyse erstellt werden, die als Grundlage für die nächste Bearbeitungsstufe dient. Somit wird nach jeder Bearbeitungsstufe die Entscheidung über die Anpassung und Umsetzung des MNA-Konzeptes überprüft.

Schwerpunktmäßig fließen die Ergebnisse zu Schadstoffminderungsprozessen von polaren und unpolaren STV aus den Teilprojekten des TV 5 in die Stufen I bis III ein. Für die Stufe IV stehen Erfahrungen hauptsächlich vom Standort Stadtallendorf zur Verfügung.

## C2.1 Stufe I: Prüfung der Voraussetzungen für MNA

Ziel der Stufe I „Prüfung der Voraussetzungen für Monitored Natural Attenuation“ ist die grundsätzliche Überprüfung, ob MNA überhaupt unter den Randbedingungen der Standortnutzung und ggf. am Standort oder im Umfeld vorhandener GW-Nutzungen realisierbar ist.

Sie beinhaltet die Erkundung und Eingrenzung des Untersuchungsraumes, die Potentialabschätzung des Standortes hinsichtlich der Schadstoffminderungsmöglichkeiten, Erkenntnisse zu den Quellen, Fahnen, dem Schadstoffspektrum und seine Bewertung. Hierzu gehören u.a. der qualitative Nachweis von Metaboliten sowie die Ermittlung der Quellen und Fahnen sowie deren Lage und räumliche Ausdehnung. Erste Informationen und Anhaltspunkte hierzu können, in Abhängigkeit vom Umfang der Altlastenuntersuchungen, bereits aus der Historischen Recherche sowie den Ergebnissen der Orientierenden Untersuchung und Detailuntersuchung herangezogen werden.

Voraussetzungen für natürliche Schadstoffminderungsprozesse sind das Vorhandensein abbbaubarer Schadstoffe wie z.B. MNT und DNT oder das Vorliegen eines Standorttypus mit hohen Anteilen an organischem Material im Boden und/oder im Grundwasserleiter. Des Weiteren gelten die in Kapitel C1 bereits dargestellten Entscheidungshilfen.

### C2.1.1 Erkundung und Eingrenzung des Untersuchungsraumes

Die Erkenntnisse aus der Historischen Recherche können in der Stufe I (Prüfung der Voraussetzungen für NA) Hinweise zu den Produktionsbedingungen und zu dem jeweils zu erwartenden STV-Stoffspektrum geben. Wenn dadurch der Produktionsablauf nachvollzogen werden kann, ist eine gezielte Betrachtung des Standortes. Daraus wird deutlich, dass die Historische Erkundung eine wichtige Informationsquelle für alle weiteren Bearbeitungsstufen sein kann und daher für die Bearbeitung der späteren Stufen wieder herangezogen werden sollte.

Wenn die unmittelbaren Eintragsstellen bekannt sind (was bei den Rüstungsaltlasten nicht immer gegeben ist), kann das Schadstoffspektrum in seiner potentiellen Vielfalt und lokal im Gelände eingegrenzt werden. So werden nicht nur bedeutende chemisch-analytische Resourcen in der weiteren Bearbeitung eingespart, es finden auch sehrzeitig die nachfolgend aufgelisteten Aspekte Eingang in die Berücksichtigung von Schadstoffminderungsprozessen:

- Produktionsprozess und STV-Stoffinventar der technischen Anlage,
- Hotspots und STV-Eintragspfade in die Umweltkompartimente sowie
- Quelle, Schadstofffahne und Senke im STV-belasteten Umweltkompartiment

Mit Informationen aus der Historischen Recherche ist es auch möglich, eine Liegenschaft, die a priori als Rüstungsaltlaststandort eingestuft ist, in ihrem STV-Belastungsgrad zu differenzieren und ein gezieltes Untersuchungsprogramm zu konzipieren. Bei nachgewiesener Schadstofffreiheit (Information aus der Orientierenden oder auch Detailuntersuchung) können Teilflächen aus der weiteren Gefahrenbeurteilung entlassen werden. Somit führt die Historische Erkundung zu einer schadstofforientierten prioritären Untersuchungsstrategie mit guter Aussicht, zielgerichtet Hotspots und Haupttransportpfade zu finden.

Gleichzeitig ermöglicht die Historische Recherche nicht nur die Lokalisierung von Produktionsstrukturen, sondern auch die chronologische Einordnung von Zerstörungen (Sprengungen, Havarien) und Auffälligkeiten (unterirdische Baumaßnahmen, Pflanzenaufwuchs etc.) auf einer STV-kontaminierten Liegenschaft. Die genaue Kenntnis der Produktionsprozesse kann grundlegende Hinweise auf die Lage der direkten Eintragsstellen (Quelle) und damit auf die Art der zu erwartenden Schadstoffpalette geben. Darüber hinaus erlaubt die Kenntnis des Verfahrensablaufes die Zuordnung der Produktionsstufen, Lager, Zwischenlager und Entsorgungsplätze mit konkreter Ortsangabe und damit die kontaminationsbezogene Ausweisung von Untersuchungsarealen. Durch die Eingrenzung der Schadstoffquellen können Teilbereiche ausgegrenzt werden, für die herkömmliche Sanierungsmaßnahmen verhältnismäßig sind. Andererseits können Teilbereiche identifiziert werden, für die eine Quellensanierung mit begleitendem MNA verhältnismäßig ist. Dadurch kann schon sehr früh die Komplexität in der Bearbeitung der Liegenschaft verringert werden.

Entsorgungsplätze damaliger Zeit stellen sich oftmals als Brandplätze dar, da sich die energiereichen Haupt- und Nebenprodukte für eine Verbrennung anbieten. Brandplätze sind daher durch ein Schadstoffinventar gekennzeichnet, das alle STV und deren Metabolite sowie alle Transformationsprodukte dieser Verbindungen beinhaltet kann. Weiterhin sind Kenntnisse zur Lage früherer Wasseraufbereitungsanlagen wichtig, da sie einerseits potentielle Emittenten wenig transformierbarer Metabolite wie Nitrotoluolsulfonsäuren sind und andererseits durch sie sehr mobile Transformationsprodukte wie beispielsweise die MNT transportiert werden können.

### **C2.1.2 Potentialabschätzung**

Ziel der Potentialabschätzung ist zu prüfen, ob die am Standort stattfindenden natürlichen Prozesse positiv im Sinne einer Umsetzbarkeit von Monitored Natural Attenuation beurteilt werden können. Da die Schadstoffminderung an einem Standort durch sein Rückhalte- und Abbaupotential bestimmt wird, sind zur Beurteilung des grundsätzlichen Standortpotentials die genaue Kenntnis der tiefenabhängigen

- Bodenkartierung,
- Bodenparameter, wie Körnung, pH-Wert, Humusgehalt, Kationenaustauschkapazität (KAK),
- Biomasse und Durchwurzelungstiefe und

- Wasserdurchlässigkeit des Bodens

notwendig. Anhand dieser Daten und Hinweise auf Transformationsprozesse können Säulenversuche zur Quantifizierung der Prozessabläufe geplant werden. Bei allen Laborversuchen ist zu berücksichtigen, dass Bodenprobenahme und Handhabung der Böden die ursprüngliche, unter Umständen gekapselte Lagerung der STV in Klumpen, zerstört und so die Verfügbarkeit in Laborversuchen signifikant erhöht wird.

#### C2.1.2.1 Potentialabschätzung der ungesättigten Zone

Der **wichtigste Prozess** für die Beurteilung der Schadstoffminderung von STV in der ungesättigten Zone ist die Festlegung an der organischen Matrix, sofern ein aktiver, humusreicher Boden vorliegt.

Ob ein stoffspezifisches **Transformationspotential** auf dem Standort besteht, lässt sich über den qualitativen Nachweis der Metabolite bestimmen. Beispielsweise ist das Vorhandensein der 2,4-DNBS unter aeroben Bedingungen und Einfluss von Sonnenlicht ein Hinweis für die Verbindung 2,4-DNT in der ungesättigten Zone (vgl. Tabelle 20).

Methoden zur Erfassung der Mobilität von unpolaren und polaren STV in der wasserungesättigten Bodenzone und zur Erfassung von Transformations- und Festlegungsprozessen sind in Kapitel C4 beschrieben.

Für die Einschätzung des **Rückhaltepoteitals** hat sich der Parameter Sorption als bestimmend herausgestellt. Aufbauend auf den Erläuterungen zum Prozessverständnis und aus verschiedenen Untersuchungen mit Standortmaterial lässt sich eine prinzipielle Einteilung der einzelnen STV-Stoffgruppen hinsichtlich ihrer Affinität zur Sorption nach der in Tabelle 18 aufgeführten Gruppierung vornehmen.

Tabelle 18 Gruppierung von STV hinsichtlich ihrer Sorption an organischer Matrix

Sorption von STV an organischer Matrix		
stark	Mittel	schwach
2,4-DNT	1,3,5-TNB	2,4,6-TNBS
2,6-DNT	4-NP	2,4-DNBS
2,4,6-TNT	3-NP	2,4-DNTSS-3
4-NT	1,3-DNB	2,4-DNTSS-5
2-NT	RDX	
	2,4,6-TNP	
	3-NT	
	NB	

Ausführliche Informationen zu Transformationsreaktionen und der sie charakterisierenden Milieubedingungen sind in den Standortkapiteln zu finden (vgl. Teil D).

#### C2.1.2.2 Potentialabschätzung der gesättigten Zone

Transformationsprozesse von TNT und seinen Transformationsprodukten in der gesättigten Bodenzone tragen aufgrund des geringen C<sub>org</sub>-Gehaltes im Vergleich mit den Prozessen im ungesättigten Bereich nur zu einem geringeren Teil zur Schadstoffminderung bei.

Zur Beurteilung des grundsätzlichen Standortpotentials in der gesättigten Zone ist die genaue Kenntnis der geologischen und hydrogeologischen Situation notwendig. Wichtige Teilinformationen dazu können bereits aus den vorangegangenen Altlastenbearbeitungsstufen gewonnen werden. Die folgenden hydrogeologischen Standortbedingungen können bereits in der orientierenden Untersuchung erfasst werden:

- Grundwasserleiterstruktur,
- Potentielle Fließwege,
- Porosität und Durchlässigkeit des Grundwasserleiters,
- Grundwassergleichen, Grundwasserschwankungen, Abstandsgeschwindigkeit etc.).

Im Anschluss daran werden potentielle Transportpfade identifiziert und das Transformations- und Rückhaltepotsial abgeschätzt. Eine erste Beurteilung der NA-Prozesse ist hier über die Identifizierung der Transformationsprodukte nur dann möglich, wenn die Metabolite bekannt sind, die mit dem Sickerwasser in das Grundwasser eingetragen werden (vgl. Tabelle 20).

Die qualitative und quantitative Bestimmung der Milieubedingungen erfolgt i.d.R. in der Detailuntersuchung (schwerpunktmaßig in Phase II). Qualitative Hinweise können sich aber auch schon aus den orientierenden Untersuchungen ergeben. Für die Potentialabschätzung sind folgende Milieuparameter notwendig:

- Abbau- und Transformationskapazität,
- Redoxpotential (Hinweis auf Milieubedingungen),
- TOC,
- Sorptionskapazität,
- Elektrische Leitfähigkeit (Mineralgehalt),
- pH-Wert (Sauers / basisches Grundwassermilieu),
- O<sub>2</sub>-Konzentration und
- Temperatur (Abbauaktivität).

Die Bestimmung dieser Parameter wird genutzt, um aus den konkreten lokalen Standortbedingungen erste Vorstellungen über mögliche Reaktionswege zu entwickeln (vgl. Abbildung 20).

### **C2.1.3 Quellarten und deren Lage**

Der Begriff Quelle wird hier im Sinne der Schadstoffquelle verwendet. Auf Rüstungsaltlastenstandorten entstanden nutzungsbedingt verschiedene Formen von Quellen. In der ungesättigten Bodenzone werden einerseits Eintragsstellen an den Produktionsgebäuden sowie Hotspots gefunden, die durch Sprengung der Produktionsanlagen und Explosionen während des Produktionsprozesses entstanden. In der gesättigten Zone können Quellen in Form von Phasen, vgl. Stadtallendorf, auftreten.

- Quellen im ungesättigten Bereich

Eine Schwierigkeit bei der Bearbeitung der Stufe I (Prüfung der Voraussetzungen für Schadstoffminderungsprozesse) auf Rüstungsaltlastenstandorten (verschiedene Quellen, Hotspots, diffus und heterogen verteilte Schadstoffe im Boden auf großen Flächen, flüssige Schadstoffphasen) besteht darin, dass nur in wenigen Fällen eine wie im LABO-Papier benannte räumlich definierte Quelle sowie eine dazu korrespondierende räumlich bestimmmbare Schadstofffahne charakterisiert werden kann. Oftmals sind die Schadstofffahnen aufgrund der

Standortgegebenheiten (z.B. Festgesteingrundwasserleiter oder auch stark gestörte Poren-GWL) schwer oder nicht einzugrenzen.

Neben lokal konzentrierten Quellen sind heterogen im Boden verteilte Schadstoffe für die Kartierung der korrespondierenden Schadstofffahne zu berücksichtigen, die in fester Form (z.B. kristallines TNT) vorliegen und diffus in der ungesättigten Bodenzone verteilt sein können. Niederschlagsereignisse führen in Verbindung mit einer heterogenen Verteilung der STV im Boden zu temporären, stark schwankenden Sickerwasserkonzentrationen, die eine Qualifizierung und Quantifizierung der Austräge erheblich komplizieren und eine Kartierung der Schadstofffahne nicht ermöglichen. Es wird deutlich, dass Schadstoffquellen in der beschriebenen Situation nicht mit einer so deutlichen Schärfe und verhältnismäßigen Mitteln, wie im LABO-Positionspapier beschrieben, erkundet werden können.

Im Falle von Brandplätzen/Brandplatzhalden handelt es sich um Flächen, auf denen alle STV aus der Produktion zusammengetragen wurden. Diese Quellen sind hochkonzentrierte Bereiche, die über Jahrzehnte ungeschützt der Witterung ausgesetzt worden sind und in Abhängigkeit von Niederschlägen einen Austrag aufweisen. Wenn der unmittelbar angrenzende Boden wenig  $C_{org}$  enthält, werden neben Transformationsprodukten hohe Anteile an Ausgangsverbindungen ausgetragen.

- Quellen im gesättigten Bereich

Durch langjährigen Austrag aus Quellen im ungesättigten Bereich können sich hochkonzentrierte Bereiche in der gesättigten Zone in Abhängigkeit von den geologischen und hydrologischen Standortverhältnissen ausbilden und sich dann wie eine Quelle verhalten, also als sekundäre Quellen betrachtet werden sollten. Sie sind durch STV-typische lang anhaltende Austräge gekennzeichnet.

An den Standorten des TV 5 wurde, mit Ausnahme der Kleinniederung/Münchbach am Standort Stadtallendorf, keine Quelle in der gesättigten Zone, wie sie im LABO-Positionspapier beschrieben wird, untersucht. Kenntnisse zu Quellen im gesättigten Bereich, die vorrangig durch STV charakterisiert sind, fließen daher in diesen Leitfaden hauptsächlich in das Standortkapitel Stadtallendorf ein. Vielmehr werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Schadstofffahne im gesättigten Bereich berücksichtigt.

- Sonderfall: Ausbildung einer Phase des 2-Nitrotoluol

Ein Beispiel für einen solchen Sonderfall ist der Bereich Kleinniederung am Standort Stadtallendorf, der durch Lockergestein der Talaue (mit Tallehmen und -kiesen wechselnder Durchlässigkeit und geringen Flurabständen) charakterisiert wird. Das Auffinden von 2-Nitrotoluol bedeutet, dass 2-NT in hohen Konzentrationen in Phase vorkommen kann. Diese Phase liegt residual, am gesättigten Boden assoziiert, vor. Sie ist nicht durch Sorption gebunden. Die hohe Toxizität der MNT bedingt eine geringe mikrobiologische Aktivität, so dass die MNT in einem akzeptablen Zeitraum nicht signifikant reduziert werden. In Bereichen, in denen die Konzentration keine toxischen Einflüsse hat, stellt der mikrobiologische Abbau einen wesentlichen Schadstoffminderungsprozess für MNT dar.

#### **C2.1.4 Bestimmung der Schadstofffahne und deren Ausdehnung**

Während ihres Transportes mit dem Sicker- und Grundwasser sind für STV-Kontaminationen sehr unterschiedliche Rückhaltezeiten einzelner STV spezifisch. Zunehmendes Dipolmoment der Tri-, Di- und Mononitrotoluole und abnehmender Nitrierungsgrad der Nitrotoluole verringern ihre Sorption am Korn und damit ihre Retardation in den gesättigten Bodenhorizonten. Ein zunehmend polarer Charakter der STV (Aminonitrotoluole, Nitrophenole, Nitrobenzylalkohole etc.) erhöht die Wasserlöslichkeit. Die hydrophileren STV gelangen damit (stark) beschleunigt in das Grundwasser. Bei hoch polaren STV (Nitrotoluolsulfonsäuren, Nitroben-

zoësäuren) dominiert der ionische Charakter die molekulare Eigenschaft der Stoffe. Ihre Mobilität im Grundwasser ist damit sehr hoch.

Es ist zu erwarten, dass von den polaren STV und deren Transformationsprodukten die größten Fahnenausdehnungen ausgehen. Dies sind i.d.R. Aminodinitrotoluole, Nitrotoluolsulfosäuren, Nitrobenzoësäuren und Hexogen. Bei der Erkundung der Fahnen spitze muss berücksichtigt werden, dass bei der Bestimmung der Transformationsprodukte das Analysenverfahren eingesetzt wird, dessen Bestimmungsgrenze unterhalb der erwarteten Schadstoffkonzentration liegt (vgl. Kapitel C2.1.5).

Die Kartierung von Schadstofffahnen und Bilanzierung von Frachten in verschiedenen Bilanzebenen setzt räumlich interpolierbare (d.h. eine räumliche Kontinuität der Ausgangsdaten), eine abgrenzbare Quelle und zeitlich wenig schwankende Quellkonzentrationen voraus. Dies ist i.d.R. nur bei homogenen Lockergesteinsaquiferen mit relativ stationären Eintragsbedingungen zu erwarten.

Eine heterogene Schadstoffverteilung im Boden und variierte Sickerwasserbewegungen, wie z.B. in Festgesteinsaquiferen, führen zu temporär stark schwankenden Sickerwasserkonzentrationen und zu starken Konzentrationsschwankungen im Grundwasser. Bei Festgesteingrundwasserleitern ist außerdem eine räumliche Kontinuität i.d.R. nicht gegeben. Die nachfolgende Tabelle 19 zeigt, dass die Fahnenausbildung extrem vom Standorttyp abhängig und daher nicht pauschalisierbar ist.

Tabelle 19 Beispiele für die Prüfung der Voraussetzungen für Schadstoffminderungsprozesse im Locker- und Festgestein an den Standorten Stadtallendorf und Torgau/Elsnig

<b>Standort</b>	<b>NA-Potential</b>	<b>Qualitativer Nachweis von Metaboliten</b>	<b>Quellarten</b>	<b>Schadstofffahne</b>
<b>Stadtallendorf</b>				
Kleinniederung (Lockergestein)	Hoch: Mineralisierung von MNT	nein	Eintrag durch Abwasser (vermuteter Phasenkörper)	abgrenzbar, stationär ca. 300 m
Münchbachaue (Lockergestein)	Hoch: Mineralisierung von MNT  Niedrig: keine Transformation, Verdünnung (NTSS)	Nein	Eintrag durch Abwasser (Vermutung Phasenkörper)	abgrenzbar, stationär ca. 250 bis 300 m (MNT und NTSS)
Tri-Halde (Festgestein)	Niedrig: keine Transformation, da zu hohe Initalkonzentrationen	NBS, NTSS, ADNT	Grube mit Schlamm aus der Abwasserbehandlung	Nicht abgrenzbar
Kinzigstraße (Festgestein)	Mittel: MNT, bevorzugter Transport im Festgestein	Nein	Eintrag über Produktleistungen	Nicht abgrenzbar
DAG-Fläche (Festgestein)	Niedrig: Transformation; Hauptkontaminant TNT	Ja: reduktive Transformation, Endprodukte, ADNT	Vielzahl von Quellen: i.W. verteilter kontaminiert Boden (TNT als kristalliner Stoff), Kanäle, Waschhäuser/ Ab-	Nicht abgrenzbar

Standort	NA-Potential	Qualitativer Nachweis von Metaboliten	Quellarten	Schadstofffahne
				wasserreinigungsanlagen, Brandplätze
<b>Torgau/Elsnig</b>				
Abstrom Brandplatzhalde/Brandplatz (Poren-GWL)	Sehr niedrig toxische STV-Konzentrationen, geringer C <sub>org</sub> -Gehalt des GWL	ADNT	Brandplatz (komplexe Mischkontamination in ungesättigter Zone aus polaren und unpolaren STV)	Instationär > 400 m
Fahnenrand (Lockergestein)	Niedrig, da z.T. geringe mikrobielle Aktivität und geringer C <sub>org</sub>	Ja, aber nicht gewiss ob sie bereits mit dem Sickerwasser eingetragen werden oder im GW entstehen	Eintrag mit dem Sickerwasser aus diffus verteilten Quellen	Abgrenzbare Fahnen
ausschließliche RDX-Kontamination	Mittel: Transformation von RDX unter anoxischen Bedingungen, bei verfügbarem C <sub>org</sub> möglich	MNX (unterliegt abiotischem Zerfall)	Eintragsbereiche in der ungesättigten Zone aus der RDX-Verarbeitung	keine Abgrenzung vorgenommen

### C2.1.5 Qualitativer Nachweis der Metabolite

Als ein wichtiges Instrument zur Bestimmung des Schadstoffinventars im Wasser wird ein Screening auf sogenannte unpolare und polare STV empfohlen. Für die unpolaren STV können die DIN-Methoden 3840721 und 3840717 herangezogen werden.

Für die Bestimmung der polaren STV wird die im TV 5 neu erarbeitete HPLC-DAD Methode empfohlen (vgl. Kapitel C4.1.1). Die Standardarbeitsanweisung (SAA) befindet sich im Anhang E2, eine Veröffentlichung ist durch Preiss et al. in Vorbereitung und wird voraussichtlich 2008 publiziert. Bei Anwendung der HPLC-Methode auf Wasserproben kann in bestimmten Fällen (z.B. bei der Quellenerkundung, wenn hohe Konzentrationen zu erwarten sind) mit der kostengünstigen Variante der Direktinjektion gearbeitet werden, bei der eine aufwendige Probenaufarbeitung/Probenanreicherung entfällt (Schmalz & Tränckner 2004). Es ist allerdings zu beachten, dass die Bestimmungsgrenzen für STV bei dieser Variante mit 5 bis 10 µg/l oberhalb der Variante mit Festphasenextraktion liegen. Das bedeutet für die Bestimmung der polaren STV in Konzentrationsbereichen der Trinkwasserleitwerte (TWL) oder gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW), dass vor der HPLC-Analyse unbedingt eine Probenanreicherung mittels Festphasenextraktion durchzuführen ist. Dieser Aspekt ist somit besonders in Bereichen geringer Konzentration, wie sie z.B. an Fahnenrändern und der Fahnen spitze auftreten, zu berücksichtigen.

**Bei einem Schadstoffscreening ist zu beachten, dass die Identifizierung der Schadstoffe nicht auf den Vergleich mit UV- und/oder MS-Spektren aus Spektrenbanken beschränkt werden darf**, sondern möglichst auch durch eigene Messungen mit Referenzverbindungen abzusichern ist. Andernfalls sind Fehlinterpretationen der Peaks im Chromatogramm möglich, d.h. die Peaks können "falschen Verbindungen" zugeordnet werden. Das hätte auch Auswirkungen auf die Quantifizierung, da diese dann gegen eine falsche Kalibrierung erfolgen würde (vgl. Anhang E2). Sollten Referenzverbindungen nicht zur Verfügung stehen, teilweise sind sie käuflich nicht zu erwerben, muss auf die Methode der Non-Target-

Analytik zurückgegriffen werden. Dieses Verfahren wird zurzeit nur vom Fh ITEM Hannover angeboten.

Können Schadstoffkomponenten nicht eindeutig identifiziert werden, weil Referenzverbindungen nicht verfügbar sind bzw. weil die Schadstoffgemische zu komplex sind, so sollte das Screening durch entsprechende Non-Target-Analytik (LC-MS und LC-NMR Untersuchungen) ergänzt werden, um diese unbekannten Stoffe zu identifizieren und semiquantitativ zu bestimmen (Preiß et al. 2005; Preiß et al. 2007). Soweit es sich bei den identifizierten Stoffen um bisher unbekannte Metabolite der ursprünglich eingetragenen Schadstoffe handelt, kann dadurch das bis dahin ermittelte Wissen um bestehende Metabolismuswege erweitert werden.

Wenn der Trennmechanismus der verwendeten Analysenmethode auf Polaritätsunterschieden beruht, ist die Retentionszeit ein erster Hinweis auf die Mobilität der jeweiligen Verbindung und kann für die Entscheidung, ob diese Verbindung weiter betrachtet werden muss, Anhaltspunkte liefern.

### **C2.1.6 Übersicht wesentlicher Transformationsprodukte**

Für die Bereiche ungesättigte, gesättigte Zone und das Oberflächenwasser wurden für ausgewählte Stoffe die sich bildenden wesentlichen Transformationsprodukte systematisiert. Diese Aufstellung hat qualitativen Charakter. Welche Transformationsprodukte hauptsächlich entstehen, ist zum einen von der Zusammensetzung des Schadstoffinventars und zum anderen von den Milieubedingungen abhängig und muss daher für jeden Standort speziell ermittelt werden.

Tabelle 20 Ausgewählte Kontaminanten und deren wesentliche Transformationsprodukte in den verschiedenen Bodenzenen

Zo-ne	Stoff	Milieu- und Randbedin-gungen	Wesentliche Transformations-produkte/Metabolite
Ungesättigt	2,4,6-TNT		2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT, 2-A-4,6-DNBS, 1,3,5-TNB, (Azoxyverbindungen)
	2,4-DNT	Aerobe und partiell anaerobe Bedingungen (typische Bedingungen des biologisch aktiven Unterbodens)	2-A-4-NT, 4-A-2-NT, 2,4-DNBS
	1,3,5-TNB		3,5-DNA, 3,3',5,5'-Tetranitro-1,1'-azoxybenzol
Gesättigt	RDX	Anoxisch	MNX, DNX
	TNBS	Anoxisch	ADNBS
	2,4,6-TNT	Oxisch und anoxisch	2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT
	MNT	Aerob	Mineralisierung

Zo-ne	Stoff	Milieu- und Randbedin-gungen	Wesentliche Transformations-produkte/Metabolite
Oberflächenwasser	MNT	Anaerob	Aminotoluole (in geringem Ausmaß weiter bis zur Mineralisierung unter anschließend aeroben Bedingungen)
	2,4-DNT und 2,6-DNT	Aerob und anaerob	2-A-4-NT und 4-A-2-NT 2-A-6-NT und 6-A-2-NT (in geringem Ausmaß weiter bis zur Mineralisierung unter aeroben Bedingungen)
	TNT	Sonnenlicht	2-A-4,6-DNBS 5-amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzen 2,4,6-TNBS, 4-A-2,6-DNBS
	2,4-DNT	Sonnenlicht	2,4-DNBS, 2-NBS
	2-NT		2-A-4-NBS verschiedene Azoxyverbindungen
	2,4-DNBS	Sonnenlicht	2-A-4-NBS 2,4-DNP

### C2.1.7 Potentielle Rezeptoren

Für die Standortwahl der zu errichtenden Rüstungsstandorte für die TNT-Produktion waren verschiedene strategische und standortspezifische Kriterien ausschlaggebend. Einen wesentlichen Aspekt stellt dabei die Verfügbarkeit ausreichender Wassermengen für die Produktion dar. Auch für Wasserwerke sind Gebiete mit großen natürlichen Wasservorkommen Grundlage für deren Standortwahl. Daher ist es fast ausnahmslos zu verzeichnen, dass Produktionsstandorte der Rüstungsindustrie und Trinkwassergewinnungsanlagen in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander zu finden sind.

Eine Berücksichtigung der Schadstoffemission der Rüstungsstandorte fand zum Zeitpunkt der Errichtung der Trinkwassergewinnungen noch nicht statt. Aus diesem Grund ist heute die Betrachtung der Lage von Trinkwassergewinnungsanlagen und deren Schutzzonen als potentielle Rezeptoren für Standorte der TNT-Produktion ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung natürlicher Schadstoffminderung.

Grundsätzlich sind Standorte, die in einer Schutzzone oder in einem Einzugsgebiet einer öffentlichen oder privaten Wassergewinnung liegen, vorrangig zu sanieren. Die Überwachung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse ist deshalb nur nach einer aktiven Sanierungsmaßnahme eine genehmigungsfähige Handlungsoption und bislang auch nur dann, wenn aktive Maßnahmen nicht möglich oder nicht verhältnismäßig sind.

Eine Schadstoffquelle innerhalb der engeren Schutzzone (TWZ II, 50-Tagelinie) stellt eine besondere Gefährdungssituation dar. MNA ist hier daher nahezu ausgeschlossen. Ausnahmen sind z.B. dann möglich, wenn eine vollständige Schadstoffeliminierung durch eine aktive Sanierung nicht möglich bzw. unverhältnismäßig ist. Eine weitere Ausnahme wäre gegeben, wenn technische Maßnahmen (Aufbereitung) zur Sicherung der Trinkwasserqualität notwendig und andere Sanierungsmaßnahmen nicht verhältnismäßig sind.

### **C2.1.8 Erstellung einer standortspezifischen prozessorientierten Modellvorstellung**

Die Ergebnisse aus den einzelnen Aspekten zur Prüfung der Voraussetzungen für MNA bilden die Grundlage für die Entwicklung einer standorttypischen prozessorientierten Modellvorstellung. Aus der Lage der Eintragsstellen für die STV, dem Stoffinventar und Kenntnissen der geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse des Standortes kann eine konzeptionelle Vorstellung über die Transportwege, entstehenden Transformationsprodukte, örtliche und räumliche Ausbildung der Quellen und Fäden entwickelt werden. Damit kann eine Hypothese über die ablaufenden Schadstoffminderungsprozesse in Verbindung mit dem gesamten Standort im Sinne eines Quelle-Pfad-Akzeptor-Modells aufgestellt werden. Sie ist die Grundvoraussetzung für das in der Stufe II zu erstellende Prognosemodell.

## **C2.2 Stufe II: Spezifische Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von NA**

Ziel der Stufe II ist es, die stattfindenden Schadstoffminderungsprozesse zu identifizieren, zu quantifizieren und letztlich eine Frachtbestimmung über verschiedene Bilanzebenen (Raum-Zeit-Betrachtung) durchzuführen.

Eine Prognose der räumlichen und zeitlichen Entwicklung der Schadstofffahne bezüglich der STV ist möglich, wenn ausreichend Informationen vorliegen. Diese Prognose muss auf einer Modellvorstellung aufbauen und mit einem qualifizierten Monitoring untermauert werden. Hierfür ist die Festlegung der Bilanzebenen von wesentlicher Bedeutung.

### **C2.2.1 Spezifische Erkundungsmaßnahmen**

Aufbauend auf den Ergebnissen der Stufe I werden für die spezifischen Erkundungsmaßnahmen zur Einschätzung der Schadstoffminderungsprozesse bei STV folgende, die Untersuchungen der Stufe I und Vor-Ort-Parameter der Altlastenuntersuchung ergänzende Milieuparameter empfohlen:

- ungesättigte Zone
  - $C_{org}$
  - Sauerstoffkonzentration
  - Fe(II) / Fe(III)-Konzentration
  - Mn-Konzentration
- gesättigte und ungesättigte Zone
  - DOC (dissolved organic carbon)
  - DIC (dissolved inorganic carbon)
  - $CaCO_3$ -Pufferkapazität
  - Phosphat-Konzentration
  - limitierende Spurenelement-Konzentrationen
  - Sulfat/Sulfit/Sulfid-Konzentration
  - Nitrat/Nitrit/Ammonium-Konzentration
  - Fe(II) / Fe(III)-Konzentration
  - Mn-Konzentration
  - Vorhandensein abbauaktiver Mikroorganismen
- gesättigte Zone

- TOC-Gehalt der gesättigten Zone
- Siebanalyse (Tonmineralgehalt)

Welche dieser Parameter im Einzelfall in die Untersuchung einbezogen werden sollten, ist von der konkreten Aufgabenstellung abhängig. Empfohlen werden jedoch so viele zu berücksichtigen, wie sie zur Einschätzung der Situation notwendig sind. Einschränkungskriterien sind beispielsweise die zu betrachtenden Medien.

Besonders wichtig für die Einschätzung des Abbaupotentials hat sich der TOC-Gehalt des Bodens der gesättigten Zone herausgestellt. Da bereits der gelöste DOC-Anteil des TOC in der Regel als bioverfügbar gilt, ist oftmals ein schneller Abbau des nicht schadstoffbelasteten Anteils des DOC im Grundwasser zu erwarten. Das führt zur Bestimmung einer kleinen DOC-Konzentration im Grundwasser. Daraus könnte irrtümlich geschlussfolgert werden, dass die mikrobielle Aktivität im Grundwasser gering ist. Aufgrund eines hohen TOC im gesättigten Boden, der nicht aus dem gelösten Anteil (DOC) bestimmbar ist, kann jedoch eine gute mikrobielle Aktivität induziert werden.

Die wesentlichen Einflussfaktoren für die Effektivität von Schadstoffminderungsprozessen sind u.a. Verfügbarkeit der Kontaminanten für Transport, Transformation und Abbau, Abiotische Bodeneigenschaften (Mobilität, Transformation), Biologische Aktivität, Klima – Regenereignisse – Wassertransport im Boden sowie die Struktur des Unterbodens („preferential flow“), Vorhandensein von Grund- und Oberflächengewässer. Sie werden in Kapitel B4 ausführlich erläutert.

### C2.2.2 Festlegung von Bilanzebenen

Für den Fall eines Grundwasserschadens wird die Untersuchung des Austragsverhaltens aus der Quelle und der Schadstofffracht in der Schadstofffahne anhand von Bilanzebenen empfohlen (LABO 2005).

Tabelle 21 Bilanzebenen nach LABO

<b>Bilanzebene</b>	
A	Nachlieferung aus der ungesättigten Zone
B	Stoffaustrag aus der Schadstoffquelle
C	Schadstofffracht in der Schadstofffahne
D	Schadstofffracht im Bereich der Fahnen spitze

Die Festlegung von Bilanzebenen ist bei Rüstungsaltlasten auch unter komplizierten hydrogeologischen Standortbedingungen möglich. Die Aussagesicherheit und die Güte der Ergebnisse sind abhängig von der hydrogeologischen Heterogenität des Standortes und der Untersuchungsstrategie (Messstellendichte, zeitliche Probenahmeabstände). Die Abbildung 62 im Kapitel des Referenzstandortes D3.1.3 Stadtallendorf zeigt beispielsweise schematisch die lokale Festlegung der Bilanzebenen. Die Reaktionsräume ergeben sich damit aus den hydrogeologischen, wasserwirtschaftlichen und hydrochemischen Bedingungen.

- ungesättigte Zone

Die Bilanzebene A (Nachlieferung aus der ungesättigten Zone) wird durch die Abschätzung von großräumigen Eintragsraten ermittelt und in einem Stofftransportmodell auf Plausibilität überprüft.

Emissionen der Quelle (Quellstärken) aus der ungesättigten Zone und deren Eintrag in das Grundwasser (Bilanzebene A) sind bei Rüstungsaltlasten i.d.R. nur mit einem großen Aufwand abschätzbar. Dies liegt an der heterogenen Verteilung der Schadstoffe in den Quellen und fehlender „einfacher“ Verfahren zur Bestimmung der Austräge. Für den Standort Stadtallendorf zeigen die Auswertungen von Kleinlysimeterergebnissen und 2:1-Eluaten, dass die Spannweiten der Ergebnisse an einer Messstelle (zeitlich und als Quellterm) mehr als eine Größenordnung betragen können. Dies liegt, zumindest für das TNT, an dispers verteilten Schadstoffpartikeln im Boden und an den stark inhomogenen und instationären Verhältnissen im ungesättigten Bereich.

- gesättigte Zone

Selbst bei Kluftgrundwasserleitern ist eine Bilanzierung möglich, wenn, wie in Stadtallendorf, z.B. Elemente der hydraulischen Sicherung als Bilanzebenen B (aus der Quelle im gesättigten Bereich) und C (in der Schadstofffahne) definiert werden (vgl. Kapitel D3.1.3).

Bei der Festlegung der vier Bilanzebenen wird auch der Reaktionsraum definiert, in dem Schadstoffminderungsprozesse ablaufen können. Die Reaktionsräume sind im Grundwasser gleichbedeutend mit Fahnen (falls diese abgrenzbar sind) und ergeben sich damit aus den hydrogeologischen und hydrochemischen Bedingungen, den Förderbedingungen sowie der Schutzgutbetrachtung.

Am Standort Torgau/Elsnig erfolgte im Porengrundwasserleiter keine Aufsplittung in Bilanzebenen, sondern eine strombahnen- und prozessorientierte Modellierung des Stofftransports im Grundwasserabstrom (vgl. Tabelle 23). Dazu wurden Bereiche des WASAG-Geländes, der Brandplatzhalde und der MUNA-Süptitz als großflächige Quellen definiert. Eintragsfrachten wurden dabei aus zahlreichen Bodenanalysen und Frachtbetrachtungen an einzelnen GW-Messstellen abgeschätzt. Die Modellierung beschränkte sich nicht nur auf die Nachbildung der im Grundwasser kartierten Schadstofffahne, sondern und vor allem auf die Gefährdung der im Abstrom der Rüstungsaltlast liegenden Trinkwasserfassungen und die Wasserqualität der im Gebiet befindlichen kleineren Oberflächengewässer (Bäche). Die Grundwasserfließgeschwindigkeiten sind vor allem wegen der großen Grundwassermengen im Abstrom der Altlast sehr gering, so dass keine akute Gefahr vorliegt. Oberflächennahe, stark kontaminierte Bereiche werden über eine Drainageanlage mit nachgeschalteter Aktivkohle-reinigung als Quellbereiche hydraulisch entkoppelt.

- Oberflächengewässer

Für fließende Oberflächengewässer ist die Angabe von Reaktionsräumen sehr schwer möglich. Ausgangspunkt für Betrachtungen der Oberflächengewässer ist immer das Niederschlagsereignis. Die Abschätzung des Schadstoffminderungspotentials hängt stark von der jahreszeitlich bedingt schwankenden Intensität der UV-Strahlung und, bei fließenden Gewässern, von der Durchflussrate ab. Eine Abschätzung bei fließenden Gewässern ist kaum möglich.

Um eine erste Abschätzung von Reaktionsräumen und Bilanzebenen in stehenden Gewässern zu ermöglichen, wurden für standardisierte Bedingungen für ausgewählte sprengstofftypische Verbindungen Halbwertszeiten ermittelt, die als Orientierungswerte dienen können (vgl. Tabelle 22). Hierzu wurden u.a. für 2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2-NT, 2,4-DNBS und 1,3,5-TNB Quantenausbeuten für die direkte Photolyse bestimmt. Mit Hilfe der Software ABIWAS können damit Halbwertszeiten für die entsprechenden Substanzen in Gewässern abgeschätzt werden. Der Abschätzung liegen Strahlungsdaten aus Mitteleuropa (55 ° nördlicher Breite) zugrunde. Die Daten basieren auf Versuchen mit reinem Wasser und stellen daher eine worst-case-Abschätzung dar.

**Tabelle 22 Halbwertszeiten im Oberflächengewässer**

Substanz	Halbwertszeit für die Transformation			
	Mikrobiell		Photochemisch	
		ABIWAS-Berechnung**	Simulationsversuch***	(h)
		Juni (h)	Dezember (h)	
2,4,6-TNT	160 Tage	24 *	444 *	0,3
2,4-DNT	Nicht ermittelt	9,7	187	3,7
2-MNT	Nicht ermittelt	5,5	118	4,7
2,4-DNBS	Nicht ermittelt	223	3864 (161 Tage)	37
1,3,5-TNB	22 Tage	Nicht ermittelt		Keine Reaktion

\* ausschließlich *direkte Photolyse*, verläuft im Laborversuch unter Einbeziehung der *indirekten Photolyse* erheblich schneller (vgl. Simulationsversuch)

\*\* natürlicher Tag / Nacht Rhythmus

\*\*\* reine Bestrahlungszeit ohne Tag / Nacht Rhythmus

Die Halbwertszeiten für ausgewählte sprengstofftypischen Verbindungen wurden in einem Simulationsversuch mit einem semirealistischen Wasser/Boden-System (Maßstab 100 L Wasser + 50 kg Boden) experimentell ermittelt. Als Lichtquelle kam eine Quecksilberdampf-Lampe (Osram HQI) zum Einsatz, die ein dem Sonnenlicht ähnliches Spektrum erzeugt. Wasser und Boden für die Simulation wurden aus dem Pfauenteich (vgl. Kapitel D2 Referenzstandort Clausthal-Zellerfeld) entnommen. Ein Vergleich mit den Daten der Abschätzung zeigt, dass in realen Wässern die Photolyse erheblich schneller ablaufen kann. Ursache ist eine Beschleunigung durch natürliche Verunreinigungen in realen Wässern, die als Sensibilisatoren für die indirekte Photolyse wirken können.

- Zusammenfassung

In der Tabelle 23 wurden für ungesättigte und gesättigte Zone sowie Oberflächengewässer Beispiele der Referenzstandorte des TV 5 zur Festlegung von Bilanzebenen und Reaktionsräumen zusammengestellt.

**Tabelle 23 Beispiele für Modellvorstellungen zu Reaktionsräumen und Bilanzebenen**

Standort	Hauptschadstoffe Beschreibung Herd / Quelle	Reaktionsraum / Bilanzebene A bis D	Modellvorstellung
<b>Torgau</b>			
Brandplatz- halde (Poren-GWL)	2,4-DNT, 2,6-DNT, 2-NT, 4-NT, TNT und RDX (Modellie- rungsparameter)	Strombahnen- und prozessori- entierte Modellierung des Stoff- transports im Grundwasse- rabstrom	Reduktion einiger unpol. STV, ggf. Abbau der MNT und RDX (unter spez. Mi- lieubedingungen), Sorpti- on, Verdünnung
<b>Clausthal-Zellerfeld</b>			
Oberflächen- gewässer	TNT, 4-A-2,6-DNT, 2-A-4,6-DNT, 2-A- 4,6-DNBS, 1,3,5- TNB	vgl. Tabelle 22	Mikrobiologische Trans- formation Photolyse

<b>Standort</b>	<b>Hauptschadstoffe Beschreibung Herd / Quelle</b>	<b>Reaktionsraum / Bilanzebene A bis D</b>	<b>Modellvorstellung</b>
<b>Stadtallendorf</b>			
Kleinniederung (Lockergestein)	2-NT, 4-NT Eintrag über Abwasser, tlw. vorliegend als residuale Phase im ungesättigten und gesättigten Bereich	A: nicht abgegrenzt <u>B</u> : Fracht ermittelt über Brunnenbetrieb <u>C</u> : Messstellenkette in der Schadstofffahne <u>Fahnenspitze D</u> : ca. 300 m vom Herd entfernt	Mineralisierung
Münchbachaue (Lockergestein)	2-NT, 4-NT Eintrag über Abwasser, mglw. vorliegend als residuale Phase im unges. Bereich  NTSS über Abwasser	A: nicht abgegrenzt <u>B</u> : Bilanzierung über oberflächennahe GW-Messstellen <u>C</u> : Messstellenkette in der Schadstofffahne <u>Fahnenspitze D</u> : ca. 250–300 m vom Herd entfernt	MNT: Mineralisierung NTSS: Verdünnung
Tri-Halde (Festgestein)	2-NT, 4 NT, NTSS, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2,4,6-TNT, NBS vorliegend als hochzentriertes Sickerwasser im Porenraum; ungesättigter Bereich	A: abgegrenzt über Saugkerzen <u>B</u> : Fracht ermittelt über Brunnenbetrieb lokale hydraul. Sicherung <u>C und D</u> : nicht abgrenzbar, da hydraulisch gesichert	nur Verdünnung; MNT, DNT: keine Transformation (zu hohe Initialkonzentrationen)  TNT: keine Transformation im Schadenszentrum  Bildung von ADNT bei niedrigeren STV-Konzentrationen  NTSS, NBS: keine Transformation
Kinzigstraße (Festgestein)	2-NT	A: Fracht bestimmt über GIS-Modellierung <u>B</u> : keine Quelle im gesättigten Bereich <u>C</u> : Hydraul. Sicherung (250 m)	Verdünnung Abbau in den Klüften nicht möglich
DAG-Fläche (Festgestein)	2,4,6-TNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, NTSS	A: Fracht bestimmt über GIS-Modellierung <u>B</u> : keine Quelle im gesättigten Bereich <u>C</u> : Hydraulische Sicherung <u>Fahnenspitze D</u> : Trinkwasserbrunnen (300 bis 1500 m)	Reduktive Transformation: Hauptkontaminant TNT zu ADNT, kein weiterer Abbau

### C2.2.3 Quantifizierung des Schadstoffinventars

Für die quantitative Bestimmung der unpolaren STV **im Wasser** stehen als Grundmethoden die DIN-Methoden 38407-21 und 38407-17 zur Verfügung. Einen zusammenfassenden Überblick über derzeit verfügbare Analysemethoden enthält die Tabelle 24.

Tabelle 24 Systematisierung der Analysenmethoden für polare und unpolare STV in Boden und Wasser

STV	Wasser	Boden
<b>Quantitative Bestimmung</b>		
Unpolare*	2 DIN-Methoden DIN 3840721 DIN 3840717	Standardmethoden der EPA  DIN-Arbeitskreis ( <i>seit 2007</i> ) 2,4-Dinitrotoluol 2,6-Dinitrotoluol 2,4,6-Trinitrotoluol Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) Hexogen (RDX) Nitropenta (PETN)
Polare	HPLC-Ionensuppression (HPLC-Grundmethode)  Ionenpaarchromatographie (Hausmethode)	
<b>Qualitative Bestimmung</b>		
Unbekannte	Ergänzung mit LC-MS und LC-NMR (Non-Target-Analytik)	

\* es wurden nur Standard- und DIN-Methoden aufgelistet

Die polaren STV können mit der neu erarbeiteten HPLC-DAD-Methode quantitativ bestimmt werden. Aufgrund des jeweiligen Schadstoffspektrums am Standort bzw. der dort festgelegten Leitverbindungen ist dieses Verfahren zu vereinfachen bzw. zu optimieren. Ausführliche Informationen zu diesem Analyseverfahren sind im Kapitel C4.1.1 und in der Standardarbeitsanweisung (SAA) im Anhang E2 zu finden. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass derzeit nicht für alle identifizierten polaren STV Referenzverbindungen für Kalibrierzwecke zur Verfügung stehen. In diesen Fällen kann gegebenenfalls auch die NMR-Gemischanalyse für eine Quantifizierung eingesetzt werden, bei der über jeden beliebigen Standard quantifiziert werden kann.

Die Beschränkung des zu untersuchenden Parameterumfanges auf einzelne STV als Leitsubstanzen ist jedoch erst nach einer Screeninguntersuchung sinnvoll (vgl. Kapitel C2.3.3.2). Oft ist aber die Kostensparnis bei Einengung des Substanzspektrums gering.

Für die **Quantifizierung** unpolarer STV in **Böden** wird seit 2007 im Rahmen eines DIN Arbeitskreises eine Methode entwickelt, die nach Abschluss der Arbeiten als genormtes Verfahren zur Verfügung steht. Zurzeit existieren Standardmethoden der US-amerikanischen EPA sowie der Entwurf einer Koreanischen ISO Guideline, die im Wesentlichen auf den EPA-Methoden aufbaut. Darüber hinaus liegen mehrere Publikationen zur Analyse von STV in Böden vor. Dazu gehört auch das Verfahren zur Bestimmung von 10 ausgewählten unpolaren nitroaromatischen Verbindungen in (abgesiebten) Böden, das für den Hessischen Vollzug entwickelt wurde (Baumgarten & Herrmann 2006).

Besondere Schwierigkeit der Untersuchung von STV-kontaminierten Böden ist das komplexe Stoffspektrum und die zum Teil extrem inhomogene Verteilung der Kontaminanten. Um überhaupt eine Beurteilung für STV-belastete Böden zu ermöglichen, wird durch den DIN-Arbeitskreis das zu beurteilende Stoffspektrum in einem ersten Schritt auf sechs prioritäre Vertreter reduziert. Mit Ausnahme von TNT und Hexogen, die mengenmäßig die relevantesten Substanzen darstellen, basiert die Auswahl dabei eher auf dem Umfang der verfügbaren Wirkdaten. Es wurden die Substanzen ausgewählt, für die die meisten Wirkdaten vorliegen. Derzeit werden für eine Aufnahme in die BBodSchV 2,4-Dinitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol,

2,4,6-Trinitrotoluol, Hexanitrodiphenylamin (Hexyl), Hexogen (RDX) und Nitropenta (PETN) als prioritäre STV diskutiert.

Die umfassende qualitative und quantitative Charakterisierung des Stoffinventars auf einem Standort ist die Grundlage, um in den nachfolgenden Schritten Leitverbindungen für den Standort festlegen zu können (vgl. Abbildung 21). Kriterien hierfür sind die Häufigkeit des Auftretens eines Stoffes, seine Konzentration und verfügbare Informationen zu seiner Toxikologie (vgl. Kapitel C2.2.3 und C2.3.3.2).

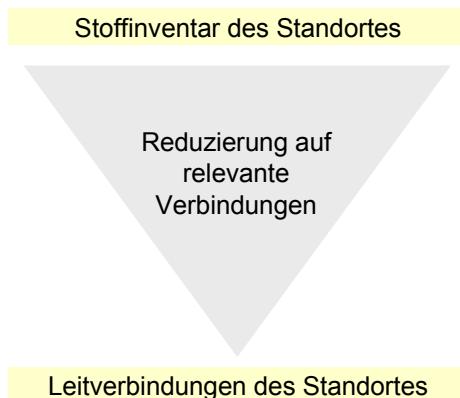


Abbildung 21 Vorgehen zur Festlegung von Leitverbindungen

#### **C2.2.4 Bewertung der STV und ihrer Transformationsprodukte**

Nitroaromate und ihre Transformationsprodukte sind toxikologisch bedeutsam. Es wurden bisher für eine Reihe von STV Geringfügigkeitsschwellen (GFS) bzw. gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) festgelegt (Dieter 1994a; LAWA 2004; Wollin & Dieter 2005), die zur Bewertung herangezogen werden können. Problematisch bei einer Bewertung bleibt aber die Diskrepanz zwischen der Anzahl der untersuchten und der zu erwartenden Stoffe, die mit verfeinerten analytischen Methoden nachgewiesen werden können und den fehlenden Grundlagen für ihre toxikologische Bewertung. Für die Beurteilung von kontaminierten Böden und Wässern sind die Hauptexpositionspfade Boden-Grundwasser und Wasser-Mensch zu berücksichtigen. Im folgenden werden die zu den STV vorliegenden Daten zusammenfassend dargestellt.

##### **C2.2.4.1 Wirkungspfad Boden-Grundwasser**

Der Wirkungspfad Boden – Grundwasser wird in der Regel durch Sickerwasserprognosen beschrieben. Als Bewertung der Stoffkonzentration am Ort der Beurteilung werden die **Ge ringfügigkeitsschwellen** herangezogen. Diese sind als Konzentration definiert, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte keine relevanten ökotoxischen Wirkungen gegenüber regionalen Hintergrundwerten auftreten und somit die Anforderungen der Trinkwasserversorgung oder entsprechende abgeleitete Werte eingehalten werden (LAWA 2004).

Für 19 relevante trinkwassergefährdende Nitroverbindungen wurden **Trinkwasserleitwerte** 2005 im Auftrag des Umweltbundesamtes abgeleitet (Wollin & Dieter 2005; UBA 2006). Dies erfolgte auf der Grundlage besserer tierexperimenteller Daten beziehungsweise eines ästhetisch / organoleptischen Höchstwertes. Es handelt sich dabei um toxikologisch begründete, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstwerte (vgl. Tabelle 25).

Der umfassende Gewässerschutz beinhaltet neben dem Schutz des Wassers zur Trinkwasserversorgung geeignete Maßnahmen zum Schutz des Rohwassers (Grundwasser, Oberflächenwasser vor der Aufbereitung). Für das Grundwasser wurden seitens der LAWA die abgeleiteten TWL unmittelbar als Geringfügigkeitsschwellenwerte übernommen.

Tabelle 25 Trinkwasserleitwerte für 19 sprengstofftypische Verbindungen <sup>(a)</sup> vorläufiger Wert)

Stoff	Bewertungsgruppe *)	Trinkwasserleitwert ( $\mu\text{g/l}$ )
1,3,5-Trinitrobenzol	1	100
2,4,6-Trinitrophenol	1	0,2 <sup>a)</sup>
3-Nitrotoluol	1	10
4-Nitrodiphenylamin	1	140 <sup>a)</sup>
4-Nitrotoluol	1	3
1,3-Dinitrobenzol	2	0,3
2,4,6-Trinitrotoluol	2	0,2
2,4-Dinitrotoluol	2	0,05
2,6-Dinitrotoluol	2	0,05
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2	0,2 <sup>a)</sup>
2-Nitrotoluol	2	1
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	2	0,2 <sup>a)</sup>
Hexyl	2	2 <sup>a)</sup>
Nitrobenzol	2	0,7
Tetryl	2	5
Hexogen	3	1
Diphenylamin		70
Nitropenta		10
Oktogen		175

Die Zusammenfassung einzelner STV in **Bewertungsgruppen (BG)** orientiert sich an Stoffklassen und kanzerogener Wirkung (Dieter 2003; UBA 2003). In der BG 1 werden Stoffe ohne Berücksichtigung kanzerogener Wirkung und in BG 2 mit Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen erfasst (Bachmann et al. 2007). Die BG 3 umfasst nur Hexogen als einzigen nicht aromatischen Stoff. Weitere Stoffe, für die eine nur unzureichende Datengrundlage vorhanden war, wurden auf der Grundlage von Untersuchungen/Empfehlungen vom UBA (Dieter 1994a; UBA 2003) den Bewertungsgruppen 4-6 zugeordnet. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist keiner der Stoffe der Gruppen 3 und 4 als gentoxisch zu bewerten. Stoffe der Gruppe 6 sind aufgrund von Strukturanalogen mit oder als Primärmetabolite gentoxischer Stoffe vorerst als gentoxisch zu bewerten.

Den Bewertungsgruppen wurden dann die in Tabelle 26 aufgeführten **gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW)** zugewiesen. Der GOW ist ein Vorsorgewert für humantoxikologisch nur teil- oder nicht bewertbare trinkwassergängige Stoffe (UBA 2003). Er ist so bemessen, dass eine spätere humantoxikologische Bewertung mit Sicherheit zu einem lebenslang duldbaren **Leitwert (LW)** führen wird, der gleich oder größer als der GOW ist.

Tabelle 26 Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für weitere sprengstofftypische Verbindungen

Stoff	Bewertungsgruppe	Gesundheitliche Orientierungswerte ( $\mu\text{g/l}$ )
3-Nitrotoluolsulfosäure-4	4	3
2,4-Dinitrotoluolsulfosäure-3	4	3
2,4-Dinitrotoluolsulfosäure-5	4	3
2,6-Dinitrotoluolsulfosäure-3	4	3
4-Amino-2-nitrotoluolsulfosäure-3	4	3
2-Amino-4-nitrotoluolsulfosäure-5	4	3
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	6	0,1
2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	6	0,1
4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	6	0,1
2,4-Dinitrobenzoësäure	6	0,1
2-Amino-6-nitrotoluol	6	0,1
4-Amino-6-nitrotoluol	6	0,1
2-Amino-4-nitrotoluol	6	0,1
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	6	0,1
2,6-Diamino-4-nitrotoluol	6	0,1

#### C2.2.4.2 Wirkungspfad Boden-Mensch

Für den Wirkungspfad Boden-Mensch gelten zurzeit für einige sprengstofftypische Verbindungen die in Tabelle 27 aufgeführten **Prüfwertvorschläge**, die hinsichtlich der Ableitungs-methodik gleichwertig zu den Prüfwerten der BBodSchV sind (LABO 2006).

Tabelle 27 Prüfwertvorschläge für einige sprengstofftypische Verbindungen

Stoff	BG	Prüfwertvorschläge (mg/kg TM)			
		Kinder-spiel-flächen	Wohn-gebiet	Park- u. Freizeitanlage	Industrie- und Ge-werbegrundstück
Nitropenta		500	1000	2500	5000
2,4,6-TNT	2	20	40	100	200
2,4-DNT	2	3	6	15	50
Hexogen	3	100	200	500	500
Hexyl	2	150	300	750	1500
2,6-DNT	2	0,2	0,4	1	5
Diphenylamin				unpraktikabel hoch (g/kg-Bereich)	

Stoff	BG	Prüfwertvorschläge (mg/kg TM)			
		Kinder-spiel-flächen	Wohn-gebiet	Park- u. Freizeitanlage	Industrie- und Ge-werbegrundstück
1,3,5-TNB	1		unpraktikabel hoch (g/kg-Bereich)		
Oktogen			unpraktikabel hoch (g/kg-Bereich)		

Für weitere sprengstofftypische Verbindungen, für die es auf Grund der eingeschränkten Datenbasis nicht möglich war, methodisch konsistent toxikologische Beurteilungswerte abzuleiten, gelten für die Einzelfallprüfungen bei Rüstungsaltlasten die in Tabelle 28 aufgeführten behelfsmäßigen **Bodenorientierungswerte (BOW)** (LABO 2006).

Tabelle 28 Bodenorientierungswerte für einige sprengstofftypische Verbindungen

Stoff	BG	Bodenorientierungswerte (mg/kg TM)					
		Kinderspiel-flächen	Wohn-gebiet	Park und Freizeitanla-gen	Industrie- und Ge-werbegrundstücke		
2-Nitrotoluol	2	0,2	0,4	1	5		
Pikrinsäure	1	8	15	40	80		
1,3-Dinitrobenzol	2	15	30	75	150		
4-Nitrotoluol	1	-	250*)	-	3000*)		
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	2	20	40	100	200		
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2	20	40	100	200		
Tetryl	2	200	400	1000	2000		
3-Nitrotoluol	1	-	1000*)	unpraktikabel hoch			
4-Nitrodiphenylamin	1	unpraktikabel hoch					
2-Nitrodiphenylamin	1	Keine Daten					
2,4-Dinitrodiphenylamin	1	keine Daten					

\*) Auf der Grundlage der ergänzenden Ableitungsmethoden und -maßstäbe für flüchtige Stoffe

#### C2.2.4.3 Kombinationswirkung

Da sprengstofftypische Verbindungen häufig in Stoffgemischen vorkommen und ein ähnliches Wirkungsspektrum aufweisen, sind Kombinationswirkungen der Stoffe zu berücksichtigen. Die Kombinationswirkung (KW) berechnet sich nach folgender Formel:

$$KW = C1/W1 + C2/W2 + C3/W3 + \dots + Cn/Wn$$

C<sub>1,2,3...n</sub> = Konzentration der 1.,2.,3.,...,n. Komponente (mg/kg TM)

Für den Wirkungspfad Boden-Mensch bedeutet W = Prüfwert bzw. Bodenorientierungswert. Für den Wirkungspfad Wasser-Mensch bedeutet W = Trinkwasserleitwert / Geringfügigkeits-schwellenwert bzw. Gesundheitliche Orientierungswerte. Für einen Kombinationswert  $\geq 1$  besteht Handlungsbedarf.

Aus der Formel wird deutlich, dass der Quotient bei einer geringen Konzentration und niedrigem GOW einen großen numerischen Wert darstellt. Darin kommt zum Ausdruck, dass Stoffe wie beispielsweise das 2,4-DNT, die durch ihre Toxizität ein Gefährdungspotential darstellen, auch dann berücksichtigt werden, wenn sie nur in geringen Konzentrationen vorliegen.

### C2.2.5 Frachtreduzierende Prozesse und Bestimmung der Fracht

Das Gesamtinventar, das Konzentrationsniveau und die toxikologische Bedeutung der Stoffe sind für die Gesamtbewertung entscheidend. Die Behörden der Bundesländer vertreten übereinstimmend die Auffassung, dass die Gesamtheit der **frachtreduzierenden Prozesse** (wie biologischer Abbau, chemische Transformation, Sorption) den maßgeblichen Anteil an den Schadstoffminderungsprozessen darstellen sollte. In Hessen wird beispielsweise die Mineralisierung als der prioritäre Prozess angesehen. Die von der LABO einbezogenen Prozesse Adsorption und Verdünnung gehen in Hessen als ungünstigere Kriterien in die Verhältnismäßigkeitsprüfung ein, da die Schadstoffmenge durch diese Prozesse nicht verringert wird.

Zur Abschätzung der Fracht aus der **ungesättigten Zone** steht eine Palette von Methoden zur Verfügung, die, in der Kombination angewendet, eine Grundlage für die Entscheidung zum weiteren Vorgehen bieten. Neben der Ermittlung der standortspezifischen Transformations- und Rückhaltepotentiale in Laborversuchen (vgl. Kapitel C4.3.1) können über Langzeit-Säulenversuche mit Standortmaterial Umsatzkinetiken abgeschätzt werden. Dazu müssen die Versuche so durchgeführt werden, dass Massenbilanzen ermittelt werden können. Aufgrund der Veränderung der Lagerungsverhältnisse des Bodens in Laborversuchen gegenüber den Verhältnissen auf dem Standort können die im Säulenversuch gewonnenen Daten zur ausgetragenen Fracht nicht unbewertet auf den Standort übertragen werden. Das ist insbesondere für Rüstungsaltlasten von sehr großer Bedeutung, da die Verfügbarkeit des TNT für Verlagerung und Transformation oft sehr stark von der vorliegenden Lagerungscharakteristik abhängt. Eine Störung des Bodengefüges erzeugt dann eine signifikante Erhöhung der Verfügbarkeit und damit erhöhte Austräge der Substanz und ihrer Transformationsprodukte.

Für eine semi-realistische Bestimmung der Quellstärke der ungesättigten Zone können Ly-simeterversuche mit ungestörten Bodenkernen aus Standortmaterial durchgeführt werden (vgl. Kapitel C4.4.1.1). Diese werden aber nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden, da sie sehr aufwendig sind und für eine routinemäßige Anwendung in der Altlastenbeurteilung unverhältnismäßig hohe Kosten verursachen. Dagegen können mit Hilfe von Modellen und den Daten aus den Laborversuchen relativ rasch Prognosen erstellt werden (vgl. Kapitel C3).

Frachtreduzierende Prozesse im **Grundwasser** werden bei Nitroaromaten grundsätzlich nachgewiesen, ihr Beitrag zur Schadstoffminderung ist jedoch geringer einzuschätzen als in der ungesättigten Zone. Das Ausmaß der Schadstoffreduktion ist auch vor allem von den Eigenschaften der Schadstoffe abhängig. So werden Stoffe wie die Nitrotoluolsulfonsäuren, Nitrobenzoësäuren und Aminodinitrotoluole im Grundwasser nur in geringem Maß transformiert. Zudem ist die Sorption polarer Verbindungen (z.B. Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrobenzoësäuren) gering (vgl. Kapitel A4).

Zu beachten ist, dass die Sorption nur am Anfang als frachtreduzierend einzuschätzen ist. Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes (bei der überwiegenden Anzahl der Fälle aufgrund der lange zurückliegenden Schadenseintritte der Fall) ist bei gleichbleibender Quellstärke keine Frachtreduzierung mehr zu erwarten, was einem Durchbruch der STV durch das rückhaltende Medium gleichkommt. Dagegen kommt es zunächst zu zeitlich befristeten frachterhöhenden Prozessen durch Desorption, wenn die Quellstärke der Kontamination nachlässt (bis sich erneut ein Gleichgewicht einstellt). Im Bereich Grundwasser kann die Abschätzung von Frachten über rechnergestützte Modellierung erfolgen.

In stehenden **Oberflächengewässern** ist die Bestimmung der Schadstoffkonzentration über chemische Analytik möglich. Für eine Beurteilung der Frachten ist aber neben der Kenntnis der Zu- und Ablaufmenge und der jeweiligen Schadstoffkonzentrationen die Kenntnis der Schadstofftransformation durch Photolyse wichtig. Dieser Prozess ist sehr schnell (vgl. Tabelle 22) und kann zu einer erheblichen Reduzierung der Schadstoffkonzentration auf der einen Seite, aber auch zum Auftreten von Transformationsprodukten auf der anderen Seite führen. Laborversuche mit Standortwässern erlauben eine realistische Einschätzung der Prozesse. Ob diese Daten auch auf fließende Gewässer übertragbar sind, ist derzeit unklar.

Eine **Übersicht über die wesentlichen frachtreduzierenden Prozesse** gibt die Zusammenstellung in Tabelle 11, in Kapitel B4.3 (Zusammenfassung der Wechselwirkung der NAA-Prozesse) wieder. Daraus ist erkennbar, dass für STV die Festlegung ein wesentlicher frachtreduzierender Prozess in der ungesättigten Zone ist. Dagegen spielen in der gesättigten Zone Transformation und selten Sorption eine wenn auch nur geringe Rolle. In Oberflächengewässern führen Photolyse und mikrobielle Transformation zu schnellen Umsätzen. Dabei entstehende Aminonitroaromate können in der gesättigten Bodenzone irreversibel festgelegt werden, was für die Oberflächengewässer Dekontamination bedeutet.

Zur Ermittlung der Fracht und frachtreduzierender Prozesse sind im Kapitel C4 Methoden beschrieben, die im Themenverbund angewendet wurden. Darüber hinaus stehen weitere in der Praxis übliche Methoden zur Verfügung.

## C2.2.6 Strömungs- und Stofftransportmodell

Um eine Prognose durchführen zu können, ist die Aufstellung eines Strömungs- und Stofftransportmodells notwendig. Grundlage sind umfangreiche Kenntnisse der geologischen und hydrogeologischen Standortverhältnisse. Es existieren Modelle unterschiedlicher Komplexität (vgl. Handlungsempfehlungen).

Für den Standort Stadtallendorf wurde die Schadstoffausbreitung modelliert und modellgestützt prognostiziert. Die Herangehensweise und dabei zu beachtende Aspekte werden ausführlich im Kapitel C3 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass numerische Modelle zur Simulation von Strömung und Stofftransport dann besonders sinnvoll sind, wenn komplexe Systeme mit sich ändernden Randbedingungen modelliert werden.

## C2.3 Stufe III: Prognose und Entscheidung über MNA

### C2.3.1 Ableitung von Aussagen zur Prognose

Für die Prognose der Fahnenentwicklung sind Modelle oder Zeitreihenanalysen für repräsentative Messstellen/Brunnen Standard. Grundsätzlich wichtig ist für die Behörden vor allem die Sicherheit/Plausibilität der Aussagen (Prognose), die zu einer von ihnen zu vertretenden Entscheidung führt. Da Prognosen aufgrund der Vielzahl von Eingangsparametern selbst in quasi-homogenen Aquiferen schwierig und mit Unsicherheiten behaftet sind, sollten mittels Parameterstudien und ggf. worst-case-Annahmen die Unsicherheiten beschrieben werden.

In Festgesteinsaquiferen ist eine Prognose wegen der inhomogenen, kleinräumigen Verteilung von bevorzugt wasserleitenden Trennflächen (Klüfte/Störungen) zusätzlich unsicher. Die Prognosenergebnisse müssen daher kontinuierlich durch Messungen überprüft werden.

Tabelle 29 Beispiele für die Art der Prognose in Kluft- und Lockergesteinsgrundwasserleiter

Standort	Modellannahmen	Zeitreihenanalyse	Mathematisches Stofftransportmodell
Stadtallendorf	Austragsdauer anhand von Isotopenuntersuchungen des Wassers sowie Stoffmassen	Zeitliche Schadstoffentwicklung	Szenarienrechnung zum Betrieb der Hydraulischen Sicherung
Torgau / Elsnig	zum Stofftransport: - lineare Sorption, Abbau 1. Ordnung - Sorptions- und Abbau-parameter aus Laborversuchen für RDX, 2,6-DNT, TNT - instationärer Stofftransport (100 a) bei stationärer Strömung - worst-case-Annahmen bei Anfangsverteilung und Randbedingung der Schadstoffe im Modell (maximal gemessene Konzentrationen, Randbedingung 1. Art)	Daten: Messwerte der Schadstoffkonzentration in Grundwassermessstellen Ziel: Ableitung und Überwachung der zeitlichen Schadstoffentwicklung	Modell: numerisches, instationäres, dreidimensionales, informationsadequates, gekoppeltes Strömungs- und Stofftransportmodell (FEFLOW) Szenarien: Betriebsvarianten der Wasserförderung der Wasserfassungen Mockritz und hydraulische Sanierungsvarianten als Entscheidungshilfe für behördliche Entscheidungen

Weitere Ausführungen zu Prognosen im Festgesteingrundwasserleiter werden im Kapitel C3 gegeben. Am Standortbeispiel Stadtallendorf wird dort gezeigt, unter welchen Annahmen mit Hilfe der Modellierung Prognosen bezüglich der Schadstoffausbreitung abbaubarer STV, wie z.B. 2-NT, 2,6-DNT, erstellt werden.

### C2.3.2 Fachliche Aspekte für den Umgang mit MNA

Für die Anwendung eines MNA-Konzeptes wurden von den Behörden der Bundesländer Anforderungen formuliert. Die Kriterien sollten zum einen transparent und praxisnah sein, zum anderen die engen Spielräume bei den gesetzlichen Regelungen beachten. Hauptziel ist die Bedeutung des Schutzzutes „Grundwasser“ und dessen Nutzung. Die sozioökonomischen Auswirkungen der Maßnahmen sind angemessen zu berücksichtigen.

Neben dem Positionspapier der LABO (LABO 2005) werden Kriterien als Voraussetzung für die Genehmigung von **Monitored Natural Attenuation** auch in einer Reihe von Veröffentlichungen der Fachbehörden einzelner Bundesländer (BLfW 2004; HLUG 2005) und des ITVA (Agarius et al. 2004) genannt (vgl. Anhang E4). Dabei stellen die Leitfäden und Merkblätter eine Hilfe zur Erfüllung der rechtlichen Anforderungen dar. Dabei stellen die Leitfäden und Merkblätter eine Hilfe zur Erfüllung der rechtlichen Anforderungen dar. Die Arbeitshilfe des HLUG und das Merkblatt der BLfW bewegen sich innerhalb des LABO-Papiers zu MNA. Die in der Arbeitshilfe des HLUG genannten Prüfkriterien sind z.B. nicht als Ausschlusskriterien für MNA zu verstehen. Allen ist gemeinsam, dass sie nicht speziell für Rüstungsaltlastenstandorte erarbeitet wurden.

Die Abbildung 22 zeigt eine Systematisierung der Kriterien bezogen auf die Bilanzebenen, für die in Tabelle 30 wesentliche zu berücksichtigende fachliche Aspekte bei STV-

Kontaminationen zusammengefasst wurden. Als Grundlage wurde die Abbildung der Bilanzebenen aus dem LABO-Positionspapier verwendet (LABO 2005).

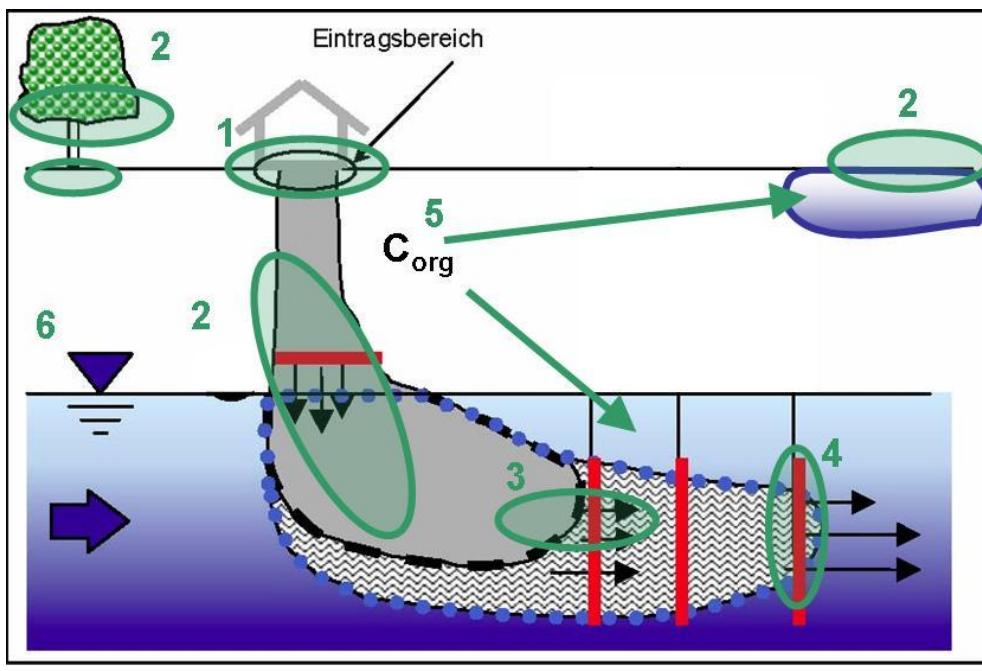


Abbildung 22 Fachliche Aspekte und Kriterien für den Umgang mit MNA (Joos)

1. Sanierung des Schadstoffherdes
2. Dominanz frachtreduzierender Prozesse
3. Bildung toxischer End- und Zwischenprodukte
4. Prognose der Fahnenentwicklung
5. Hydrogeologische Kriterien und Schutzgüter
6. Wasserwirtschaftliche Nutzung

Bei der weiteren Betrachtung von MNA ist es sinnvoll, die in §4 BBodSchV eingeräumten Ausnahmen zur Sanierungspflicht, wie z.B. lokale Begrenztheit des Schadens und geringe Schadstofffrachten, im Einzelfall zu definieren. In der Arbeitshilfe HLUG (2004) und in LA-WA/LABO (2005) werden dafür bezüglich Zeit, Konzentrationen bzw. „geringe Schadstofffracht“ und „lokale Begrenztheit“ Anhaltspunkte geliefert (vgl. Anhang E4). Im Einzelfall kann es auch sinnvoll sein, die Definition der lokalen Begrenztheit und geringen Schadstofffrachten für Schadstoffminderungsprozesse an einem Standort anzupassen.

Bei einem Zutreffen der Ausschlusskriterien sind im Einzelfall detaillierte Nachweise zu führen, ob ein MNA-Konzept anwendbar ist. Daher ist es bei der Betrachtung von MNA sinnvoll, schon in der orientierenden Untersuchung die vom Gesetzgeber in §4 BBodSchV (lokale Begrenztheit und geringe Schadstofffrachten) eingeräumten Handlungsspielräume abzuschätzen.

Aus den neuen Erkenntnissen zum Prozessverständnis der polaren und unpolaren STV in den verschiedenen Medien wurden die wichtigsten Aspekte herausgearbeitet, die bei der Beurteilung des jeweiligen Kriteriums für die Erstellung eines MNA-Konzeptes auf Rüstungsallastenstandorten berücksichtigt werden sollten. In der nachfolgenden Tabelle 30 werden diese zu berücksichtigenden Aspekte für die Bewertung von MNA vorgestellt.

Tabelle 30 Fachliche Aspekte für den Umgang mit Genehmigungskriterien für die Bewertung von MNA bei mit STV belasteten Standorten

<b>Kriterium</b>	<b>Wesentliche zu berücksichtigende Aspekte bei STV-Kontaminationen</b>
1 Sanierung des Schadstoffherdes	<p>Ist erschwert, wenn in der ungesättigten Zone heterogen verteiltes kristallines TNT vorliegt und diskontinuierlich ausgewaschen wird (es gibt oft keine exakt lokalisierbare Quelle).</p> <p>Zur Bestimmung der Quellstärke sind Schüttel- und Säulenversuche vorgeschrieben. Die Probenahme und –aufbereitung zerstören die ursprüngliche Lagerung der STV im Bodenmaterial und erhöht die Verfügbarkeit. Das führt zu Mehr- und auch Minderbefunden in der analytischen Bestimmung.</p> <p>Wenn NA-Prozesse lange dauern oder nicht effektiv sind, dann sollten die wesentlichsten Quellen saniert werden.</p> <p>Werden im Gewässer toxische STV nachgewiesen, sollten die Quellen in der ungesättigten Zone lokalisiert, gesichert bzw. saniert werden.</p> <p>Bei der Quellsanierung muss mit einer zeitweiligen Mobilisierung von STV aus der Quelle gerechnet werden, die im Monitoring berücksichtigt werden muss.</p> <p>Bekannte Hotspots sollten, sofern möglich, entfernt werden.</p>
2 Dominanz frachtreduzierender Prozesse	<p>Ungesättigte Zone mit hohem Anteil an C<sub>org</sub>: Festlegung.</p> <p>Gesättigte Zone: Transformation; wenn C<sub>org</sub>-reiche Bänder und Linsen eingelagert sind, findet auch ein verzögerter Transport aufgrund von Sorption statt.</p> <p>Oberflächengewässer: Photolyse und mikrobiologische Transformation.</p> <p>MNT: Verflüchtigung an der Oberfläche; Mineralisierung in der gesättigten Zone, solange die Konzentration unterhalb des für mineralisierende Mikroorganismen toxischen Bereiches bleibt.</p> <p>Die Artenzusammensetzung und der Bodenbedeckungsgrad haben in Abhängigkeit vom jahreszeitlichen Vegetationsentwicklungsstand einen maßgeblichen Einfluss auf die Quantität der schadstoffauswaschenden Niederschlagseinträge.</p>
3 Bildung von toxischen End- und Zwischenprodukten	<p>Wenn die Konzentration keinen Einfluss auf die Toxizität gegenüber Mikroorganismen hat, ist der Abbau (bis zur Mineralisierung) für MNT der wesentliche Minderungsprozess.</p> <p>Bei der Beurteilung von Verbindungen, die in geringen Konzentrationen auftreten, ist auch deren toxisches Potential zu berücksichtigen (z.B. 2,4-DNBS).</p> <p>Die Bildung toxischer Transformationsprodukte der STV ist besonders bei geringem Gehalt an C<sub>org</sub> in der gesättigten und ungesättigten Zone zu berücksichtigen.</p>
4 Prognose der Fahnenentwicklung	<p>Hexogen und die Nitrotoluolsulfonsäuren können als Tracer in einer Schadstofffahne fungieren, da sie weder einer Festlegung noch einer Transformation in signifikanter Größenordnung unterliegen.</p> <p>Typisch für STV-kontaminierte Standorte ist die Langfristigkeit der Prozesse.</p> <p>Zur Bestimmung der geringen Konzentrationen an der Fahnen spitze und den Fahnenrändern ist wegen dieser geringeren Konzentrationen das Analyseverfahren mit Anreicherung (z.B. Festphasenextraktion) anzuwenden.</p>
5 Hydrogeologische Kriterien und Schutzgüter	<p>Je größer der Anteil von C<sub>org</sub> in der ungesättigten Zone ist, desto geringer ist die Fahnenbelastung durch Ausgangsstoffe.</p> <p>Übertritt von Sickerwässern in Oberflächengewässer begünstigt deutlich die Reduzierung der eingetragenen STV sowie den nachfolgenden Abbau der entstehenden Metabolite.</p>

---

6 Wasserwirtschaftliche Nutzung	Berücksichtigung sensibler Wassernutzung in der unmittelbaren Umgebung muss kein Ausschlusskriterium für MNA sein.
---------------------------------	--

---

Für Situationen, die eine unverzügliche Sicherung oder Sanierung erfordern, gelten besondere Regeln, die sich nicht an den Kriterien für die Aufstellung eines MNA-Konzeptes orientieren.

Die Ergebnisse und neuen Erkenntnisse aus den Arbeiten des TV5 sind ein weiterer Schritt zur Vervollkommenung des Prozessverständnisses hinsichtlich des Verhaltens von STV in den Umweltmedien.

Damit wird die Grundlage für neue konzeptionelle Ansätze zur angemessenen Einbindung von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen in die Sanierungspraxis geschaffen und eine Anbindung an das in der Praxis übliche Vorgehen ermöglicht.

Die vorgeschlagenen fachlichen Aspekte zur Beurteilung der Kriterien für die Genehmigung von MNA bilden eine Grundlage für ein gemeinsam abgestimmtes und nachvollziehbares Vorgehen von Behörden und Fachleuten bei notwendigen Revitalisierungsvorhaben auf Rüstungsaltlastenstandorten.

### C2.3.3 MNA-Konzept

Das Monitoring stellt eine Möglichkeit der langfristigen Überwachung der zuvor festgestellten Schadstoffminderungsprozesse dar. Ziel ist der qualifizierte Ausschluss oder ggf. Verifizierung möglicher Gefahren für Rezeptoren. Die Aufstellung eines MNA-Konzeptes spielt eine besonders wichtige Rolle im Fall der Langfristigkeit der Schadstoffminderungsprozesse bei STV und während langfristiger Planungsphasen und sollte daher auch begleitend konzipiert werden. Vorausgehen können Laborversuche im Technikumsmaßstab wie auch kleinräumig begrenzte Feldexperimente. Für den Fall der Verifizierung der Gefahr muss das MNA-Konzept Rückfall- und Ausstiegsszenarien enthalten (vgl. Kapitel C2.3.3.3). Nachfolgend werden für ein MNA-Konzept beispielhaft Bestandteile erläutert, die auf Rüstungsaltlastenstandorten berücksichtigt werden müssen.

#### C2.3.3.1 Festlegung von Überwachungsmessstellen und –intervallen

Das Monitoring ermöglicht, die Schadstoffminderung als einen kontrollierten Prozess zu beurteilen, der die in den vorangegangenen Stufen nachgewiesenen Abbau- und Transformationsprozesse der STV belegt. Dafür sind Festlegungen zu Lokalisierung der Messstellen und den Intervallen der Beprobung notwendig. Gleichzeitig ist durch die Bilanzierung der Stoffe über Strombahnen die Beurteilung der Wirksamkeit der Schadstoffminderungsprozesse möglich.

Im Folgenden können für ein MNA-Konzept auf Grund der Individualität der Schadensfälle nur allgemein gültige Aussagen getroffen werden, die für jeden Standort nach der Konzeption einer Modellvorstellung zu prüfen sind.

Tabelle 31 Strukturelemente eines Monitoring

---

Monitoringbestandteil	Information/Aussage
Umfang (Messstellenauswahl)	Stabilität und Variabilität der Hydrodynamik Verifizierung der postulierten Fließzeiten (Grundwasserab-

---

<b>Monitoringbestandteil</b>	<b>Information/Aussage</b>
	standsgeschwindigkeit) Brunnen ermöglichen integrierte Aussagen Detaillierte Kartierung der Reaktionsräume und der Schadstofffahne
verschiedene Stoffgruppen (z.B. Screening und Leitverbindungen)	Erkennung von Milieuveränderungen Trenderkennung in der Entwicklung der STV-Zusammensetzung in längeren Überwachungsintervallen (z.B.: Verhältnis Ausgangsprodukt / Metabolit oder Verhältnis unpolare / polare STV) Konzentrationsentwicklung entlang der Hauptabstrombahnen
kurzfristige Überwachungsintervalle mit Leitparametern zur Modellierung	Trenderkennung von Leitparametern in kurzen Überwachungsabständen an ausgewählten, exponierten Messpunkten Untermauerung des Monitoring durch hydrogeologische Strömungs- und Transportmodellierung der STV-Schadstofffahne (können je nach Standortbedingungen bei STV auch Jahre sein)
langfristige Überwachungsintervalle mit ausführlicher Analytik (Vollanalyse) zur Bilanzierung	Frachtentwicklung über die Abstrombreite im Bereich der Fahnen spitze; (mindestens 2 Transekten; z.B. nahe der STV-Quelle und im weiteren Grundwasserabstrom, z.B. Fahnen spitze) Unterscheidung zwischen Mineralisierung und Festlegung der STV als Folge der Metabolisierung; (mindestens 2 Transekten; z.B. nahe der STV-Quelle und im weiteren Grundwasserabstrom) (können je nach Standortbedingungen bei STV auch Jahre sein)
Ausreichend enges Messstellennetz und enge Messintervalle	Qualitätssicherung der (ausreichenden) Datendichte (analytische Ausreißer sollten qualifiziert auszuweisen sein)
Festlegung von Prüfungsparametern und der Maßnahmemeziele	Kriterien für ein Ausstiegsszenario, das auch schon anhand von Verletzung definierter Prüfungsparameter ausgelöst werden sollte und nicht erst beim endgültigen Scheitern der Maßnahmemeziele

Bei der Beurteilung der Datendichte sind verschiedene Aspekte zu berücksichtigen, wie z.B. Reproduzierbarkeit, Kausalität und Plausibilität. Durch die Datendichte muss die Beschreibung des Zustandes und die Prognose seiner Entwicklung hinreichend möglich sein, damit die Schadstoffminderungsprozesse kontrolliert und prognostiziert werden können. Dazu gehören u.a. auch die Berücksichtigung saisonaler Einflüsse auf die Auswaschungsprozesse und die nur temporär auftretenden Metabolite (identifizierbaren) und die Absicherung der Strecke von der Quelle zum Akzeptor (Art der Quelle, Quellstärke, Fahnenscharakteristik, Retardation, Abbau, Transformation).

Die periodische Auswertung des Monitoring sollte nicht nur die statistisch auszuwertende Konzentrationsentwicklung entlang charakteristischer Grundwasserstrombahnen betrachten, sondern vor allem auch eine Frachtbetrachtung über eine realistische Abstrombreite und die Kontrolle der wesentlichen Prozessparameter beinhalten.

### **C2.3.3.2 Auswahl polarer STV als Leitverbindungen**

Alle an einem Standort identifizierten sprengstofftypischen Verbindungen können nicht in ihrer Gesamtheit regelmäßig analysiert werden. Auf der Grundlage der umfassenden qualitativen und quantitativen Charakterisierung des Stoffinventars auf den Referenzstandorten des TV 5 wurden aus der Vielzahl der Verbindungen für die Gruppe der polaren Nitroaromaten

zwölf Leitverbindungen vorgeschlagen. Ihre Auswahl orientierte sich an den Konzentrationen, der Häufigkeit ihres Auftretens an den untersuchten Standorten und, soweit bekannt, an toxikologischen Daten (vgl. Tabelle 32).

Aufgrund der Standortabhängigkeit des Schadstoffspektrums, das bei STV durch die vorherrschenden Sorptionsbedingungen und Transformationsreaktionen bestimmt wird, empfiehlt es sich, die in Tabelle 32 genannten 12 polaren Leitsubstanzen mit den Erkenntnissen aus dem Screening des jeweiligen Standortes zu vergleichen und ggf. anzupassen.

Beispiele für die Anpassung der Liste für polare Leitsubstanzen zeigen die Spalten 3 und 4 der Tabelle 32. Für den Standort Torgau/Elsnig werden, aufgrund der festgestellten Konzentrationen der Schadstoffe, deren Ausbreitung im Abstrom der Brandplatzhalde und Persistenz in den bislang durchgeführten Laborversuchen mit pleistozänen, sandigem Boden der gesättigten Zone die aufgelisteten Verbindungen der polaren STV als relevant erachtet. Am Standort Stadtallendorf wurden lediglich die 2,4-DNBS, 2,4,6-TNBS, 2-A-4,6-DNBS sowie die beiden Nitrotoluolsulfonsäuren in das Monitoringprogramm aufgenommen.

Tabelle 32 Liste empfohlener polarer Leitsubstanzen und Beispiellisten von zwei Standorten

<b>Abkürzung</b>	<b>Polare Leitverbindungen (STV)</b>	<b>Torgau/Elsnig</b>	<b>Stadtallendorf</b>
2-NBS	2-Nitrobenzoësäure		
3-NBS	3-Nitrobenzoësäure		
4-NBS	4-Nitrobenzoësäure		
2,4-DNBS	2,4-Dinitrobenzoësäure	X	X
2,4,6-TNBS	2,4,6-Trinitrobenzoësäure	X	X
2-A-4,6-DNBS	2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	X	X
4-A-2,6-DNBS	4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure		
2,4-DNTSS-3	2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	X	X
2,4-DNTSS-5	2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	X	X
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol	X	
3,5-DNP	3,5-Dinitrophenol	X	
2,4,6-TNP	2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)		

### C2.3.3.3 Definition eines Ausstiegsszenariums

Das Ausstiegsszenarium ist der Bestandteil des MNA-Konzeptes, der vorsorglich Maßnahmen enthält, die bis zum Erreichen des festgelegten Endzustandes umgesetzt werden müssen, sofern sich die Prognose nachträglich als unzutreffend erweist. Dieser Fall bedeutet den Abbruch eines MNA-Konzeptes und kann in zwei Richtungen erfolgen.

- Die Überwachung kann eingestellt werden, wenn die für das Monitoring festgelegten Schadstoffgehalte nicht mehr über definierte Grenzen (z.B. GFS) gemessen werden und es hinreichend sicher ist, dass diese Grenzwerte auch nicht mehr überschritten werden.
- Das Monitoring des NA-Prozesses muss aufgrund des Nichteintreffens einer Prognose zur Verringerung der Fracht abgebrochen werden.

Wann ein Monitoring des NA-Prozesses abgebrochen wird, kann nur für den Einzelfall entwickelt werden, weil die Komplexität STV-kontaminierten Liegenschaften kaum eine Schadenssituation hervorbringt, die einer anderen gleicht. Gründe für einen Abbruch können sein:

- Wenn die Prognose der Abbau- und Rückhalteprozesse bzw. der Fahnenentwicklung nicht eintrifft, hat die Behörde die Möglichkeit, aktive Sanierungsmaßnahmen bis zum Erreichen des Sanierungsziels durchzusetzen. Dazu sollten im MNA-Konzept Bandbreiten für Konzentrationen der Leitsubstanzen sowie maximale Fahnenlängen festgelegt werden. Hinweise auf einen Trend der Fahnenverlängerung sind stetig zunehmende Konzentrationen von Leitparametern an der Fahnenspitze oder länger anhaltende Frachtzunahme in den verschiedenen Bilanzierungsebenen.
- Eine Zunahme von Zwischenprodukten oder sogenannten dead-end-Produkten, wie Aminodinitrotoluole, deutet auf einen nicht vollständigen Abbau hin.
- Besonders mobile Stoffe, wie die polaren STV (Benzoesäuren und Nitrotoluolsulfonsäuren), bewegen sich zeitlich vor den weniger mobilen STV. Eine Zunahme deutet auf eine noch nicht abgeschlossene Fahnenentwicklung hin.
- Eine nicht berücksichtigte verstärkte Mobilisierung von Schadstoffen durch Veränderung der Austragsbedingungen im Schadensherd (z.B. Bodensanierungen in der Quelle, aufgetreten in diversen Sanierungsbereichen in Stadtallendorf) kann zu einer Zunahme der Frachten in den Bilanzierungsebenen führen.
- Die Infragestellung der Datengrundlage sollte durch vermehrt auftretende oder zu viele unerklärliche STV-Konzentrationsschwankungen oder Unsicherheiten erwogen werden. In diesem Fall sollte die Überprüfung und Anpassung der Modellvorstellung für den Standort sowie ggf. die Anpassung des MNA-Konzeptes vorgenommen werden (vgl. Abbildung 23). Wenn der Ermessensspieldraum von der Behörde genutzt werden soll, sind Zuverlässigkeit und Vertrauenswürdigkeit wichtige Voraussetzungen für die Festlegung der Kriterien für das Ausstiegskriterium.

## **C2.4 Stufe IV: Überwachung und Abschlusskontrolle**

In dieser Stufe wird die regelmäßige Überwachung auf Basis des in Stufe III festgelegten MNA-Konzeptes durchgeführt. Die Überwachung dient der kontinuierlichen Kontrolle der Wirksamkeit und Nachhaltigkeit der Schadstoffminderungsprozesse sowie der Überprüfung der Prognose im Sinne eines Soll-Ist-Vergleiches.

Die letzte Stufe im Rahmen der Untersuchungen von natürlichen Schadstoffminderungsprozessen ist eine anspruchsvolle Aufgabe, da NA-Prozesse der STV

- sehr langfristig wirken (und damit Fehlentscheidungen sich langfristig auswirken können) und
- sehr komplex und die am Standort gegebenen Randbedingungen zusätzlich inhomogen und instationär und damit unsicher sind.

Die Langfristigkeit der Schadstoffminderungsprozesse bei STV erschwert die Entscheidungen der Behörde. Daher ist eine fundierte Datengrundlage die Grundvoraussetzung dafür, dass genügend hohe räumliche, zeitliche und stoffliche Sicherheiten für zu treffende Folgeentscheidungen gewährt werden können.

Aufgrund ihrer Komplexität können oft einzelne Transformationswege der STV nicht in letzter Konsequenz quantitativ nachvollzogen werden. Das Ziel ist vielmehr, die während der Erkundung des NA-Prozesses erarbeiteten, qualifizierten Daten auf Plausibilität und Kausalität zu prüfen und daraus nach dem Verhältnismäßigkeitsgrundsatz entsprechende Maßnahmen abzuleiten. Die Bewertung der Daten erfolgt nicht nur im Rahmen der Entscheidung für oder gegen ein MNA-Konzept, sondern auch erneut im Rahmen des MNA-Konzeptes in den dafür festgelegten Fristen und muss gegebenenfalls den Schritt zum „Ausstiegsszenario“ aufzeigen.

Der in Abbildung 23 wiedergegebene Arbeitszyklus, der für die Einleitung des MNA-Prozesses sowie bei der Überwachung der langjährigen NA-Prozesse mehrfach durchlaufen werden kann, beschreibt den iterativen Ablauf der vielfältigen notwendigen Maßnahmen zur Verfolgung der gesetzten Sanierungszielen. Die Überwachung eines typischen Sanierungsziels im Rahmen von MNA (z.B.: „Die Schadstofffahne darf sich nicht weiter ausbreiten“) beinhaltet in jedem Zyklus die Arbeitsschritte Analyse des hydrogeologisch-hydrochemischen Systems, die (Weiter)entwicklung des Untersuchungsprogramms, die jeweils an die neusten Ergebnisse angepassten Untersuchungen/Datenerhebungen, die Datenauswertung / Informationserstellung und die Bewertung/Nutzung der Information (ggf. mit Neuausrichtung oder Verwerfung der Ziele).

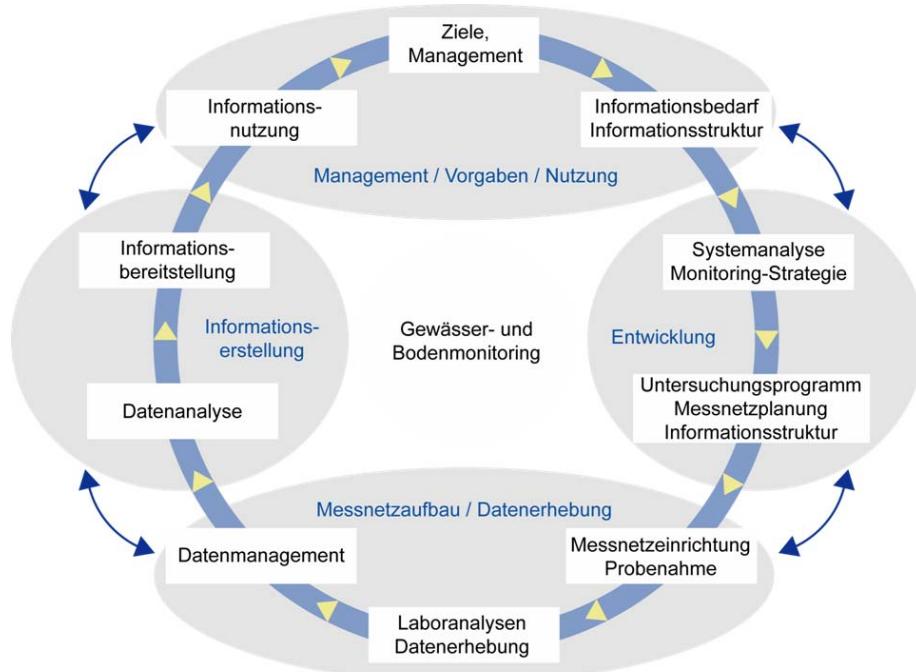


Abbildung 23 Arbeitszyklus bei der Einleitung der Untersuchungen zu Natürlichen Schadstoffminde rungsprozessen (Stufe I bis III) und bei der weiteren Überwachung von MNA (Stufe VI) (ahu)

Das Monitoring umfasst sowohl strategische als auch praktische Fragen zur Planung, Einrichtung, Durchführung und Auswertung von Untersuchungsprogrammen. Im Rahmen der Nachsorge sind neue Erkenntnisse immer wieder in das Monitoringprogramm zu integrieren. Jeder Arbeitsschritt ist systematisch und zeitnah an den konkreten Bedarf des jeweiligen Einzelfalls anzupassen. Durch die Rückkopplung der jeweils neuen Ergebnisse mit den Sanierungszielen werden Defizite, aber auch Einsparpotentiale sichtbar.



## **C2.5 Allgemeine Handlungsempfehlungen für den Umgang mit der Standortvegetation auf Rüstungsaltlastenstandorten**

**Bernd Schoenmuth**

Empfehlungen zu Flächenmanagement und Artengestaltung müssen standortspezifisch erfolgen. Sie müssen Boden- und Klimafaktoren sowie den vorhandenen Pflanzenbestand berücksichtigen. Konkrete Handlungsempfehlungen sind daher in den Standortkapiteln für Clausthal-Zellerfeld D2 und Torgau/Elsnig D4 zu finden.

Neubepflanzungen von Altstandortflächen sind nur an solchen Orten sinnvoll, an denen im Zuge von Sanierungsmaßnahmen Bodenauskofferungen durchgeführt oder durch drastische Bodeneingriffe, wie z.B. Kampfmittelberäumung, erhebliche Bodenstörungen verursacht wurden und die vorhandene Altstandortflora vorübergehend beseitigt werden musste.

Nadelgehölze sind für die künftige Artengestaltung von Rüstungsaltlastwäldern gegenüber Laubgehölzen wegen ihrer STV-Toleranz und „Wintertranspiration“ (Transpiration plus Kronenrückhalt) grundsätzlich zu bevorzugen. Vor allem wegen ihrer Fähigkeit, STV zu akkumulieren und zu metabolisieren, sind sie zur Bepflanzung geeignet.

Nadelwälder auf STV-Standorten sind grundsätzlich zu erhalten. Zur Erhöhung der Artenvielfalt werden Einpflanzungen von höchstens 15 % Laubhölzern als tolerierbar angesehen.

## **C3 Modellierung und modellgestützte Prognose der Schadstoffausbreitung Erfahrungen am Standort Stadtallendorf**

**Marc Ludewig, Ulrich Lieser, Axel Meßling, Roland Toussaint**

### **C3.1 Zielsetzung**

Numerische Modelle, insbesondere Grundwassermodelle, stellen Werkzeuge dar, die zur Simulation von Strömung, Stoff- und Wärmetransport dienen. Sie sind besonders dann sinnvoll, wenn komplexe Systeme mit sich ändernden Randbedingungen modelliert werden. Die Nachbildung der komplexen Prozesse des Untergrundes und des Grundwasserkörpers stellt dabei den Lösungsansatz bei hydrogeologischen und hydrochemischen Fragestellungen dar. Neben der Darstellung der geologischen und hydrogeologischen Kenntnisse des Modellgebiets ist ein weiterer Bestandteil die Simulation von zukünftigen Verhältnissen, d.h. die Prognosefähigkeit von zu erwartenden Entwicklungen im Grundwasser.

Die Implementierung und Berechnung erfolgten mit dem Softwarepaket FEFLOW®, einem auf finiten Elementen basierendem Transport- und Simulationssystem. Neben einer ausgereiften Benutzeroberfläche ist zusätzlich eine hohe Anpassungsfähigkeit des Modells unter Verwendung einer räumlichen Diskretisierung eine detaillierte Darstellung des Modellstandorts erforderlich.

Für den Modellaufbau werden Eingangs- und Randparameter sowie die hydraulischen Parameter verwendet, die basierend auf den hydrogeologischen Modellvorstellungen zugewiesen werden. Die Annahmen, die dem hydrogeologischen Modell zu Grunde liegen, werden aus der Ableitung von Ergebnissen aktueller Kartierungen, Beprobungen, Markierungstests und Labordaten gesichert.

Von gleicher Bedeutung ist eine anschließende Plausibilitätskontrolle des kalibrierten Modells. Nach der Kalibrierung und Validierung des Modells können unter Berechnung unterschiedlicher Szenarien die zukünftigen Verhältnisse am Modellstandort simuliert werden. Diese Szenarien sind in Absprache mit den jeweiligen Projektpartnern, Behördenvertretern und Fachgutachtern sorgfältig abzustimmen, damit eine zuverlässige Prognose von Schadstoffminderungsprozessen getroffen werden kann. Das nachfolgende Kapitel C3 orientiert sich, wie auch das Kapitel C2, an dem in den Handlungsempfehlungen vorgeschlagenem stufenweisen Vorgehen (Stufen I bis IV).

## C3.2 Strömungs- und Transportmodell (Stufen I und II)

### C3.2.1 Hydrogeologisches Modell (Stufen I und II)

Die Modellierung der Schadstoffminderungsprozesse am Standort Stadtallendorf im Festgesteingrundwasserleiter (Toussaint 2006) und eines Teilgebietes der Kleinniederung zur Prüfung von Natural Attenuation eines MNT-Schadens im Lockergestein (Merker 2007) basiert auf den Erfahrungen mit der Modellierung des Transports im Festgesteingrundwasserleiter.

Unerlässlich für die Erstellung eines numerischen Grundwassерmodells ist das konzeptionelle hydrogeologische Modell. Jede Klärung hydrogeologischer Vorgänge verlangt die Entwicklung von ortsspezifischen, realistischen und in sich stimmigen hydrogeologischen Modellvorstellungen. Es ist darauf zu achten, dass systemsteuernde Größen, wie z.B. Ausmaß der Grundwasserneubildung oder Verteilung der kf-Werte im Raum, adäquate Berücksichtigung finden. Aufgrund der Heterogenität des Schichtenaufbaus und des Grundwasserströmungsfeldes, das durch unterschiedlich tiefe Brunnen mit variierenden Förderraten erzeugt wird, wurde für den Bereich Stadtallendorf ein dreidimensionales Modellkonzept entwickelt. Hydrogeologisch-hydraulisch vergleichbare Gesteinsschichten werden zu hydrostratigraphischen Einheiten zusammengefasst, die auf 25 tektonische Schollen verteilt sind (vgl. Abbildung 24). In Kenntnis der für die meisten Bohrungen digital dokumentierten Tiefenlage der Ober- und Unterkante der bedeutenderen geringwasserleitenden Gesteine wurden drei Aquiferkomplexe unterschieden. Bekannte größere Störungen/Verwerfungen oder Bereiche intensiver Zerklüftung werden in das hydrogeologische Modell einbezogen, ebenso alle für das numerische Grundwassерmodell relevanten hydrogeologischen und hydrologisch-wasserwirtschaftlichen Informationen.

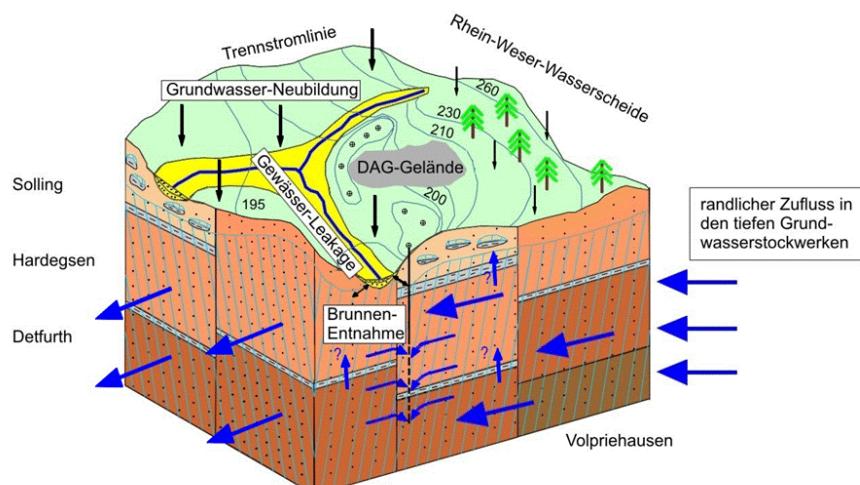


Abbildung 24 Blockbild des hydrogeologischen Modells von Stadtallendorf (agk)

In Abbildung 24 sind die drei Aquiferkomplexe in der Solling-, Hardegsen- und Detfurth-Formation des Mittleren Buntsandsteins dargestellt. Diese bilden zusammen einen stark gegliederten Grundwasserkörper. Dargestellt sind die wichtigsten Randbedingungen für die Bilanzierung des Modellraumes. Besonders relevant für den Grundwasserhaushalt sind der randliche Zufluss, die räumlich differenzierte Grundwasserneubildung sowie Entnahmen aus Förder- und Sanierungsbrunnen. Im Blockbild sind die Grundwassergleichen im Hardegsen-Aquiferkomplex dargestellt.

Bei großräumigen und komplexen Problemstellungen liefern numerische Ansätze in der Regel realistische Ergebnisse, wenn die realen Prozesse hinreichend genau abgebildet werden können. Dem numerischen Lösungsverfahren liegt immer eine Gebietsdiskretisierung zugrunde, wobei die Art der Diskretisierung vom jeweiligen Verfahren abhängt. Zur Modellierung eines Kluftgrundwasserleiters existieren hauptsächlich der Kluftnetzwerk-, der Doppelporositäts- und der Kontinuumsansatz. Für die beiden erstgenannten ist jedoch der Diskretisierungsaufwand zu umfangreich und wird bei mangelnden Informationen über die Kluftsysteme sehr selten angewandt. Der Kontinuumsansatz betrachtet den Kluftgrundwasserleiter als poröses Medium. Für ein großes Untersuchungsgebiet und verhältnismäßig kleine Klüfte kann man den Festgesteingrundwasserleiter wie einen Porengrundwasserleiter behandeln, indem nur der mobile Anteil des Festgesteinsaquifers mit einer mittleren Porosität (kleinere Kluftsysteme) abgebildet wird. Der immobile Anteil des Festgesteinsaquifers, der hydraulisch nicht in dem Maße wirksam ist, wird nicht in das Prognosemodell einbezogen. Für die Aufstellung des Modells im Gebiet Stadtallendorf wurde neben der Verwendung der diskreten Abbildung von großen Kluft- und Störungssystemen der leichter gebräuchliche Kontinuumsansatz gewählt (vgl. Abbildung 25).

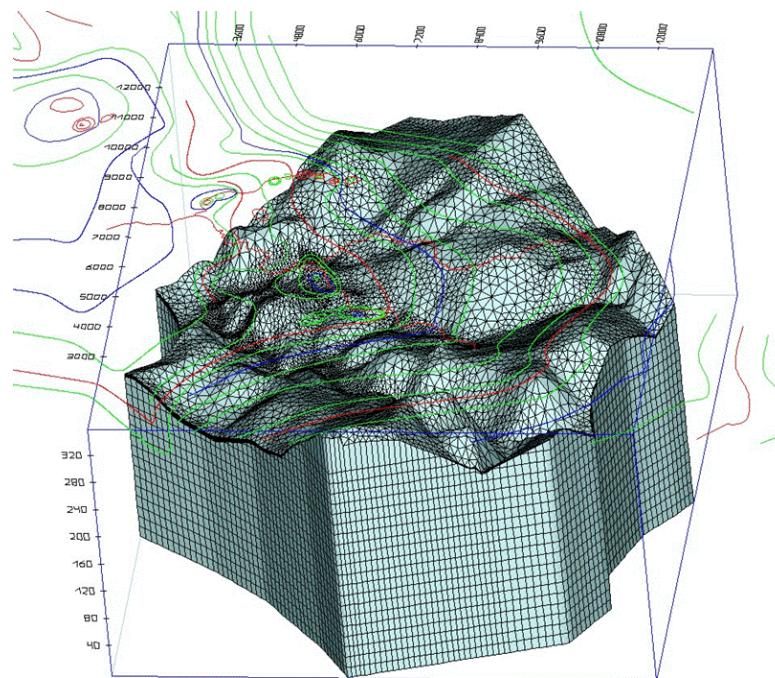


Abbildung 25 Übersicht des Modells Stadtallendorf mit 21 Lagen und 22 Schichten als Beispiel für Modellaufbau (agk)

Die vorhandene Heterogenität im Boden und Festgestein eines Standortes, insbesondere in großen Modellgebieten, wird durch Zusammenfassung verschiedener Einheiten mit einheitlichen Eigenschaften modelliert. Dabei werden Kluftaquifere als doppelporöse Medien mit einer porösen Matrix des mobilen Anteils des Festgesteinsgrundwasserleiters und Diffusion

in das großräumige Kluftsystem behandelt. Die Kluftorientierung wird über die Anisotropie (Faktor 1,1) ausgedrückt. Die Geometrien von Aquiferen und Aquitarden werden mit ihren jeweiligen hydraulischen Parametern abgebildet. Um den Stofftransport von der Kluft in die Gesteinsmatrix quantifizieren zu können, wurden für den Standort Stadtallendorf mit Gesteinen des Standortes Diffusionszellversuche durchgeführt.

Die Bestimmung der Gebirgsdurchlässigkeit und des spezifischen Speicherkoefizienten aus Pumpversuchen als Eingabeparameter für das numerische Modell erfolgt aus vereinfachten Annahmen. Bei der Auswertung der Pumpversuche wird die Gebirgsdurchlässigkeit bestimmt, die einen integrativen Wert über ein großes Volumen darstellt (Theis 1935; Cooper & Jacob 1946; Strayle 1983). Auswerteverfahren nach dem Doppelporositätsansatz werden in der Literatur angeboten (Boudet & Gringarten 1980; Krusemann & De Ridder 1991). Weitere Ansätze behandeln verschiedene Phasen der Absenkung während eines Pumpversuches an Einzelklüften. Auf eine Phase, aus der das Wasser aus dem Reservoir innerhalb der Kluft gefördert wird, folgt die Förderung aus dem Speicher der Matrix (Bardenhagen 2000), (Boemer & Boonstra 1987).

Ein hydraulisches Strömungsmodell ist die Voraussetzung für ein Stofftransportmodell, mit dessen Hilfe z.B. die Ursachen für eine Abnahme von Schadstoffkonzentrationen zwischen Schadensquelle und Brunnenfassung ermittelt und beschrieben werden können. Es kann z.B. auch die Frage beantwortet werden, wann aufgrund von natürlicher Schadstoffminde rung in einem Aquifer auf die kostenintensive Aufrechterhaltung eines hydraulischen Sicherungssystems verzichtet werden kann.

Als Transportparameter werden die longitudinalen und transversalen Dispersionskoefizienten, die effektive Diffusivität, die gesamte und nutzbare Porosität sowie die lineare Sorptions isotherme nach Henry und die Transformationskonstante herangezogen. Die Zahlenwerte der für den Schadstoffabbau und die Adsorption relevanten Parameter wurden im Rahmen von Säulen- und Batchversuchen ermittelt. Außerdem ging in das Modell der Schadstoffeintrag in die gesättigte Zone ein. Dieser wurde im Rahmen einer Sickerwasserprognose bestimmt.

Aus Markierungsversuchen mit Fluoreszenztracern wurden Dispersivitäten in einer mittleren Größenordnung von  $0,02 \text{ s}^{-1}$  bei einer starken Streuung ermittelt. In Abhängigkeit von der Ausbildung der tektonischen Trennflächen (präferentielle Fließwege für den Schadstofftrans port) variiert nicht nur die Fließgeschwindigkeit beträchtlich (zwischen 6 und 83 m/d), sondern das kleinskalige Grundwasserströmungsfeld kann sich auch erheblich von dem in Karten der Grundwassergleichen abgebildeten Strömungsfeld unterscheiden. Die für den diffusiven Transport von Schadstoffen relevante Gesamtporosität der Gesteinsmatrix wurde in Laborversuchen mit 14,2 % bis 20,3 % ermittelt. Die für die Grundwasserströmung nutzbare Porosität schwankt zwischen 1 und 3 %. Die effektiven Diffusionskoefizienten für Nitroaromat en haben eine Bandbreite von  $5,6 \cdot 10^{-11}$  bis  $8,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ . Die molekularen Diffusionskoefizienten für diese Stoffgruppe wurden anhand von Literaturangaben einheitlich mit  $8,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  angenommen.

Durch weitere Netzverfeinerungen in relevanten Bereichen des Modellgebietes erhöht sich die Anzahl der Finiten Elemente um ein Vielfaches. Eine Erhöhung der Netzelemente ist oftmals zur Gewährleistung der numerischen Stabilität erforderlich. Eine zu grobmaschige Diskretisierung führt zu numerisch bedingten Artefakten. Ein deutliches Indiz für numerisch bedingte Probleme der genauen Wiedergabe des Transportes sind Oszillationen von Konzentrationen an imaginären Messpunkten. Häufig treten durch numerische Dispersion verursachte negative Konzentrationen auf, die ein deutlicher Beweis für numerisch bedingte Artefakte sind.



### **C3.2.2 Plausibilität und Kontrollmechanismen (Stufe II)**

Unter Kalibrierung versteht man die Anpassung des Modells an die realen Gegebenheiten durch Veränderung der ggf. nur unsicher bestimmten Eingangsparameter. Als Einflussgrößen für die parameterspezifische Kalibrierung werden die kf-Werte, der randliche Zufluss und die Leckageraten verändert. In einer Sensitivitätsuntersuchung werden lokale Abhängigkeiten zwischen der Standrohrspiegelhöhe in Messstellen bzw. dem Wasserstand in Brunnen und den Einflussgrößen gezeigt.

Eine weitere Möglichkeit, den Erfolg einer Modellrechnung mit hinreichender Anpassung des Gesamtleßsystems an die hydrogeologische Realität abzuschätzen, ist der Vergleich der aus Messdaten konstruierten und der berechneten Grundwassergleichenpläne (Tabelle 33). Auch der Vergleich berechneter Verweilzeiten des Grundwassers in verschiedenen Tiefen und verschiedenen Grundwasserstockwerken mit den aus Isotopenuntersuchungen abgeleiteten Verweilzeiten lässt eine Aussage über die Plausibilität der Modellkalibrierung zu.

Die Kalibrierung der Transportparameter erfolgt, indem durch inverse Parametervariation diese so lange in ihren Zahlenwerten verändert werden, bis die im Brunnenwasser gemessene Fracht wiedergegeben werden kann.

Unter Verwendung dieser Validierungsmethoden können die Annahmen, welche für den Modellaufbau entscheidend sind, überprüft und, falls nötig, nochmals überdacht werden. Somit ist die Modellimplementierung mit Aufbau, Kalibrierung und Validierung ein aktiver Überwachungskreislauf mit sich gegenseitig beeinflussenden Komponenten.

Tabelle 33 Ergebnisse einer Auswahl von Brunnen des kalibrierten Modells mit Abweichungen der kalibrierten zu den gemessenen Werten (in Metern)

Brunnen/ Messstelle	Mittlerer Wasser- stand 2004	Wasser- stand kalibriert	Differenz
FB2	198,5	198,6	0,1
FB5	198,2	198,1	-0,1
FB6	196,1	196,2	0,1
FB7	195,4	195,4	0,0
FB8	197,0	197,0	0,0
FB20	199,7	199,6	-0,1

### **C3.2.3 Aussagesicherheit (Stufe II)**

Die Daten für die Eingangsparameter des Modells liefern nicht in allen Bereichen zuverlässige Ergebnisse. So liegen zum Beispiel für die Durchlässigkeitsbeiwerte nur punktuelle und keine flächendeckenden Informationen vor. Daneben gibt es für die Leckageraten der Bäche keinerlei Angaben. Ebenso ist die Höhe der Grundwasserneubildung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Derartige Daten werden über den Vorgang der Kalibrierung genauer bestimmt. Um eine gezielte Kalibrierung zu ermöglichen, wird das Modell auf seine Sensitivität hinsichtlich regionaler Variationen der wichtigsten Eingangsparameter getestet. So werden zum Beispiel die Zahlenwerte eines zur Kalibrierung verwendeten Parameters (z.B. kf-Werte und Grundwasserneubildung) jeweils im Vergleich zum Startwert um mehrere Schritte sowohl deutlich unterschritten als auch deutlich überschritten und die jeweils neuen Ergebnisse errechnet. Dabei behalten alle übrigen Parameter ihren Startwert bei. Auf diese Art und Wei-

se können die einzelnen, ausgewählten Parameter auf ihre Zuverlässigkeit im Modell überprüft und eventuell neu bewertet werden. Dieser Vorgang der Eingabeparameterüberprüfung erhöht somit die generelle Aussagekraft des Modells während der Kalibrierung.

Bei der Übertragung der Parameter zur Beschreibung von Sorption und Abbau ist zu berücksichtigen, dass der Parametersatz jeweils nur in dem seiner Ermittlung zugrundeliegenden mathematischen Prozessmodell umfassende Gültigkeit besitzt.

Die Parameterermittlung aus Laborversuchen erfolgte mit einem 1D-Doppelporositätsmodell zur Beschreibung des Transports im mobilen Festgesteinbereich (ohne Klüfte) und im immobilen Bereich des Feststeinsgrundwasserleiters. Der mobile Porenraum, der über den Kontinuumsansatz auch mit dem 3D-FEFLOW®-Modell abgebildet wird, dominiert den hydraulischen Wasserfluss. Der immobile Porenraum ist aufgrund seiner Speicherfunktion für gelöste Schadstoffe für die Beschreibung des Stofftransports (Sorption und Abbau) von Bedeutung. Beide mathematischen Modelle unterscheiden sich hinsichtlich ihres Einsatzziels, ihrer mathematischen Lösungsalgorithmen und ihrer Abbildung der Abbaukonstanten, des Quellen- und Senkenterms und des Dispersionskoeffizienten. Ändern sich wesentliche Merkmale des Prozessmodells, so müssen die Parameter mit einer Transferfunktion auf die jeweiligen Modelle umgerechnet werden.

### C3.2.4 Validierung (Stufe II)

Im Rahmen der Plausibilitätskontrolle (Validierung) werden mit den kalibrierten Parametern (kf-Werte, Randzuflüsse, Leckagefaktoren etc.) des Modells für die geohydrologischen Verhältnisse des Jahres 2004 die Standrohrspiegelhöhen für die Fördersituation des Jahres 2001 gerechnet. Ein Modell gilt als validiert, wenn bei anderen Förderraten als in dem für die Kalibrierung gewählten Zeitraum, jedoch mit den kalibrierten Zahlenwerten der Modellparameter, die neue Situation realitätsnah nachvollzogen werden kann. Es darf speziell im Hinblick auf die komplexe Strömungscharakteristik in einem Kluftquifer jedoch nicht verwundern, dass es möglich sein kann, dass ein sehr gut kalibriertes Modell nicht für die Prognose des geohydrologischen Zustands eines anderen Zeitraums mit abweichenden hydrologischen Verhältnissen herangezogen werden kann. Um einen derartigen Fall ausschließen zu können, sollten möglichst hydraulische Bedingungen nachgebildet oder Parameter verwendet werden, die keine großen Abweichungen von den mittleren Werten zeigen. In Parameterstudien kann der Einfluss der Parameter für die Aussage bei Extremwerten abgeschätzt werden.

## C3.3 Prognose und Gesamtbewertung (Stufen III und IV)

Nach erfolgreichem Abschluss der Kalibrierung und Validierung dienen Modelle zur Prognose von Veränderungen oder dem zukünftigen Verhalten von Grundwassersystemen (Kinzelbach & Rausch 1995). Es werden Prognosen hinsichtlich der Stoffausbreitung im Untergrund erstellt. Es soll beurteilt werden, wohin Schadstofffahnen sich ausbreiten, ob sie stationär sind oder ob sie sich durch Natural Attenuation zurückbilden. Diese Vorgänge lassen sich in Form einer Spannbreite für unterschiedliche Szenarienrechnungen darstellen.

Durch diese Art der Prognose können auf sehr effiziente Weise die Entwicklungen der Frachten sowie der Konzentration im Modellgebiet abgeschätzt werden.

Die Szenarien wurden über einen Zeitraum von 250 Jahren gerechnet und simulieren sowohl Veränderungen bei einem stationären, konstanten Eintrag der Schadstoffe über den gesamten Modellierungszeitraum als auch Veränderungen bei einem instationären, wechselnden Eintrag durch eine Bodensanierung. Anhand von gesetzten Zeitmarken können die Veränderungen der Frachten und Konzentrationen beobachtet werden.



Die Qualität der Szenarienergebnisse wird durch die Güte der vorhergegangenen Kalibrierung und Validierung des Modells vorgegeben. Zusätzlich dienen neue Messergebnisse als weitere Qualitätskontrolle. Zur Einschätzung der Qualität der Kalibrierung und zur Prognosegenauigkeit dient die Plausibilitätsprüfung durch Bilanzierung der Zu- und Abflüsse. Diese Prüfung zeigte, dass die Strömung mit den vorgegebenen Annahmen des hydrogeologischen Modells realistisch abzubilden ist.

Die Modellierung lässt somit die Prognose zu, dass bei langsam abklingendem Eintrag der berechneten Schadstoffe in das Grundwasser nach abgeschlossener Sanierung der tolerierbare Schwellenwert in allen Brunnen und Messstellen nach einer bestimmten Anzahl von Jahren, spezifisch je nach Schadstoff, erreicht sein wird.

Ebenfalls prognostizieren die Szenarienergebnisse, dass unter gegebenen Bedingungen mit der Bodensanierung die abbaubaren Schadstoffe (2-NT, 2,6-DNT, 2,4,6-TNT, 2-A-4,6-DNT) nach Ende des Modellierungszeitraums von 250 Jahren deutlich zu > 90 % abgebaut werden. Der Höhepunkt der Schadstoffkonzentration variiert je nach Szenario und Schadstoff, liegt aber generell in einem Zeitraum von 10-80 Jahren nach Ende der Sanierungsphase. Die nicht abbaubaren Schadstoffe, wie die meisten polaren STV, werden lediglich durch Dispersion und den geringen sorptiven Rückhalt in ihrem Durchbruch verzögert.

Die ermittelte Datengrundlage ermöglichte eine relativ genaue Implementierung des Modells. Trotzdem wird empfohlen, um die Prognosefähigkeit generell noch weiter zu erhöhen, weiterhin einen deutlichen Schwerpunkt auf die Datenaktualisierung der Eingangsparameter zu legen, da dieser damit verbundene Erkenntnisgewinn eine noch bessere Nachbildung von Schadstofffahnen im Modell ermöglicht. Die Prognosefähigkeit des Modells im Hinblick auf den Zeitpunkt der Einstellung der kostspieligen, technischen Sanierungsmaßnahmen kann dadurch erheblich verbessert werden.

Bei der organisatorischen Umsetzung ist hinsichtlich der Akzeptanz des Modells darauf zu achten, dass bei allen wesentlichen Modellannahmen die fachlich an den Entscheidungen Beteiligten eingebunden werden und die wesentlichen Einflussgrößen und Fehler bekannt sind.

## C4 Methoden zur Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderung

**Annette Joos, Werner Körbel, Simone Tränckner, Alfred Preiß, Klaus Steinbach**

Für die Untersuchung der Schadstoffminderungsprozesse an einem Standort und die dazu notwendigen Standorterkundungen steht eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Eine ausführliche Zusammenstellung aller in KORA verwendeten Methoden enthält die Methodensammlung. Nachfolgend werden die im TV 5 angewendeten Methoden beschrieben, die zum einen neu entwickelt und validiert wurden und sich andererseits für die Untersuchung von NA-Prozessen an Rüstungsaltlastenstandorten geeignet zeigten. In Tabelle 34 sind diese Methoden aufgelistet und den Inhalten der Stufen der NA-Untersuchung gemäß Kapitel C2 Stufenweises Vorgehen zugeordnet. Die Beschreibungen der Methoden sind in der Methodensammlung ausführlich nachzulesen.

Für Erstuntersuchungen können erprobte Methoden verwendet werden, die auch teilweise standardisiert sind. Für die quantitative Bestimmung der bisher nicht nach einem standardisierten Nachweisverfahren analysierbaren polaren STV wurde innerhalb des TV 5 eine neue HPLC-Methode entwickelt und im Verbund validiert. Sie ist als Standardmethode einzuschätzen. Die Methode der Probennahme mit Passivsampler wurde für ausgewählte STV validiert und kann zielgerichtet zur zeitlich integrierenden sowie tiefenhorizontierten Probennahme und Frachtermittlung eingesetzt werden. Eine Zwischenstellung nehmen Batch- und Säulenversuche ein. Sie ermöglichen die Abbildung des Standortes im Labormassstab. Für

weiterführende Untersuchungen zur Erfassung der standortspezifischen Transformations-, Festlegungs-, und Verlagerungsprozesse wurde ein erweitertes Methodenspektrum (u.a. Analytik, Säulen- und Batchversuche, Lysimeter) entwickelt und erprobt.

Tabelle 34 Methoden für die Untersuchung von Schadstoffminderungsprozessen auf Rüstungsaltenstandorten

Ziel der Untersuchung	Methode	Erwartete Aussage
Charakterisierung der Schadstoffquelle und -fahne sowie Frachtermittlung	Passivsammelmethode	Frachtermittlung in Grund- und Oberflächenwasser
	Analytik zur Bestimmung polarer und unpolarer sprengstofftypischer Verbindungen (STV)	Konzentrationsbestimmung der STV und Schadstoffinventarisierung
	Einsatz <sup>15</sup> N-markierter STV (Ausgangsverbindungen)	Sichere Identifizierung der zugehörigen Transformationsprodukte
Beurteilung des Abbaus, des Rückhalts und der Transformation	Batchversuch	Qualitative Bestimmung biotischer und abiotischer Transformation von STV
	Säulen- und Batchversuche mit <sup>15</sup> N-markierten Verbindungen	Identifizierung von Transformationsprodukten Massenbilanzierung, Quantifizierung der irreversiblen Festlegung
	Säulenversuche mit markierten Verbindungen	Detektion der Transformationsprodukte
	Säulenversuch mit Festgesteinproben	Verifizierung des Schadstofftransports
	Säulenversuch im durchströmten Festgestein	Ermittlung von Abbau- und Sorptionsprozessen
	Großlysimeter für den ungesättigten Bodenbereich	Erfassung von Transformation, Festlegung und Verlagerung unter realitätsnahen Bedingungen
	Radiobilanzierung des STV-Verbleibs in Nadelgehölzen	Quantifizierung und Lokalisierung der irreversiblen Festlegung von Transformationsprodukten in Gehölzen Verbleib von Transformationsprodukten der STV in Baumkompartimenten
Beurteilung der Ökotoxikologie	Terrestrische Tests	Wirkung auf Bodenorganismen
	Ökotoxikologische Bewertung von Bodeneluataten	Bestimmung des Öko(toxitäts)potentials in Sickerwässern
	STV-Toleranztest an Gehölzen und krautigen Pflanzen	Einschätzung der Widerstandsfähigkeit von Gehölzen und krautigen Pflanzen gegenüber STV Beurteilung des Einflusses verschiedener Altlastböden auf die Vitalität von Pflanzen
Identifizierung unbekannter Metabolite	Non-Target-Analytik (HPLC-NMR-MS)	Charakterisierung unbekannter Stoffe

**Für den jeweiligen Einzelfall muss entschieden werden, welche der erwähnten Methoden aussagekräftig sind.** Bei der Entscheidung für oder gegen eine Methode spielen neben



## C4 Methoden zur Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderung

den fachlichen Aspekten auch finanzielle Gesichtspunkte und Akzeptanz-Kriterien eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Empfohlen wird, ein Optimum an fachlichen Informationen bei einem vertretbaren finanziellen Aufwand anzustreben. Die fundierte Grundlage für eine Bewertung ist nach wie vor eine umfassende Reihe von Datensätzen zum Stoffinventar und zur Standortsituation.

In Abbildung 26 ist ein Vorgehen dargestellt, mit dem das *in situ* Schadstoffminderungspotential an einem Altlastenstandort abgeschätzt werden kann. Die Untersuchungen sind Grundlage für die Berücksichtigung dieses Potentials in einem Sanierungskonzept.

Die Ermittlung der Schadstoffminderungsprozesse sprengstofftypischer Verbindungen erfolgte unter Milieubedingungen, die auch an den Standorten angetroffen werden. Dabei ist es notwendig, die standorttypischen Verhältnisse, unter denen die Versuche durchgeführt werden, durch geologische und geochemische Parameter eindeutig zu charakterisieren.



Abbildung 26 Untersuchungsschema zur Ermittlung des standortspezifischen Schadstoffminde rungspotentials (Tränckner, Hennecke)

Im Rahmen einer Standorterkundung werden in der Regel standardisierte Verfahren der Probenahme von Boden, Sicker- und Grundwasser herangezogen. Für die Analyse von STV lagen genormte Verfahren zur Erfassung polarer Verbindungen bislang nicht vor. Diese wurden im TV 5 entwickelt und validiert.

Auf Rüstungsaltlastenstandorten liegen Kontaminationen der ungesättigten Zone sehr inhomogen verteilt vor. Daher bedarf es eines erhöhten Aufwandes an Bodenprobenahmen und Analysen, um das Ausmaß und die räumliche Verteilung der STV im Boden zu erfassen.

Da die STV, insbesondere die Transformationsprodukte, relativ mobil sind, sind Grundwasser- und Oberflächenwasseranalysen essentiell. Das Konzept für die notwendigen Bodenprobenahmen hängt von den jeweiligen Standorteigenschaften und –gegebenheiten ab.

Die grundlegenden Boden- und Wasseranalysen geben neben dem Ausmaß und der Verteilung der Kontaminationen wesentliche erste Erkenntnisse, ob NA-Prozesse effektiv am

Standort ablaufen. Ist dies der Fall, so werden im Sicker- und Grundwasser Transformationsprodukte wie die Aminodinitroverbindungen oder die entsprechenden Aminonitrobenzoësäuren in teilweise höheren Konzentrationen als TNT selbst gefunden. Wird z.B. TNT als überwiegender Schadstoff detektiert, ist zu folgern, dass Transformationsprozesse nur in geringem Umfang ablaufen oder dass das für die Transportprozesse verfügbare TNT schnell über präferentielle Fließwege aus der aktiven Bodenzone transportiert wird.

Methoden zur Bodenprobenahme und Probenaufarbeitung sowie Elutionsverfahren sind in der BBodSchV festgelegt. Methoden zur Prozessaufklärung und zur Erfassung der Effektivität von NA-Prozessen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

#### C4.1 Analytische Methoden (Stufen I bis IV)

In diesem Kapitel werden geeignete Verfahren und Methoden für die Bestimmung des Schadstoffinventars zusammengestellt und kurz beschrieben, die für die Ermittlung am jeweiligen Standort sowie die dort ablaufenden Schadstoffminderungsprozesse empfohlen werden. Um diese zu erfassen, bedarf es analytischer Verfahren, mit denen die Schadstoffpotentiale umfassend charakterisiert und die wichtigsten Schadstoffkomponenten (Leitverbindungen) im Zuge von Monitoringmaßnahmen sicher quantifiziert werden können. Da die analytische Bestimmung im gesamten Prozess des stufenweisen Vorgehens (vgl. Kapitel C2) notwendig ist, wird sie nicht den einzelnen Stufen I bis IV zugeordnet.

Da die Analytik herkömmlicher sprengstofftypischer Verbindungen in Wasser in der Literatur und in genormten Verfahren hinreichend beschrieben ist (DIN 38407-21, DIN 38407-17), wird nachfolgend nur auf neue Verfahren zur Analytik polarer STV eingegangen, die im Rahmen des TV 5 entwickelt wurden.

##### C4.1.1 HPLC-Verfahren zur Bestimmung polarer sprengstofftypischer Verbindungen

Da bisher kein genormtes Analyseverfahren zur Bestimmung polarer sprengstofftypischer Verbindungen existiert, wurde ein entsprechendes Verfahren im Themenverbund 5 „Rüstungsaltlasten“ entwickelt, validiert und für eine spätere Normung vorbereitet.

Es handelt sich dabei um ein **HPLC-Verfahren mit Photodiodenarray-Detektion**, das zunächst 12 prioritäre polare STV umfasst (vgl. Tabelle 32 im Kapitel C2.3.3.2). Die Auswahl dieser Stoffe erfolgte nach verschiedenen Gesichtspunkten (Polarität, Konzentration, toxikologische Bewertung). Weitere polare STV wurden insoweit berücksichtigt, als ihre Retentionszeiten und UV-Spektren in die Methode aufgenommen wurden. Dies erlaubt, partiell koeluiierende Komponenten in komplexen Proben zu analysieren und die Trennbedingungen für die Komponenten den Standortfordernissen anzupassen. Auch die Zahl der zu analysierenden Komponenten kann an die Standortgegebenheiten angepasst werden. Hinweise dazu finden sich in der Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von 12 polaren STV in Wasserproben mittels HPLC im Anhang E2.

Soweit es die Bestimmung der polaren STV im Grund- und Oberflächenwasser betrifft, wurde das Gesamtverfahren **validiert**. Das bedeutet, dass diese Validierung die Bestimmung von Wiederfindungsraten für die 12 Komponenten mittels Festphasenextraktion, Untersuchungen zur Abhängigkeit der Retentionszeiten vom pH-Wert sowie die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen und deren Abhängigkeit vom Bestimmtheitsmaß der Kalibrierung umfasste. Ferner enthält das Verfahren Angaben zur Extraktion von polaren STV aus Böden sowie qualitätssichernde Maßnahmen wie Vorgaben zum Systemeignungstest, zur Kalibrierungsüberprüfung und zur Haltbarkeit von Standards.



Die Praxistauglichkeit dieser Methode wurde in mehreren **Laborvergleichsuntersuchungen** getestet. Es muss darauf hingewiesen werden, dass vier der zwölf Komponenten (4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure, 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure, 2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3 und 2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5) als Standards kommerziell nicht erhältlich sind und nur im Zuge einer Auftragssynthese über die Fa. Symchem (Heinrich-Plett-Strasse 20, D-34132 Kassel) bezogen werden können.

### C4.1.2 Non-Target-Analytik zur umfassenden Charakterisierung des Schadstoffspektrums polarer STV

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das aus einer Kombination von HPLC-MS, HPLC-NMR, sowie offline MS und NMR Techniken besteht und für die Grundcharakterisierung des polaren Schadstoffspektrums einer Altlast geeignet ist. Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, dass nicht nur vermutete Komponenten durch Vergleich ihrer chromatographischen und spektroskopischen Daten mit denen entsprechender Referenzverbindungen bestätigt werden können, sondern dass sich auch unbekannte Schadstoffkomponenten und Metabolite ohne die Verfügbarkeit von Referenzverbindungen identifizieren lassen (Non-Target-Analytik). Das Verfahren erfordert eine spezielle Ausrüstung, ist relativ teuer und eignet sich daher nicht für die Routineanalytik.

Es hat aber folgende Vorteile:

- Durch die Identifizierung bisher unbekannter Metabolite können die Kenntnisse über NA-Prozesse erweitert werden.
- Die umfassende Kenntnis des Schadstoffspektrums erlaubt es, andere Analyseverfahren standortbezogen zu optimieren, die analytischen Ergebnisse dadurch zuverlässiger zu machen und damit letztendlich zu einer Kostenreduktion beizutragen.

Das Verfahren wird von Fh ITEM Hannover angeboten.

### C4.1.3 Einsatz von $^{15}\text{N}$ -markierten Verbindungen zur Identifizierung von Transformationsprodukten

Bei der Untersuchung von Transformationsreaktionen in Oberflächenwässern, Böden und Bodenlösungen ist es schwierig, die Metabolite der eingesetzten Ausgangsverbindung von der Vielzahl der in der Matrix vorhandenen Stoffe zu unterscheiden.

Eine Möglichkeit zur Aufklärung des Schadstoffinventars an einem Standort ist der Einsatz der Non-Target-Analytik (vgl. Kapitel C4.1.2). Jedoch kann mit Hilfe dieser Methode erst nach erfolgter Identifizierung der Einzelsubstanzen entschieden werden, ob es sich um einen Metabolit oder um eine Matrixkomponente handelt.

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz der  $^{15}\text{N}$ -markierten Ausgangsverbindungen. Da es sich bei den im TV 5 untersuchten STV immer um Verbindungen handelt, die Stickstoff enthalten, stellt die Markierung der Ausgangsverbindungen mit  $^{15}\text{N}$  eine einfache und effektive Methode zur sicheren Identifizierung von Metaboliten der markierten Verbindungen dar.

Hierzu setzt man die unmarkierte und die  $^{15}\text{N}$ -markierte Ausgangsverbindung im Verhältnis 1:1 ein. Alle Transformationsprodukte der Ausgangsverbindung zeigen nun im Massenspektrum eine charakteristische Aufspaltung der Molekülionen, wobei der Massenabstand von unmarkierter zu markierter Verbindung der Anzahl der N-Atome im Molekül entspricht. Bei mehrkernigen Verbindungen, z.B. den Azoxyverbindungen, ermöglicht das Peakmuster zusätzlich noch die Ermittlung der Anzahl der N-Atome in den einzelnen Ringen. Zusammen mit dem durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmten genauen Molekulargewicht

ist damit meist die sichere Ermittlung der Summenformel der unbekannten Verbindung möglich.

## C4.2 Standorterkundung (Stufe I)

### C4.2.1 Probenahme mit Passivsammlern

Die im Teilprojekt 5.1 untersuchten gaiasafe-Passivsammler bestehen aus einem Spezialpapier, welches als Trägerstoffe Aktivkohle und Eisenoxid enthält. Damit kann eine breite Palette polarer und unpolarer organischer Substanzen sowie Schwermetalle und Metalloide sorbiert und bestimmt werden (Haas & Oeste 2001; Oeste & Haas 2001).

Passivsammler können zur Probenahme sowohl in Grundwassermessstellen als auch in fließenden oder stehenden Oberflächengewässern eingesetzt werden.

Da der Passivsammler kontinuierlich eine Teilmenge der Inhaltsstoffe aus dem umströmenden Medium aufnimmt, ist die insgesamt aufgenommene Stoffmenge ein Maß für die mittlere Konzentration in Wasser während des gesamten Kollektionszeitraumes. Nach der Kalibrierung kann bei Kenntnis der Fließgeschwindigkeit die Fracht im Kollektionszeitraum berechnet werden (Haas & Pfeiffer 2005).

Die Analyse auf Nitroaromaten und polare Nitroverbindungen erfolgt mit HPLC in Anlehnung an die DIN 38407-F21 (Nitroaromaten) bzw. mit der im TV 5 entwickelten Grund-Methode für polare Nitroverbindungen in Wasser (vgl. Kapitel C4.1.1). Ausführliche Informationen zur Verwendung der Passivsammler sowie die Extraktion und Analytik der sorbierten Stoffe sind in der Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf den Passivsammlern zu finden (vgl. Anhang E3).

### C4.2.2 Ökotoxikologische Untersuchungen

#### C4.2.2.1 Ökotoxikologische Untersuchungen

Ökotoxikologische Testsysteme werden zur Erfassung der Wirkung bioverfügbarer, potentiell toxischer Substanzen eingesetzt. Dabei ist zu differenzieren zwischen Informationen zur Lebensraumfunktion (Untersuchungen mit Boden) und Informationen zu austragbaren Stoffen (Untersuchungen mit Bodeneluat). Die ermittelten Wirkungen sind dabei immer als Summenparameter über alle in der jeweiligen Probe vorhandenen Substanzen zu verstehen.

Grundsätzliche Untersuchungs- und Teststrategien werden in verschiedenen Richtlinien beschrieben. Der Umfang der Untersuchungen richtet sich dabei nach der jeweils zugrunde liegenden Fragestellung, die nachfolgend aufgelisteten Normierungen geben dazu eine Hilfestellung.

- ISO/DIS 17402 (Guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability in soils and soil materials)
- ISO 15799 (Guidance on the ecotoxicological characterization of soils and soil materials.)
- ISO/DIS 17616 (Guidance on the choice and evaluation of bioassays for ecotoxicological characterization of soils and soil materials).
- ERNTE: Handlungsempfehlung für die ökotoxikologische Beurteilung von Böden (Römbke et al. 2006)



### C4.2.2.2 Über den Wasserpfad austragbare Schadstoffe

Gemäß ISO 21268-1 (Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Part 1: Batch test using a liquid to solid ratio of 2 l / kg dry matter) wird ein Bodeneluat hergestellt. Geeignete Testsysteme hinsichtlich des über den Wasserpfad austragbaren Schadstoffpotentials sind beispielsweise der Algentest (DIN EN 28 692) und der Leuchtbakterienlumineszenztest (DIN EN ISO 11348-3). Die Ergebnisse, einschließlich der Bodenaufbereitung, sind innerhalb einer Woche zu erzielen. Die Methoden lassen sich für Standortboden aus unterschiedlichen Tiefen anwenden.

Ein relevanter Einsatzbereich sind alle unversiegelten Böden. Der Einsatz von Bodeneluat-Tests kann bereits im Rahmen der Stufe I erfolgen (vgl. Kapitel C2). Des Weiteren können genannte Methoden während der Sanierungsmaßnahme zur Erfolgskontrolle des gewählten Sanierungsverfahrens angewendet werden.

Allgemein sieht die Standardisierung aquatischer Testmethoden neben taxonomischen Kriterien die Einhaltung abiotischer Faktoren wie Temperatur, Bestrahlungsstärke, O<sub>2</sub>-Sättigung und pH-Wert vor. In Grundwasserproben könnte die Regulierung physikalischer Parameter jedoch eine Veränderung bioverfügbarer Schadstoffanteile und damit auch ökotoxikologischer Wirkungen hervorrufen, da neben der Abwesenheit von Licht im Grundwasser meist niedrigere Temperaturen und O<sub>2</sub>-Gehalte auftreten. Daher sind Standardtests für die Untersuchung von Grundwasserproben nur eingeschränkt nutzbar.

### C4.2.2.3 Lebensraumfunktion des Bodens

Lebensraum ist eine natürliche Funktion des Bodens, dessen Schutz gesetzlich geregelt ist. Für die Prüfung der Lebensraumfunktion des Bodens sind terrestrische Testverfahren unter Verwendung des Bodens geeignet. Dafür werden direkt an Standortboden Untersuchungen durchgeführt. Geeignete Testorganismen bzw. Testsysteme sind beispielsweise die Bodenmikroflora (Atmung DIN ISO 17155, Nitrifikation DIN ISO 15685), Regenwürmer (Reproduktion DIN ISO 11268-2) und Collembolen (DIN ISO 11267). Die Untersuchung ist nur an Oberböden sinnvoll. In Abhängigkeit von der Wahl des Testsystems können Ergebnisse, incl. Bodenvorbereitung, in ein bis neun Wochen erlangt werden.

## C4.3 Laborversuche zur Aufklärung standortspezifischer NA-Prozesse (Stufe I)

### C4.3.1 Wasserungesättigte Zone

Die Ermittlung von Grunddaten zur Mikrobiologischen Transformation erfolgt in Laborversuchen unter standardisierten Bedingungen. Als Grundlage kann zum Beispiel die OECD-Richtlinie 307 „Aerobic and anaerobic transformation in soil“ herangezogen werden, die eine detaillierte Beschreibung des Testdesigns sowie Empfehlungen für die Durchführung enthält. Um den Einfluss der Bodenmatrix zu ermitteln, sind die Transformationstests mit verschiedenen Böden durchzuführen, idealerweise sowohl mit Standortböden als auch mit Referenzböden. Werden unterschiedliche Bodenproben aus verschiedenen Bereichen der Altlast bzw. aus verschiedenen Bodenhorizonten eingesetzt, so kann die Transformationsrate der im Boden vorliegenden STV und die Bildungskinetik der Transformationsprodukte vergleichend erfasst werden. Diese Kinetik der jeweiligen Transformationsprodukte gibt Aufschluss über die standortspezifische Potenz der NA-Prozesse.

Der Sorptionskoeffizient wird für die Abschätzung der Mobilität im Boden als wichtiger Eingangsparameter benötigt. Eine erste Abschätzung des Sorptionskoeffizienten kann in einem

HPLC-Screening Versuch gemäß OECD Richtlinie 121 in relativ kurzer Zeit erfolgen. Für eine genauere experimentelle Bestimmung kann die OECD-Richtlinie 106 „Adsorption-Desorption using a batch equilibrium method“ herangezogen werden. Der Vorteil der Methode ist die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten mit Standortboden. Die erhaltenen Daten werden zur Verbesserung der Rechenmodelle eingesetzt. Allerdings ist bei einer Bestimmung nach OECD 106 mit einer Bearbeitungszeit von mindestens einem Monat zu rechnen.

In Säulenversuchen, die in Anlehnung an ISO/FDIS TS 21268-3 mit gestörtem Standortboden durchgeführt werden, wird mit realitätsnahem Wasserfluss und einer Laufzeit von mehreren Wochen bis Monaten gearbeitet. Im Vergleich zu den Standard- Säulenversuchen werden realitätsnahe Daten hinsichtlich Transformation und Mobilität erzielt. Eine signifikante Schadstoffminderung durch NA-Prozesse wird im Versuch abgebildet. Durch gezielte Variation der Milieubedingungen (z.B. Zugabe von Humus bei humusarmen Unterböden, Verdunstung mit unbelasteten Böden bei hohen Konzentrationen, Zufuhr von Nährstoffen, usw.) kann des Weiteren abgeklärt werden, welches die am Standort limitierenden Faktoren für NA-Prozessabläufe sind und so auch die Brücke zu ENA-Strategien (Enhanced Natural Attenuation) gebaut werden.

Die Verwendung von  $^{14}\text{C}$ -markierten Referenzsubstanzen bei den beschriebenen Testverfahren erlaubt die Verfolgung der wesentlichen Entgiftungswege und die Erstellung einer Massenbilanz über den Gesamtversuch. Durch die radioaktive Markierung können festgelegte Transformationsprodukte auch lokalisiert werden und Aussagen zur Mobilität der STV verbessert werden. Dem gegenüber stehen aber die hohen Kosten der nicht standardmäßig erhältlichen Testsubstanzen und die Limitierung auf Labore, die eine Zulassung für das Arbeiten mit radioaktiv markierten Testsubstanzen haben.

## C4.3.2 Wassergesättigte Zone

### C4.3.2.1 Bestimmung der Diffusion im Festgestein

Die Matrixdiffusion ist ein wichtiger retardierender Transportprozess. Sie wird durch einen Konzentrationsgradienten ausgelöst mit dem Ziel, diesen Gradienten zu kompensieren. Im Kluftgrundwasserleiter wird im Falle einer Kontamination zunächst die Kluft durch advektiven Transport mit Schadstoffen belastet. Zwischen Kluft und Matrix besteht ein Konzentrationsgefälle, dass durch Diffusion ausgeglichen wird. Sinkt die Konzentration im Wasser der Kluft unter die Konzentration im Matrixwasser, kehrt sich der diffusive Transport um. Die langfristige Abnahme von Schadstoffen im Kluftgrundwasserleiter wird somit wesentlich von der Matrixdiffusion geprägt.

Im Hinblick auf die Langzeitentwicklung der Schadstofffahne ist die Zielsetzung von Diffusionsversuchen somit, Werte der gesteinsspezifischen effektiven Matrixdiffusion zu bestimmen. Die Matrixdiffusion geht als fester Parameter in das Transportmodell ein. Die Diffusionszellversuche wurden an unterschiedlichen Sandsteinproben, die als Bohrkernen in verschiedenen Bereichen innerhalb des Standortes Stadtallendorf gewonnen wurden, durchgeführt, um Erkenntnisse über die räumliche Variation dieses Parameters zu gewinnen.

Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten erfolgte in gasdichten inerten Diffusionszellen. Es wurde der diffusive Massenfluss einer Spezies aus einer Vorratszelle durch eine Gesteinsscheibe in eine Messzelle gemessen. Folgende Punkte sind dabei bei der Durchführung der Diffusionsversuche zu beachten:

- Ein vorgegebenes Konzentrationsgefälle muss vorhanden sein.
- Beide Zellen müssen permanent das gleiche Druckpotential aufweisen, um einen advektiven Transport zu vermeiden.

- Es darf kein hydraulischer Kurzschluss auftreten. Dieser resultiert aus beschädigten Prüfkörpern, Umläufigkeiten oder Klüften.
- Eine Sorption der Substanzen muss durch geeignetes Material der Zelle vermieden werden.
- Die Porosität der Gesteinsscheibe muss vorher bestimmt worden sein.
- Die zu untersuchenden Gesteinsproben müssen frei von Grundbelastungen sein.

### C4.3.2.2 Batchversuche zur Bestimmung der Transformation und Sorption im Lockergestein

Zur Untersuchung der Transformation und Sorption im gesättigten Bereich wird die in Abbildung 27 dargestellte Vorgehensweise angewendet.

In Batchversuchen wird das Transformations-/Abbauverhalten der STV im komplexen, standorttypischen Stoffgemisch bzw. für ausgewählte Transformationsprodukte unter verschiedenen Milieubedingungen untersucht. Im Mittelpunkt steht die Ermittlung von Transformationspfaden (Metabolite) und des Einflusses verschiedener Milieubedingungen auf diese. Die Versuche sollten in einem relativ großen Maßstab mit natürlichen Materialien (Boden der gesättigten Zone, Grundwasser) durchgeführt werden. Durch Zudosieren/Nachliefern von Kohlenstoffquellen, Elektronenakzeptoren oder Aufstocken einzelner STV können jeweils verschiedene Prozesse abgebildet werden. Zur Kontrolle werden parallele Sterilansätze mit Quecksilber(II)-chlorid angesetzt, um biotische von abiotischen Reaktionen zu unterscheiden. Aufgrund der zum Teil hohen Flüchtigkeit der STV (z.B. MNT) und zur Wahrung der Milieubedingungen sollte die Probenahme über ein milieusicherndes System und unter Nachlieferung von Inertgas für die entnommenen Fluidvolumina erfolgen.

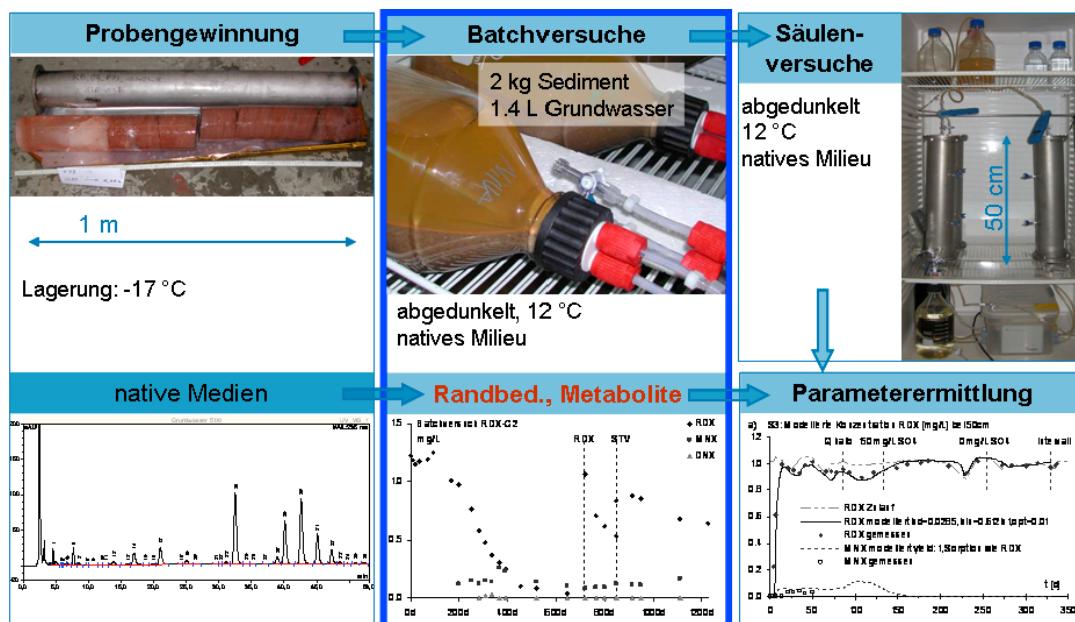


Abbildung 27 Vorgehensweise zur Ermittlung des Rückhalts und Abbaus der STV im Grundwasser (Weber)

### C4.3.3 Oberflächengewässer

Zur Untersuchung der Transformationsprozesse in Oberflächengewässern werden Batchversuche durchgeführt. Die Oberflächenwässer können bei ausreichender Belastung mit STV direkt eingesetzt werden. Zur Untersuchung der Transformationsraten bei unterschiedlichen Konzentrationen erfolgt eine Aufstockung mit der zu untersuchenden Verbindung. Zur Ermittlung der Transformationswege und zur Identifizierung der Metabolite hat sich eine Aufstockung mit der jeweiligen  $^{15}\text{N}$ -markierten Verbindung als sehr hilfreich erwiesen.

Da sich gezeigt hat, dass die photolytische Transformation der Nitroaromaten, besonders aber des TNT, sehr schnell abläuft, müssen Versuche zur mikrobiellen Transformation von STV in Oberflächengewässern in lichtgeschützten Behältern durchgeführt werden, um photolytische Paralleltransformationen auszuschließen. Auch bei der Probenaufarbeitung, der Probenlagerung und der nachfolgenden Analytik muss sorgfältig darauf geachtet werden, dass die Lösungen vor Licht geschützt werden. Dies gilt nicht nur für Versuche mit Oberflächenwässern, sondern auch für alle mikrobiellen Versuche mit Nitroaromaten wie Batchversuche mit Boden sowie Säulen- und Lysimeterversuche.

Für die Aufklärung von photolytisch bedingten Transformationen in Oberflächengewässern ist eine realistischere Aussage ermittelbar, wenn für die Untersuchungen Standortwässer mit natürlicher Belastung verwendet werden. Zusätzlich können die Proben mit markierten Leitsubstanzen aufgestockt werden. Die Markierung der eingesetzten Ausgangsverbindungen mit  $^{15}\text{N}$  ist eine kostengünstige Methode, um die Produkte in einem komplexen Reaktionsgemisch massenspektroskopisch sicher als Metabolite der Ausgangsverbindung auszuweisen. Die  $^{15}\text{N}$ -Markierung ermöglicht darüber hinaus die einfache Ermittlung der Anzahl der N-Atome im Molekül und liefert damit einen wichtigen Beitrag zur Strukturaufklärung der Verbindung. Da  $^{15}\text{N}$  als stabiles Isotop nicht radioaktiv ist, können die Reaktionen und Analysen im normalen Labor durchgeführt werden (vgl. Kapitel C4.1.3).

Zur Ermittlung des Einflusses der standortspezifischen Bedingungen empfiehlt es sich, parallele Versuche mit Reinstwasser oder in definierten Lösungen durchzuführen. Zur Standardisierung trägt eine genormte Laborapparatur bei, die eine Lichtquelle benutzt, die ein dem Sonnenlicht vergleichbares Spektrum erzeugt. Da sich die Lampenintensität verändern kann, sollte die eingestrahlte Lichtintensität mit Hilfe eines chemischen Aktiometers bestimmt werden. Als Grundlage des Verfahrens kann zum Beispiel die OECD Draft Richtlinie „Phototransformation of chemicals in water – Direct Photolysis“ (OECD 2007) herangezogen werden.

Da in realen Oberflächengewässern sowohl photolytische als auch mikrobielle Transformationsreaktionen zur gleichen Zeit nebeneinander erfolgen, ist für eine realistische Beurteilung des Verbleibs der Stoffe in Oberflächengewässern nur auf Basis eines Simulationsversuchs mit Standortwasser möglich. Diese Versuche sind kostenintensiv. Für die Beurteilung weiterer Standorte können die im TV 5 gewonnen Ergebnisse als Grundlage genutzt werden, so dass u.U. nicht immer das vollständige Untersuchungsprogramm notwendig sein wird.

## C4.4 Säulen- und Lysimeterversuche zur Quantifizierung von NA-Prozessen (Stufe II)

Die Quantifizierung der NA-Prozesse ist unerlässliche Voraussetzung für eine Prognose der natürlichen Rückhalte- und Abbauprozesse im gesättigten und ungesättigten Bereich. Um dieses Ziel zu erreichen, stehen die nachfolgend beschriebenen laborativen Methoden für die gesättigte und ungesättigte Zone zur Verfügung.



### C4.4.1 Wasserungesättigter Bereich

Die weitgehend standardisierten Laborversuche, die im Kapitel C4.3 beschrieben wurden, können durch größere Säulenversuche und Freilandlysimeterversuche in ihrer Aussagefähigkeit und Belastbarkeit erweitert werden. Dabei werden z.B. Säulen von ca. 12-20 cm Durchmesser und 60-80 cm Länge eingesetzt. Zur Erfassung der Transformationswege und zur Bestimmung von Festlegungsreaktionen werden gezielt isotopenmarkierte STV in die Säule eingebaut bzw. in einen ungestörten Lysimeter injiziert. Ziel der Säulenversuche, die mit einem realitätsnahen Wasserfluss betrieben werden, ist die quantitative Erfassung der Kinetik jeweiliger Transformationsprozesse, um so die bestmögliche Datengrundlage für eine standortspezifische Bewertung zu erhalten.

Die in der BBodSchV vorgegebenen Schüttel- und Säulenversuche zur Bestimmung der Quellstärke ergeben für STV „maximal mögliche“ Konzentrationen im Bodensickerwasser. Durch Bodenprobenahme und Bodenaufbereitung wird die ursprüngliche Lagerung der STV im ungestörten Boden zerstört und somit im Regelfall die Verfügbarkeit der STV für Transportprozesse drastisch erhöht.

Freilandlysimeter mit am Standort entnommenen ungestörten Bodenkernen von ca. 1 m<sup>3</sup> Volumen bilden das Bindeglied zwischen Laboruntersuchungen und Freiland. Wegen des hohen Aufwandes können sie nicht routinemäßig eingesetzt werden.

#### C4.4.1.1 Großsäulenversuche

Großsäulenversuche dienen der Erfassung von Abbau- und Festlegungsprozessen sowie der Bestimmung des Austrages von STV und ihrer Metabolite.

Mobilität und Abbauperioden der Stoffe in der wasserungesättigten Bodenzone können in Laborsäulen mit realitätsnahem Wasserfluss über einen Versuchszeitraum von ca. 6 bis 12 Monaten erfasst werden. Dabei wird Standortboden aus verschiedenen Tiefen entnommen und gestört in die Säulen eingebaut. Um möglichst vollständige Informationen aus den Säulenversuchen zu gewinnen wird der Einsatz von <sup>14</sup>C-markierten Referenzsubstanzen empfohlen.

Damit werden Aussagen möglich zu:

- Rückhaltekapazität des Bodens bezüglich STV (Stoffspektrum im Sickerwasser)
- Transformation der im Boden vorhandenen STV (Disappearance)
- Entstehung von mobilen Metaboliten, die mit dem Sickerwasser ausgetragen werden (Austragskinetik)
- Festlegung in der Bodenmatrix (Massenbilanz nach Ende des Versuchs und Analyse des Säulenmaterials)
- Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten (inverse Modellierung bei Versuchsende ⇒ Essentielle Eingabedaten lassen eine modellgestützte Prognose der Schadstoffausbreitung zu, vgl. Kapitel C3)

#### C4.4.1.2 Lysimeterversuche

Um realistische, rückführbare Daten zum tatsächlichen Leachingverhalten der Standortböden zu erhalten, können Versuche mit Großlysimetern mit ungestörten Bodenkernen durchgeführt werden. Die Lysimeter müssen dabei direkt am Standort entnommen und anschließend unter Freilandbedingungen untersucht werden. Der Untersuchungszeitraum beträgt ein

bis zwei Jahre. Durch Applikation  $^{14}\text{C}$ -markierter Referenzstandards können zusätzliche Informationen, insbesondere zur Mobilität unter natürlichen Bedingungen und zu Festlegungsprozessen gewonnen werden. Ergebnisse aus Laborbodensäulenversuchen können mit Hilfe der Lysimeterergebnisse interpretiert und validiert werden.

Da es sich um sehr zeit- und kostenaufwändige Untersuchungen handelt, sind Lysimeter für die standardmäßige Anwendung zur Beurteilung des NA-Potentials auf einem Standort nicht verhältnismäßig. Es steht aber mit den Lysimeteruntersuchungen eine Methode zur Verfügung, die genutzt werden kann, in Einzelfällen belastbare Daten zu gewinnen, die mit den beschriebenen Laborsystemen nicht erbracht werden können.

Exakte Daten zur Kinetik der im Boden ablaufenden Transformation, Festlegung und Verlagerung werden bei Untersuchungsende durch inverse Modellierung gewonnen.

#### C4.4.2 Wassergesättigter Bereich

An mit gesättigtem Boden gefüllten Säulen werden die Transformation und Sorption unter hinreichend natürlichen Strömungsverhältnissen untersucht. Parameter zur Beschreibung der Prozesse Sorption und Transformation werden durch inverse Modellierung ermittelt. Die Säulen werden von unten nach oben durchströmt, um gesättigte Verhältnisse abzubilden. Die Säule sollte so dimensioniert sein, dass die Aufenthaltszeit des Wassers ausreicht, um Transformationsraten im Bereich  $0,01\text{d}^{-1}$  erfassen zu können. In der Regel reichen 50 cm lange Säulen mit einer Laufzeit von etwa einem Jahr aus, um die Transformationskonstanten zu bestimmen. Das Säulenmaterial sollte weitestgehend inert sein und Randströmungen an der Wandung durch den Einbau von Schikanen unterbunden werden. Das wichtigste Instrument bei der Nutzbarmachung der Säulenversuche ist die modellgestützte Auswertung. Hierdurch wird es möglich, zum einen Parameter zu ermitteln, die die dominierenden Prozesse des Rückhalts und des Abbaus beschreiben. Zum anderen wird durch Sensitivitätsanalysen der Erkenntnisgewinn zu den einzelnen Prozessen gesteigert. Dabei wächst das Prozessverständnis in Einheit mit den Ergebnissen der Batch-Versuche und eine Übertragung der im Labor ermittelten Parameter auf die Feldbedingungen ist besser möglich (vgl. Kapitel C3 und Abbildung 27 in Kapitel C4).

### C5 Empfehlungen für die Qualitätssicherung und Erfolgskontrolle

**Alfred Preiß, Kerstin Hund-Rinke**

Bei Untersuchungen von Rüstungsaltlasten ist zu beachten, dass es sich bei dem Schadstoffinventar um Stoffgemische handelt, die reaktionsfreudige Komponenten enthalten. Daraus kann es schon bei den Probenahmen, beim Transport und bei der Probenaufarbeitung zu Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung kommen, was besondere qualitätssichernde Maßnahmen erfordert.

Die Qualitätssicherung (QS) umfasst alle Maßnahmen, die erforderlich sind, um zuverlässige und rückführbare Messergebnisse zu erhalten. Die Empfehlungen zur Qualitätssicherung beziehen sich insbesondere auf Verfahren und Vorgehensweisen, die nicht durch DIN- oder andere Normen abgedeckt sind. Existieren entsprechende Normen, so wird auf diese verwiesen. Die Empfehlungen zur Qualitätssicherung sollen dazu dienen, an unterschiedlichen Standorten vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.



### C5.1 Erfordernisse bei der Anwendung neuer Methoden

Werden neue Verfahren zur chemischen Analytik, zur Ermittlung ökotoxikologischer oder biologischer Parameter bzw. zur Modellierung eingesetzt, so sind verfahrensspezifische QS-Maßnahmen zu entwickeln, anzuwenden und zu dokumentieren.

### C5.2 Chemische Analytik

#### C5.2.1 Anforderungen an das Analysenlabor

Analysenlabore sollten nach EN DIN 45001 akkreditiert sein oder Qualitätsmerkmale erfüllen, wie sie für akkreditierte Labors gefordert werden. Ein wichtiges Kriterium ist der Nachweis über die erfolgreiche Teilnahme an STV-relevanten Ring- oder Laborvergleichsuntersuchungen. Letztere werden besonders wichtig, wenn innerhalb eines laufenden Projektes das Analysenlabor gewechselt wird.

#### C5.2.2 Probenhandhabung

##### C5.2.2.1 Probenahme

Bei der Probenahmen für Wasser wird zwischen aktiver und passiver Probenahme unterschieden. Für eine Momentaufnahme ist die aktive Pobenahme sinnvoll. Sollen auch Stoßbelastungen erfasst werden, empfiehlt sich eine zeitlich integrierende Probenahme. Diese kann bei Kenntnis der Durchflussmengen in fließenden Gewässern zur Frachtbestimmung verwendet werden (vgl. Kapitel D2.5).

Wasserproben: Bei aktiven Probenahmen von Grundwasser sollten die Grundwassermessstellen entsprechende Qualitätskriterien erfüllen (DVWK Merkblatt 245/1997). Die generelle Vorgehensweise sowie qualitätssichernde Hinweise für die aktive Probenahme von Wasserproben sind in den Richtlinien des DVWK, der LAWA und in der DIN 38402 beschrieben:

- DIN 38402-12 stehende Gewässer
- DIN 38402-13 Grundwasserleiter
- DIN 38402-15 Fließgewässer

Passive Probenahme: Die passive Probenahme kann mit Passivsammlern erfolgen. Die Beladung von Passivsammlern sollte 0,5 % des Sammlergewichtes nicht überschreiten, um Sättigungseffekte zu vermeiden. Vor dem Einsatz der Passivsammler ist daher die Kollektionszeit durch entsprechende Vorversuche bzw. Frachtabschätzungen aus evtl. vorliegenden Wasseranalysen zu ermitteln. Nach bisherigen Erfahrungen liegen die Kollektionszeiten je nach Belastung der Wässer zwischen zwei Wochen und drei Monaten.

In stark anaeroben Wässern sowie bei Außentemperaturen von mehr als 20 °C besteht verstärkt die Gefahr der mikrobiellen Zersetzung der Passivsammler. Hier sollte der Passivsampler alle zwei Wochen auf strukturelle Integrität überprüft werden. Bei sichtbarer Brüchigkeit des Passivsammlers ist die Kollektion zu beenden. Nach der Probenahme ist der Passivsampler unverzüglich lichtgeschützt in das Labor zu transportieren.

Bodenproben: Bei der Entnahme von Bodenproben unterscheidet man zwischen unterschiedlichen Verfahren, für die entsprechende DIN-Normen gelten:

- Handbohrung: DIN 19671

- Kleinrammbohrung, Rammkernbohrungen, Rotationsbohrungen, Schlauchkernbohrungen und Schürfe: DIN 4021
- Sonderprobenahme: DIN 19672, Teil 1 und DIN 4021

Umfangreiche qualitätssichernde Maßnahmen werden in den ad-hoc "Arbeitshilfen Qualitätssicherung" Teilthema 2.2: Gewinnung von Boden-, Bodenluft- und Grundwasserproben der Länderarbeitsgemeinschaft Boden (LABO) - Altlastenausschuss (ALA) beschrieben.

### C5.2.2.2 Probenkonservierung

Die Probenkonservierung ist eine qualitätssichernde Maßnahme. Sie dient dazu, den mikrobiologischen Abbau in STV-haltigen Proben zu verhindern und dadurch die ursprüngliche stoffliche Zusammensetzung der Probe beizubehalten.

Wasserproben: Allgemeine Hinweise zur Konservierung von Wasserproben enthält die DIN EN ISO 5667-3. Für kurze Zeit (z.B. während des Transportes) können STV-haltige Wasserproben durch Kühlen auf 4°C konserviert werden. Weiter kommt eine Konservierung unmittelbar nach der Probenahme durch Zugabe von Chemikalien in fester oder gelöster Form in Betracht (z.B. 1 ml gesättigte NaNO<sub>3</sub>-Lösung). Über saure Konservierungen (z.B. mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, pH 2) liegen keine Erfahrungen vor. Eine alkalische Konservierung darf nicht durchgeführt werden, da STV unter alkalischen Bedingungen sehr schnell chemisch abgebaut werden.

Weiterhin ist eine Konservierung durch Tieffrieren möglich. Hierfür dürfen keine Kunststoffgefäße verwendet und die Flaschen nur zu 8/10 gefüllt werden.

Bodenproben: Bei Bodenproben erfolgt eine Konservierung durch Tieffrieren (flüssiger Stickstoff oder Gefriertruhe). Diese hat unmittelbar nach der Probenahme vor Ort zu erfolgen.

### C5.2.2.3 Probentransport

Der Probentransport muss in enger Abstimmung mit dem Analysenlabor erfolgen. Folgende qualitätssichernde Maßnahmen werden empfohlen:

Wasserproben: Der Transport von STV-haltigen Wasserproben sollte lichtgeschützt bei 4°C erfolgen. Insbesondere, wenn die Proben leichtflüchtige Mononitrotoluole (MNT) enthalten, ist die Kühlung der Proben während des Transportes streng einzuhalten.

Bodenproben: Bodenproben sind lichtgeschützt in Kühltaschen zu transportieren.

Bodenliner sind im Feld lichtgeschützt zu verpacken und in einer Kühltruhe ins Labor zu transportieren.

### C5.2.2.4 Probenlagerung

Wegen der leichten Veränderbarkeit STV-haltiger Proben durch mikrobiologische und photochemische Einflüsse werden folgende qualitätssichernde Maßnahmen empfohlen:

Wasserproben: Die Lagerung von chemisch konservierten STV-haltigen Wasserproben muss im Dunkeln bei 4-7 °C erfolgen und sollte eine Lagerungszeit von 72 h bis zur Aufarbeitung nicht überschreiten.

Gefrorene Wasserproben sollten bei -12 °C im Dunkeln gelagert und nicht länger als sechs Monate aufbewahrt werden. Nach dem Auftauen dürfen die Proben keine Farbveränderungen oder Niederschläge aufweisen.



**Bodenproben:** Bei einer Aufarbeitung innerhalb von 24 h muss eine Lagerung im Kühl- schrank erfolgen. Bei einer späteren Aufarbeitung muss die Lagerung in einer Kühltruhe bei -18°C im Dunkeln durchgeführt werden (nicht länger als drei Monate).

**Extrakte:** Organische Extrakte aus Wasserproben und organische bzw. organisch-wässrige Extrakte aus Bodenproben sollten luftdicht verschlossen im Dunkeln bei 4-7°C gelagert und nicht länger als 3 Monate aufbewahrt werden. Zur Langzeitlagerung können Extrakte auch in der Gefriertruhe aufbewahrt werden.

### C5.2.3 Ermittlung des Schadstoffspektrums

Die Ermittlung des Schadstoffspektrums ist bei Altlasten mit sprengstofftypischen Verbindungen von besonderer Bedeutung, da diese sehr komplexe Stoffgemische darstellen und die Identifizierung der darin enthaltenen chemischen Verbindungen für die Festlegung von Leitsubstanzen von Bedeutung ist.

Als Methoden stehen die Target- und die Non-Target-Analytik zur Verfügung. Für beide Möglichkeiten sind besondere Maßnahmen zur Qualitätssicherung vorzusehen.

#### C5.2.3.1 Target-Analytik

Die qualitätssichernden Maßnahmen erstrecken sich bei der Identifizierung bekannter oder vermuteter Komponenten im Schadstoffgemisch auf den dafür notwendigen Vergleich chromatographischer und spektroskopischer Daten (Retentionszeiten, UV-, MS- und NMR-Spektren) mit denen von Referenzverbindungen oder Spektrenbanken.

Die Schadstoffkomponenten gelten nur dann als endgültig identifiziert, wenn der Vergleich mit Referenzverbindungen gegeben ist und der Vergleich mit mindestens einer chromatographischen und zwei spektroskopische Methoden Übereinstimmung zeigt.

Sind Referenzverbindungen nicht beschaffbar, so sind Qualitätskriterien für die Übereinstimmung der ermittelten spektroskopischen Daten mit denen aus den Spektrenbanken zu definieren (z.B. Matchfaktoren). In der Ergebnisdarstellung sind diese Verbindungen als vorläufig identifiziert auszuweisen.

#### C5.2.3.2 Non-Target-Analytik

Die qualitätssichernden Maßnahmen erstrecken sich bei der Strukturaufklärung unbekannter Komponenten auf den kombinierten Einsatz der Kopplungstechniken HPLC-MS und HPLC-NMR sowie die ergänzenden NMR-100 und MS<sup>n</sup>-Untersuchungen. Die Identität der mit diesen Methoden ermittelten Verbindungen ist nach erfolgter Strukturaufklärung durch Referenzverbindungen oder Literaturdaten zu bestätigen. Ist dies nicht möglich, so müssen die einzelnen Schritte und Argumente, die zu einem Strukturvorschlag führen, in einem Bericht diskutiert, begründet und auf Plausibilität überprüft werden. In der Ergebnisdarstellung sind diese Verbindungen als vorläufig identifiziert auszuweisen (Preiß et al. 2005; Preiß et al. 2007).

## C5.2.4 Ermittlung der Schadstoffgehalte

### C5.2.4.1 Probenaufarbeitung

Wasserproben: Bei der gesamten Probenaufarbeitung (Filtration, Zentrifugation, Aufkonzentrierung) ist auf Veränderungen der Probe (Farbe, Trübung, Niederschläge) zu achten. Etwaige Veränderungen sind zu dokumentieren.

In der Regel erfolgt eine Aufkonzentrierung der STV aus wässrigen Proben über eine flüssig/flüssig-Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel oder über eine Festphasenextraktion. Bei Anwendung der Festphasenextraktion sind Wiederfindungen zu quantifizieren und geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um den Durchbruch einzelner Komponenten zu verhindern. Spezielle Varianten der Festphasenextraktion richten sich nach dem verwendeten Trennverfahren. Angaben zur Festphasenextraktion von STV im Zusammenhang mit der Bestimmung von STV mittels HPLC finden sich in der DIN-38407-21, mittels GC in der DIN 38407-23. Speziell für die Anreicherung polarer STV sei auf den methodischen Anhang bzw. die Literatur verwiesen. Eine Veröffentlichung ist durch Preiss et al. in Vorbereitung und wird voraussichtlich 2008 publiziert.

Bodenproben: Angaben zur Aufarbeitung von Bodenproben und die dabei einzuhaltenden Qualitätssicherungsmaßnahmen sind in der Arbeitsvorschrift "Gaschromatographische Bestimmung von ausgewählten sprengstofftypischen Verbindungen mittels Kapillargaschromatographie in Feststoffen aus dem Altlastenbereich" enthalten, die vom Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie erstellt wurde (Baumgarten & Herrmann 2006).

Gegenwärtig werden im Rahmen des DIN Arbeitskreises NA 119-01-02-02-53 weitere Methoden zur Aufarbeitung von Bodenproben getestet und für eine Normung vorbereitet. Auch darin werden qualitätssichernde Maßnahmen enthalten sein.

### C5.2.4.2 Analyse

Für die Quantifizierung von STV in den angereicherten Extrakten werden sowohl GC-Methoden (DIN-38407-17, DIN-38407-23) als auch HPLC-Methoden (DIN-38407-21) eingesetzt. Zur Bestimmung polarer STV mittels HPLC nach Probenanreicherung bzw. Direktinjektion sei auf den methodischen Anhang (E2) und die dort aufgeführten qualitätssichernden Maßnahmen verwiesen.

### C5.2.4.3 Analysenbericht

Die an einen Analysenbericht zu stellenden Qualitätskriterien sind in den LABO/ALA Arbeitshilfen zur Qualitätssicherung in der Altlastenbearbeitung beschrieben. Bei Anwendung spezieller Techniken (z.B. Non-Target-Analytik, Passivsampler) sind die Ergebnisse in erweiterter Form darzustellen, wobei speziell auf ihre Belastbarkeit einzugehen ist.

## C5.3 Ökotoxikologische und biologische Testverfahren

Ökotoxikologische und biologische Verfahren werden mit Boden bzw. wässrigen Proben (Bodeneluat, Sickerwasser, Grundwasser) durchgeführt. In Kapitel C4.2.2 ist die Zielrichtung der verschiedenen Methoden dargestellt.

Im Gegensatz zur chemischen Analytik werden mit ökotoxikologischen und biologischen Parametern alle vorliegenden Schadstoffe als Summe ermittelt. Spezifische Vorgaben in Abhängigkeit vom Schadstoffspektrum gibt es somit nicht. Weiterführende Informationen sind



u.a. in den Kapiteln 4 und 9.3.8 des Leitfadens des BMBF-Forschungverbundes „Biologische Verfahren zur Bodensanierung“ nachzulesen (FKZ 1491064).

### C5.3.1 Probenahme, Transport, Probenlagerung

Die Probenahme für ökotoxikologische und biologische Untersuchungen sollte vorzugsweise an den gleichen Stellen erfolgen, an denen die Proben für die chemische Analytik entnommen werden, um einen Vergleich der Ergebnisse zu gewährleisten. Als Konservierung ist nur Kühlung oder Einfrieren gestattet. Eine Konservierung von Wasserproben durch einen Chemikalienzusatz wie im Rahmen des Schadstoffnachweises über chemische Analytik praktiziert, ist nicht möglich. Die Untersuchung der Proben hat möglichst rasch nach der Probenahme zu erfolgen.

Nähere Informationen bezüglich der Lagerung von Bodenproben im Labor sind der ISO/CD 18512 "Soil Quality – Guidance on long and short-term storage of soil samples" zu entnehmen. Sind Untersuchungen mit Bodeneluaten bzw. Wasserproben geplant, sollten diese maximal 72 h nach Eluatherstellung beginnen bzw. bei länger andauernden Untersuchungen (Vorprüfung zur Ermittlung des Konzentrationsbereichs und Hauptprüfung) maximal 10 Tage nach Eluatherstellung abgeschlossen sein. Die Lagertemperatur sollte  $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$  betragen. Ist eine längere Lagerdauer erforderlich, sind neue Bodeneluate herzustellen. Gegebenenfalls sind hierfür Bodenrückstellproben vorzusehen. Wasserproben, die nicht wiederzugewinnen sind, müssen eingefroren werden, wobei eine Veränderung der Proben beim Auftauen nicht ausgeschlossen werden kann (z.B. Bildung eines Niederschlages, Veränderung des Schadstoffspektrums bzw. der -konzentration).

### C5.3.2 Probenaufbereitung

Die Herstellung von Bodeneluaten sollte nach ISO/DIS 21268-1 "Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing - Part 1: Batch test using a liquid to solid ration of 2 l to 1 kg" erfolgen.

Die Vorbereitung der Bodenproben für terrestrische ökotoxikologische und biologische Tests erfolgt verfahrensspezifisch und ist in den jeweiligen Verfahren beschrieben.

### C5.3.3 Ermittlung ökotoxikologischer und biologischer Parameter

Aus der Sicht der Qualitätssicherung sollten bevorzugt standardisierte Verfahren herangezogen werden. In vielen standardisierten Verfahren zur Erfassung des ökotoxischen und genotoxischen Potentials (z.B. Tests mit Pflanzen, Regenwürmern, Collembolen) sind testspezifische Validitätskriterien (z.B. Berücksichtigung von Referenzsubstanzen, geforderte Ergebnisse im Kontrollansatz) in den Richtlinien aufgeführt. Sie dienen dem Nachweis der Vitalität und Sensitivität der Testorganismen bzw. dem Beleg der korrekten Testdurchführung. Eine Ausnahme bilden die Untersuchungen mit bodenbürtiger Mikroflora.

Die genannten Kriterien sind einzuhalten und entsprechend zu belegen. Das Führen von Kontrollkarten wie im Rahmen der Akkreditierung gefordert, stellt eine praktikable Möglichkeit zur Dokumentation und zum frühzeitigen Erkennen von negativen Tendenzen dar.

Für zahlreiche Methoden (z.B. molekularbiologische Verfahren, Aktivitätsuntersuchungen mit bodenbürtiger Mikroflora) existieren keine festgeschriebenen Validitätskriterien. Werden derartige Untersuchungen als Zusatzinformation zur chemischen Analytik benötigt, hat methodenspezifisch eine eigene Qualitätssicherung zu erfolgen, die zu begründen und nachzuweisen ist.

Sind Methoden vorgesehen, für die keine standardisierten Richtlinien vorliegen, hat eine entsprechende Validierung zu erfolgen. Diese beinhaltet eine detaillierte Messvorschrift und den Beleg der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Des Weiteren ist der Beleg zu erbringen, dass das Verfahren geeignet ist, die gewünschte Aussage zu erbringen. Hierbei ist die jeweilige Matrix zu berücksichtigen. Häufig werden die Verfahren an einfachen Matrices entwickelt. Bei einer Verfahrensübertragung auf Boden, Grundwasser oder Sickerwasser können Matrixeffekte auftreten, die die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe verändern (z.B. Komplexierung der Schadstoffe durch proteinreiche Nährösungen).



## Teil D Fallbeispiele / Referenzstandorte

### D1 Die Referenzstandorte des TV 5

Die drei Standorte des TV 5 werden durch sehr unterschiedliche geologische Verhältnisse geprägt. Am Standort Torgau/Elsnig stellt sich die geologische Situation im Quellbereich aufgrund von aufgestellten Kohleschichten kompliziert dar. Zur besseren Verfolgung der Prozesse wird an diesem Standort der Poren-GWL für die natürliche Schadstoffminderungsprozesse im Abstrom der Rüstungsaltlast betrachtet. Über diesen GWL standen umfassende Daten aus vorangegangenen Untersuchungen und Modellierungen zur Verfügung.

Für die Standorte Clausthal-Zellerfeld und Stadtallendorf ist ein Kluft-GWL charakteristisch. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden besteht jedoch in ihrer Morphologie, die eine Grundwasserneubildung auf dem Standort Clausthal-Zellerfeld weitestgehend verhindert. Hier wurden im Wesentlichen nur Sickerwasserprozesse nachgewiesen, die nach einem Niederschlagsereignis entstehen und umgehend zu Tal in die Vorfluter gelangen.

An allen drei Standorten des TV5 finden Schadstoffminderungsprozesse statt, wobei der jeweilige Anteil unterschiedlich ist. Die Standortverhältnisse bedingen letztlich, welche der Prozesse vorrangig ablaufen. Offensichtlich ist die Festlegung im Oberboden dabei ein quantitativ bedeutsamer Prozess.

Die Beschreibungen in den nachfolgenden Kapiteln verdeutlichen, dass den Schadstoffminderungsprozessen der STV ein sehr komplexes Zusammenspiel verschiedenster Reaktionsabläufe zugrunde liegt. Eine zentrale Rolle spielen immer wieder die standortspezifischen Faktoren. Sie beeinflussen wesentlich die Transformationsprozesse, die in der ungesättigten und gesättigten Zone sowie im Oberflächengewässer stattfinden. Diese generell ablaufenden Prozesse erlauben verschiedene Szenarien für einzelne Standorte abzuleiten (vgl. auch Kapitel C1).

Nur eine genaue Kenntnis der Transformationsprozesse am konkreten Standort ermöglicht die Berücksichtigung von Schadstoffminderungsprozessen in sanierungsbegleitenden Maßnahmen und bei der Entwicklung von MNA-Konzepten.

Standort	Fragestellung	Einsatzbereich	Antworten
Clausthal-Zellerfeld	Verhalten partikulär vorhandener und inhomogener Nitroaromaten-Kontamination	Ungesättigter Bereich TNT-belasteter Oberboden  -Vorwiegend aerobe Reaktionen. (Carboxylierung; Abspaltung einer Nitrogruppe, Decarboxylierung von Benzoesäuren) Schneller Sickerwasserabfluss bis zum Erreichen des Oberflächenwassers. (vorwiegend anaerobe Reaktionen, Reduktion von Nitrogruppen)	Verhalten der Quelle hinsichtlich Transport und Reaktion /Bildung von Nitroaromaten Metaboliten  Einfluss der Art und des Ausmaßes diskontinuierlicher Auswaschprozesse

Stadt-allendorf	Klärung von Rückhalt, Transport und ggfs. Transformation von DNT, TNT und NT zu den Aminoaromaten oder polaren Verbindungen unter aeroben Bedingungen.	Gesättigter Bereich Kluftgrundwasserleiter vorwiegend Adsorption und Desorption abiotische und biotische Transformation vermutet	Ausbreitungsverhalten in Abhängigkeit der hydraulischen Bedingungen Umwandlung von Nitrotoluolen.
Torgau/ Elsnig	Klärung von Transport und Transformation von DNT, NT, TNT, RDX und der polaren Verbindungen	Gesättigter Bereich Porengrundwasserleiter Einfluss unterschiedlicher Mi lieumbedingungen auf die STV- Transformation unter in situ Bedingungen  Untersuchungen im Labor- und Feldmaßstab	Transformation und Transport von STV und Metaboliten in Abhängigkeit der Mi lieurbedingungen  Ausbreitungsverhalten in Abhängigkeit der hydraulischen Bedingungen



## D2 Referenzstandort Clausthal-Zellerfeld

### Nutzung von Schadstoffminderungspotentialen in TNT-belasteten Oberböden am Standort Clausthal-Zellerfeld

Klaus Steinbach, Barbara Herrmann, Rainer Haas

#### D2.1 Zusammenfassung

Im Oberboden und im Oberflächenwasser des Standortes konnten natürliche Schadstoffminderungsprozesse nachgewiesen und charakterisiert werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es sich bei den aufgefundenen Nitrobenzoësäuren nicht ausschließlich um Nebenprodukte der ehemaligen TNT-Produktion handelt, sondern dass diese Verbindungen sowohl im Boden als auch im Oberflächenwasser neu gebildet werden können. In Batchversuchen mit Oberboden des Standortes konnte die Bildung der oxidierten Metabolite 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure und 4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol aus 2,4,6-Trinitrotoluol nachgewiesen werden. Da beim Einsatz von 2-Amino-4,6-dinitrotoluol auch 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure und beim Einsatz von 4-Amino-2,6-dinitrotoluol auch der 4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass die Oxidation zu diesen Verbindungen erst nach erfolgter Reduktion einer Nitrogruppe des Trinitrotoluols möglich ist. Dies wird durch eine Arbeit bestätigt, die die enzymatische Oxidation von 2-Amino-4,6-dinitrotoluol zum Benzylalkohol beschreibt (Johnson et al. 2001). Die mikrobiologische Bildung der 2,4,6-Trinitrobenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden. Die im Oberflächenwasser des Standortes gefundene Trinitrobenzoësäure ist entweder ein oxidatives Nebenprodukt der Produktion oder ein photolytisches Transformationsprodukt des Trinitrotoluols. In Batch- und Säulenversuchen mit Boden konnte gezeigt werden, dass die polare Trinitrobenzoësäure zu 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure reduziert werden kann. Durch Decarboxylierung kann sich das stark ökotoxische 1,3,5-Trinitrobenzol bilden, welches jedoch mikrobiell schnell weiter transformiert wird. Es konnte gezeigt werden, dass diese Transformationsreaktion zu einer erheblichen Verminderung des ökotoxischen Potentials führt.

Da die untersuchten mikrobiologischen Reaktionen in Oberboden, Bodenlösung und Oberflächenwasser cometabolisch verlaufen, zeigten sie alle eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration der eingesetzten Kohlenstoffverbindung, d.h. die Menge der zur Verfügung stehenden C-Quellen begrenzt die Transformationsraten. Die Zugabe einer verwertbaren C-Quelle führte zu einer Erhöhung der Transformationsgeschwindigkeit. Eine signifikante Veränderung des Spektrums der Reaktionsprodukte konnte nicht nachgewiesen werden, solange durch die Zugabe der C-Quelle das Redoxpotential nicht deutlich verändert wird.

In Batchversuchen mit Wasser aus dem unteren Pfauenteich zeigte sich, dass die photolytische Transformation von TNT wesentlich schneller abläuft als die mikrobielle. Die Hauptprodukte der Photolyse sind 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure, 5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrobenzoësäure. Auch die Aminodinitrotoluole bildeten photolytisch die jeweiligen Aminodinitrobenzoësäuren. Einen wesentlichen Einfluss auf die Transformationsraten der Photolyse hatten die im Wasser gelösten Huminstoffe, wie durch Vergleichsversuche mit Reinwasser gezeigt wurde. Die Photolyse findet auch in den Pfauenteichen statt, da in den Sommermonaten am Auslauf des unteren Pfauenteichs als Hauptprodukt nur 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure in geringen Konzentrationen (ca. 4 µg/l) neben wenig 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und der Azoxyverbindung nachgewiesen werden kann, jedoch kein TNT und keine Aminodinitrotoluole. Diese Photolyse stellt offensichtlich einen wirksamen natürlichen Prozess zur Schadstoffminderung im

Oberflächenwasser dar, da die im Auslauf nachgewiesene Menge an 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure nur ca. 5-10 % der Photolyseprodukte des TNT ausmacht. Da sonst keine weiteren Produkte in signifikanten Mengen nachgewiesen werden konnten, sind die restlichen Photolyseprodukte entweder weiter abgebaut worden oder wurden in den Teichen am Boden der gesättigten Zone festgelegt.

## D2.2 Problemstellung, Ziel und Arbeitsprogramm

Der Standort Claustal-Zellerfeld ist eine ehemalige Sprengstoff-Fabrik im Westharz, in der von 1939 – 1945 insgesamt ca. 105.000 t 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) produziert und ca. 1.300 t in der Tonsilanlage aufgearbeitet wurden. Das Werksgelände umfasste ca. 120 ha einer überwiegend mit Fichten bewaldeten Fläche. Der Schadstoffaustausch aus dem Werksgelände erfolgt vorwiegend über das Sicker- und Oberflächenwasser, das über Vorfluter größtenteils in die Pfauenteiche gelangt, die im Einzugsgebiet der Harz-Wasserwerke liegen. Der Boden des Werksgeländes ist vorwiegend mit TNT, den reduzierten Primärmetaboliten, den Amino-dinitrotoluolen, und mit Nebenprodukten aus der Produktion belastet.

In Oberflächenwässern, die auch Anteile von Sickerwässern enthalten, findet man vorwiegend 2,4,6-Trinitrotoluol, 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB), die reduzierten Metabolite des Trinitrotoluols und die polaren Nitrobenzoësäuren in teilweise erheblichen Konzentrationen.

Da über den Mechanismus der Bildung, die toxikologische Relevanz, das Transportverhalten im Boden und die weiteren Transformationsreaktionen dieser Verbindungen im Boden und im Oberflächenwasser bislang nur wenige Erkenntnisse vorliegen, können die Ziele des Teilvorhabens wie folgt zusammengefasst werden:

- Aufklärung der Reaktionswege der aeroben Metabolisierung von 2,4,6-Trinitrotoluol im Oberboden und im Wasser
- Aufklärung der weiteren Reaktionen der polaren Umwandlungsprodukte im Boden und im Oberflächenwasser
- Untersuchungen zum Transportverhalten der polaren TNT-Metabolite im Boden
- Untersuchung der Wechselwirkung der polaren TNT-Metabolite mit der organischen Matrix des Bodens
- Entwicklung und Überprüfung geeigneter Analysenmethoden zur Überwachung dieser Prozesse
- Kontinuierliches Monitoring des Schadstoffaustausches aus dem Bodenkörper mit Passivsammlern
- Validierung des Passivsammlerverfahrens

Das Arbeitsprogramm umfasst:

- Batchversuche mit Standortboden, Bodenlösungen und Oberflächenwasser zur Untersuchung mikrobieller Transformationsreaktionen
- Batchversuche mit Oberflächenwasser zur Untersuchung der photolytischen Transformationsreaktionen
- Synthese und Einsatz von <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen zur Identifizierung von Metaboliten
- Säulenversuche mit Standortboden zur Ermittlung der Sorptionseigenschaften des Bodens und der Mobilität der polaren Transformationsprodukte
- Sickerwassermanagement mit Passivsammlern an ausgewählten Messstellen



- Versuche zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Passivsammler-Methodik
- Untersuchung der mikrobiologischen Standfestigkeit der Passivsammler
- Vergleichsuntersuchung Passivsammler und aktive Probenahme
- Untersuchungen zum Einfluss von Fremdstoffen auf die Sorptionsraten
- Versuche zur Rückextraktion beladener Passivsammler

## D2.3 Grundlagenermittlung

### D2.3.1 Angaben zum Standort

#### D2.3.1.1 Kurzer Abriss der Historie

In der Tabelle 35 ist die Historie des Standortes Clausthal-Zellerfeld von der Erwerbung der Fläche durch die Montan AG 1935 bis zur Rückgabe an die Montan AG 1950 dokumentiert (Braedt et al. 1998).

Tabelle 35 Historie des Standortes Clausthal-Zellerfeld

Zeit	Ereignis/Prozess
1935-1940	Die Montan AG erwirbt von der Preußischen Staatsforstverwaltung eine insgesamt 116,9 ha große Fläche
1935-1938	Errichtung des Werkes
Juni 1939	Beginn der TNT-Produktion zunächst Ableitung der neutralisierten sauren Abwässer ins Große Mönchstal bzw. Versickerung in drei Schächten südlich des Mönchskopfes - jedoch keine zufriedenstellende Lösung des Abwasserproblems daraufhin Ableitung der Sauerwässer in den Lange bzw. Polstertaler Teich Ableitung der Sauerwässer über einen 10 km langen Entwässerungskanal in die Kleine Bremke
06.06.1940	Explosion der Tri-Nitrierung
Feb. 1942	Beginn der Verpressung der Sauerwässer in 3 Schluckbrunnen bei Petershütte Errichtung der Tonsilerde-Anlage zur Rückgewinnung von TNT-Abfällen (auch aus anderen TNT-Werken, Kapazität 100 Tonnen TNT pro Monat)
07.10.1944	Bombardierung des Werkes mit weit reichenden Folgen für die Sprengstoff-Produktion und Füllung
13.04.1945	Einmarsch der US-Armee
Mai/Juni 1945	Übernahme durch die Britische Besatzungsmacht
1947-49	Demontage und Sprengung der Produktionsgebäude
01.07.1950	Rückgabe an die Montan AG

Die Abbildung 28 basiert auf der Geologischen Karte von 1971 sowie Erkenntnissen aus der Liegenschaftsbearbeitung bis 2000. In ihr ist das Werksgelände in einer Übersicht dargestellt.

Besonders hervorzuheben sind die Bereiche der Produktion und Abfüllung, die als höher kontaminiert ( $>100 \text{ mg/kg}$  Boden) einzustufen sind, während weite Bereiche des Geländes als mittel ( $>1 <100 \text{ mg/kg}$ ) bis schwach ( $<1 \text{ mg/kg}$ ) einzustufen sind. Das Gebäude Nr. 421

wird als so genannte "Tonsilanlage" bezeichnet. Hier wurde TNT auch aus anderen Produktionsstandorten mittels Magnesiumsilikaten, auch als "Fuller's earth" bezeichnet, aus Produktionswässern rückgewonnen.

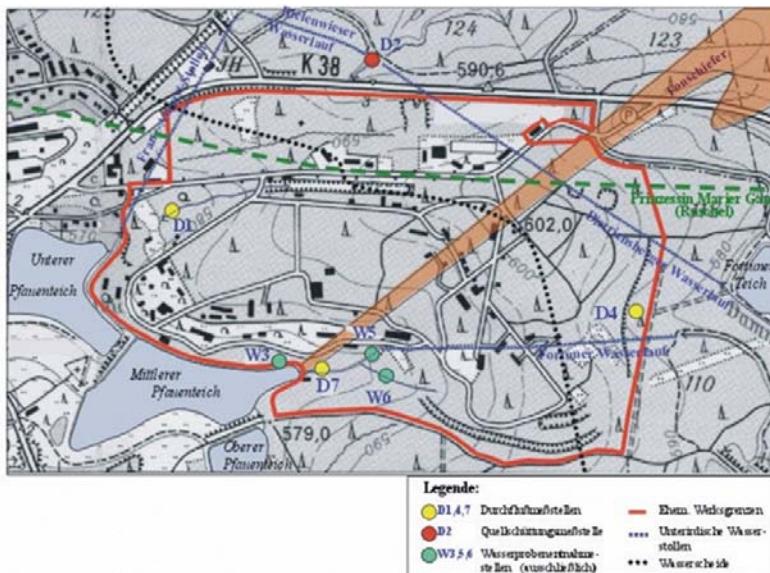


Abbildung 28 Lageplan des Werksgeländes „Werk Tanne“

Bereits mit Beginn der Sprengstoffproduktion 1939 zeichnete sich das Problem der Beseitigung anfallender Produktionsabwässer ab. Die ursprünglich geplanten 300 m<sup>3</sup>/Tag wurden bereits in der Anfangsphase mit 1.500 m<sup>3</sup>/Tag weit überschritten. Bis zum Jahr 1941 stiegen die Abwassermengen sogar auf bis zu 4.000 m<sup>3</sup>/Tag an. Die zunächst geplante Versickerung in Sickerschächten auf dem Werksgelände musste aufgrund der dichten Tonschiefer im Untergrund aufgegeben werden. Man behalf sich mit der Einleitung der Abwässer in Oberflächengewässer der Umgebung (Langer Teich, ca. 1,4 km nördlich gelegen und Polstertaler Teich, ca. 2,5 km westlich gelegen; später über einen ca. 10 km langen Entwässerungskanal in die Kleine Bremke).

Die Produktion wurde im Oktober 1944 durch einen Bombenangriff stillgelegt. Nach Kriegsende im Mai 1945 wurde das Werk von der britischen Besatzungsmacht demontiert und teilweise gesprengt.

Bei der TNT-Produktion fielen giftige, intensiv gefärbte Abwässer an, deren Beseitigung erhebliche Probleme verursachte (Fischsterben in den Vorflutern) und immer noch verursacht (z.B. Auffinden von Giftstoffen im Trinkwasser im Einzugsbereich der Schluckbrunnen in Osterode/Petershütte).

Da die bei der TNT-Produktion anfallenden Abwässer stark sauer waren, wurden sie mit Kalk neutralisiert, wobei große Mengen an Kalkschlamm anfielen. In diesem blieben auch Schadstoffe aus dem Abwasser zurück. Die Kalkschlämme wurden außerhalb des eigentlichen Werksgeländes in den Uferbereichen der unmittelbar im Südwesten an das Werksgelände angrenzenden Teichen, des Unteren und des Mittleren Pfauenteiches, abgelagert.



### D2.3.1.2 Bislang durchgeführte Arbeiten

Tabelle 36 Am Standort Clausthal-Zellerfeld durchgeführte Arbeiten

Zeit	Durchgeführte Arbeiten
1971	Abwasserplan
1980	Räubericht Kampfmittelbergungsdienstes (KBD)
1988	Räubericht KBD
Nov 1988	Bestandsaufnahme und Erstbewertung
Okt 1989	Erfassbarkeit von Rüstungsaltlasten durch Luftbildauswertung
Feb. 1990	Ermittlung von Durchlässigkeitsbeiwerten ( $k_f$ ) auf dem Betriebsgelände „Tanne“ bei Clausthal-Zellerfeld
Jun 1991	Reinigung kontaminierten Sickerwassers vor Einleitung in den Mittleren Pfauenteich
1990	Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltlasten in Niedersachsen, Standort „Werk Tanne“, Clausthal-Zellerfeld
Dez 1992	Bericht über weitergehende Untersuchungen der Oberflächengewässer und zur hydrogeologischen Situation des Werksgeländes „Werk Tanne“
Jun 1993	Abschätzung des Gefährdungspotentials Standort "Werk Tanne - Pfauenteiche" Clausthal-Zellerfeld
Dez. 1995	Inbetriebnahme einer Sickerwasserreinigungsanlage (Sanierung)
Apr 1996	Theoretische Wasserbilanz für das "Werk Tanne" in Clausthal-Zellerfeld
Okt 1997	Ermittlung kontaminierte Zuläufe zum Mittleren und Unteren Pfauenteich
Feb. 2001	Strukturgeologische Gefügeanalyse im Rahmen der Gefahreneinschätzung „Wirkungsgrad Sickerwasser für das Gelände „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld
Mai 2001	BMBF – Verbundvorhaben 6: Maßstabsgerechte Erprobung biologischer Verfahren mit Erfolgskontrolle auf dem Standort „Werk Tanne“ bei Clausthal Zellerfeld
Jun 2001	Kartierung der Wasserzutritte im Dietrichsberger-, Fortuner- und Franz-August-Wasserlauf im Bereich der Liegenschaft „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld / Westharz, im Rahmen „Wirkungsgrad Sickerwasser“, Stosskartierung
Okt 2001 - Mrz.2002	Gefährdungsabschätzung Wirkungspfad Sickerwasser für die Liegenschaft "Werk Tanne"
Feb. 2005	Zusammenfassende Gefährdungsabschätzung für den Mittleren und Unteren Pfauenteich in Clausthal-Zellerfeld
Mrz 2004	Voruntersuchung zur abschließenden Gefährdungsabschätzung „Werk Tanne“/ Pfauenteiche
Jun 2004	Voruntersuchung zur Reduzierung der Schadstoffausträge der Teileinzugsgebiete D1 und D4a für die Liegenschaft "Werk Tanne"
Nov 2003 – Mai 2005	Monitoring Oberflächenwasser Teileinzugsgebiete D1 und D4a, für die Liegenschaft "Werk Tanne"
1993	Topographische Karten 1:1.000, für die Liegenschaft "Werk Tanne"
1995-2005	Jahresberichte Sickerwasserreinigungsanlage
Juli 2005	Überprüfung der Belastungsprofile der Teileinzugsgebiete D1 und D4a für die Liegenschaft "Werk Tanne"
Nov 2005	Belastungsprofil der Kanalisation im Einzugsbereich der Sickerwasserreinigungsanlage, "Werk Tanne" Clausthal-Zellerfeld

Zeit	Durchgeführte Arbeiten
Mai 2006	Konzept zur Sanierungsuntersuchung und zum Sanierungsplan nach BBodSchG und BBodSchV für das Teileinzugsgebiet D4a der ehemaligen Sprengstofffabrik „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld
Juni 2007	Orientierende Untersuchung ehem. Sprengstofffabrik „Werk Tanne“, Ergebnisbericht Abschnitt A 4, Grundstück CLM, b.i.g.
Juni 2007	Orientierende Untersuchung ehem. Sprengstofffabrik „Werk Tanne“, Ergebnisbericht Abschnitte A 6 , A 7, A 8, b.i.g.

### **D2.3.1.3 Geologie/Hydrogeologie**

#### **D2.3.1.3.1 Geologie**

Die Clausthaler Hochfläche (550 - 600 m üNN) und das Gelände „Werk Tanne“ gehören zum Westharz und liegen im Bereich der Clausthaler Kulmfaltenzone, in der Gesteine des Unterkarbons in einer Mächtigkeit von weit über einem Kilometer auftreten. Die ausstreichenden Festgesteine sind monotone dunkelgraue Tonschieferfolgen in Wechsellagerung mit kleinen Grauwackenbänken. Vereinzelt treten auch im Streichen durchhaltende dickbankige Grauwackenzüge auf. Altersmäßig gehören die Schichten dem Unterkarbon (cu III β) an und werden über Leitfossilien (Goniatiten) in vier Zonen unterteilt.

Durch die Harzfaltung sind die Schichten in SW-NE verlaufende Sättel und Mulden verfaltet, die das Gelände in ein östliches und westliches Gebiet untergliedern. Innerhalb dieser Großfalten sind Spezialfalten vorhanden, wie in der Uferzone von Mittlerem und Unterem Pfauensteich erkennbar.

In Folge der tektonischen Beanspruchung bei der Faltung treten im Gestein kleintektonische Trennflächen auf (Schieferung, Klüftung). Während der Schieferung im Bereich des Werksgeländes keine größere Bedeutung zukommt, sind Kleinklüfte dagegen ausgeprägt. Gemessen wurden bei früheren Untersuchungen Scharen von Scherklüften sowie besonders in Grauwacken vertreten Querklüfte. Die Kluftlängen bewegen sich im dm-Bereich, wobei die Klüfte oberflächennah eng geschart in Verbindung stehen.

Der Bergbau hat eine Vielzahl untertägiger Stollensysteme geschaffen, darunter auch so genannte Wasserlösungsstollen, die zur Abführung des Bergwassers und des energetisch genutzten Wassers aus dem oberirdischen Wasserregal dienten. Südwestlich des Standortes Clausthal-Zellerfeld verläuft der Burgstätter Gangzug, der mit seinen Stollensystemen bis an das Werksgelände heranreicht.

#### **D2.3.1.3.2 Hydrogeologie**

Die Gesteinsporosität der Grauwacken und Tonschiefer ist bedeutungslos und kommt in den gefalteten Gesteinsschichten des Paläozoikums des Harzes als Wasserwegsamkeit nicht in Betracht.

Für die Wasserwegsamkeit sind jedoch Störungen und Verwerfungen bedeutsam, die das Festgestein durchschlagen und häufig als erzführende Gangsysteme (Oberharzer Erzgänge) bergmännisch interessant sind und seit Jahrhunderten untertägig abgebaut wurden oder als so genannte „Ruscheln“ taube Zerrüttungszonen darstellen.

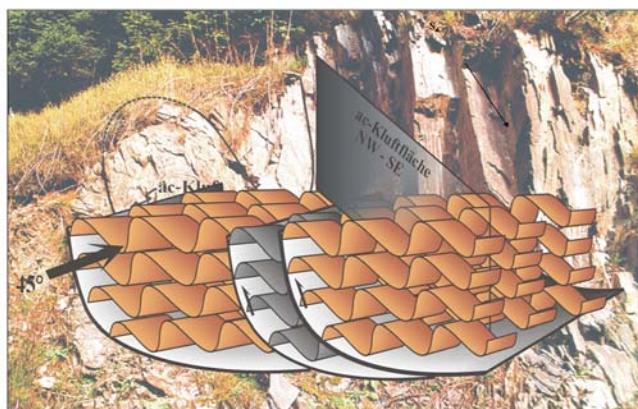


Abbildung 29 Schematisches Profil der geologischen Verhältnisse mit relevanten Trennflächen

Das Potential der Klüftung der Grauwacken/Tonschiefer-Wechselfolge für Wasserspeicherung und Wasserleitfähigkeit wird in hydrogeologischen Arbeiten im Allgemeinen positiv bewertet. Das gilt aber ganz offenbar nur für den oberflächennah entspannten Bereich bzw. für freistehende Geländebereiche wie Einzelberge, Umlaufberge in mäandrierenden Flusssystemen und Ähnlichem. Im Bereich der im Untersuchungsgebiet kartierten Wasserläufe spielen die Kluftgefüge als Wasserleiter aber offenbar nur eine untergeordnete Rolle, da die Gesteine der Hochfläche des Westharzes durch das geringe Relief noch gut in das Spannungsfeld der Oberkruste der Erde einbezogen sind und die sonst in reliefiertem Gelände aufgelockerten (entspannten) Kluftgefüge fehlen. Sie werden nur in Verbindung mit gescherten Schichtflächen als Kluftwasserleiter in einer auflagernden Grauwackenbank interessant.

Die deutlich ausgeprägte Querklüftung (AC-Klüfte), die etwa senkrecht zu den Faltenachsen verlaufende und steil einfallende Klüfte bildet, bekommt als Wasserleiter nur Bedeutung in Verbindung mit Schichtfugen. Im Einzugsbereich des Flusses Innerste ist daher die Grundwasserfließrichtung bevorzugt schichtflächenparallel nach SW ausgerichtet.

Hydrographisch entwässert das Werksgelände überwiegend zum Flussgebiet der Innerste. Der östliche Teil des Werksgeländes entwässert über Kleines und Großes Mönchstal, Langetal, Hellertal und Schwarzes Wasser zur Okertalsperre. Die Wasserscheide verläuft in nördlicher Richtung und quert das Werksgelände über die topographische Höhe 602,0 m üNN bei Gebäude 465 nach Nordwesten. Entsprechend dem Verlauf der Wasserscheide wird das Werksgelände im Wesentlichen durch drei Vorfluter entwässert, die nicht näher bezeichnet sind. Westlich der Wasserscheide (Einzugsgebiet Innerste) entwässert jeweils ein Vorfluter in den Unteren und in den Mittleren Pfauenteich. Der den östlichen Bereich des Untersuchungsgeländes entwässernde Vorfluter führt nur im hydrologischen Winterhalbjahr Wasser.

Neben den natürlichen Abflussverhältnissen besteht eine Reihe künstlich angelegter Anlagen des bergbaulichen Wasserregals wie aufgestaute Teiche, Wassergräben und Wasserstollen, die das Abflussregime entscheidend verändern. Daneben beeinflussen auf dem Gelände des "Werkes Tanne" die baulichen Anlagen des Sprengstoffwerkes selbst das Abflussverhalten. So wirkt beispielsweise die heute defekte Kanalisation in dem nur gering wasserleitenden Boden drainierend. Ein Teil des aus der Kanalisation austretenden Sickerwassers wird im südlichen Bereich der Liegenschaft seit 1994 gefasst und einer Sickerwasserreinigungsanlage zugeführt. Das gereinigte Wasser wird in den Mittleren Pfauenteich geleitet.

### D2.3.1.3.3 Boden

Der Bodentyp der Boden-Proben vom Standort wurde nach Korngrößen-Analysen der Humboldt-Universität Berlin (HUB) als „stark schluffiger Lehm“, LU4 nach DIN 4220 bzw. „schluffiger Lehm“ nach DIN ISO 11277 bestimmt, der darüber hinaus durch einen hohen Humusanteil von ca. 16 % und einen sauren pH-Wert von 4,5 charakterisiert ist.

Für die Lysimeteruntersuchungen (vgl. Kapitel D2.6.4) wurden mehrere Bodenproben in der Nähe der ehemaligen Tonsilerde-Anlage entnommen und charakterisiert. Der Bodentyp variiert im Bereich Lehm / schluffiger Lehm, wie der nachfolgenden Abbildung entnommen werden kann. Der pH lag mit 3,3 bis 5,2 im stark sauren Bereich, der TOC war mit 6,8 bis 7,3% nicht so hoch, wie oben beschrieben, aber immer noch auf einem für Böden sehr hohen Level.

Die Ursache für den hohen organischen Bodenanteil und auch für den sauren pH ist in der Jahrzehnte bzw. Jahrhunderte andauernden Fichtenbewaldung zu suchen. Die Nadelbewaldung verursachte die Ausbildung einer Streuschicht durch abfallende Nadeln und Zweige. Die allmähliche Streuschichtzersetzung bewirkt dann eine Rohhumusaufgabe des Bodens, die wiederum zu der für Nadelwaldböden typischen Bodenversauerung führen kann.

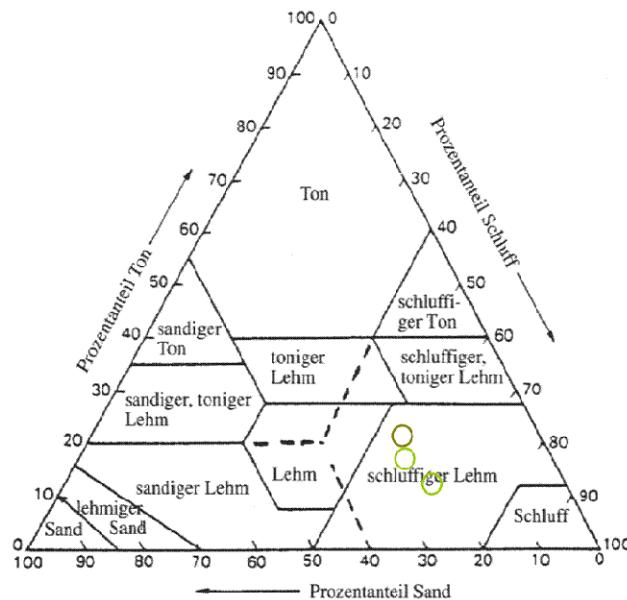


Abbildung 30 Körnungsdreieck mit Eintrag Boden Clausthal-Zellerfeld

### D2.3.1.3.4 Vegetation

Wie der umgangssprachlich für Fichten (*Picea abies*) benutzte Name „Tanne“ für die Bezeichnung des ehemaligen Sprengstoffwerkes schon andeutet, ist die dichte Bestockung mit Fichtenbeständen ein Charaktermerkmal des Standortes. Teilweise sind die Fichtenbestände derart dicht, dass aus dem ganzjährigen Lichtmangel herrührend, keine Ausbildung krautigen Unterwuchses möglich ist. Aufgrund der hohen Jahresniederschläge können sich Fichten z.T. sogar auf den Tarnungs-Dachbegrünungsflächen der Werksgebäude halten.

Soweit in den Fichtenbeständen überhaupt Laubgehölze anzutreffen sind, handelt es sich vorzugsweise um Salweiden (*Salix caprea*) und einzeln eingestreuten Bergahorn (*Acer*



*pseudoplatanus*). Daneben sind Weiden, vorzugsweise als Gebüschebestände in der Ufervegetation der Teichflächen anzutreffen.

Baumlose Flächen mit Gräsern als Dominanzpflanzen sind nur dort anzutreffen, wo kaum Oberboden vorliegt, wie zum Beispiel auf Sprengtrümmeraufschüttungen, auf denen kein Baumwachstum möglich ist.

Aufgrund der wassersperrenden Wirkungen des Untergesteins und der relativen Geringmächtigkeit der durchwurzelbaren Bodenbereiche ist davon auszugehen, dass der allergrößte Teil des unterirdisch ablaufenden Niederschlagswassers die Wurzelzonen der Fichtenbestände durchqueren muss. In Sickerwässern gelöste STV und Transformationsprodukte sind damit über weite Strecken einer ganzjährigen Wurzelfilterung durch die Fichtenbäume ausgesetzt und wassergelöste STV können von den Bäumen über den Transpirationsweg aufgenommen werden.

Aus diesem Grund wurden im assoziierten KORA-Projekt TV 5 A1 „Aufnahme- und Verbleibsuntersuchungen mit <sup>14</sup>C-markierten STV (TNT und RDX) an Nadelgehölzen“ durchgeführt.

#### **D2.3.1.4 Schadstoffsituation auf dem Standort Clausthal-Zellerfeld, Charakterisierung der Kontaminationen**

##### **D2.3.1.4.1 Boden**

Auch der Untergrund des eigentlichen Werksgeländes ist nach derzeitigem Kenntnisstand aufgrund der damaligen Produktionsabläufe, der zahlreichen Explosionen und der Bombentreffer in größeren Teilbereichen mit TNT belastet. Höher kontaminierte Bereiche mit >100 mg TNT/kg Boden sind die ehemaligen Füllstellen, der Standort der ehemaligen Tonsilerde-Anlage und die ehemalige Trinitrierung sowie die Munitionstestanlage, auch als Brandplatz bezeichnet. Weite Teile des Geländes sind als mittel (>1 bis 100 mg/kg) bis schwach (<1 mg/kg) belastet einzustufen. Dazu gehören u. a. das Gebäude der ehemaligen Dinitrierung und seine unmittelbare Umgebung.

In Bodenproben wurden 1998 0,6-9 mg/kg TS 2,4,6-Trinitrobenzosäure (TNBS) und 5,8-540 mg/kg TS 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure (2-A-DNBS) nachgewiesen. Nach einer Optimierung der HPLC-Analytik wurden außerdem 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure (4-A-DNBS), 2,4,6-Trinitrobenzylalkohol (2,4,6-TNBA) und 4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol (4-A-2,6-DNBA) gefunden. Den Hauptanteil der Bodenbelastung durch polare Nitroverbindungen machen jedoch die Nitrobenzoësäuren (NBS) aus. Die in anderen Arbeiten (Godejohann et al. 1998a) beschriebenen Dinitrophenole wurden nicht gefunden.

Im östlichen Teil vorhandene Böden sind mit TNT, DNT, den entsprechenden Reduktionsprodukten und den aus oxidativen Reaktionen des TNT resultierenden polaren Nitroverbindungen belastet.

##### **D2.3.1.4.2 Sicker- und Oberflächenwasser**

Im Rahmen der „Gefährdungsabschätzung Wirkungspfad Sickerwasser für die Liegenschaft Werk Tanne“ vom Oktober 2001 und 2002, wurden verschiedene Teileinzugsgebiete (TEG) nordöstlich (TEG D2, D2a, D4) und südwestlich der Wasserscheide (TEG D1, SWRA D4a, D7) ausgewiesen. Diese sind noch in ober- und unterirdische Einzugsgebiete unterteilt und in der Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. Im Teileinzugsgebiet D7 befindet sich der Fortuner Wasserlauf (FWL), ein unterirdischer Graben, der zur Wasserhaltung für den Berg-

bau diente und als D4a in Abbildung 32 eine eigene Abgrenzung erhält. Der FWL ist im grundwassererfüllten Festgestein angelegt.

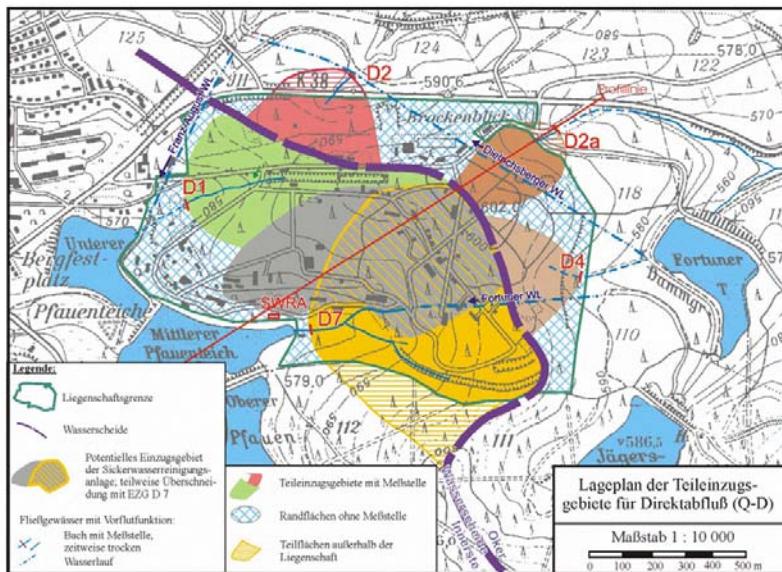


Abbildung 31 Teileinzugsgebiete für den oberirdischen Direktabfluss aus dem Werk „Tanne“

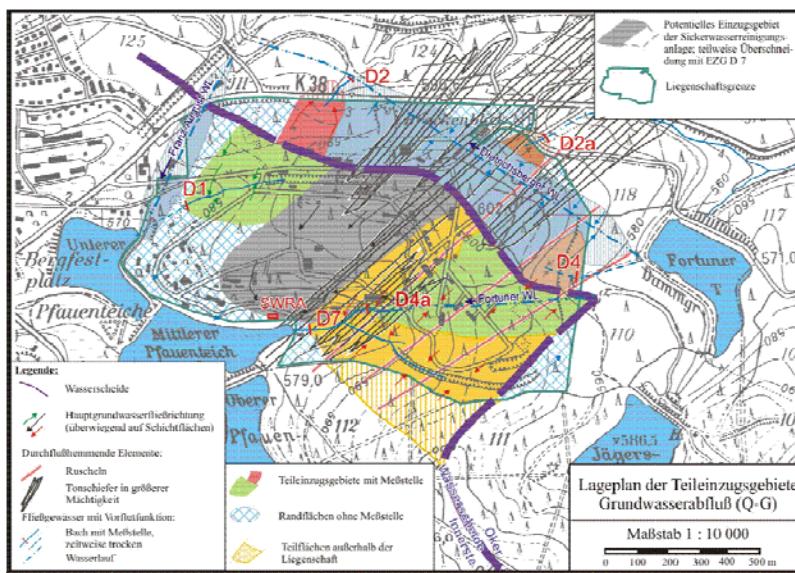


Abbildung 32 Teileinzugsgebiete für den Grundwasserabfluss aus dem Werk „Tanne“

Aus zwei der TEG (D1 und D4a) gelangen erhöhte Gehalte an sprengstofftypischen Verbindungen in den Mittleren- und Unteren Pfauenteich.

Der westliche und südliche Teil des Werksgeländes entwässert über den Unteren und Mittleren Pfauenteich in die Innerste, der nördliche und östliche Bereich (nur sehr geringe Wassermengen) gelangen in die Oker.

In den hydrologischen Jahren 2000 und 2001 wurden im Auslauf des Fortuner Wasserlaufen (Durchflussmessstelle D4a) Gehalte an sprengstofftypischen Verbindungen bis 410 µg/l

( $\bar{\Omega} = 105 \mu\text{g/l}$ ) und im hydrogeologischen Jahr 2003 wurden bis  $86 \mu\text{g/l}$  ( $\bar{\Omega} 40 \mu\text{g/l}$ ) nachgewiesen. In 2004 und 2005 konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. An der Durchflussmessstelle D1 sind für 2000 und 2001 bis  $233 \mu\text{g/l}$  ( $\bar{\Omega} 83 \mu\text{g/l}$ ) und für 2003  $240 \mu\text{g/l}$  ( $\bar{\Omega} 77 \mu\text{g/l}$ ) festgestellt worden. Auch in 2004 und 2005 wurde das bestätigt.

Die auffällig unterschiedliche Zusammensetzung der Schadstoffkomponenten in den beiden Teileinzugsgebieten wurde in allen Untersuchungskampagnen festgestellt. Die Proben der Durchflussmessstelle D1 weisen Trinitrobenzol (TNB) mit einem Anteil von ca. 30 % auf, dagegen liegen die TNB-Anteile im Auslauf des Fortuner Wasserlaufes bei ca. 3 %. Dieses Verhältnis hat sich nach erfolgreicher Sanierung der Schadstoffquelle im Teileinzugsgebiet D1 deutlich verändert.

- Teileinzugsgebiet Fortuner Wasserlauf (Durchflussmessstelle D4a)

Das unterirdische Teileinzugsgebiet besitzt eine Größe von etwa  $140.000 \text{ m}^2$  und ist in Abbildung 32 im Bereich des Einzugsgebietes enthalten. Der Messstelle D4a wird ausschließlich der Abfluss des Fortuner Wasserlaufes zugeführt. Der ca. 750 m lange Fortuner Wasserlauf ist im Bereich des östlichen Mundloches zugemauert. Da der Wasserlauf überwiegend im grundwassererfüllten Raum aufgefahren ist und obwohl im Nahbereich der Mundlöcher eine nur geringe Überdeckung vorhanden ist, können die zugeführten Mengen der Abflusskomponenten Oberflächenabfluss als gering abgeschätzt werden, zumal die letzten 45 m vor dem westlichen Mundloch mit Beton verbaut sind. Hier handelt es sich also um oberflächennahes Grundwasser. Alle ehemals vorhandenen anthropogenen Zuflüsse in dem Fortuner Wasserlauf wurden 2006 gekappt und der Sickerwasserreinigungsanlage zugeführt.

Im Fortuner Wasserlauf werden drei verschiedene Schadstoffbereiche ausgewiesen. Der größte, östliche Teil des Wasserlaufes (ca. 575 m) weist nur geringe Schadstoffbelastungen auf ( $< 2 \mu\text{g/l} \Sigma \text{STV}$ ). Im mittleren Teil (von ca. 575 m bis ca. 660 m) sind erhöhte Werte zu verzeichnen ( $20 - 60 \mu\text{g/l}, \Sigma \text{STV}$ ). Der westliche Teil ist durch hohe Schadstoffgehalte bis ca.  $180 \mu\text{g/l} \Sigma \text{STV}$  kennzeichnet.

Die Schadstoffzusammensetzung des Fortuner Wasserlaufs unterscheidet sich grundlegend von der im Abfluss-Sammelgraben des Teileinzuggebietes D1. Der TNT-Anteil variiert in den stark belasteten Bereichen zwischen 70 und 80 %, wogegen die TNB-Anteile bei lediglich 2-3 % liegen. In den gering belasteten Bereichen dominiert das Transformationsprodukt 4-A-2,6-DNT.

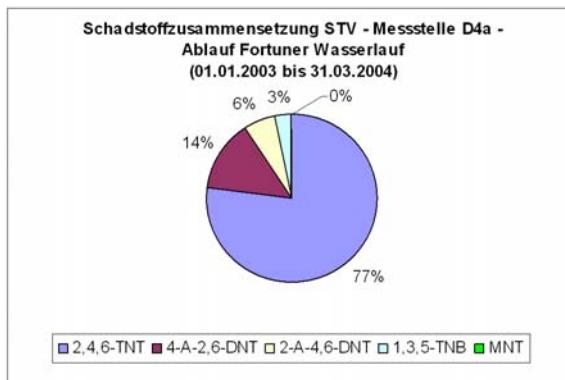


Abbildung 33 Schadstoffzusammensetzung für STV an D4a

Von 1999 bis 2001 wurden die im Teileinzugsgebiet D4a anfallenden Wässer zusätzlich auf polare Nitroaromatene untersucht. Diese Untersuchungen belegen, dass die Hauptbelastungen durch 2-A-4,6-DNBS hervorgerufen wurden (vgl. Abbildung 34). Auch hier sind die ermit-

telten Schadstoffkonzentrationen durch die Probenahmestrategie und die meteorologischen Rahmenbedingungen dahingehend kritisch zu betrachten, dass in der Regel hohe Abflussmengen auch hohe Konzentrationen bewirken und umgekehrt.

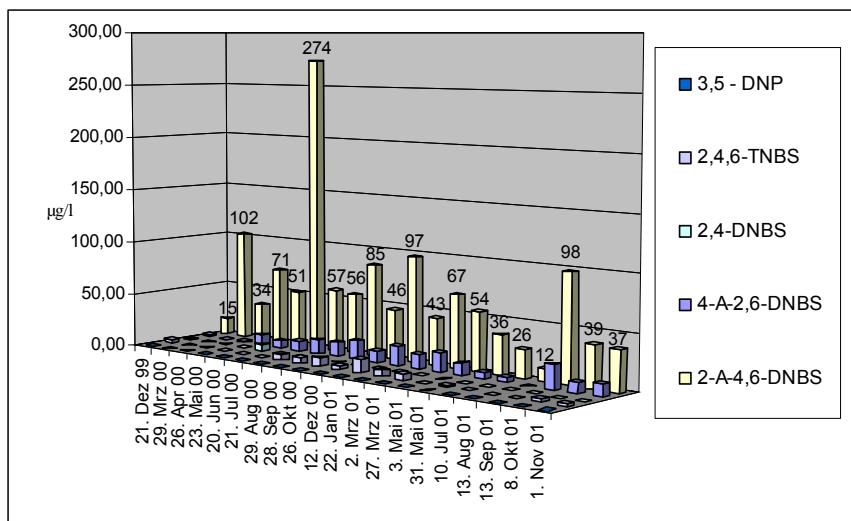


Abbildung 34 Belastung an polaren Nitroaromataten in D4a

- Teileinzugsgebiet Durchflussmessstelle D1

Das oberirdische Teileinzugsgebiet D1 besitzt eine Größe von etwa 145.000 m<sup>2</sup> und ist in Abbildung 31 dargestellt. Zusätzliche gebietsübergreifende Einflüsse zu benachbarten Einzugsgebieten durch das vorhandene defekte Kanalnetz können nicht ausgeschlossen werden, da bekannte Rohrleitungen über die festgelegte Gebietsgrenze hinausreichen. Die Messstelle D1 liegt in einem gemauerten Schacht. Dieser Schacht besitzt zwei weitere Zuläufe, die jedoch nur nach Niederschlagsereignissen Wasser führen und vermutlich über das festgelegte Teileinzugsgebiet hinausreichen. Der im Gebiet D1 anfallende Direktabfluss (Oberflächenabfluss, Interflow) fließt dem Unteren Pfauenteich zu.

Die Proben von 2003/2004 aus dem Ablauf-Sammelgraben zeigen vom Messwehr D1 (320 µg/l STV) ca. 250 m grabenaufwärts bis zum gemauerten Zufluss der Unterführung der ehemaligen Bahnstrecke (860 µg/l STV) eine deutlich zunehmende Schadstoffbelastung. Oberhalb dieses Zuflusses ist die Belastung im Ablauf-Sammelgraben durch STV vergleichsweise gering (20 µg/l STV). Die fünf ablaufenden, zur Stichtagsmessung Wasser führenden Zuflüsse, weisen Schadstoffgehalte zwischen 68 µg/l STV bis 160 µg/l STV auf. Der TNB-Anteil steigt von ca. 30 % im Messwehr D1 auf > 50 % im gemauerten Zufluss der Unterführung der Bahnstrecke.

Die durchschnittliche Schadstoffverteilung ist seit Beginn der regelmäßigen Überprüfung der Durchflussmessstellen im November 1999 konstant geblieben.

Die Schadstoffgehalte schwankten in den vergangenen Jahren je nach Jahreszeit und Niederschlagsereignissen zwischen 2 und 400 µg/l. Diese Schwankungen sind ausschließlich auf die Probenahmestrategie bzw. die meteorologischen Rahmenbedingungen der Stichtagsmessungen zurückzuführen. Hohe Durchschnittsbelastungen werden bei Probenahmen im Bereich der Schneeschmelze erhalten, also zu Zeiten des höchsten Wasserdargebotes. Bei geringem Wasserdargebot versiegen die kontaminierten Zuläufe, bevor sie die Durchflussmessstelle D1 erreichen. Durch systematische Verfolgung der unterschiedlichen Schadstoffverteilung im Sammelgebiet konnte 2005 die Schadstoffquelle ausgemacht werden. Es erfolgte eine Sanierung durch Aushub und Entsorgung des kontaminierten Bodens.

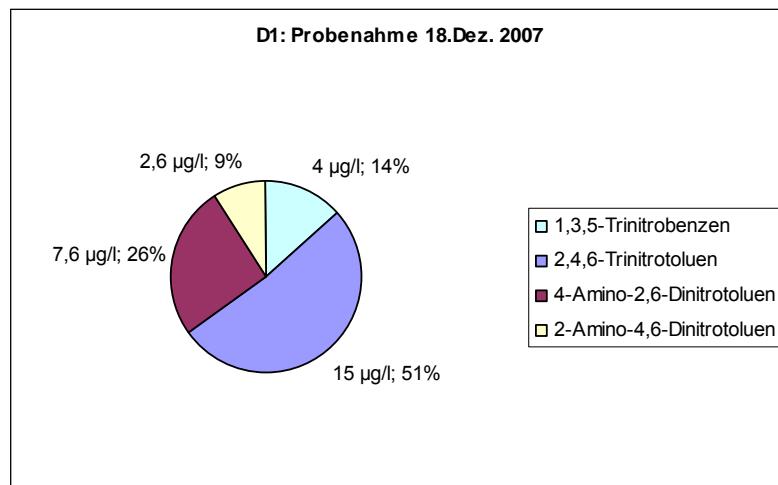


Abbildung 35 Schadstoffzusammensetzung STV in D1

Von 1999-2001 wurden die im Teileinzugsgebiet D1 anfallenden Oberflächenwässer zusätzlich auf polare Nitroaromaten untersucht. Die Untersuchungen belegen, dass die Hauptbelastung durch 2-Amino-4,6-Dinitrobenzoësäuren hervorgerufen wurde (vgl. Abbildung 36).

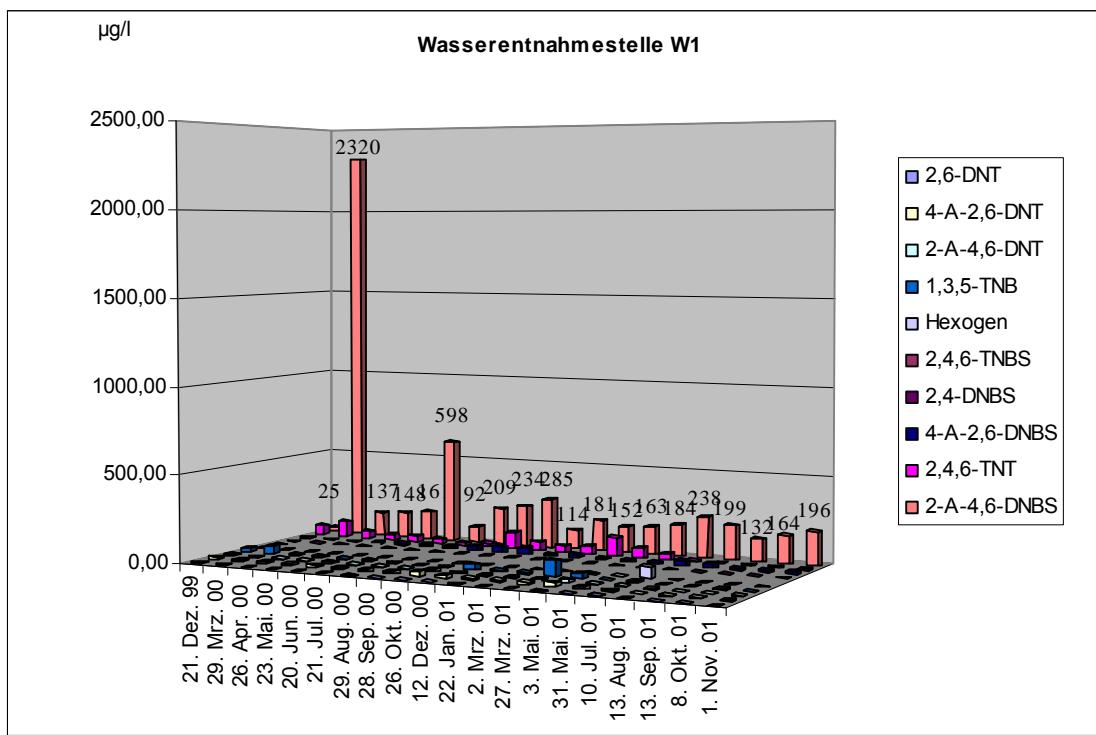


Abbildung 36 Belastung an polaren Nitroaromaten in D1

Auch hier sind die ermittelten Schadstoffkonzentrationen durch die Probenahmestrategie und die meteorologischen Rahmenbedingungen dahingehend kritisch zu betrachten, dass in der Regel hohe Abflussmengen auch hohe Konzentrationen bewirken und umgekehrt.

- Teileinzugsgebiet Sickerwasserreinigungsanlage (SWRA)

Das oberirdische Teileinzugsgebiet besitzt eine Größe von etwa 180.000 m<sup>2</sup> und ist in Abbildung 31 dargestellt. Zusätzliche gebietsübergreifende Einflüsse zu benachbarten Einzugsgebieten sind durch das vorhandene alte Kanalnetz vorhanden. Die Sickerwasserreinigungsanlage ist als eine Aktivkohleanlage mit vorgeschaltetem Kiesfilter ausgelegt; sie entwässert in den Mittleren Pfauenteich.

Die durchschnittlichen Schadstoffkonzentrationen an STV liegen etwa bei Summe 300 µg/l und zeigen eine relativ gleichmäßige Verteilung mit etwa 80 % TNT, 13 % 4-A-2,6-DNT, 2% 2-A-4,6-DNT und 2 % TNB (vgl. Abbildung 37).

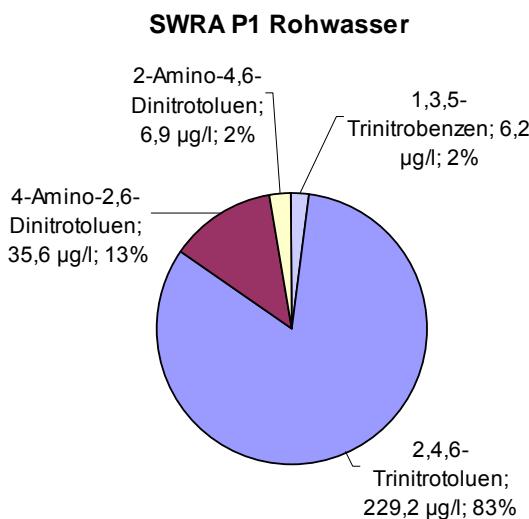


Abbildung 37 Schadstoffzusammensetzung STV an der Probenahmestelle P1 der SWRA

## D2.4 Durchführung der Untersuchungen

### D2.4.1 Konzept

Die polaren Nitroaromataten stellen in den Oberflächenwässern des Standortes einen erheblichen Anteil der Kontamination dar. Durch die gute Wasserlöslichkeit und die hohe Mobilität dieser Verbindungen wird die Kontamination aus den Belastungsschwerpunkten über den Wasserpfad in andere Bereiche, auch in bislang unkontaminierte, transportiert.

Die Untersuchungen sollten Erkenntnisse über die Bildung, das Transportverhalten und über mögliche Transformationsreaktionen dieser Verbindungen im Oberboden und im Oberflächenwasser liefern.

Da die Schadstoffgehalte im Wasser sehr starke Schwankungen in Abhängigkeit von Jahreszeit und Niederschlagsmenge zeigen, sollte zur Ermittlung des Schadstoffaustauschs über den Wasserpfad ein integrierendes Probenahmeverfahren mit Passivsammelnern erprobt und validiert werden. Zuerst sollten in Laborversuchen die Wiederfindungsraten und die Beladungskapazitäten für die einzelnen Analyten sowie die Langzeitstabilität der Sammler und der Einfluss von Fremdstoffen ermittelt werden. An ausgewählten Messstellen des Werksgeländes sollten die Passivsammelnler über einen längeren Untersuchungszeitraum eingesetzt werden, wobei ein monatlicher Wechsel der Sammler vorgesehen war. Bei diesem Wechsel sollte gleichzeitig eine Wasserprobe genommen werden und mit dem im Projekt entwickelten Verfahren zur Probenaufarbeitung und HPLC-Analyse untersucht werden (vgl. Anhang E2).



Zur Klärung der Frage, ob es sich bei den Nitrobenzoësäuren ausschließlich um Nebenprodukte der Produktion handelt, oder ob sie aus den Trinitrotoluol neu gebildet werden, sollten Batch- und Säulenversuche mit Oberboden durchgeführt werden. Hierbei waren die Synthese und der Einsatz von <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen vorgesehen, da die <sup>15</sup>N-Markierung eine sichere Identifizierung der Metabolite ermöglicht und die Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte erleichtert. Um die Batch- und Säulenversuche möglichst genau bei den natürlichen vorwiegend aeroben Milieubedingungen des Standortes durchzuführen, wurden die Bedingungen so gewählt, dass stets ein Wechsel von Feucht- und Trockenphasen stattfand.

Da im Oberflächenwasser neben der mikrobiellen Transformation auch eine Umwandlung durch die Einwirkung des Sonnenlichtes stattfinden kann, wurden zur Untersuchung der photolytischen Reaktionen der STV Batchversuche mit Sonnenlicht und dem Licht einer Tageslichtlampe durchgeführt. Hierbei wurden wiederum <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen eingesetzt.

Die Analyse der Boden-, Eluat- und Wasserproben erfolgt mit HPLC und HPLC-MS. Die MS-Analytik wurde an einem hochauflösenden FTICR-Massenspektrometer durchgeführt.

#### D2.4.2 Probenahme und -lagerung

- Wasserproben

Wasserproben werden in Braunglasflaschen mit Schraubverschluss abgefüllt. Bei unverzüglichem Transport in das Labor entfallen die für die Analytik von STV und polaren Nitroverbindungen notwendigen Stabilisierungsmaßnahmen. Im Labor wurden die Wasserproben dunkel und kühl (+4°C, Kühlschrank) gelagert und am folgenden Tag aufbereitet.

- Passivsammlern

Die Passivsammler wurden aus Grundwassermessstellen und Oberflächengewässern (Durchflussmessstellen) entnommen. Die Einsatzzeit betrug einen Monat.

Die Körbe der Oberflächenwasser-Passivsammler wurden in einen Plastiksack verpackt und unverzüglich in das Labor transportiert. Die Passivsammler aus Grundwassermessstellen wurden einzeln in Aluminiumfolie verpackt.

Im Labor wurden die Passivsammler vom umgebenen Tüll getrennt und getrocknet. Dann wurde ein aliquoter Teil des Passivsammlers (0,5 g) extrahiert. Für Kontrolluntersuchungen wurde der Passivsampler eingefroren.

- Bodenproben

Die Bodenproben für Batch- und Säulenversuche wurden aus den unbelasteten Bereichen des Werksgeländes als Schürfproben aus dem Oberboden genommen. Steine und Wurzelteile wurden dabei aussortiert. Der Transport und die Lagerung erfolgten in lichtdichten Kunststoffbehältern. Bis zu ihrer Verwendung wurden die Bodenproben bei 4°C im Kühlraum aufbewahrt.

#### D2.4.3 Labor- und Felduntersuchungen

##### D2.4.3.1 Monitoring mit gaiasafe-Passivsammlern

Im Zeitraum von April 2004 bis Mai 2005 sowie Juni 2006 bis Juni 2007 wurden zwei Sickerwassermanagement an folgenden Messstellen im "Werk Tanne" in Clausthal-Zellerfeld durchgeführt (Haas 2006; Börke & Haas 2007).

**Tabelle 37** Probenahmestellen mit Passivsammlern am Standort Clausthal-Zellerfeld

Probenahmestelle	Bezeichnung
P 1	Rohwasser vor Aktivkohlefiltration; Entnahme in SWRA
P 3	Reinwasser nach der Aktivkohlefiltration; Entnahme in SWRA
D 4	Messwehr D 4 (Fortuner Wasserstollen; entspricht D4a)
D 7	Messwehr D 7
D 7a	linker Zulauf zu Messwehr D 7
D 7b	Rechter Zulauf zu Messwehr D 7
PTU	Auslauf unterer Pfauenteich am Messwehr

Die Messstellen wurden mit gaiasafe-Passivsammlern bestückt, ein Wechsel wurde monatlich durchgeführt. Bei jedem Passivsammler-Wechsel wurde auch eine Wasserprobe entnommen. Wasser- und Passivsammler-Proben wurden auf STV und auf polare Nitroverbindungen untersucht. In der Tabelle 38 sind die Ergebnisse des Sickerwassermanagements von Mai 2004 bis Mai 2005 tabellarisch dargestellt.

**Tabelle 38** Nachgewiesene Substanzen im Monitoring in Clausthal-Zellerfeld Mai 2004 bis Mai 2005

Probe	RDX (Hexogen)	2,4-DNT, 2,6-DNT	TNB	2,4,6-TNT	2-A-4,6-DNT, 4-A-2,6-DNT	2-A-4,6- DNBS
<b>Wasser</b>						
PTU	-	-	-	-	+	+
P 1	+	+	+	+++	++	++
P 3	-	-	+	-	-	++
D 4	+	-	+	++	+	++
D 7	-	-	+	++	+	++
D 7a	-	+	+	+++	++	+++
D 7b	+	-	+	++	+	++
<b>Passivsammler</b>						
PTU	-	-	-	+	+	++
P 1	++	+	++	+++	+++	+++
P 3	-	-	+	+	+	++
D 4	++	-	+	+	++	++
D 7	+	-	+	+	++	++
D 7a	+	+	++	+++	+++	+++
D 7b	+	-	+	++	++	+++

- nicht nachgewiesen

+

+ 0,1-10 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

++ 10-100 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

+++ >100 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

Das Monitoring von Juni 2006 bis Juni 2007 war zunächst als zweimonatliches Monitoring angelegt, um herauszufinden, ob die Datendichte bei einem zweimonatlichen Monitoring



ausreichend ist. Dieser Aspekt ist in Hinsicht der Kostenreduktion bei späteren Monitoringprogrammen von Bedeutung. Da Ende des Jahres 2006 abzusehen war, dass zu wenige Daten vorliegen werden, wurde nach der Tauperiode ab März 2007 ein monatlicher Wechsel der Passivsammler vorgenommen. In Tabelle 39 sind die nachgewiesenen Substanzen des Monitoring 2006/07 dargestellt.

Tabelle 39 Nachgewiesene Substanzen im Monitoring in Clausthal-Zellerfeld Juni 2006 bis Juni 2007

Probe	Hexogen (RDX)	2,4-DNT, 2,6-DNT	TNB	2,4,6-TNT	2-A-4,6-DNT, 4-A-2,6-DNT	2-A-4,6- DNBS
<b>Wasser</b>						
PTU	-	-	-	-	+	+
P 1	+	+	+	+++	+++	+++
P 3	+	-	++	+	-	++
D 4	+	-	+	++	+	++
D 7	-	-	+	++	+	++
D 7a	-	-	+	+++	++	++
D 7b	-	-	+	++	+	++
<b>Passivsammler</b>						
PTU	-	-	+	-	++	++
P 1	+++	+	+	++	+++	+++
P 3	++	-	++	+	-	++
D 4	+	-	+	++	+++	++
D 7	+	-	+	+++	+++	++
D 7a	-	-	++	+++	+++	+++
D 7b	+	-	++	+++	+++	++

- nicht nachgewiesen

+

+ 0,1-10 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

++ 10-100 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

+++ >100 µg/l bzw. µg/g Passivsammler

#### D2.4.3.2 Batch- und Säulenversuche

Zur Untersuchung der mikrobiellen und photolytischen Transformationsreaktionen der STV wurden im Labor Batchversuche mit belastetem und unbelastetem Oberflächenwasser unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Für die mikrobiologischen Versuche wurden lichtgeschützte Gefäße verwendet, um Störungen durch photolytische Reaktionen zu vermeiden. Als Lichtquelle für die photolytischen Versuche dienten das Sonnenlicht und eine Tageslichtlampe.

Auch die Batch- und Säulenversuche mit Standortboden wurden in lichtgeschützten Apparaturen durchgeführt. Der Boden wurde vor Verwendung auf 5 mm gesiebt und nach Extraktion analysiert. Um die natürlichen Bedingungen des Oberbodens möglichst genau nachzustellen, wurden einige Säulenversuche mit Trocken- und Feuchtphasen im Wechsel durchgeführt. Zur leichteren Identifizierung der Transformationsprodukte wurden bei einigen Batch-

versuchen  $^{15}\text{N}$ -markierte Verbindungen eingesetzt. Hierzu wurden folgende Verbindungen  $^{15}\text{N}$ -markiert synthetisiert:

- $^{15}\text{N}$ -2,4,6-Trinitrotoluol,
- $^{15}\text{N}$ -Trinitrobenzoësäure,
- $^{15}\text{N}$ -Trinitrobenzol,
- $^{15}\text{N}$ -4-Amino-2,6-dinitrotoluol.

Die Analyse der Proben auf polare STV erfolgte mit der im Projekt entwickelten und validierten HPLC-Methode. Für die HPLC-MS Analytik wurde eine modifizierte Methode eingesetzt, die statt des Phosphat-Puffers Ammoniumformiat oder Ameisensäure verwendet, da Phosphat-Puffer für die HPLC-MS Kopplung nicht geeignet ist.

## D2.5 Sicker- und Grundwassermanagement

### D2.5.1 Validierung des Passivsammlerverfahrens zur zeitlich integrierenden Probenahme

Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurde mit Unterstützung des Teilprojektes TP 5.4 ein Validierungskonzept des Passivsammler-Verfahrens entwickelt. Darauf aufbauend wurden verschiedene Versuche zur Validierung des Passivsammlerverfahrens zur Eignung der Detektion von STV (TNT und Nebenprodukte, Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrobenzoësäuren sowie Hexogen) durchgeführt. Beispielhaft werden die folgenden Versuche aufgeführt:

- Optimierung des Extraktionsverfahrens,
- Kinetische Studien im statischen System,
- Aufnahme von Adsorptionsisothermen,
- Desorption von beladenen Passivsammlern,
- Einfluss von Fremdstoffen auf die Sorptionsrate.

Folgende Ergebnisse wurden ermittelt:

- Die besten Extraktionsausbeuten für alle untersuchten STV sind mit Ultraschallextraktion mit Acetonitril/Wasser 80/20 zu erhalten.
- Die Extraktionsraten sind substanzabhängig. Sie liegen z.B. für TNT bei 20 % und für Hexogen bei 95 %.
- Im statischen System folgt die Adsorptionsisotherme einer Exponentialfunktion und ist weitestgehend unabhängig von Substanz und Konzentration.
- Die Beladungskapazität der Passivsammler liegt für STV im Prozentbereich des Sammelpunktes.
- Die Adsorptionsisothermen zeigen erwartungsgemäß für Realproben mit STV-Gehalten im 100 µg/l-Bereich keinen Sättigungseffekt. Die Aufnahme erfolgt linear.
- Nach sieben Tagen liegt die Reextraktionsrate beladener Passivsammler in destilliertem Wasser bei lediglich 0,5 - 12 %, wobei Hexogen und die Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrobenzoësäuren die höchsten Reextraktionsraten aufweisen.
- Anorganische Salze haben bei einer Konzentration von 140 mg/l (etwa das zehnfache der Salzfracht in Clausthal-Zellerfeld) keinen Einfluss auf die Sorptionsrate.
- Na-Huminat hat bei einer Konzentration von 500 mg/l (stark gefärbtes Moorwasser) keinen Einfluss auf die Sorption von unpolaren Nitroaromaten und Hexogen. Die Aufnahme



der polaren Nitroaromaten wie Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrobenzoësäuren ist um die Hälfte geringer.

Da die Passivsammler kontinuierlich einen Aliquot der Inhaltsstoffe aus dem umströmenden Medium sammeln, werden sämtliche Konzentrationsschwankungen über die Messzeit auf dem Sammler abgebildet. Die Beladung des Passivsammlers bestimmt die mittlere Fracht im Kollektionszeitraum.

Diskontinuierlich genommene Wasserproben hingegen repräsentieren zeitlich nur den Moment der Probenahme. Der Analysewert stellt somit eine Konzentration der untersuchten Substanzen im Wasser im Augenblick der Probenahme dar.

In Clausthal-Zellerfeld wurde eine Kalibrierung der Passivsammler für das Sickerwassermonitoring vorgenommen, indem mittels eines kontinuierlichen Sammelsystems eine Wasser-Mischprobe der Messstelle D 4 über den Zeitraum eines Monats entnommen wurde. Die Messstelle D 4 eignete sich für die Kalibrierung, da durch ein Messwehr eine nahezu konstante Wasserhöhe vorlag und gewährleistet war, dass der Passivsampler nicht trocken fiel. Außerdem enthielt das Wasser dieser Messstelle nahezu keine Schwebstoffe, die eine Störung des kontinuierlichen Sammelsystems für die Wasser-Mischprobe verursachen können.

Durch Vergleich der Sammel-Wasserprobe und der Passivsampler-Probe wurden substanzspezifische Faktoren ermittelt, mit denen es möglich ist, von der Konzentration der Passivsammler direkt auf die mittlere Konzentration im Wasser über den Untersuchungszeitraum zu schließen:

$$C_{\text{Mittel, Wasser}} = C_{\text{Passivsampler}} / \text{Faktor}$$

Die Kollektionszeit, auf die sich der Faktor bezieht, ist ein Monat. Bei Kenntnis der Durchflussmenge ist die Berechnung der absoluten Fracht (in g/Kollektionszeit) möglich.

Das nachgewiesene Stoffspektrum der Messstelle D 4 während der 4-wöchigen Kollektionszeit umfasste 2,4,6-TNT, Aminodinitrotoluole, 1,3,5-TNB sowie die beiden Aminodinitrobenzoësäuren. Die Faktorenermittlung konnte für diese Substanzen vorgenommen werden. RDX wurde in diesem Zeitraum, aus dem Daten für die Kalibrierung verwendet wurden, nicht nachgewiesen.

Um die Eignung des Passivsamplerverfahrens auch im Grundwasser zu erproben, die am Standort Clausthal-Zellerfeld nicht verfügbar sind, wurden Passivsammler in ausgewählte Grundwassermessstellen des Standortes Stadtallendorf eingebaut. An diesen wurde in der Zeit von Juni 2006 bis Juni 2007 in sechs ausgewählten Messstellen ein Grundwassermonitoring mit gaiasafe-Passivsammlern durchgeführt. Die Passivsammler wurden monatlich gewechselt. Die Auswahl der Pegel wurde von den Standortverantwortlichen des Teilprojektes Stadtallendorf derart vorgenommen, dass Pegel mit stark unterschiedlichen Gehalten an STV und verschiedenen Stoffspektren in das Monitoring einbezogen wurden.

Die Messergebnisse zeigten erwartungsgemäß, dass die Messstellen unterschiedlich stark mit sprengstofftypischen Verbindungen belastet waren. Das Stoffspektrum umfasste RDX, Mononitrotoluole, Dinitrotoluole, 2,4,6-TNT, Aminodinitrotoluole, Aminodinitrobenzoësäuren und 2,4-Dinitrotoluolsulfonsäuren. Die Passivsammler in der Messstelle Abschöpfbrunnen 2 (ASB 2) wurden nach einer 4-wöchigen Kollektionszeit kalibriert. Die in Tabelle 40 aufgelisteten Faktoren zur Umrechnung von µg Schadstoff/g Passivsampler in durchschnittliche Gehalte im Wasser in µg/l für die o.g. Stoffgruppen wurden nach der o.g. Formel ermittelt.

Tabelle 40 Faktoren zur Umrechnung von µg/g Passivsammler (PS) in durchschnittliche Gehalte im Wasser in µg/l an zwei Messstellen

Stoffe	ASB 2, Stadtallendorf			D4, Clausthal-Zellerfeld		
	Mittlere Konzentration					
	Wasser	Faktor	PS	Wasser	Faktor	PS
2-MNT	66,4	0,28	18,7			
3-MNT	3,67	0,30	1,27			
4-MNT	4,75	0,35	1,42			
2,4-DNT	5,76	1,75	10,05			
2,6-DNT	2,35	1,61	3,79			
SUMME aus: 2,4,6-TNT 2-A-4,6-DNT 4-A-2,6-DNT	23,0	7,28	167,5	157,7	1,65	260
1,3,5-TNB	1,52	16,3	24,8	4,05	20,6	83,6
2,4,6-TNBS	1,13	1,53	1,73			
2-A-4,6-DNBS	4,83	4,16	20,1	33,2	2,83	94,0
4-A-2,6-DNBS	0,77	6,75	5,20	7,68	2,97	22,8
2,4-DNTSS-3	27,6	5,22	144			
2,4-DNTSS-5	17,3	4,51	78,0			
RDX	4,94	22,5	111			
MNX	1,22	26,5	32,3			

Da teilweise in Laborversuchen eine Stoffumwandlung von 2,4,6-TNT in Aminodinitrotoluole festgestellt wurde, wird für diese Substanzen ein Summenfaktor angegeben.

Die unterschiedlichen Faktoren aus der Grundwasseruntersuchung in Stadtallendorf und der Sickerwasseruntersuchung in Clausthal-Zellerfeld ergaben sich aus unterschiedlichen Messstellen-spezifischen Parametern wie z.B. Fließgeschwindigkeit, Durchflussmenge, Huminstoffgehalt, Konvektion und Diffusion. Prinzipiell sind die Faktoren messstellenspezifisch. Unter Inkaufnahme einer Abweichung können die Faktoren auch auf Messstellen mit ähnlichen Parametern angewandt werden.

Die Konzentrationen von TNT und den beiden Aminodinitrotoluolen wurden addiert und es wurde ein Summenfaktor für diese Substanzen bestimmt, da während der Kollektionszeit ein mikrobieller Abbau von TNT zu Aminodinitrotoluolen stattfinden kann.

Gegenüber Matrixeinflüssen sind die Sammler weitgehend stabil. Spurenverunreinigungen werden angereichert. Somit wurde ein zusätzlicher Erkenntnisgewinn erzielt.

Für Rückstellproben können die Passivsammler auch tiefgekühlt gelagert werden, jedoch ist mit geringeren Wiederfindungsraten zu rechnen.

Die Messstelle des Monitoring, die sowohl bezüglich des Stoffspektrums als auch der Konzentrationen am besten mit dem ASB 2 vergleichbar ist, wurde exemplarisch zur Testung der im ASB 2 ermittelten Kalibrierungsfaktoren herangezogen.



In Passivsammlern der Messstelle P 27c in Stadtallendorf wurden RDX, 2,4,6-TNT, Aminodinitrotoluole, Aminodinitrobenzoësäuren und Dinitrotoluolsulfonsäuren in nahezu allen Passivsampler-Beprobungen nachgewiesen. In Wasserproben (Analysen Fa. Wartig) ist RDX nicht nachweisbar (starke Anreicherung auf den Passivsammlern). 2,4,6-TNT, Aminodinitrotoluole, Aminodinitrobenzoësäuren und Dinitrotoluolsulfonsäuren wurden im Wasser ebenfalls nachgewiesen.

Wendet man die mit dem Versuch im ASB 2 gewonnenen Kalibrierungsfaktoren an, so erhält man als durchschnittliche Wasserkonzentrationen (Passivsampler: Sammelprobe 12/06; Wasserprobe: Stichtagsmessung 10.11.06) nach der Formel:

$$C_{\text{Mittel, Wasser}} = C_{\text{Passivsampler}} / \text{Faktor}$$

In Tabelle 41 sind exemplarisch die gemessenen Stichtagskonzentrationen im Wasser den zeitgleichen, aus den Ergebnissen der Passivsammler (PS) unter Anwendung der Faktoren berechneten durchschnittlichen Wasserkonzentrationen (Dezember 2006) gegenübergestellt.

Tabelle 41 Gemessene und berechnete Wasserkonzentrationen in der Messstelle 27c; 12/2006

Substanz	C Wasser, gem. ( $\mu\text{g/l}$ )	C PS, gem. ( $\mu\text{g/g}$ )	C Wasser, ber. ( $\mu\text{g/l}$ )
RDX	0,1	13,5	0,6
2-MNT	n.n.	n.n.	n.n.
3-MNT	n.n.	n.n.	n.n.
4-MNT	n.n.	n.n.	n.n.
2,4-DNT	n.n.	n.n.	n.n.
2,6-DNT	0,2	1,8	1,11
2,4,6-TNT + 2-A-4,6-DNT + 4-A-2,6-DNT	12,4	72,7	10,0
2-A-4,6-DNBS	4,64	23,6	5,67
4-A-2,6-DNBS	0,15	9,80	1,45
2,4-DNTS-3	6,66	102	19,5
2,4-DNTS-5	4,49	78,2	17,3

n.n. nicht nachgewiesen

Die Ergebnisse zeigen exemplarisch, dass mit dem angewandten Kalibrierungsverfahren plausible mittlere Konzentrationen im Wasser ermittelt werden können, da die Stichtagsmessungen und die berechneten Werte der Größenordnung nach gut übereinstimmen. Weitere Wasseranalysen aus dem Zeitraum des Monitoring liegen für diese Messstelle nicht vor. In der Abbildung 38 und Abbildung 39 sind die durchschnittlichen Gehalte im Wasser der Messstelle 27c von Juli 2006 bis Juni 2007, berechnet mit den im ASB 2 ermittelten Faktoren, dargestellt.

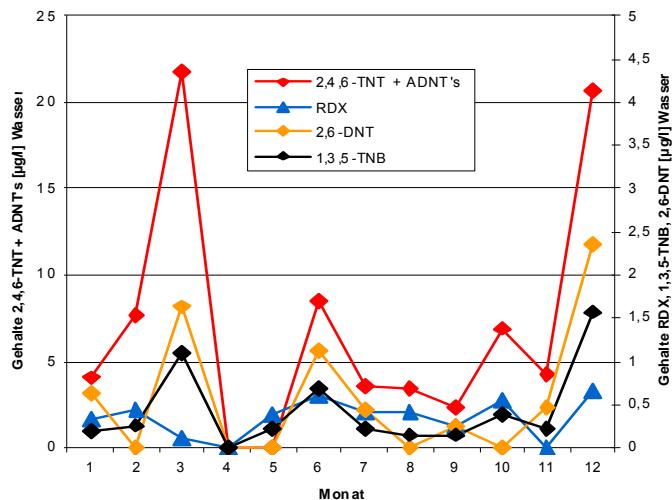


Abbildung 38 Durchschnittliche berechnete Gehalte im Wasser (P 27c) an RDX und unpolaren Nitroaromaten (Untersuchungszeitraum: 7/06 bis 6/07)

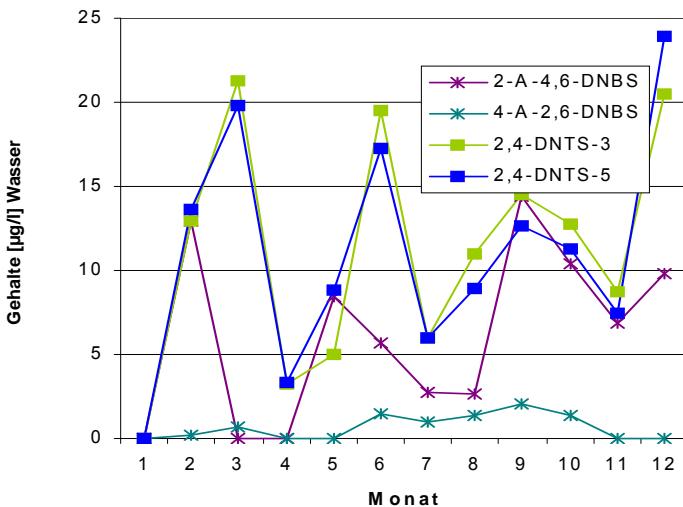


Abbildung 39 Durchschnittliche berechnete Gehalte im Wasser (P 27c) an polaren Nitroverbindungen (Untersuchungszeitraum: 7/06 bis 6/07)

Es sind zwei Haupt-Maxima der durchschnittlichen Konzentrationen, im September 2006 und im Juni 2007, sowie zwei Neben-Maxima im Dezember 2006 und im April 2007, zu erkennen. Diese Maxima spiegeln sich bei allen Substanzen wider. Bei den unpolaren STV dominieren TNT und Aminodinitrotoluole neben geringeren Mengen von 2,6-Dinitrotoluol. Bei den polaren Nitroverbindungen dominieren Dinitrotoluolsulfonsäuren neben geringeren Mengen Aminodinitrobenzoësäuren. Aufgrund der Stoffzusammensetzung ist zu erkennen, dass das Wasser von Emissionen der nahegelegenen ehemaligen TRI-Halde beeinflusst wird.

## D2.5.2 Bewertung des Schadstoffaustrages aus der ungesättigten Zone

Seit Jahren wird im Werk Tanne festgestellt, dass die Konzentrationen an sprengstofftypischen Verbindungen in den Oberflächengewässern eine starke Abhängigkeit von Niederschlagsereignissen bzw. zur jährlichen Schneeschmelze zeigen. In Trockenzeiten, bei gerin-



ger Wasserführung, sind die Konzentrationen an sprengstofftypischen Verbindungen in praktisch allen Messstellen minimal, bei hoher Wasserführung sind auch die Konzentrationen sehr viel höher als zu Trockenzeiten. Dies bedeutet, dass die ausgetragene Schadstofffracht direkt abhängig von der Menge des oberflächennah abfließenden Wassers ist. Offensichtlich finden beim Durchfließen der ungesättigten Bodenzone eine schnelle Lösung und ein Transport der im Bodenkörper vorhandenen Schadstoffe statt. Mit dem durchgeföhrten Passivsammlermonitoring wurde dieser Effekt ebenfalls bestätigt.

Die in der Messstelle D 4 ermittelten Faktoren wurden auf die Ergebnisse des Monitoring 2004/05 angewandt, da hier mit Ausnahme der Winterpause monatliche Messdaten vorlagen. Zunächst wurden die Passivsammler-Ergebnisse mittels der Formel

$$C_{\text{Mittel, Wasser}} = C_{\text{Passivsammler}} / \text{Faktor}$$

in durchschnittliche Konzentrationen im Wasser umgerechnet und dann mit der bekannten Durchflussmenge multipliziert. Als Ergebnis wurde die absolute Fracht in g/Monat erhalten. In Tabelle 42 und Tabelle 43 sind die berechneten Mengen dargestellt. In Tabelle 42 sind die mittleren Konzentrationen in µg/l und in Tabelle 43 sind die absoluten Frachten in g/Monat dargestellt.

Tabelle 42 Mittlere Konzentration in µg/l ausgewählter STV in D4 am Standort Clausthal-Zellerfeld errechnet aus den Konzentrationen der Passivsammler (Monitoring CLZ 2004/05)

Datum	2,4,6-TNT + Ami-nodinitrotoluole	1,3,5-TNB	2-A-4,6-DNBS	4-A-2,6-DNBS
Mai 2004	5,45	0,08	3,57	0,00
Juni 2004	10,8	0,35	7,31	5,66
Juli 2004	2,85	0,00	5,22	4,04
August 2004	11,6	0,00	7,07	4,18
September 2004	48,4	0,16	3,11	8,82
Oktober 2004	15,0	0,19	22,5	9,97
November 2004	12,5	0,60	39,6	17,2
Dezember 2004	60,3	0,30	12,2	4,88
Januar 2005	45,9	0,25	19,5	1,83
Februar 2005	45,9	0,25	19,5	1,83
März 2005	45,9	0,25	19,5	1,83
April 2005	119	0,33	17,0	16,0
Mai 2005	2,64	0,03	0,27	0,13

Tabelle 43 Absolute Fracht in g/Monat berechnet aus den Konzentrationen der Passivsammler (Monitoring CLZ 2004/05)

Zeitraum	Durchflussmenge Q in m³/Monat	2,4,6-TNT + ADNT	1,3,5-TNB	2-A-4,6-DNBS	4-A-2,6-DNBS
Mai 2004	6568	35,8	0,53	23,4	0,00
Juni 2004	4277	46,2	1,50	31,3	24,2
Juli 2004	5705	16,3	0,00	29,8	23,0

Zeitraum	Durchflussmenge Q in m³/Monat	2,4,6-TNT + ADNT	1,3,5-TNB	2-A-4,6-DNBS	4-A-2,6-DNBS
August 2004	5666	65,7	0,00	40,0	23,7
September 2004	2312	112	0,37	7,19	20,4
Oktober 2004	1762	26,4	0,33	39,6	17,6
November 2004	2410	30,1	1,45	95,4	41,5
Dezember 2004	2670	161,0	0,80	32,6	13,0
Januar 2005	3603	165,4	0,90	70,2	6,59
Februar 2005	3214	147,5	0,80	62,7	5,88
März 2005	3214	147,5	0,80	62,7	5,88
April 2005	3033	361	1,00	51,6	48,5
Mai 2005	1555	4,10	0,05	(0,42)	(0,20)

Q: Durchflussmenge

Tabelle 44 Mittlere Konzentration in µg/l ausgewählter STV in D 4 am Standort Clausthal-Zellerfeld errechnet aus den Passivsammlern (Monitoring CLZ 2006/07)

Datum	2,4,6-TNT + Aminodinitrotoluole	1,3,5-TNB	2-A-4,6-DNBS
Juli 2006	17,2	0,015	2,42
August 2006	17,2	0,015	2,42
September 2006	234	0,1	N.n.
Oktober 2006	234	0,1	N.n.
November 2006	234	0,1	N.n.
Dezember 2006	155	1,53	26,8
Januar 2007	155	1,53	26,8
Februar 2007	155	1,53	26,8
März 2007	155	1,53	26,8
April 2007	50,9	0,25	11,7
Mai 2007	19,5	0,12	0,64

Die Abbildung 40 zeigt die absoluten Frachten sowie die Durchflussmenge Q in der Messstelle D4 im Zeitraum Mai 2004 bis Mai 2005.

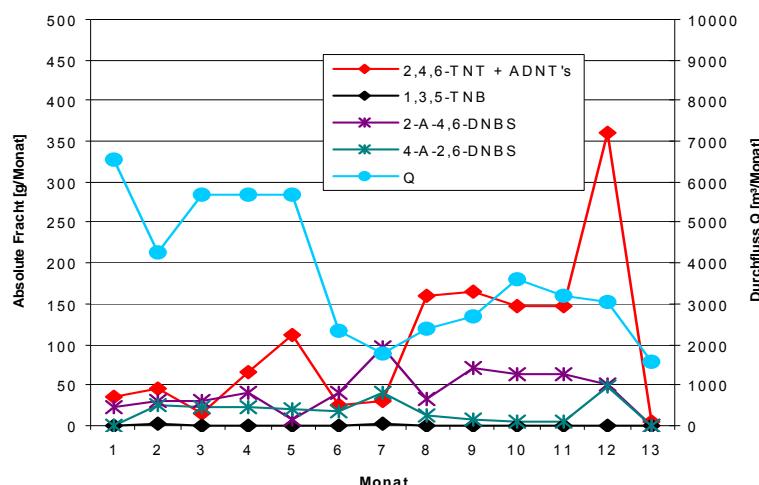


Abbildung 40 Absolute Frachten in der Messstelle D 4 in g/Monat (Untersuchungszeitraum: 5/04 bis 5/05)

TNT und Aminodinitrotoluole besitzen mengenmäßig den größten Fracht-Anteil, der saisonal stark schwankt (4,1 g bis 361 g). Aminodinitrobenzoësäuren werden in geringeren Mengen ausgetragen, auch sind die saisonalen Unterschiede, bedingt auch durch Niederschlagsergebnisse, geringer (23,4 g bis 137 g). Daneben wurden geringe Mengen an 1,3,5-Trinitrotolöl sowie 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure nachgewiesen. Die Stoffzusammensetzung zeigt, dass dieses Wasser von Emissionen von TNT-Rückständen im Boden beeinflusst wird. Die geringere Schwankungsbreite bei den Aminodinitrobenzoësäuren könnte durch eine homogenere Verteilung im Boden (gegenüber TNT) und ein dadurch bedingtes unterschiedliches Elutions- und Austragsverhalten bedingt sein.

## D2.6 Rückhalt, Transformation und Abbau im Boden

Da die aerobe wie auch die anaerobe Reduktion von 2,4,6-Trinitrotoluol im Boden schon ausführlich untersucht wurde (Kaplan 1992; Boopathy & Kulpa 1994), sollte der Schwerpunkt der Batchversuche auf Untersuchungen zur Bildung und zum Verhalten der oxidierten polaren Metabolite liegen. Es galt zu klären, ob sich die beiden Aminodinitrobenzoësäuren aus TNT bilden können, oder ob sie nur als mögliche Reduktionsprodukte der als ein oxidatives Nebenprodukt der TNT-Synthese beschriebenen 2,4,6-Trinitrobenzoësäure erklärt werden können.

### D2.6.1 Batchversuche mit Boden

Dazu wurden Batchversuche mit jeweils 900 g Standortboden in lichtgeschützten Behältern unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Es wurde hierfür ein unbelasteter humoser Waldboden vom Standort mit einem Kohlenstoffgehalt von 10,5 % und einen pH-Wert von 3,7 verwendet, der auf 5 mm gesiebt wurde. Zum Vergleich wurden auch Batchversuche mit einem sandigen Ackerboden durchgeführt. Die Böden wurden regelmäßig angefeuchtet und mit folgenden Verbindungen versetzt:

- 2,4,6-Trinitrotoluol
- 2-Amino-4,6-dinitrotoluol
- 2-Amino-4,6-dinitrotoluol
- 2,4,6-Trinitrobenzoësäure

**2,4,6-Trinitrotoluol:** In den Batchversuchen mit 2,4,6-TNT in Boden wurden neben den Aminodinitrotoluolen die oxidierten Umwandlungsprodukte 4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol und 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure nachgewiesen, wobei die 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure nicht direkt aus dem TNT entstehen kann. Zusätzlich konnten neben den bekannten Azoxyverbindungen (Spanggord et al. 1994) eine Vielzahl von weiteren Azoxyverbindungen nachgewiesen werden, die zum Teil aus mehr als zwei Ringsystemen bestehen. Von diesen unbekannten Azoxyverbindungen ist als Beispiel eine Verbindung mit dem Molekulargewicht von 377.0608 dargestellt. Die Abbildung 41 zeigt die vermutete Struktur.

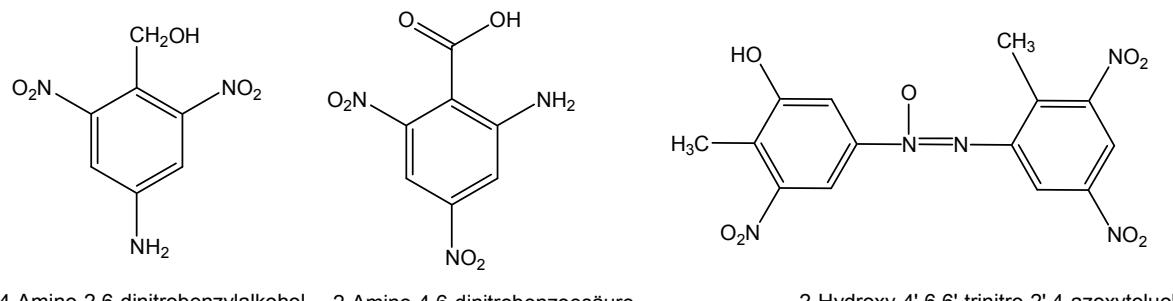


Abbildung 41 Produkte der aeroben TNT-Transformation

**2-Amino-4,6-dinitrotoluol:** Bei den Batchversuchen mit 2-Amino-4,6-dinitrotoluol konnte der oxidierte Metabolit 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 41).

**4-Amino-2,6-dinitrotoluol:** Bei den Batchversuchen mit 4-Amino-2,6-dinitrotoluol wurde der 4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol gebildet (vgl. Abbildung 41).

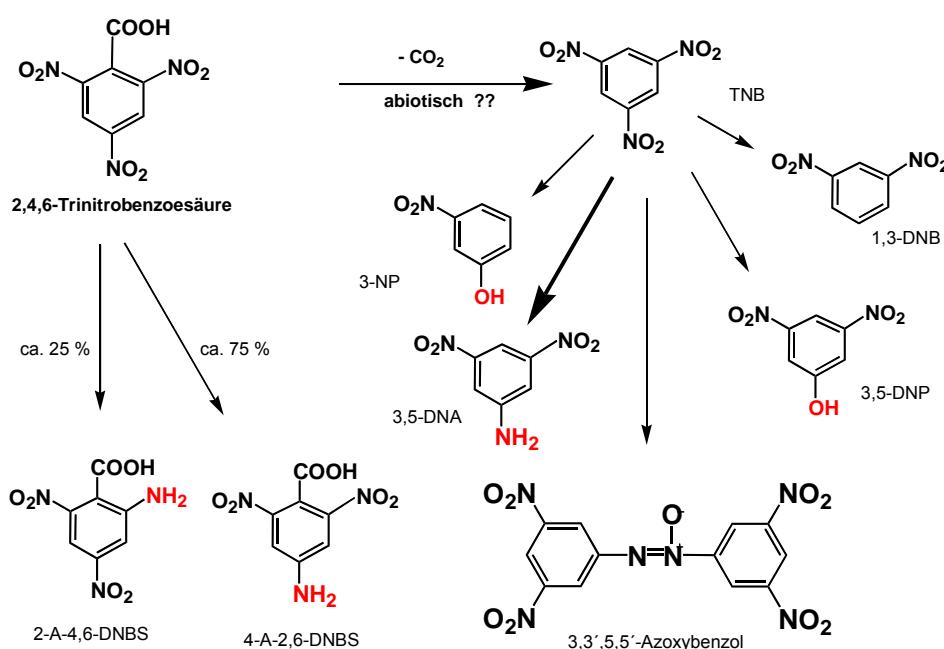


Abbildung 42 Transformationsprodukte der 2,4,6-Trinitrobenzoësäure im Boden (Steinbach)

**2,4,6-Trinitrobenzoësäure:** In den Batchversuchen mit 2,4,6-Trinitrobenzoësäure wurden als Reduktionsprodukte der Säure 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und 2-Amino-4,6-

dinitrobenzoësäure gebildet. Durch Decarboxylierung der Säure entsteht 1,3,5-Trinitrobenzol, das in einer weiteren Reaktionsfolge u.a. in 3,5-Dinitroanilin, 1,3-Dinitrobenzol und 3,5-Dinitrophenol und 3,3',5,5'-Azoxybenzol umgewandelt wird (vgl. Abbildung 42).

### D2.6.2 Batchversuche mit Bodenlösung

Da das aus der Trinitrobenzoësäure gebildete 1,3,5-Trinitrobenzol eine stark ökotoxische Verbindung ist, sollte das ökotoxische Potential der Ausgangsverbindung und der Endprodukte der Transformationsreaktion untersucht werden. Dazu wurden Batchversuche mit Trinitrobenzoësäure und 1,3,5-Trinitrobenzol in Bodenlösungen durchgeführt.

2,4,6-Trinitrobenzoësäure: Anders als bei dem Versuch mit Boden konnte in Bodenlösung keine Decarboxylierung zum Trinitrobenzol nachgewiesen werden. Auch hier bildeten sich die Reduktionsprodukte 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure und 2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure. Zusätzlich wurde noch eine Hydroxylaminoverbindung gefunden, die im Boden nicht nachgewiesen werden konnte.

1,3,5-Trinitrobenzol: Als Hauptprodukte entstanden 1-Hydroxylamino-3,5-dinitrobenzol, 3,5-Dinitroanilin und 3,3',5,5'-Tetranitro-1,1'-azoxybenzol. Die Halbwertszeit der Reaktion betrug 22 Tage. Auch hier erwies sich die Hydroxylaminoverbindung als recht stabil und wurde nur langsam weiter umgesetzt.

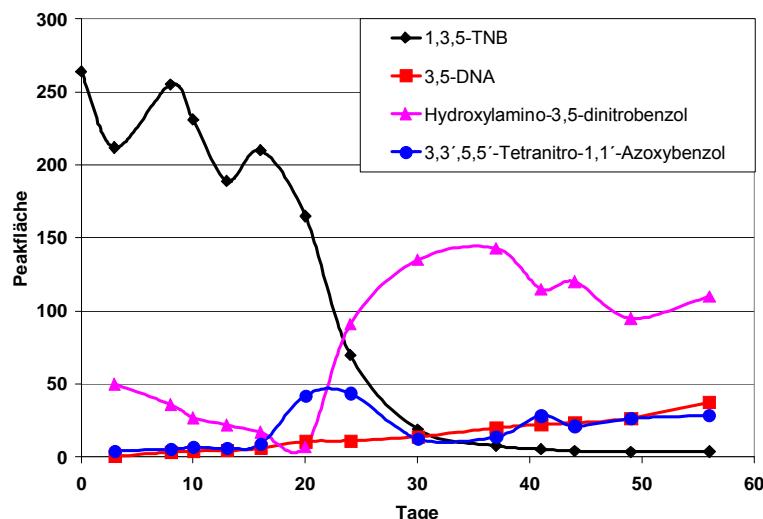


Abbildung 43 Transformation von 1,3,5-Trinitrobenzol (1,3,5-TNB) in Bodenlösung

Die anfangs sehr hohe Ökotoxizität der Reaktionslösung war nach 48 Tagen im Luminzenzhemmtest, Algenzellvermehrungshemmtest, Daphnienimmobilisationstest und im Zellvermehrungshemmtest (*Vibrio fischeri*) auf den Anfangswert der Bodenlösung vor Zugabe des Trinitrobenzols zurückgegangen (Neuwöhner 2006).

### D2.6.3 Säulenperkolationsversuche mit 2,4,6-Trinitrobenzoësäure

Um das Rückhaltvermögen des Bodens beurteilen zu können, wurden Säulenperkolationsversuche mit 2,4,6-Trinitrobenzoësäure durchgeführt. Der Vergleich der Durchbruchskurve der Trinitrobenzoësäure mit der des Tracers Lithiumbromid zeigt, dass der Boden praktisch kein Rückhaltevermögen für die Trinitrobenzoësäure hat. Auch die Reduktionsprodukte, die beiden Aminodinitrobenzoësäuren zeigen kein Retentionsverhalten auf der Säule. Die Stoff-

bilanz zeigte, dass die eingesetzte Verbindung in Form der Säure oder der Metabolite fast vollständig von der Säule eluiert wurde.

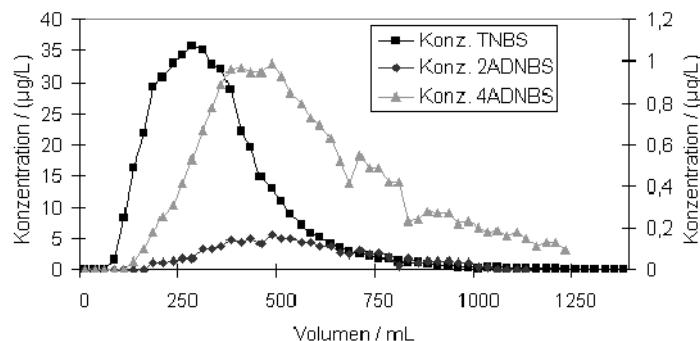


Abbildung 44 Durchbruchskurven von Trinitrobenzoësäure und von deren Metaboliten

## D2.6.4 Lysimeteruntersuchungen mit Boden vom Standort Clausthal-Zellerfeld

Dieter Hennecke

### D2.6.4.1 Beschreibung der Untersuchungen

Am Standort Clausthal-Zellerfeld wurden im Rahmen des Teilprojektes 5.5 im Mai 2005 vier ungestörte Bodenmonolithen auf der Teilfläche der ehemaligen Tonsilerde-Anlage (TSEA) und dem ehemaligen Tonsilerdelager (TSEL) entnommen. Die sogenannten „Lysimeter“ wurden anschließend in einer Freilandversuchsanlage eingebaut, die eine Erfassung der aus den Bodenkernen austretenden Sickerwässer ermöglicht. Abbildung 45 zeigt den schematischen Aufbau einer Lysimeteranlage.

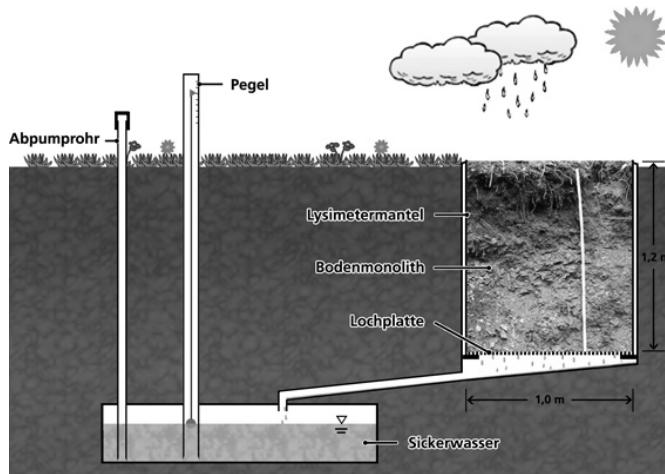


Abbildung 45 Aufbau einer Lysimeteranlage (nicht maßstabsgerecht)

Die Behälter für die Freilandlysimeter bestehen aus dodekagonalen Stahlmänteln mit einer Grundfläche von  $1,0 \text{ m}^2$ . Aufgrund des stark steinigen Verwitterungshorizontes der Tonschiefer und einem Anstehen des Festgestein bei etwa 100 cm wurden 70 und 80 cm tiefe Bodenkerne gestochen. Für die Entnahme der Bodenmonolithen wurden die Stahlbehälter mit einer zusätzlichen Stahlummantelung stabilisiert und allmählich mit der Baggertschaufel in den Boden gedrückt (vgl. Abbildung 46).



Abbildung 46 Entnahme eines ungestörten Bodenmonolithen.

Der Stahlbehälter wird in das Bodenprofil gedrückt, angrenzendes Bodenmaterial wird ausgekoffert. Nach Fixierung der Schneideplatten wird der Bodenmonolith aus der Grube gehoben. Das umliegende Bodenmaterial wurde abgegraben und entsprechend der natürlichen Horizontierung abgelegt, um beim Wiederbefüllen des Restloches nach erfolgter Entnahme des Lysimeters die ursprüngliche Schichtung weitgehend wiederherzustellen. Ein Teil dieses Bodenmaterials wurde für Säulen- und Batchversuche entnommen und bis zu seiner weiteren Verwendung bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

Zum Vergleich wurde ein Freilandlysimeter mit gestörtem Bodenprofil hergestellt. Hierfür wurde das in 10 cm-Schichtung dem gewachsenen Bodenprofil entnommene Bodenmaterial entsprechend der ursprünglichen Horizontierung in 10 cm-Schichtung wieder verfüllt und jede Schichtung durch Festtreten manuell verdichtet.

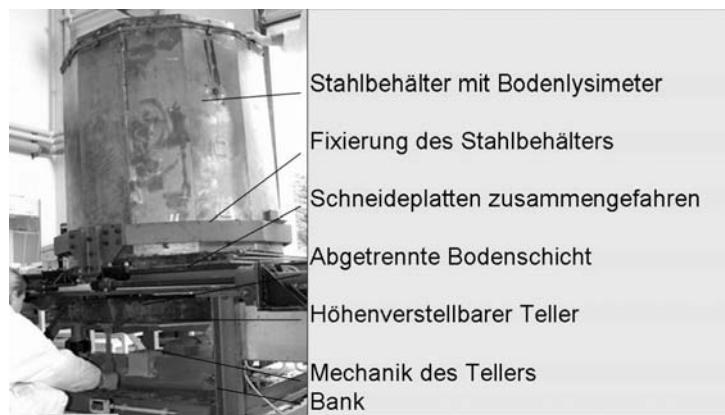


Abbildung 47 Lysimeter-Schneidevorrichtung

Nach einem Untersuchungszeitraum von etwa 2 Jahren, wurden die Bodenmonolithen mittels einer eigens entwickelten Schneidevorrichtung (vgl. Abbildung 47) in horizontale 10 cm dicke Schichten geschnitten und nach einem festgelegten Probennahmeschema analysiert. Auf diese Weise wird eine dreidimensionale Verteilung der Schadstoffe im betrachteten Boden erhalten.

Zusätzlich zur vorhandenen STV-Belastung der Böden wurden die Lysimeter mit radioaktiv markiertem <sup>14</sup>C-DNT bzw. <sup>14</sup>C-DNBS appliziert, um Verlagerungs- und Transformationspro-

zesse noch gezielter untersuchen zu können. Die Substanzen wurden mit Hilfe einer Kanüle in einer Bodentiefe von etwa 30 cm als Lösung appliziert, da in dieser Tiefe die STV-Hauptkontamination in Vorversuchen gefunden wurde.

#### D2.6.4.2 Ergebnisse

##### D2.6.4.2.1 Säulen und Batchversuche

Es wurden wässrige Bodenelutionen (Batchversuche) mit einem L/S (Liquid / Solid) von 2 L/kg TM und 10 L/kg TM durchgeführt. Im TSEA-Oberboden wurde vorrangig TNT eluiert, Metaboliten waren um circa Faktor 10 verringert. In den Eluaten des TSEA-Unterbodens dominierten 4-ADNT und TNT. Die Konzentration von 2-ADNT und der beiden ADNBS-Isomere war etwa eine Größenordnung geringer. Im TSEL-Oberboden trat TNT als Hauptkontaminante auf. Weitere Nitroaromatene wurden um ein bis drei Größenordnungen niedriger detektiert. Die Eluatfracht, als die eluierbare STV-Konzentration bezogen auf die Bodenmasse, lag bei einem L/S von 10/1 erwartungsgemäß höher als bei einem L/S von 2/1 (vgl. Abbildung 48).

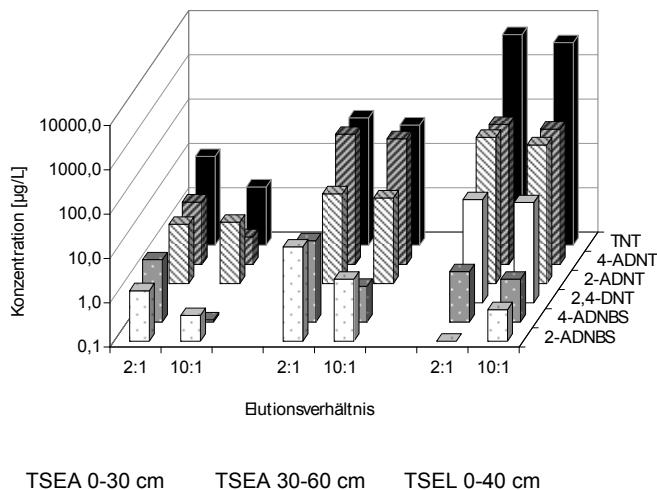


Abbildung 48 Vergleich der wassereluerbaren STV-Konzentrationen mit L/S von 2/1 und 10/1 im Standortboden Clausthal-Zellerfeld

Der STV-Gesamtgehalt, ausgedrückt als methanolischer Bodenextrakt, überstieg im TSEA-Oberboden die Eluatfracht um Faktor 30, im TSEA-Unterboden um Faktor 10. Die höheren Eluatkonzentrationen im TSEA-Unterboden im Vergleich zum Oberboden sind nicht auf höhere STV-Gesamtgehalte im Bodensubstrat zurückzuführen, sondern vielmehr das Resultat einer höheren Schadstoffverfügbarkeit infolge einer geringeren Rückhaltekapazität. Hauptkontaminant in den methanolischen Extrakten der Oberböden war TNT, während im TSEA-Unterboden die 4-ADNT-Konzentration in gleicher Größenordnung wie TNT detektiert wurde.

Für die Bodensäulen wurden die Perkolatfrachten bis zu einem L/S von 2/1 und 10/1 aufsummiert und dem Bodengesamtgehalt bei Testansatz gegenübergestellt. Die Gesamtaufzeit der „kleinen“ Bodensäulen nach ISO/FDIS TS 21268-3 betrug 3 Wochen. Aufgrund der hohen Sorptionskapazität wurden im TSEA-Oberboden nur 0,25 % (L/S = 2/1) bzw. 1 % (L/S = 10/1) der bei Teststart gemessenen Bodenkontamination ausgetragen. Im TSEA-Unterboden wurden insgesamt etwa 2 % (L/S = 2/1) bzw. 7 % (L/S = 10/1) ausgetragen. 4-ADNT trat in allen Perkolaten als Hauptkontaminante auf. Die Frachten von TNT und 2-ADNT waren etwa gleich hoch, obwohl die Bodenkonzentration von TNT um Faktor 10 (Oberboden) bzw. Faktor 2 (Unterboden) höher als die von 2-ADNT war. In den Perkolaten der TSEL-Bodensäulen traten trotz der mit einem hohen C<sub>org</sub> verbundenen Rückhaltekapazi-

tät hohe STV-Frachten auf, 2 % (L/S = 2/1) bis nahezu 15 % (L/S = 10/1) der bei Testansatz im Bodensubstrat vorhandenen STV-Gehalte wurden ausgetragen. Absolut wies TNT die höchste Perkolatfracht auf, relativ zur vorhandenen Bodenkonzentration wurden beide ADNT-Isomere stärker geleacht.

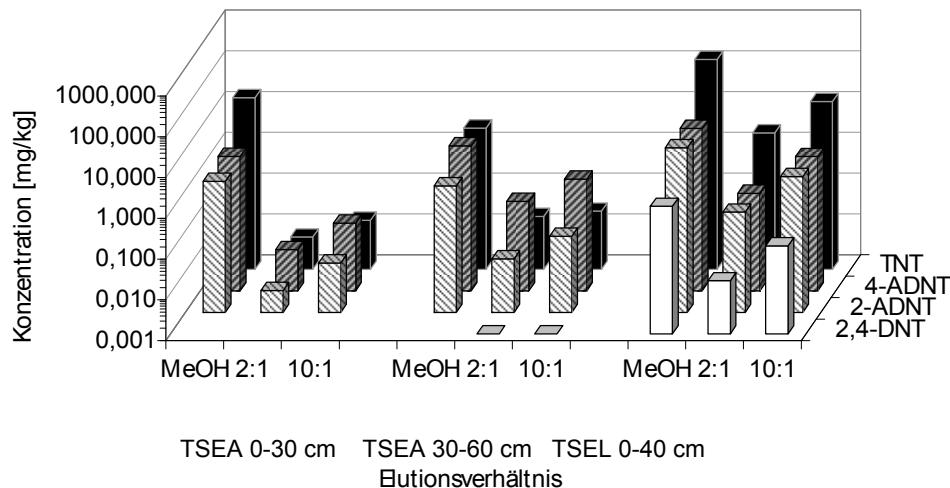


Abbildung 49 Vergleich der Bodenkontamination der Standortböden Clausthal-Zellerfeld bei Testansatz mit den Säulenperkolaten bis zu einem L/S von 2/1 und 10/1

Bei den „großen“ Bodensäulen mit Laufzeiten bis zu einem Jahr traten im TSEA-Oberboden relativ zum Gesamtgehalt nur etwa 1,5 % der im Boden enthaltenen STV im Eluat bei einem L/S von 2/1 auf, bis zum L/S von 10/1 erhöhte sich die Fracht kaum. Im TSEA-Unterboden wurden etwa 5 % der bei Teststart vorhandenen STV-Gehalte ausgetragen. Im Oberboden war der erhöhte Austrag der ADNT-Isomere trotz TNT als Hauptkontaminante im Bodensubstrat auf eine hohe mikrobielle Aktivität zurückzuführen, die eine cometabolische Transformation von TNT zu beiden ADNT bedingte. Im Unterboden war die Freisetzung der ADNT aus TNT zwar vermindert, dennoch wurde überwiegend 4-ADNT geleacht, da es als Hauptkontaminante im Bodenmaterial auftrat. Auch bei den großen Säulen traten beim TSEL-Boden trotz eines hohen C<sub>org</sub>-Gehaltes signifikante Perkolatfrachten auf, nahezu 7 % (L/S = 2/1) bzw. um die 40 % (L/S = 10/1) der ADNT-Anfangsgehalte wurden geleacht. Die hohen ADNT-Frachten resultierten aus der während der Bodenpassage stattfindenden TNT-Transformation. Während die Freisetzung von ADNT aus TNT den eigentlichen ADNT-Quellstärketerm erhöhte, war die Abnahme der TNT-Quellstärke infolge der Umsetzung von TNT minimal.

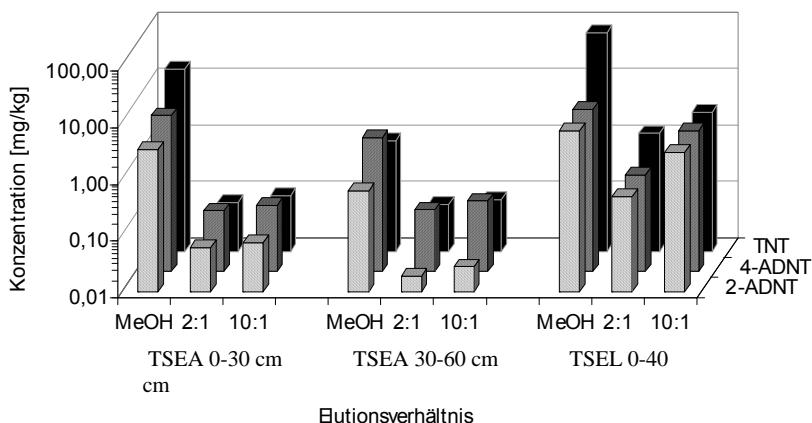


Abbildung 50 Vergleich der Großäulen mit Standortboden Clausthal-Zellerfeld: Bodengehalte aus methanolischer Bodenextraktion und Perkolatfrachten bei einem L/S von 2/1 und 10/1

Während die Bodenelutionstests zu einer signifikanten Überbewertung der aus der Bodenmatrix geleachten Kontaminanten im Sinne eines *worst-case*-Szenarios führt, wird die in der Bodensäule nach ISO und insbesondere in der Großäule anfänglich effektive Quellstärke sukzessive von Transformations- und Festlegungsprozesse ersetzt. Die unterschiedlichen Effekte werden gesamtheitlich (black box) erfasst, eine exakte Differenzierung ist nicht möglich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die geleachten STV-Anteile in Relation zur Bodenkontamination sehr niedrig waren. Offensichtlich spielt der mit Methanol extrahierbare Anteil an STV nur eine untergeordnete Rolle für die Höhe der austragbaren STV-Frachten. In den Oberbodenmaterialien wurden aufgrund eines verstärkten Rückhalts geringere Frachten geleacht als im Unterbodenmaterial. In den Oberböden war der Prozess der Quellstärke von Transformationsprozessen überlagert, da mit dem Perkolat trotz höherer TNT-Bodenkonzentrationen vorwiegend Metaboliten ausgetragen wurden. In den TSEA-Bodensäulen wurde gegen Testende kein TNT mehr geleacht. Dennoch waren bei Testende signifikante Restgehalte an TNT im Bodensubstrat vorhanden. Die ADNT-Frachten verringerten sich weniger stark, da diese aus der Umsetzung von TNT zu ADNT kontinuierlich freigesetzt wurden.

#### D2.6.4.2.2 Lysimeterversuche

Die geleachten STV-Konzentrationen wiesen weder eine Abhängigkeit von den Sickerwasser-Volumina, noch vom Jahresgang der Temperatur auf. Reduzierte und oxidierte Metaboliten von TNT traten in höheren Konzentrationen auf als die Ausgangssubstanz, parasubstituierte Metaboliten dominierten gegenüber orthosubstituierten. Die mittleren Sickerwasserkonzentrationen eines TSEA-Lysimeters lagen bei 4-ADNBS zwischen 10 und 30 µg/l, gefolgt von 4-ADNT mit Konzentrationen von 5 bis 20 µg/l (vgl. Abbildung 51).

2-ADNT und 2-ADNBS wiesen SW-Konzentrationen von 1 bis 10 µg/l auf. Die Ausgangssubstanz TNT trat in unregelmäßigen Konzentrationen von unterhalb der Nachweisgrenze bis 10 µg/l auf. Zwei weitere TSEA-Lysimeter wiesen vergleichbare Kontaminationsspektra auf, lediglich die Absolutwerte waren um bis zu einer Größenordnung verringert. Dieser Umstand verdeutlicht das Vorhandensein kleinräumiger Inhomogenitäten der Schadstoffverteilung bei gleichzeitig homogenen Umsetzungs- und Transportprozessen.

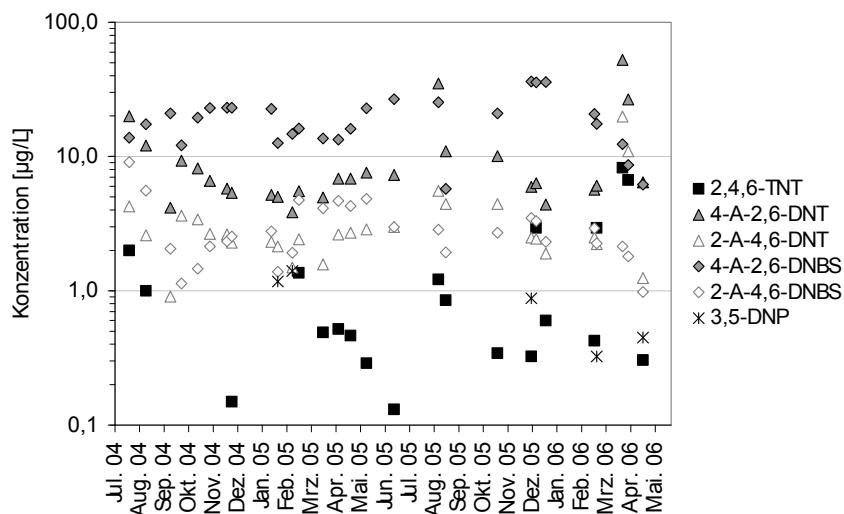


Abbildung 51 Zeitlicher Verlauf der SW-Konzentrationen von Lysimeter 9.

Eine Störung des Bodengefüges resultierte in einer Erhöhung der Leachatekonzentrationen um nahezu eine Größenordnung, verglichen mit Lysimeter 9 (vgl. Abbildung 52). Wie im SW der ungestörten Bodenmonolithen waren im SW dieses Lysimeters ebenfalls Metaboliten von TNT vorherrschend, jedoch in unterschiedlichen relativen Verhältnissen. 4-ADNT war Hauptkontaminante mit Konzentrationen von bis zu 400 µg/l, gefolgt von 4-ADNBS mit SW-Konzentrationen von etwa 100 µg/l. 2-ADNBS trat in höheren Konzentrationen auf als 2-ADNT, für TNT wurden, wie auch für Lysimeter 9, die höchsten relativen Schwankungen beobachtet.

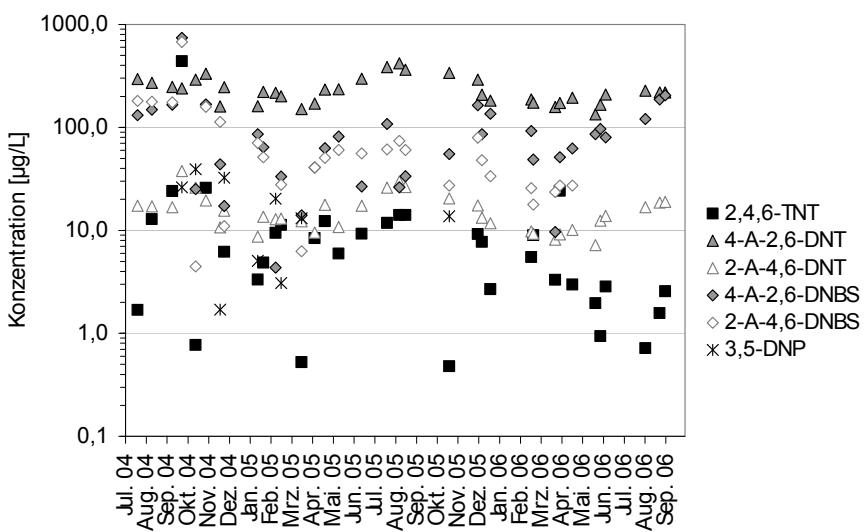


Abbildung 52 Zeitlicher Verlauf der SW-Konzentrationen des gestörten Lysimeter 7.

Die Auflösung der Lysimeter und Analyse der einzelnen Proben nach Versuchsende zeigte, dass die Hauptkontamination durch TNT nach wie vor in einer Tiefe von 10 bis 20 cm vorlag, während die mobileren Abbauprodukte in einer Tiefe von 30-40 cm ihr Maximum hatten. Durch die Störung des Bodengefüges wurde diese Lagerung zerstört und TNT war bis in der untersten Bodenschicht bei 80 cm nachweisbar. Die Metabolite lagen aufgrund der durch die Störung verstärkten biologischen Aktivität in höherer Konzentration im Boden vor. Das Maximum lag ebenfalls in einer tieferen Bodenschicht bei etwa 60 cm (vgl. Abbildung 10 in Kapitel B4.1).

Die Analysen bestätigten einmal mehr die extreme Inhomogenität der TNT-Kontamination, während die reduzierten Transformationsprodukte vergleichsweise homogen verteilt waren (vgl. Abbildung 53).



Abbildung 53 Verteilung von TNT und 4-ADNT in Lysimeter 7 (TSEA gestört)

## D2.7 Transformation und Abbau im Oberflächengewässer

### D2.7.1 Mikrobielle Transformation

Zur Untersuchung der mikrobiellen Transformation von 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol wurden Batchversuche durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen der beiden Verbindungen in verschiedenen Konzentrationen in Pfauenteichwasser angesetzt und unter aeroben Bedingungen im Dunklen aufbewahrt. In bestimmten Zeitintervallen wurden Proben genommen und mittels HPLC-DAD mittels Direktinjektion analysiert.

Zur Identifizierung und zur Strukturaufklärung der entstehenden Metabolite wurde jeweils eine Mischung aus  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -markierten Verbindungen eingesetzt. Die zu untersuchenden Verbindungen wurden als  $^{15}\text{N}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Verbindung im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Alle N-haltigen Metabolite zeigen im Massenspektrum eine Aufspaltung des Molekülpeaks, wobei die Massendifferenz der Signale von der Anzahl der N-Atome abhängt. Dadurch ließen sich auch in den komplexen Reaktionsgemischen Metabolite der eingesetzten Verbindungen leicht mit HPLC-MS erkennen und identifizieren.

2,4,6-Trinitrotoluol: Die Versuche zur mikrobiellen Transformation von TNT zeigten, dass die Transformationsraten stark von der Konzentration des TNT abhängig sind. Wie Abbildung 54 zeigt, ist bei einer Konzentration von 1 mg/l nach ca. 26 Tagen 50 % des TNT metabolisiert. Bei Konzentrationen von 5 mg/l bzw. 10 mg/l liegen die Halbwertszeiten bei 165 bzw. 210 Tagen. Dies legt den Schluss nahe, dass die mikrobielle Transformation von der Konzentration der Kohlenstoffquelle in dem natürlichen Gewässer abhängig ist, da die Reaktion catabolisch abläuft.

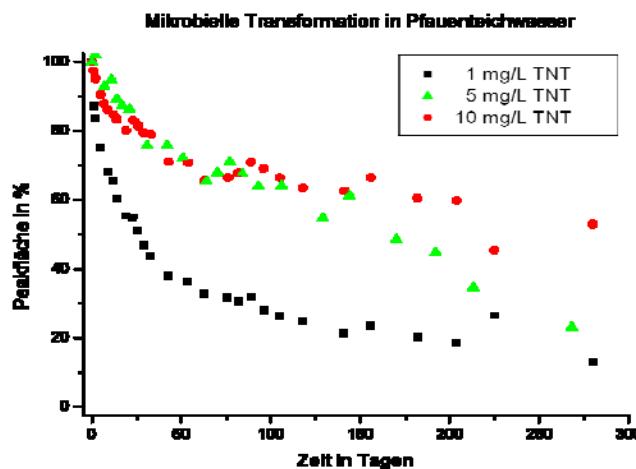


Abbildung 54 Mikrobielle Transformation von 2,4,6-TNT in Pfauenteichwasser bei verschiedenen Konzentrationen

In Abbildung 55 werden die Transformationskurve der mikrobiellen Transformation von 2,4,6-TNT und die zugehörigen Entstehungskurven der Hauptmetabolite gezeigt.

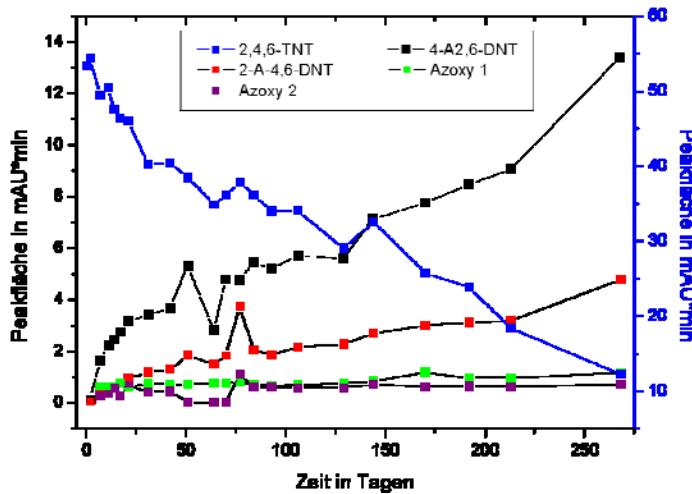


Abbildung 55 Mikrobielle Transformation von 2,4,6-TNT in Pfauenteichwasser (Konzentration 5 mg/l), Transformationskurve von TNT und Entstehungskurven der Hauptmetabolite

1,3,5-Trinitrobenzol: Im Gegensatz zu 2,4,6-Trinitrotoluol läuft die mikrobielle Transformation von 1,3,5-Trinitrobenzol sehr schnell ab. Abbildung 55 zeigt einen Vergleich der Transformationen von 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB in Pfauenteichwasser bei Konzentrationen von jeweils 5 mg/l. Während bei 2,4,6-TNT nach 165 Tagen 50 % der eingesetzten Stoffmenge metabolisiert wurde, liegt die Halbwertszeit für 1,3,5-TNB bei 19 Tagen.

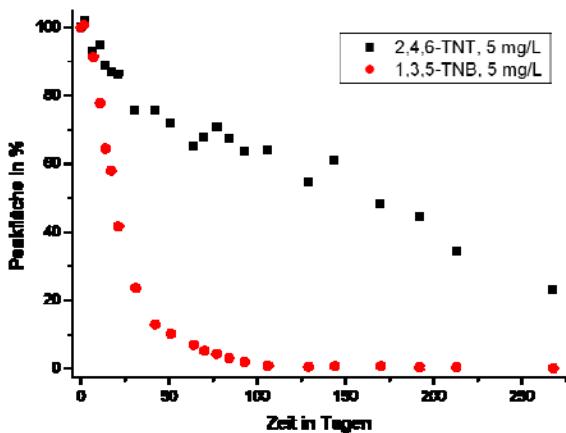


Abbildung 56 Mikrobielle Transformation von 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB in Pfauenteichwasser; Vergleich der Transformationskurven bei einer Konzentration von jeweils 5 mg/l

Wie auch im Falle des 2,4,6-TNT, ist die mikrobielle Transformation von 1,3,5-Trinitrobenzol stark von der Konzentration abhängig. Abbildung 57 zeigt die unterschiedlichen Transformationskurven von 1,3,5-TNB bei verschiedenen Konzentrationen in Pfauenteichwasser. Die Halbwertszeit bei einer Konzentration von 1 mg/l liegt für TNB bei 5 Tagen. Für Konzentrationen von 5 und 10 mg/l liegt die Halbwertszeit bei 18 Tagen.

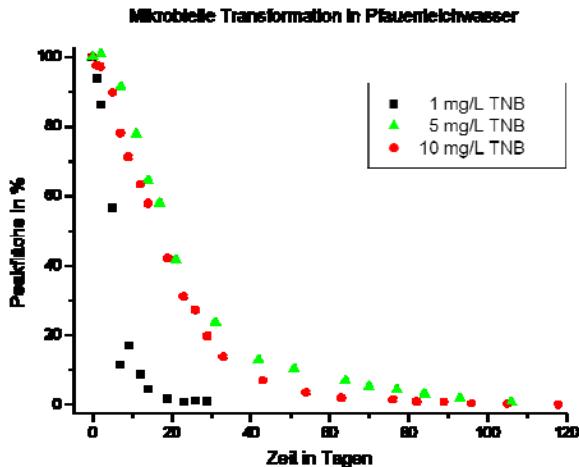


Abbildung 57 Mikrobielle Transformation von 1,3,5-TNB in Pfauenteichwasser bei verschiedenen Konzentrationen

Abbildung 58 zeigt die Transformationskurve für 1,3,5-Trinitrobenzol bei einer Konzentration von 5 mg/l in Pfauenteichwasser und die zugehörigen Entstehungskurven der Hauptmetabolite.

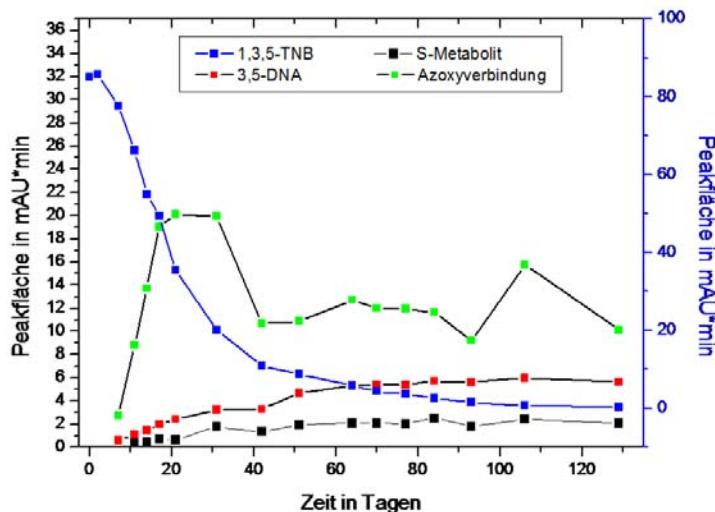


Abbildung 58 Mikrobielle Transformation von 1,3,5-TNB in Pfauenteichwasser (Konzentration 5 mg/l), Transformationskurve von TNB und Entstehungskurven der Hauptmetabolite

In Tabelle 45 wird eine Zusammenfassung des Metabolitenspektrums der Batchversuche zur mikrobiellen Transformation von 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB gegeben.

Tabelle 45 Zusammenfassung des Metabolitenspektrums der mikrobiellen Transformation von 2,4,6-TNT und 1,3,5-TNB

Eingesetzte Verbindung	Entstandene Hauptmetabolite
2,4,6-TNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol 4-Amino-2,6-dinitrotoluol 2,4'-Methyl-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol Dimethyltrinitrodihydroxyazoxybenzol
1,3,5-TNB	3,5-Dinitroanilin 3,3',5,5'-Tetranitroazoxybenzol schwefelhaltiger Metabolit (S-Metabolit in Abbildung 58)

### D2.7.2 Photochemische Transformation

Da die photochemische Transformation mit Sonnenlicht starken saisonalen, klimatischen und regionalen Schwankungen unterliegt, wurden die Batchversuche mit Hilfe einer Tageslichtlampe im Labor durchgeführt. Dazu wurde eine Osram Vitalux 300 W verwendet, die in einem Abstand von 10 cm über den Proben befestigt wurde. Die Proben wurden im Laborversuch im Wasserbad thermostattiert, um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu reduzieren.

Zur Identifizierung und Strukturaufklärung der entstehenden Metabolite wurden auch hier Versuche mit <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen durchgeführt.

2,4,6-Trinitrotoluol: Die photochemische Transformation von 2,4,6-TNT läuft im Vergleich zur mikrobiellen Transformation sehr schnell ab. Bereits nach 1 bis 2 Stunden färbt sich die Lösung aus den Batchversuchen rötlich und nach ca. 4 bis 5 Stunden ist kein TNT mehr nach-

zuweisen. Hierbei zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den Transformationsraten in Pfauenteichwasser im Vergleich mit Reinwasser. Offensichtlich wirken die im Pfauenteichwasser gelösten Huminstoffe als Photosensibilisatoren und beschleunigen die Photolyse.

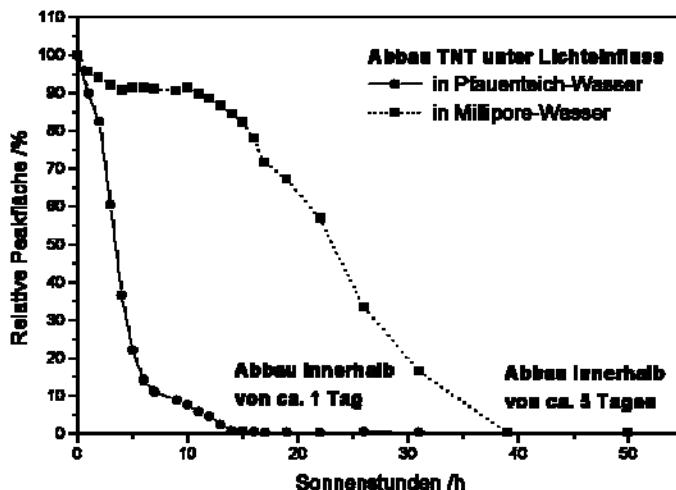


Abbildung 59 Photolyse von TNT in Pfauenteichwasser und Reinwasser

Batchversuche haben gezeigt, dass die photochemische Transformation von TNT vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. Während bei einem pH-Wert von 4 die Transformation nur sehr langsam fortschreitet, ist die Transformation bei einem pH-Wert von 7 innerhalb weniger Stunden abgeschlossen. Je stärker alkalisch die Lösung ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Zudem wurde festgestellt, dass sich das Produktspektrum in Abhängigkeit vom pH-Wert nicht signifikant ändert.

Die photochemische Transformation ist außerdem abhängig von der Konzentration der bestrahlten Lösung. Während bei einer Konzentration von 5 mg/l TNT die Halbwertszeit 3,7 Stunden beträgt, so dauert es bei einer Konzentration von 10 mg/l TNT 4,4 Stunden bis 50 % umgesetzt sind. Abbildung 60 zeigt einen Vergleich der photochemischen Transformation von 2,4,6-TNT bei verschiedenen Konzentrationen.

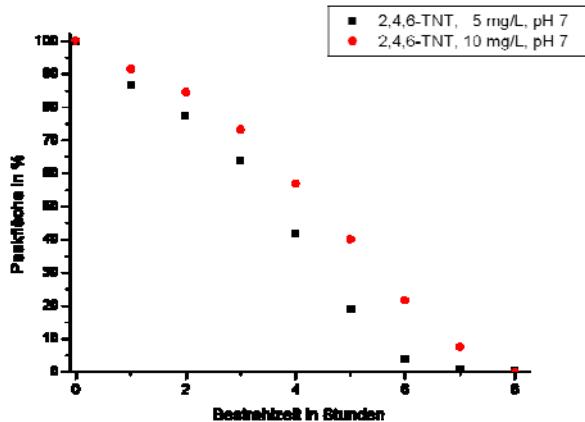


Abbildung 60 Photochemische Transformation von 2,4,6-TNT bei verschiedenen Konzentrationen

In Tabelle 46 erfolgt eine Zusammenfassung des Metabolitenpektrums der Batchversuche zur photolytischen Transformation von verschiedenen sprengstofftypischen Verbindungen.

Tabelle 46 Zusammenfassung des Metabolitenpektrums der photolytischen Transformation verschiedener sprengstofftypischer Verbindungen in wässriger Lösung

Eingesetzte Verbindung	Entstandene Hauptmetabolite
2,4,6-TNT	2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure 5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol 4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure 2,4,6-Trinitrobenzoësäure 1,3,5-Trinitrobenzol 2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol
1,3,5-TNB	Keine photolytische Metabolisierung
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	1,3,5-Trinitrobenzol

Die Batchversuche zur photochemischen und mikrobiellen Transformation von 2,4,6-TNT sowie einiger sprengstofftypischer Verbindungen gaben Aufschluss über die verschiedenen Metabolisierungswege und somit konnte das Auftreten einiger in den Oberflächenwässern von Clausthal-Zellerfeld gefundenen Metabolite erklärt werden. In Abbildung 61 sind die wichtigsten Metabolisierungswege des 2,4,6-TNT dargestellt.

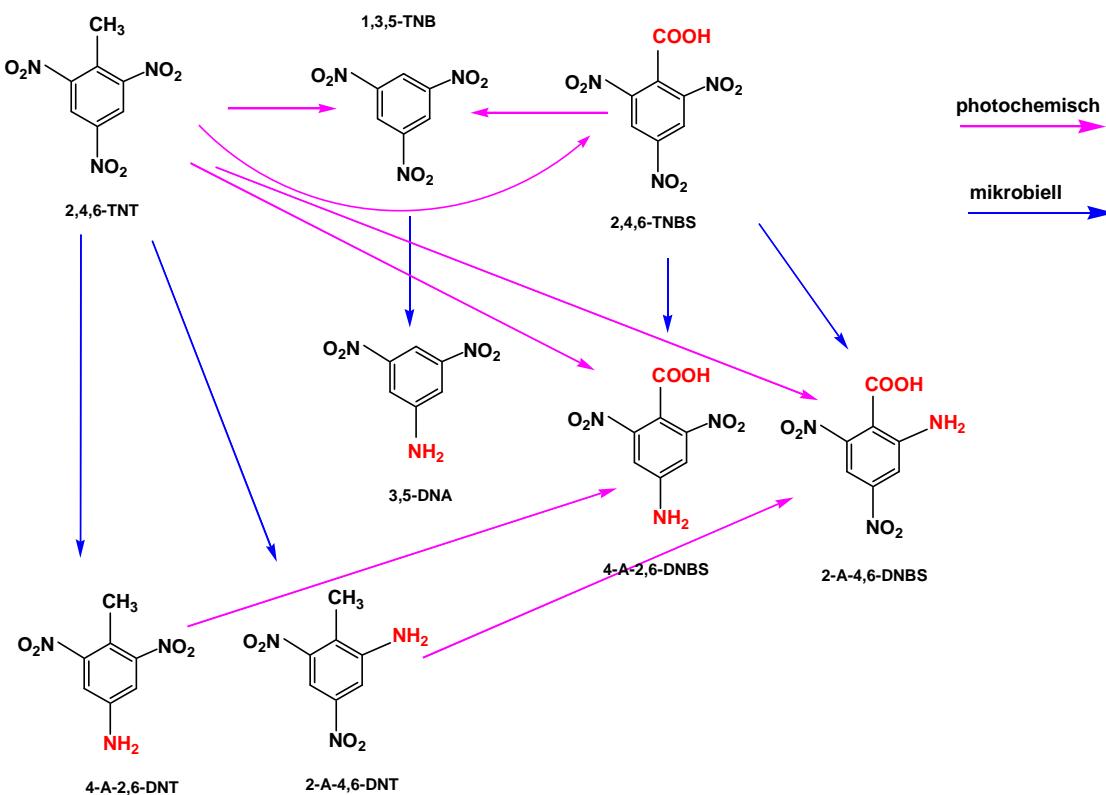


Abbildung 61 Metabolisierungswege des 2,4,6-TNT unter Einfluss von Licht (photochemisch) und von Mikroorganismen (mikrobiell) (Steinbach)

1,3,5-TNB entsteht durch photochemische Transformation aus 2,4,6-TNT und 2,4,6-TNBS, die ebenfalls photolytisch aus TNT gebildet wird. Weiterhin entsteht bei der Phototransformation des TNT als einer der Hauptmetabolite die 2-A-4,6-DNBS. Die Aminodinitrotoluole hingegen werden lediglich unter mikrobiellem Einfluss gebildet, während diese photochemisch zu den zugehörigen Aminodinitrobenzoësäuren weiter metabolisiert werden. Sowohl die 2-A-4,6-DNBS als auch die 4-A-2,6-DNBS können auch mikrobiell gebildet werden. Das 3,5-DNA wird hauptsächlich nur mikrobiell gebildet.

## D2.8 Empfehlungen zur allgemeinen Anwendung der Ergebnisse des FuE-Vorhabens Clausthal-Zellerfeld

### D2.8.1 Bewertung der Passivsammlerprobenahme hinsichtlich ihrer Praxistauglichkeit

Mit den gaiasafe-Passivsammlern wird zunächst die relative Fracht an STV und polaren Nitroverbindungen bestimmt. Nach Kalibrierung kann daraus unter Zugrundelegung stoffspezifischer Faktoren die mittlere Konzentration im Kollektionszeitraum für jeden kalibrierten Stoff errechnet werden. Bei Kenntnis der Durchflussmenge ist darüber hinaus die Bestimmung der absoluten Stoff-Fracht möglich.

Prinzipiell muss die Kalibrierung für jede Messstelle durchgeführt werden, da der Kalibrierungsfaktor von Messstellen-spezifischen Parametern wie z.B. Durchflussmenge, Fließgeschwindigkeit, Konvektion und Diffusion abhängig ist. Unter Inkaufnahme einer gewissen Schwankungsbreite der Ergebnisse kann der Kalibrierungsfaktor auch auf Messstellen angewandt werden, deren Parameter ähnlich sind.

Wasserproben stellen jedoch immer Stichtagsmessungen dar, aus denen Frachten nur mit erheblichen Unsicherheiten bestimmt werden können.

Mit den gaiasafe-Passivsammlern wird die durchschnittliche Fracht an STV und polaren Nitroverbindungen bestimmt. Mit Laborversuchen wurde belegt, dass alle wichtigen STV und polaren Nitroverbindungen, die im Wasser nachweisbar sind, auch auf den Passivsammlern wiedergefunden werden.

Problematisch ist das Verhalten von TNT. Im Sickerwassermonitoring werden realistische Gehalte an TNT auf den Passivsammlern gefunden. Laborexperimente ergeben jedoch einen Minderbefund an TNT. Der Grund könnte in der wesentlich kürzeren Kollektionszeit (wenige Tage im Laborversuch, 30-90 Tage im Freilandmonitoring) liegen, so dass bei der Untersuchung von STV eine Mindestkollektionszeit von zwei Wochen, besser von einem Monat, vorgeschlagen wird. In Laborversuchen wurde auch in gewissem Umfang eine Stoffumwandlung von TNT in Aminodinitrotoluole beobachtet. Deshalb wird für diese Substanzen nach der Kalibrierung ein Faktor bestimmt.

2,4,6-Trinitrobenzoësäure ist auf den Passivsammlern nicht bestimmbar, da es sich praktisch vollständig in 1,3,5-Trinitrobenzol umwandelt.

Bei Beladungen von mehr als 1 % des Passivsammler-Gewichtes muss davon ausgegangen werden, dass die Sorptionskinetik nicht mehr linear ist. Die Probenahme ist daher mit geringerer Kollektionszeit zu wiederholen. Diese Effekte können in einigen Messstellen des Monitoring in Stadtallendorf (P 44b, P 69 und P 72) eine Rolle gespielt haben, da die MNT-Konzentrationen z.T. im mg/g-Bereich lagen.

Ist das Wasser stark anaerob bzw. weist eine hohe mikrobielle Aktivität auf, kann es zu Zersetzung des Passivsammlers kommen. Bei partieller Zersetzung kann der Passivsammler



noch für die Analytik eingesetzt werden. Bei vollständiger Zersetzung ist die Probenahme mit geringerer Kollektionszeit zu wiederholen.

Da die Desorptionsraten beladener Passivsammler im Wasser gering sind und das Gleichgewicht überwiegend auf der Seite des Passivsammlers liegt, sind auch kurzfristige Stoßbelastungen am Beginn der Kollektionszeit noch nachweisbar.

Weiterführende Ergebnisse deuten an, dass im Unteren Pfauenteich in Clausthal-Zellerfeld eine tiefenzonierte Verteilung an STV vorliegt, bevorzugt ist eine Tendenz der Konzentrationsabnahme mit zunehmender Tiefe feststellbar. Zur Ermittlung der dreidimensionalen Verteilung der STV wurden Passivsammler an Ankerbojen in verschiedene Tiefen des Teiches verbracht.

### **D2.8.2 Empfehlungen zu geeigneten Methoden des Monitoring für Sickerwässer**

Voraussetzung für die quantitative Bestimmung der Kontamination von Sickerwässern ist die genaue Kenntnis des Schadstoffspektrums. Hierzu ist eine Analyse der angereicherten Wasserprobe mit HPLC und Diodenarray-Detektion geeignet, sofern sich alle bedeutsamen Substanzen durch ihre UV-Spektren oder durch einen Vergleich mit der entsprechenden Standardverbindung identifizieren lassen.

Die Identifizierung unbekannter Inhaltsstoffe erfordert einen größeren Aufwand (Non-Target-Analytik) und kann mit HPLC-MS und in Ergänzung dazu mit HPLC-NMR durchgeführt werden. Die Analyse der unpolaren STV kann nach einer Anreicherung über eine Festphasenextraktion mit HPLC (DIN 38407-21) durchgeführt werden. Zur Bestimmung der polaren STV kann die im TV 5 entwickelte und validierte Anreicherungs- und HPLC-Methode verwendet werden (vgl. Anhang E2). Liegen die Konzentrationen der zu bestimmenden Verbindungen über 15 µg/l, kann auf eine Anreicherung verzichtet werden und die HPLC-Analytik mit Direktinjektion der Wasserprobe durchgeführt werden.

Zur Ermittlung der integralen Fracht in einem Oberflächengewässer, aber auch im Grundwasser, bieten die gaiasafe-Passivsammler eine einfache und günstige Möglichkeit der Bestimmung.

### **D2.8.3 Bewertung der Rolle und des Beitrages von Oberflächengewässern für Schadstoffminderungsprozesse von STV**

Oberflächenwässer haben durch die gelösten Huminstoffe einen wesentlich höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff als Grundwässer. Da die meisten mikrobiologischen Transformationsreaktionen der STV cometabolisch ablaufen, also den organischen Kohlenstoff als Energiequelle benötigen, laufen diese Reaktionen in Oberflächenwässern deutlich schneller ab als in Grundwässern. Durch Festlegung der Reaktionsprodukte an den Huminstoffen des Wassers und des gesättigten Bodens vermindert sich der Schadstoffgehalt des Wassers. Da in den Wurzelbereichen der Pflanzen der Uferzonen der Bäche und Teiche die mikrobiologische Aktivität erhöht ist, findet dieser Prozess hier verstärkt statt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die photolytischen Transformationsreaktionen bei der Schadstoffminderung im Oberflächenwasser eine bedeutende Rolle spielen, da sie im Gegensatz zu den mikrobiologischen Reaktionen in kurzer Zeit einen großen Stoffumsatz bewirken können. Auch die Photolyse wird durch die gelösten Huminstoffe, die als Photosensibilisatoren wirken, beschleunigt. Eine besonders wirksame Schadstoffminderung entsteht durch das Zusammenwirken von mikrobiologischer und photolytischer Transformation. So können die beiden Aminodinitrotoluole, die im Wasser unter aeroben Bedingungen mik-

robiologisch nicht, oder nur sehr langsam weiter umgesetzt werden, photolytisch leicht transformiert werden. Das 1,3,5-Trinitrobenzol, welches sich als photolytisch stabil erwies, wird hingegen mikrobiologisch schnell umgewandelt, wobei diese Reaktion zugleich mit einer erheblichen Minderung des ökotoxischen Potentials verbunden ist. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Vielzahl der photolytisch gebildeten Azoxyverbindungen mikrobiologisch weiter umgewandelt und an den Huminstoffen des Wassers oder des gesättigten Bodens festgelegt werden, da sie im Oberflächenwasser nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden können.

#### D2.8.4 Umgangsempfehlung für die Standortvegetation in Clausthal-Zellerfeld

Bernd Schoenmuth

Die Fichtenaltbestände sind unbedingt in ihrer Gesamtheit zu erhalten. Einige Gebiete mit sehr saurem Unterboden (pH 4,5) sind ohnehin nur für Nadelgehölzwachstum geeignet. Die als Unterwuchs lichterer Fichtenflächen auftretende Krautflora nutzt mit ihren Wurzeln nur die obersten Zentimeter der Rohhumusbodendecke.

Eine Holznutzung ist auch bei Nitroaromatenvorkommen möglich. Dabei wird die energetische Nutzung des Holzes favorisiert. Bei der Holznutzung auf sehr hoch STV-kontaminierten Flächen (z.B. nahe ehem. Gebäude 110) sollten geschlagene Fichtenstämmе von kontaminierten Bodenresten durch Abfegen befreit oder anhaftende Bodenpartikel vom Regenniederschlag abgespült werden.

An der Randzone der Pfauenteiche, die durch STV-„runoff“ nicht drainierter Oberflächenabflusswässer betroffen sein könnten, sind die Weidenbestände (überflutungstolerant) zu erhalten oder gegebenenfalls zusätzlich Weidenpflanzen durch Großsteckhölzer (1-2 m Länge) in die ufernahe Zone einzubringen. Dabei sollten lokale Weidenarten aus den Uferbereichen als Steckholzspenderpflanzen genutzt werden. „Apfelblättrigen“ Salweiden aus uferfernen Gebieten sind für Uferbepflanzungen nicht geeignet.

Der schnelle Ablauf der Vorfluter sollte vermindert und Verweilzonen für abfließende Wässer angelegt werden. Diese Verweilzonen sollten mit einheimischen Sumpf- und Wasserpflanzen besetzt werden. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass diese Verweilzonen („constructed wetlands“) genügend Licht haben. Diese sollten deshalb nicht im Totalschatten geschlossener Fichtenbestände angelegt werden. Zur Erfolgskontrolle der Quantität des STV-Eintrags und des STV-Durchlasses der Verweilzonen werden Passivsammler empfohlen.



## D3 Referenzstandort Stadtallendorf

### Identifikation der Rückhalte- und Abbauprozesse am Standort Stadtallendorf

Christian Weingran, Ulrich Lieser, Axel Meßling, Marc Ludewig, Simone Tränckner

Im Bereich der ehemaligen Sprengstoffwerke in Stadtallendorf werden Untersuchungen zum Rückhalt und Abbau von Schadstoffen aus der Sprengstoffproduktion durchgeführt. Unter Einbeziehung eines numerischen Stofftransportmodells wird die Gesamtbilanz der Schadstoffe in Boden und Grundwasser bis zur Trinkwassergewinnung ermittelt und es werden Kriterien für den weiteren Umgang mit der Sicherung der Trinkwassergewinnung aufgestellt.

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Auswirkungen der verbleibenden Schadstoffe auf das Grundwasser und auf die Trinkwassergewinnung im Festgestein (Buntsandstein) zu untersuchen. Im Einzelnen sind folgende Aufgaben definiert:

- Beschreibung der Reaktionsbedingungen und des Transports ausgewählter sprengstoff-typischer Verbindungen (und Metabolite) im Hinblick auf die Bestimmung eines Schadstoffminderungspotentials im Festgestein Grundwasser
- Prognose der Schadstoffausbreitung mit Hilfe eines reaktiven Transportmodells Hierzu sind die Ermittlung von Feldparametern im Grundwasser sowie die Quantifizierung von Transformations- und Sorptionsverhalten im Grundwasser erforderlich.
- Entwicklung von Lösungsansätzen (NA/ENA) zum Umgang mit kontaminierten Bereichen außerhalb der hydraulisch gesicherten Bereiche
- Erarbeitung von Handlungsempfehlungen für die Fortführung der hydraulischen Sicherung am Standort

Eine wesentliche Frage im F+E Projekt ist, bis zu welchem Punkt es sinnvoll und notwendig ist, die hydraulischen Sicherungsmaßnahmen am Standort zu betreiben. Hierzu werden neben der Bewertung von NA-Prozessen die Gefährdungssituation, ökobilanzielle und administrative Kriterien herangezogen.

Am Beispiel eines bisher nicht sanierten Mononitrotoluol-Schadens (Kleinniederung) werden im Rahmen eines Aufstockungsantrags die Grundlagen geschaffen, um auch den Einfluss von Schadstoffrückhalt und -abbau im Lockergestein der Talaue (mit Tallehmten und -kiesen wechselnder Durchlässigkeit und geringen Flurabständen) zu ermitteln. Es wurden daher folgende Fragestellungen untersucht:

- Wie liegen die Schadstoffe in der Quelle vor bzw. welche Bindungsformen bestimmen die Schadstoffquelle?
- Wie breiten sich Schadstoffe (hauptsächlich MNT) im Grund- und Sickerwasser aus? Die Ausbreitung ist neben hydraulischen Faktoren im Wesentlichen von Rückhalt und Abbau im Grundwasserleiter abhängig.
- Kann durch Zugabe von Stimulanzien ein verbesserter Rückhalt und Abbau im Quell- und Abstrombereich erreicht werden? (Bearbeitung nach Fertigstellung des Leitfadens)

Die Ergebnisse können detailliert im Abschlussbericht MONASTA Monitored Natural Attenuation Stadtallendorf (FKZ 0330508) ab Herbst 2008 nachgelesen werden

### D3.1 Angaben zum Standort

Der Standort Stadtallendorf hat eine Größe von 4 km<sup>2</sup>. Hier wurden in den Jahren 1940 bis 1945 ca. 130.000 t Sprengstoff produziert (Wolff 1989). Die ehemalige Wassergewinnung für die Sprengstoffproduktion wird heute für die Wasserversorgung des mittelhessischen Raumes genutzt. Im Jahr 1981 wurde eine hydraulische Sicherung im Abstrom des Belastungsschwerpunktes TRI-Halde, im Jahr 1995 die hydraulische Sicherung des Gesamtgebietes in Betrieb genommen. Eine nutzungsbezogene Bodensanierung sowie die Sanierung der Alt-kanäle erfolgten zwischen 1994 und 2005 (Weingran 1998; HMULV 2000).

Tabelle 47 Historische Entwicklung des Standortes Stadtallendorf (HIM & HMULV 2005)

Zeit	Ereignis/Prozess
1938	Im Zuge des nationalsozialistischen Rüstungsprogramms entsteht südlich der Ortschaft Allendorf im Landkreis Marburg-Biedenkopf auf ca. 400 ha Fläche das Werk Allendorf.
1939-1945	430 Produktionsgebäude werden errichtet. In 4 Produktionsketten werden bis zu 5.400 t TNT pro Monat hergestellt. 6.000 m <sup>3</sup> Abwässer werden pro Tag über einen Kanal in die Lahn eingeleitet.
1945	Der Betrieb wird eingestellt.
1947-1948	Der Standort wird zur Delaborierung von ca. 12.500 t Munition genutzt. Weitere 4.100 t Munition werden gesprengt und 600 t zerlegt.
1948	Die Anlagen werden demontiert und teilweise gesprengt.
seit 1948	Es erfolgt die Besiedlung und Umnutzung ehemaliger Produktionsgebäude, zunächst durch Gewerbetrieb und später durch privaten Wohnungsbau. Die vorhandene Infrastruktur der Wasserwerke wird in die regionale Trinkwasserversorgung integriert.
Ende 70er Jahre	Erste Erkundungen der Grundwassersituation an Belastungsschwerpunkten
seit 1980	Betrieb einer lokalen hydraulischen Sicherung an der TRI-Halde
Ende 80er Jahre	Durchführung systematischer Bodenuntersuchungen
Ende 1995	Beginn der hydraulischen Sicherung des gesamten Geländes
1994 bis 2005	Bodensanierung ehemaliges Betriebsgelände (Weingran 1995)
2002 bis 2004	Sanierung der TRI-Halde (Weingran 2005)
2008	Beginn Sanierung Außenbereiche

#### D3.1.1 Bodenuntersuchungen

Im Rahmen der Erkundungsarbeiten wurden seit dem Jahr 1990 auf dem Standort Stadtallendorf insgesamt

- ca. 14.000 Sondierungen (Raster 50 x50 m, in Schwerpunkten verdichtet),
- ca. 37.000 Probenahmen und
- ca. 45.000 Bodenanalysen, insbesondere auf sprengstofftypische Parameter (STV)

durchgeführt.



### D3.1.2 Grundwassermanagement

Das Grundwassermanagement am Standort umfasst Wasserstandsmessungen und chemische Analysen an den Brunnen zur hydraulischen Sicherung des Standortes, an den Trinkwasserbrunnen und an den Grundwassermessstellen (Lieser et al. 1998). Dabei werden 122 Grundwassermessstellen und Brunnen regelmäßig überwacht. Die Datenbank enthält derzeit Werte von mehr als 140.000 Grundwasserständen, ca. 9.200 Probenahmen und ca. 161.000 Einzelanalysen (seit 1981). Die aktuelle Parameterliste zum Grundwassermanagement ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 48 Parameterliste Grundwassermanagement

STV					
Kationen	Anionen	Org. Leitparameter	Aromaten	Sonstige	CKW
Natrium	Chlorid	AOX	BTEX	Sauerstoff	1,1,2-Trichlorethylen
Kalium	Hydrogen-carbonat	DOC		Elektri-sche Leit-fähigkeit	Tetrachlorethylen
<b>Ammonium</b>		TOC		pH-Wert	1,1,1-Trichloethan
Calcium	<b>Nitrat</b>	TIC			Dichlormethan
Magnesium	<b>Sulfat</b>				Tetrachlormethan
<b>Mangan</b>	<b>Phosphor gesamt</b>				Vinylchlorid
<b>Eisen gesamt</b>					Trichlormethan
Barium					cis-1,2-Dichloethen
Zink					trans-1,2-Dichlorethylen

**fett** = Mindestprogramm

### D3.1.3 Hydraulische Sicherung

Zum Schutz der Trinkwassergewinnung werden mehrere hydraulische Sicherungen betrieben. Diese sind zum einen im Bereich lokaler Belastungsschwerpunkte angeordnet (TRI-Halde); zum anderen werden im 2. Hauptgrundwasserstockwerk insgesamt fünf Sicherungsbrunnen mit Förderraten zwischen 5 und 15 m<sup>3</sup>/h betrieben, die einen Abstrom belasteten Grundwassers in Richtung auf die betriebenen Trinkwasser-Förderbrunnen verhindern.

Die hydraulische Sicherung umfasst damit den kontinuierlichen Betrieb von fünf Brunnen (ASB4 bis 6, 8 und 11, hydraulische Sicherung; s. Abbildung 62) sowie vier kontinuierlich betriebene Brunnen auf dem Gelände der ehemaligen TRI-Halde (ASB1 bis 3 und der als Grundwassermessstelle konzipierte P55, lokale hydraulische Sicherung). Zusätzlich wird über eine Tiefendränage im Abstrom, über weitere sechs Sicherungsbrunnen (A bis F) sowie an einem Sickerwasserschacht (Schacht 7/7a) der oberflächennahe Abfluss der TRI-Halde erfasst.

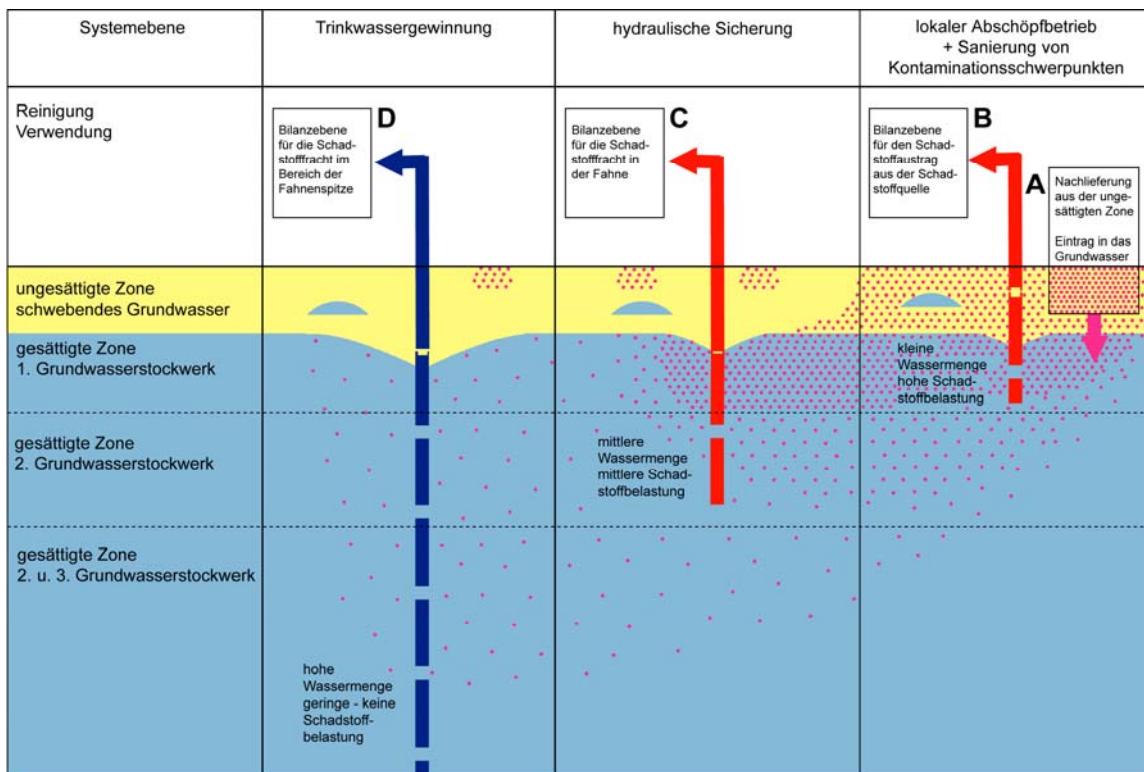


Abbildung 62 Sicherungselemente der hydraulischen Sicherung und Bilanzebenen am Standort Stadtallendorf

Das gesamte Wasser wird in der zentralen Wasseraufbereitungsanlage (Wasserwerk 3) gereinigt und nach der Reinigung dem Vorfluter, der Klein zugeführt.

Seit der Inbetriebnahme der hydraulischen Sicherung im Mai 1995 wurden bis Ende 2006 insgesamt ca. **5.210.000 m³ Wasser** zur Reinigung über das Wasserwerk 3 geführt. In diesem Zeitraum wurden insgesamt **1.272 kg STV** aus dem Grundwasser entfernt.

Im Bereich der TRI-Halde wurden seit der Inbetriebnahme **ca. 3.363 kg STV** (1984 bis Ende 2006) zusätzlich entfernt. Hiervon entfallen ca. **2.123 kg** auf den Zeitraum 1995 bis 2006.

### D3.1.4 Trinkwassergewinnung

Das Wasserwerk Stadtallendorf zählt mit einer Jahresförderleistung von ca. 9,65 Mio. m<sup>3</sup> zu einer der größten Trinkwassergewinnungsanlagen in Nord- und Mittelhessen. Es befinden sich insgesamt 23 bis zu 150 m tiefe Förderbrunnen in Betrieb, die der Trinkwassergewinnung dienen und die durch die hydraulische Sicherung geschützt werden sollen. Damit liegt der Standort in den Schutzzonen II und III der Wassergewinnung Stadtallendorf. Im Zuge

umfangreicher Untersuchungen wurden die optimalen Förderkonstellationen in den Brunnen, insbesondere im Bereich der Westflügelbrunnen ermittelt.

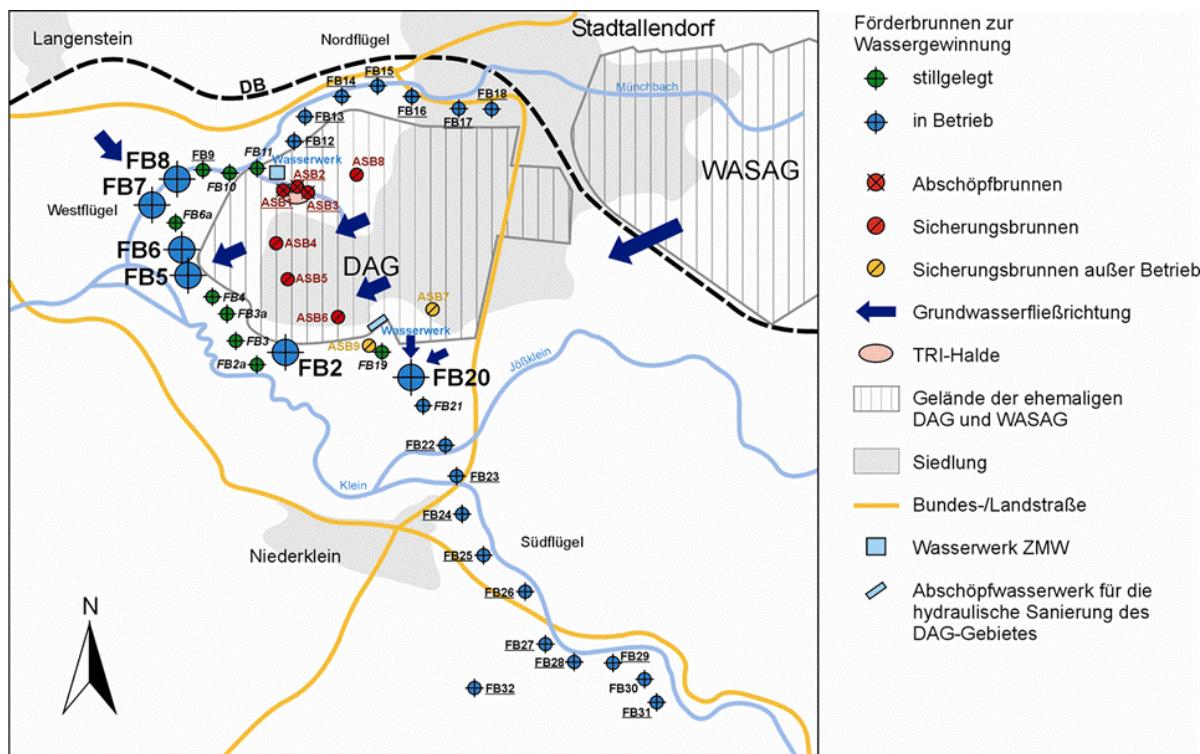


Abbildung 63 Lage der Brunnen am Standort Stadtallendorf

### D3.2 Untersuchungsumfang und Ergebnisse der Untersuchungen

Im Rahmen des F&E-Vorhabens wurden u.a.:

- 6 tiefe Festgesteinbohrungen,
- 32 Lockergesteinsbohrungen,
- 3 Tracerversuche,
- 2 Pumpversuche,
- Chemische Analysen von Grundwasser an insgesamt 145 Messstellen in mehreren Kampagnen,
- Geologische Kartierung (Dersch-Hansmann & Hug 2004),
- Isotopenuntersuchungen zum Alter des Grundwasser,
- Diffusionszellversuche,
- Batch- und Säulenuntersuchungen zur Sorption/Desorption und zum Abbau der Schadstoffe an verschiedenen Böden aus dem Aquifer mit verschiedenen, standorttypischen Wässern sowie
- eine Stofftransportmodellierung durchgeführt.

### D3.2.1 Ergebnisse der Auswertung des hydrochemischen Inventars (Feststoff und Grundwasser)

Flächenhafte diffuse Bodenbelastungen sowie lokale Belastungsschwerpunkte sind im gesamten DAG-Gebiet vorhanden und haben in Verbindung mit den stoffspezifischen Eigenschaften der STV sowie deren Umwandlungsprodukten (Bildung von polaren Transformationsprodukten) seit der Produktionsphase der Sprengstoffwerke zu einem langfristigen Schadstoffeintritt in das Grundwasser geführt.

In Bereichen mit abwasserbedingten Kontaminationen treten MNT, untergeordnet auch DNT als Hauptkontaminanten im Grundwasser auf. Beispiele für diesen Schadenstyp sind die TRI-Halde und die Belastungsherde in der Klein- und der Münchbachaue. Es wird vermutet, dass die Mononitrotoluole durch die Versickerung von Produktionsabwässern oder das Ablagern von Neutralisationsschlamm eingetragen wurden (vgl. Abbildung 64).

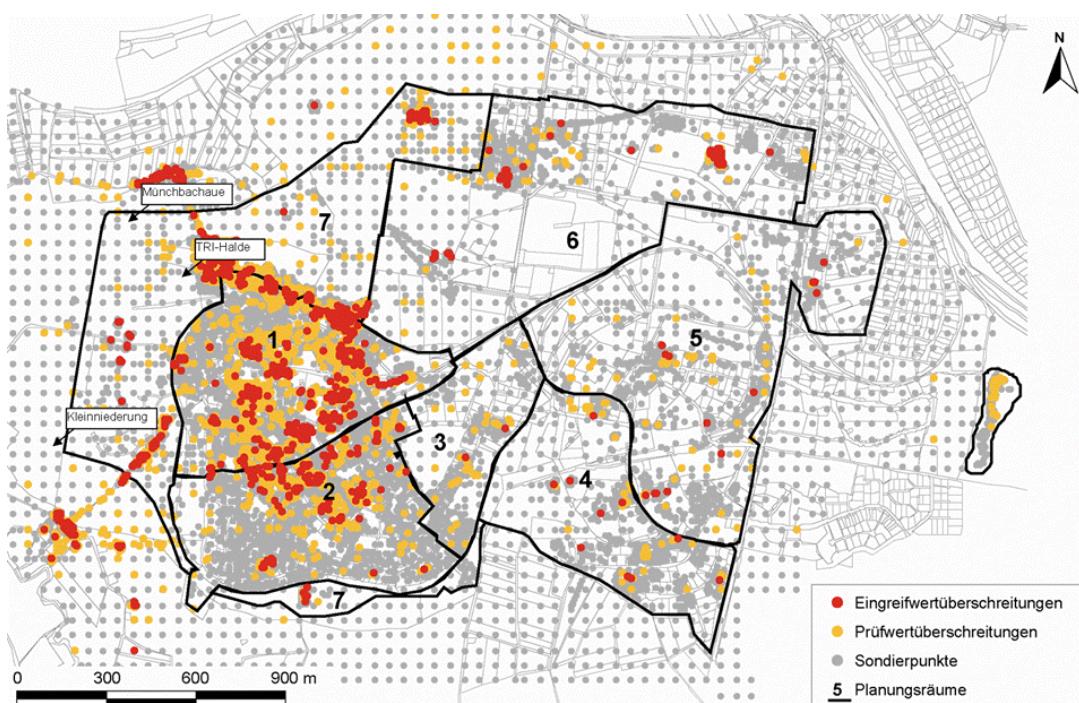


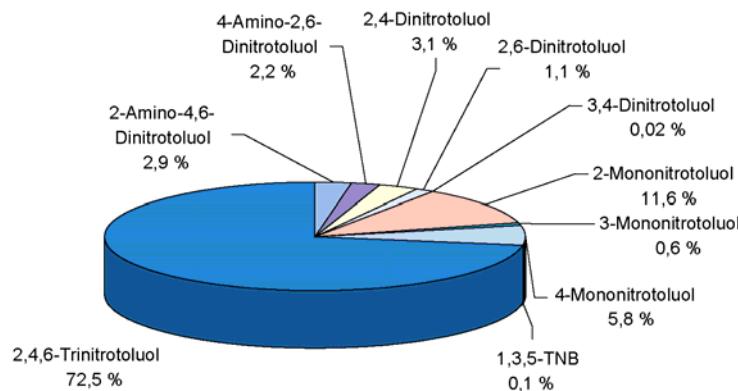
Abbildung 64 Belastungssituation Boden

Im Boden finden sich vor allem das Trinitrotoluol sowie seine Transformationsprodukte, die Aminodinitrotoluole. In untergeordneten Größenordnungen treten die Diaminonitrotoluole sowie 1,3,5-Trinitrobenzol, Hexyl und Trinitroxylol auf. Die Stoffgruppen der Diaminotoluole, Dinitrobenzole und Dinitrotoluolsulfonsäuren sowie weitere STV kommen nur in geringen Konzentrationen vor oder sie wurden selten analysiert.

Im Grundwasser wird eine völlig andere Schadstoffzusammensetzung als im Boden festgestellt. Hier sind die Anteile der Mononitrotoluole und der Abbauprodukte von Trinitrotoluol, 4-Amino-2,6-dinitrotoluol und 2-Amino-4,6-dinitrotoluol erhöht. Daneben kommen in geringem Maße Hexogen und polare Substanzen (Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrobenzoësäuren) in relevanten Konzentrationen im Grundwasser vor.

Einen Vergleich der unterschiedlichen Verteilung der Schadstoffe im Boden und im Grundwasser zeigt Abbildung 65.

## Boden



## Grundwasser

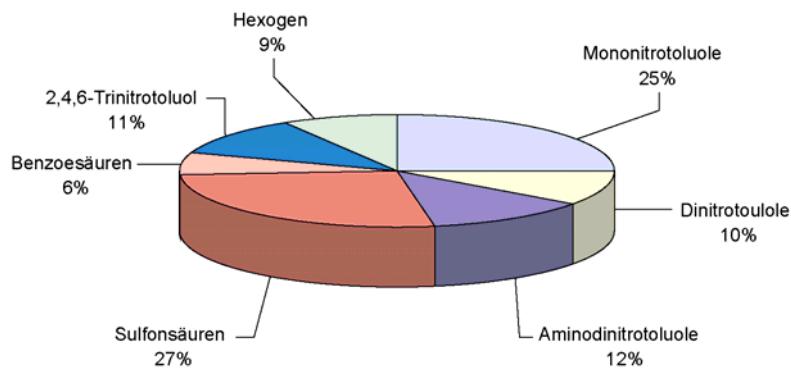


Abbildung 65 Verteilung der Schadstoffe im Boden und Grundwasser

Die Abgrenzung einer oder mehrerer Belastungsfahnen ist aufgrund der hydrogeologischen Gegebenheiten (Kluftgrundwasserleiter, Stockwerksbau im DAG-Gebiet) nicht möglich.

### D3.2.2 Eintrag

Die Bilanzierung der Schadstoffmassen erfolgt über die Bildung von Thiessen-Polygonen. Diese geben die Region um einen Punkt an, die ihn von seinen nächsten Nachbarn abgrenzt. Die so entstandenen Polygon-Flächen füllen das gesamte Untersuchungsgebiet aus, ohne sich zu überschneiden. Sie ergibt für die ausgewählten Stoffe (2-Nitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, 4-Amino-2,6-dinitrotoluol, Trinitrotoluol), dass nach der nutzungsbezogenen Sanierung noch eine Schadstoffmenge von ca. 28,5 t im Boden verblieben ist (vgl. Tabelle 49). Die vier ausgewählten Stoffe repräsentieren ca. 80 bis 90 % der Gesamtbelastung.

Die zahlreichen naturräumlichen und stofflichen Einflussfaktoren, welche den Schadstofftransport in der ungesättigten Zone beeinflussen (z.B. präferentieller Fluss, Makroporenfluss, organischer Kohlenstoffgehalt, Tongehalte chemischer und physischer Gleichgewichtszustände, instationäre Fließbedingungen etc.) sind aufgrund der großen Varianzen selbst auf einer engeren Untersuchungsfläche von 4 km<sup>2</sup> nicht mit einem vertretbaren Aufwand quantifizierbar.

Tabelle 49 Schadstoffmassen ausgesuchter Substanzen nach der Sanierung\*

Substanz	Rest (t)
2,4,6-Trinitrotoluol	17,3
2-Mononitrotoluol	10,1
2,6-Dinitrotoluol	0,2
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	0,9
Summe alle Parameter	28,5

\* Basiert auf digital vorliegenden Daten zu Feststoffgehalten. (Nicht Berücksichtigt sind der Bereich TRI-Halde, Schätzungen für nicht durch Sondierungen erfasste Bereiche und Schätzungen für die Kanalisation.)

Anhand der bilanzierten Frachten im Grundwasser und der Bestimmung des Schadstoffaustrags aus der Quelle – ermittelt über Saugkerzenuntersuchungen (Szöcs 1999), Eluatuntersuchungen (2:1-Eluate, Münchbach), Batch-Versuche, Sickerwasseruntersuchungen (Sickerwassermessstellen Münchbach) und Sickerwasseruntersuchungen (Versuchsbeete auf dem Experimentierfeld und dem DAG-Gelände) – wird eine Abschätzung der Quellstärken für die abgrenzbaren Bereiche vorgenommen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen wird über das Verhältnis Feststoff- zu Lösungskonzentration ein funktionaler Zusammenhang abgeleitet, der es erlaubt, jeder Feststoffkonzentration eine Lösungskonzentration und unter Berücksichtigung der Grundwasserneubildung eine Quellstärke zuzuweisen und diese mit den Frachten im Grundwasser zu vergleichen (vgl. Tabelle 50). Zur relativen Abschätzung der Prozesse in der ungesättigten Zone wird die Bewertung der Schutzfunktionen vorgenommen (Hölting et al. 1995) und die Frachten aus den Quellen abgemindert. Die Ergebnisse der in das Grundwasser eingetragenen Frachten werden in dem Stofftransportmodell verwendet.

Tabelle 50 Startwerte (Maximalwerte) für das numerische Transportmodell und Schadstofffrachten an der Grundwasseroberfläche (Einzugsbereich hydraulische Sicherung)

Stoff	Quellstärke* (2:1-Eluate) (kg/a)	Abminde- rung unge- sättigte Zone (kg/a)	Frachten Grundwasser- eintrag** (kg/a)	Frachten ASB4-6, ASB11 (kg/a)	Frachten Trinkwas- sergewin- nung (kg/a)
2,4,6-TNT	41,20	36,18	5,02	1,0	0,26
4-A-2,6-DNT	5,85	4,09	1,76	1,31	0,38
2,6-DNT	3,20	2,78	0,42	0,12	0,11
2-NT	4,21	3,79	0,42	0	0,02

\* Schadstofffracht unterhalb des durch Sondierungen erfassten Bereichs

\*\* Schadstofffracht an der Grundwasseroberfläche

Im Verglichen mit den Grundwasserfrachten im Einzugsbereich der hydraulischen Sicherung stellen die berechneten Frachten aus den Eluatuntersuchungen die maximalen und die Frachten aus den Saugkerzenuntersuchungen die minimalen Frachten dar, die aus dem Boden ausgetragen werden. Im Sinne einer worst-case-Betrachtung wurden die Ergebnisse der 2:1-Eluate verwendet.

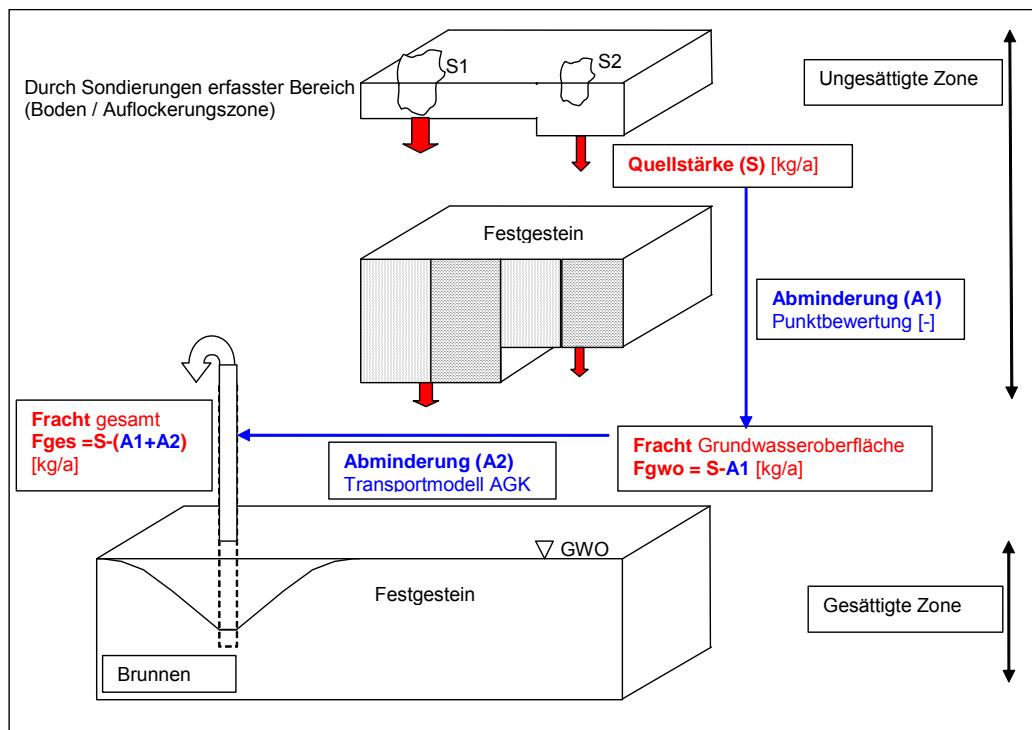


Abbildung 66 Methode zur Bestimmung des Stoffeintrags ins Grundwasser

### D3.3 Prozesse zum natürlichen Rückhalt und Abbau am Standort

Die Untersuchungen zur **Adsorption** der Nitroaromaten an gebrochenem Festgestein vom Standort zeigten geringe Sorption der unpolaren und eine sehr geringe Sorption der polaren Nitroaromaten. TNT wies mit einem  $K_d$ -Wert von 0,5 l/kg die höchste Sorptionskonstante auf, gefolgt von 2,6-DNT mit 0,2 l/kg und den Aminodinitrotoluolen. Aus der Reihe der polaren Nitroaromaten sorbierten die Sulfonsäuren am stärksten ( $K_d=0,16$  l/kg) und die 2,4-DNBS am schwächsten ( $K_d=0,08$  l/kg). Damit stellten sich aus der Liste der getesteten Nitroaromaten die 2,4-DNBS als der mobilste Stoff dar. Das Sorptionsgleichgewicht stellte sich vergleichsweise schnell ein.

In Batch- und Säulenversuchen zeigte sich ein schneller **Abbau** der Mononitroaromaten (2-NT, 4-NT) und des 2,4-DNT, ohne dass Metabolite nachgewiesen werden konnten. Weiterhin wurde eine **Transformation** des 2,6-DNT, ebenfalls ohne den Nachweis von Metaboliten, beobachtet. Die Transformation des TNT war im Konzentrationsbereich von etwa 2,5 mg/l durch eine fehlende Kohlenstoffquelle im Grundwasser limitiert. Wurde diese Limitierung aufgehoben, konnte eine Reduktion des TNT zu 4-A-2,6-DNT und 2-A-4,6-DNT beobachtet werden, wobei etwa 20 % des TNT als Aminoverbindungen nachweisbar waren. Die Zugabe von Sauerstoff bzw. Phosphat ergab keine weitere Stimulierung des Abbaus.

Die polaren Verbindungen 2,4-DNBS, 2-A-4,6-DNBS, die Nitrotoluoösulfonsäuren (2,4-DNTSS-3; 2,4-DNTSS-5) sowie die 2,4,6-TNBS erwiesen sich unter den getesteten Bedingungen eines Grundwasserleiters als persistent. Ein Abbau konnte einzig für 3,5-DNP aus der Gruppe der polaren Verbindungen beobachtet werden.

Die Quantifizierung der in den Batch-Versuchen beobachteten Abbaureaktionen erfolgte in eindimensionalen Versuchen mittels inverser Modellierung der im Säulenversuch beobachteten Stofftransportprozesse. Als Modellierungsprogramm wurde PHREEQC verwendet, indem die Abbau- und Sorptionsprozesse speziell für die STV als Basic-Routinen eingefügt wurden.

Im mathematischen Prozessmodell wurde ein duales Porositätsmodell zur Abbildung der Strömung in den mobilen und immobilen wassergefüllten Porenbereichen des Buntsandsteins implementiert. Es wurden Abbaukonstanten für 2,4-DNT, 2,6-DNT, 4-NT, 3,5-DNP und 2-NT sowie Transformationskonstanten für TNT ermittelt. Im Rahmen der Batch- und Säulenversuche zeigte sich eine Abhängigkeit der Konstanten von der Art des eingesetzten Grundwasser (vgl. Kapitel D3.6). Es wird davon ausgegangen, dass sowohl die Zusammensetzung des Schadstoffcocktails als auch die Konzentration der Schadstoffe den Abbau beeinflussen. So könnte beispielsweise das Vorhandensein bestimmter Schadstoffe (z.B. Mononitrobenzoësäuren) den Abbau der anderen Schadstoffe induzieren bzw. beschleunigen. Es wurde folgende Reihenfolge des Abbaus festgestellt:

$$4\text{-NT} - 2\text{-NT} - 2,4\text{-DNT} - 2,6\text{-DNT}.$$

Erwartungsgemäß sind die Mononitroaromaten am schnellsten transformiert worden.

Die ermittelten Parameter beschreiben den Abbau und die Sorption im Grundwasserleiter, jedoch nicht in den Klüften, in denen die Strömungsgeschwindigkeit wesentlich größer ist. Um die Abhängigkeit der Transformation von der Strömungsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde eine künstlich erzeugte Kluft in einem Buntsandstein durchströmt und die Konzentrationsminderung der Schadstoffe gemessen. Bei der Variation der Strömungsgeschwindigkeit zeigte sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der Stoffminderung von der Geschwindigkeit. Mit steigender Geschwindigkeit wird die Stoffminderung immer kleiner, so dass die Schadstoffe in immer höherer Konzentration die Kluft verlassen. Anhand dieser Ergebnisse wird für die Prognose-Modellierung empfohlen, den Stoffabbau und die Sorption in den großen Klüften und Störungen zu vernachlässigen.

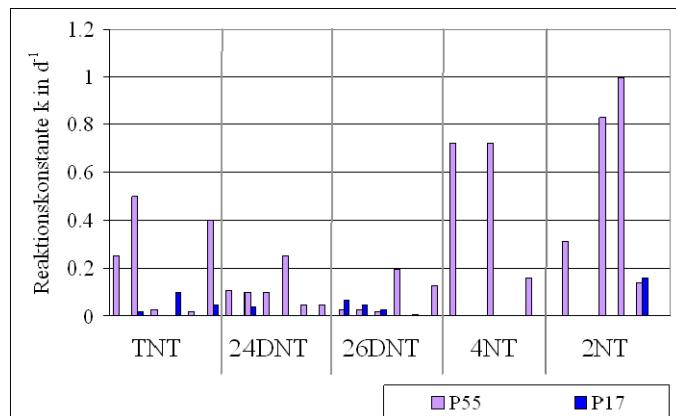


Abbildung 67 Reaktionskonstanten 1. Ordnung im Vergleich zweier Grundwässer aus den Grundwassermessstellen P55 und P17

### D3.4 Entwicklung eines Prognosemodells und Ergebnisse der Prognose

Der Stofftransport in Kluftgrundwasserleitern ist insbesondere durch den diffusiven Stoffaus tausch zwischen der mobilen Phase im Kluftnetzwerk und der immobilen Phase im Porenraum der Matrix gekennzeichnet.

Traceruntersuchungen belegen, dass im DAG-Gebiet schnelle Stoffverlagerungen entlang von Klüften mit langsamen Transportvorgängen in der Gesteinsmatrix gekoppelt sind. Im Bereich des westlichen DAG-Geländes liegen die dominierenden Abstandsgeschwindigkeiten bei 6,4 m/d bis 36,5 m/d.



Die Modellierung wurde mit dem Finite - Elemente Programm FEFLOW<sup>®</sup>, Version 5.1, der WASY GmbH durchgeführt. Diese Software ermöglicht die Erstellung von zweidimensionalen (2D) und dreidimensionalen (3D) Strömungs- und Transportmodellen. Weiteres zur Erstellung eines Strömungs- und Transportmodells am Beispiel von Stadtallendorf finden Sie in Kapitel C3.2.

Im Strömungsmodell erwiesen sich vor allem die kf-Werte und der randliche Zufluss als sehr sensitiv.

Für das Stofftransportmodell wurden die in Laborversuchen bestimmten Diffusionskoeffizienten, Porositäten, Sorptions- und Transformationsraten verwendet.

Für die Übertragung der ermittelten Parameter in das dreidimensionale Transportmodell wurde eine Transferfunktion aufgestellt und so die sichere Übertragung von PHREEQC (Doppelporositätsmodell) auf FEFLOW ermöglicht. FEFLOW integriert Transformation und Sorption in einem Term und betrachtet einzig den mobilen Anteil des Festgesteingrundwasserleiters. Der Umstand, dass es zurzeit kein 3D-Simulationsprogramm mit der mobilen/immobilen Doppelporosität auf dem Markt gibt, erschwert die Umsetzung der Parameter, vor allem des Parameters für den Abbauterm. Der Abbau der Schadstoffe findet zu einem großen Anteil in den immobilen Bereichen des Festgesteingrundwasserleiters und nur zu einem kleinen Teil in den mobilen Bereichen des Grundwasserleiters statt (vgl. Kapitel D3.3). Im 3D-Modell wird aber ausschließlich der hydraulisch wirksame mobile Anteil des Festgesteingrundwasserleiters modelliert, der etwa 3 % des gesamten Raumes einnimmt. Der volumenmäßig größere Anteil des immobilen Bereichs (97 %) wird hydraulisch nicht wirksam und ist demzufolge bei einer Modellierung der hydraulischen Strömung nicht relevant. Aufgrund seiner großen Masseninhalte an Wasser, Schadstoffen und Mikroorganismen ist jedoch genau dieser Anteil von 97 % für die Beschreibung der natürlichen Abbaufunktionen bedeutsam und es wurden für diesen Bereich im Labor die Parameter ermittelt.

Zur Übertragung der Parameter auf das 3D-Modell wurden Parameterstudien durchgeführt. Sie zeigen, dass die Frachten in den Brunnen nur durch einen deutlich modifizierten Zahlenwert zur Transformation im Kluftaquifer beschrieben werden können. Es wurde ermittelt, dass die Verweilzeiten in den mobilen Trennflächen um den Faktor 100 bis 1.000 kleiner sind als in der Gesteinsmatrix (immobiler Bereich). Es wurde daher auf der Basis einer Abschätzung der Aufenthaltszeiten im Aquifer eine Umrechnung der Abbaukonstante vorgenommen: langsame Komponente = 30 % (Kleinklüfte, Matrix), mittlere Komponente = 45 % (mittlere Trennflächen) und schnelle Komponente = 25 % (Großklüfte und Störungssysteme). Der Anteil des mittleren Abflusses im Kluftnetzwerk wurde in einem exemplarischen, kleinskaligen Modell mit stochastisch generierten Klüften abgeschätzt.

Bezieht man sowohl den Retardationskoeffizienten als auch den vermindernten Abbau auf den Trennflächen in das Standortmodell ein, so verringert sich der in den Säulenversuchen bestimmte Zahlenwert des Abbaus je nach Stoff und angenommenem Geschwindigkeitskontrast zwischen Kluft und Matrix um den Faktor 160 bis 2.200.

Das Transportmodell wurde einer Sensitivitätsanalyse unterzogen. Die Parameter Dispersion, Diffusion, Porosität, Transformation, Sorption, Schadstoffeintrag und Trennflächengeometrie wurden variiert. Als erheblich sensitiv erwiesen sich die Sorption und insbesondere die Transformation sowie die hydraulische Leitfähigkeit. Von großer Relevanz ist außerdem der Schadstoffeintrag. Dagegen zeigte sich, dass die Dispersion nur untergeordnet die Frachten an den Brunnen beeinflusst.

Zur Prognose der Schadstoffausbreitung, der Entwicklung von Lösungsansätzen (MNA) zum Umgang mit verbliebenen Kontaminationen und für die Erarbeitung von Handlungsempfehlungen für die Fortführung der hydraulischen Sicherung wurden sieben Modellläufe mit sechs Parametern (jeweils Vertreter der polaren und der unpolaren STV) durchgeführt. Es wurde

die Schadstoffentwicklung an den Trinkwasserbrunnen für einen Zeitraum von 250 Jahren mit einem abklingenden Schadstoffeintrag nach 20 Jahren berechnet. Die Konventionen und Modellläufe wurden mit den Behörden abgestimmt.

## Ergebnisse

Die über das Transportmodell gewonnenen Prognosen zeigen, dass bei der Außerbetriebnahme der Hydraulischen Sicherung die Stofffrachten in der Bilanzebene D (Trinkwasserbrunnen) ansteigen (vgl. Tabelle 51).

Tabelle 51: Ergebnisse der Prognosen

Modellierte Stoffe	Überschreitung der GFS / GOW	Ort
2,4-DNTSS-5	max. um den Faktor 3	FB5, FB6
2-A-4,6-DNBS	max. um den Faktor 2,5	FB5, FB6
4-A-2,6-DNT	max. um den Faktor 1,5	FB2
2,4,6-TNT	max. um den Faktor 1,5	FB2
2,6-DNT und 2-NT	Keine	-

Die Abbildung 68 zeigt einen typischen Verlauf der Kurven.

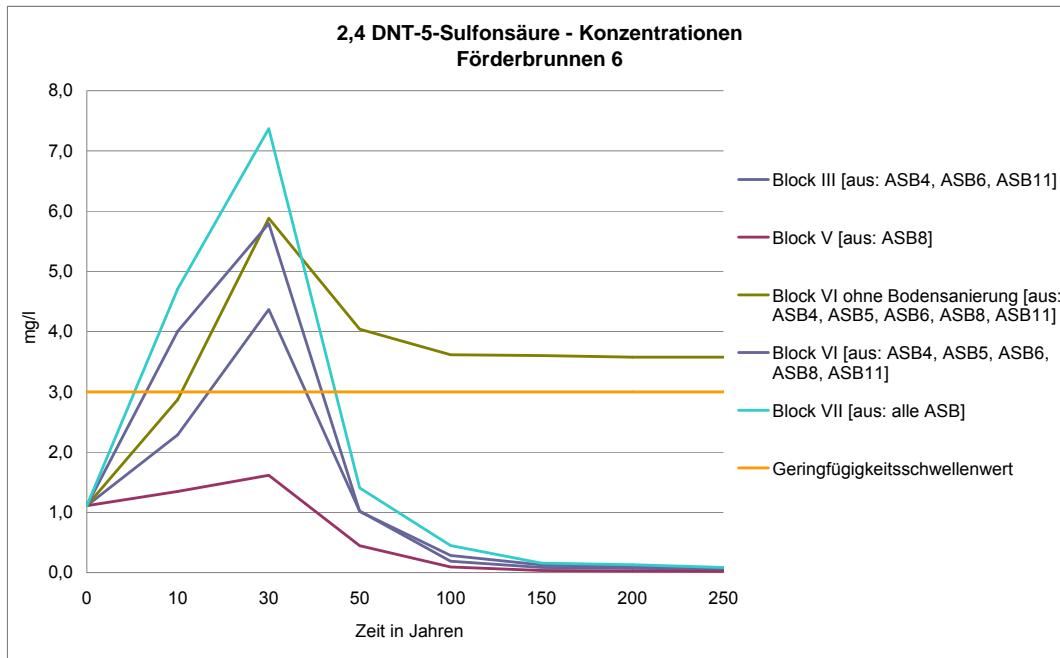


Abbildung 68 Beispielhafte Abbildung zur Prognose der Entwicklung der Stoffkonzentrationen in einem Förderbrunnen

### D3.5 Kleinniederung - Standort mit MNT-Schaden

Als konkreter Anwendungsfall einer Sanierung in einem Lockergesteinsaquifer (holozäne Talaue der Klein) wurden an einem noch nicht sanierten Mononitrotoluolschaden Untersuchungen durchgeführt. Als Hauptkomponenten traten im Boden vor allem 2-NT und 4-NT auf. Es wurden z.T. aber auch die reduzierten Metabolite 4-Methylanilin, 2-Methylanilin und ADNT im Boden nachgewiesen. Polare STV wurden nicht gefunden.

Die durchgeführten Laboruntersuchungen bestätigen, dass 2-Mononitrotoluol im Schadensherd in Phase vorkommen kann.

In der Schadstofffahne (Länge ca. 200 m; Ausbildung: begrenzt und stationär) wurde ein guter Abbau von 2-NT, 4-NT und 2,4-DNT sowie eine Transformation von TNT festgestellt. Allerdings wurde der Abbau erst unter einer Konzentration von 30 mg/l Summe STV signifikant festgestellt. Bei höheren Konzentrationen, also im Quellbereich, konnte kein Abbau beobachtet werden.

Die Untersuchungen haben zudem die grundsätzlich gute Wasserverfügbarkeit der Schadstoffe belegt. Ein Austrag aus der Quelle hängt somit im Wesentlichen von der hydraulischen Erreichbarkeit der Phase ab.

Wegen der eingeschränkten Erreichbarkeit der residualen Phasen durch Wasser wurden im Labor Lösungsmittel (verschiedene Alkohole) getestet, die aufgrund ihrer Lösemittel-Eigenschaften den 2-NT-Phasen „nachkriechen“ können.

Bei den durchgeführten laborativen Untersuchungen zum Austrag von 2-NT mit einer hundertprozentigen Ethanollösung zeigten sich ca. um den Faktor 10 erhöhte Austragsraten (vgl. Abbildung 69).

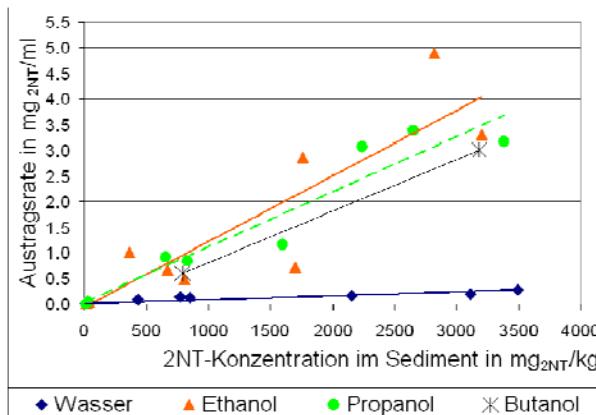


Abbildung 69 Vergleich der 2-Mononitrotoluol-Auswaschraten zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit bei Verwendung verschiedener Stimulanzien

Zur Voreinschätzung, ob die Ethanolspülung überhaupt eine realistische Verfahrensalternative darstellt, wurden die am Standort grundsätzlich möglichen klassischen und innovativen Sanierungsverfahren auf der Basis des gegenwärtigen Kenntnisstandes hinsichtlich ihrer Wirksamkeit und technischen Machbarkeit dargestellt und nach zeitlichen Kriterien, der Verfahrenssicherheit, des Gefährdungspotentials und der Bau-, Betriebs- und Überwachungskosten bewertet.

Die Ethanolspülung weist gegenüber den klassischen Varianten hydraulische Sicherung, Auskoffern und dem reinen MNA erhebliche Unsicherheiten auf, birgt aber die Chance eines relevanten Einsparpotentials (auch gegenüber der reinen MNA-Variante) und eine zeitliche Verkürzung des Monitoring.

## D3.6 Diskussion

### D3.6.1 Gesamtstandort Stadtallendorf

Das **Schadstoffinventar** im Boden wurde im Lauf der Jahre mittels verschiedener Parameterlisten untersucht. Die Listen wurden je nach Kenntnis des Stoffinventars und nach Stand der Analysemethoden angepasst. Im Nachhinein zeigt sich, dass der überwiegende Teil der Belastungen durch die so genannte 10er Liste beschreibbar ist. Im Boden nicht untersucht wurden polare STV (Nitrotoluolsulfonsäuren, Nitrobenzoësäuren), so dass für diese Stoffe eine Bilanzierung nicht möglich ist.

Aufgrund des sehr großen Stoffspektrums bei Rüstungsaltlasten verbleibt immer die Unsicherheit, dass Stoffe mit einer toxikologischen Relevanz (noch) nicht nachgewiesen wurden. Dies behindert gerade auf Standorten mit erhöhtem Gefährdungspotential eine abschließende Bewertung.

Der Vorschlag zum Screening C2.1.5 und zur Auswahl der Parameter aus Kapitel C2.3.3.2 des Leitfadens ermöglicht in Zukunft eine zielgerichtete und kosteneffiziente Bearbeitung.

**Natürliche Schadstoffminderungseffekte** konnten am Standort in relevanten Größenordnungen für die Mononitrotoluole und in geringerer Form auch für die Dinitrotoluole nachgewiesen werden. TNT wird zu einem Prozentsatz von 12 bis 20 % in Aminodinitrotoluole als dead-end-Produkt umgewandelt. Polare STV wie Sulfonsäuren und Benzoesäuren zeigen als konzentrationsmindernde Effekte nur die Verdünnung (Dispersion), die allerdings am Standort ausreicht, um die nachgewiesenen Konzentrationen in den Trinkwasserbrunnen unter die Geringfügigkeitsschwellen zu senken.

Der **Schadstofftransport im Buntsandstein** wird zum größten Teil durch die Wasserbewegung auf den Klüften bestimmt. Die Annahmen, die im Stofftransportmodell getroffen wurden, sind konservativ und decken daher ein worst-case-Szenario ab. Die einzelnen Annahmen (Eintragsraten, Abbau bzw. Transformationsraten) sind mit großen Unsicherheiten behaftet, die aus unbekannten Reaktionen in der ungesättigten Zone und einem Upscaling von Laborergebnissen in das 3D-Standortmodell resultieren. Die Aussagesicherheit erhält das Modell erst über Nachbildung von plausiblen (über lange Jahre gemessenen und nachprüfbaren) Frachten in den Brunnen.

Bei der Modellierung des **Transports im Lockergestein** entfallen aufgrund der geringeren Durchlässigkeitsunterschiede und der Matrixeffekte die komplizierten Anpassungen an die Transportgeschwindigkeiten.

Zusammenfassend sind folgende Empfehlungen zur Untersuchung und Prognose von NA-Prozessen möglich:

- Die Modellgrundlagen sollten auf der Basis der neusten Erkenntnisse diskutiert und abgestimmt werden (hydrogeologisches Modell, Bilanzierung, Einträge).
- Die Randbedingungen, unter denen die Stoffe im Festgestein transportiert werden und reagieren (TOC, Schwellenkonzentrationen, Fließzeiten, Transportwege), müssen bekannt sein und im Modell abgebildet werden.



- Den Entscheidungsträgern sollten Möglichkeiten und Grenzen von Modellen sowie die möglichen Fehlerquellen der Szenarien (Stoffmasse, Stoffinventar- und -verhalten in der ungesättigte Zone, Verteilung der Abminderung auf die gesättigte und ungesättigte Zone) bekannt sein.
- Die in Laborversuchen ermittelten Modellparameter müssen durch Transferfunktionen an das 3D-Standortmodell angepasst werden.
- Nur mit dem Modell ist es möglich, die Varianzen von Parametern und deren Einfluss auf die Gehalte im Grundwasser darzustellen. Die Sensitivität der wichtigsten Parameter muss bekannt sein.
- Die Modellierung bildet realitätsnahe worst-case-Szenarien nach, um das Risiko einschätzen zu können.
- Es sollten die mobilsten und persistentesten Stoffe sowie die Stoffe mit den Hauptmasseanteilen modelliert werden.

### D3.6.2 Kleinniederung

Bei der Kleinniederung handelt es sich um einen Bereich des Standortes Stadtallendorf, bei dem natürliche Schadstoffminderung (Abbau für MNT und DNT, Transformation für TNT, begrenzte und stationäre Schadstofffahne, keine toxischen Zwischen- oder Endprodukte in der Schadstofffahne, vgl. Kapitel C2) nachgewiesen wurde. In der Schadensquelle wirken diese Prozesse nicht. Zudem liegt der Standort in der Schutzzone II des Wasserwerkes Stadtallendorf. Nach den Kriterien, die durch das Land Hessen (HLUG 2005) aufgestellt wurden, ist MNA ohne eine Sanierung der Quelle nicht zulässig.

Es wird derzeit geprüft, ob die Schadstoffe in der Quelle durch Ethanolspülung zugänglich gemacht werden können. Labortests mit Alkoholen zeigen eine gute Mobilisierung der MNT in den hoch belasteten Proben. Zur Beschreibung der Wirksamkeit der Alkoholspülung sind Felduntersuchungen (in-situ Tests) unumgänglich. Diese sind aus folgenden Gründen problematisch:

- Lage der Testfläche in der Schutzzone II des Wasserwerks Stadtallendorf, d.h. Gefährdungen der Trinkwasserbrunnen müssen verhindert werden,
- fehlende toxikologische Bewertung von einigen Transformationsprodukten der MNT (z.B. Methylaniline),
- Unsicherheiten bei der Bewertung der Testergebnisse im Hinblick auf Effektivität (Reboundeffekte),
- mangelnde Kenntnis der Sekundäreffekte im Grundwasserleiter (Einfluss auf die Milieubedingungen, Ausfällung von Sulfiden).

Das Konzept für die Durchführung der Feldversuche sieht daher eine mehrstufige hydraulische Sicherung des Abstroms des Versuchsfeldes und umfangreiche begleitende Untersuchungen vor und wird Zurzeit mit den zuständigen Behörden erörtert.

### D3.7 Lysimeteruntersuchungen mit Boden vom Standort Stadtallendorf

#### Dieter Hennecke

Vom Standort Stadtallendorf wurden ungestörte Bodenmonolithen (Lysimeter) entnommen, um die NA-Prozesse in der ungesättigten Zone unter kontrollierten Freilandbedingungen untersuchen zu können (vgl. Kapitel D2.6.4.1). Nach einem Bodenscreening wurden 2 Lysime-

ter an der ehemaligen TRI-Halde und ein dritter Lysimeter im Bereich der Münchbachaue entnommen.

Eine Beurteilung der Effektivität der NA-Prozesse in den ungestörten Bodenmonolithen der Lysimeter vom Standort Stadtallendorf ist schwierig. Wie in Abbildung 70 gezeigt, liegt die SW-Kontamination im Bereich bis 100 mg/l, wobei die Konzentration der Ausgangssubstanz TNT und der Transformationsprodukte vergleichbar ist. Es werden sowohl die oxidierten als auch die reduzierten Transformationsprodukte ausgetragen (Daten der oxidierten Transformationsprodukte liegen nur bis 360 Tage vor).

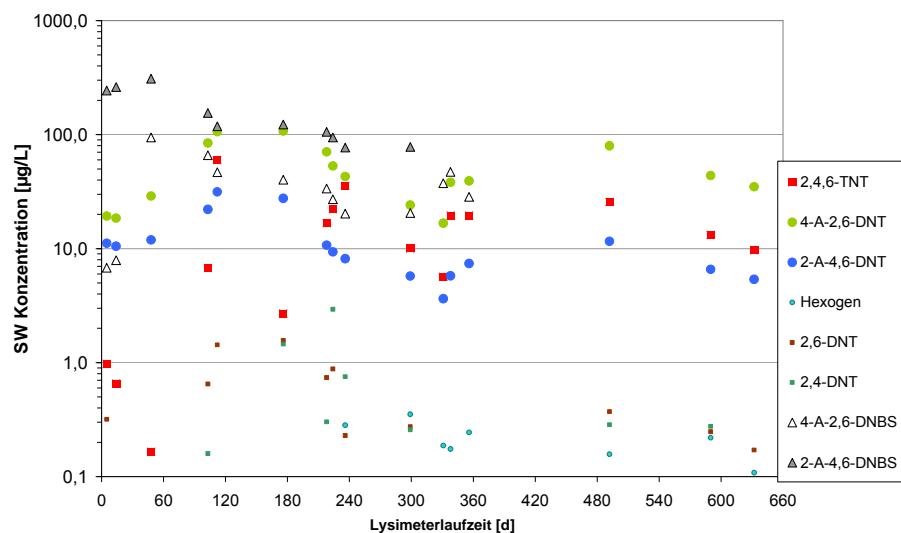


Abbildung 70: STV-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters 1

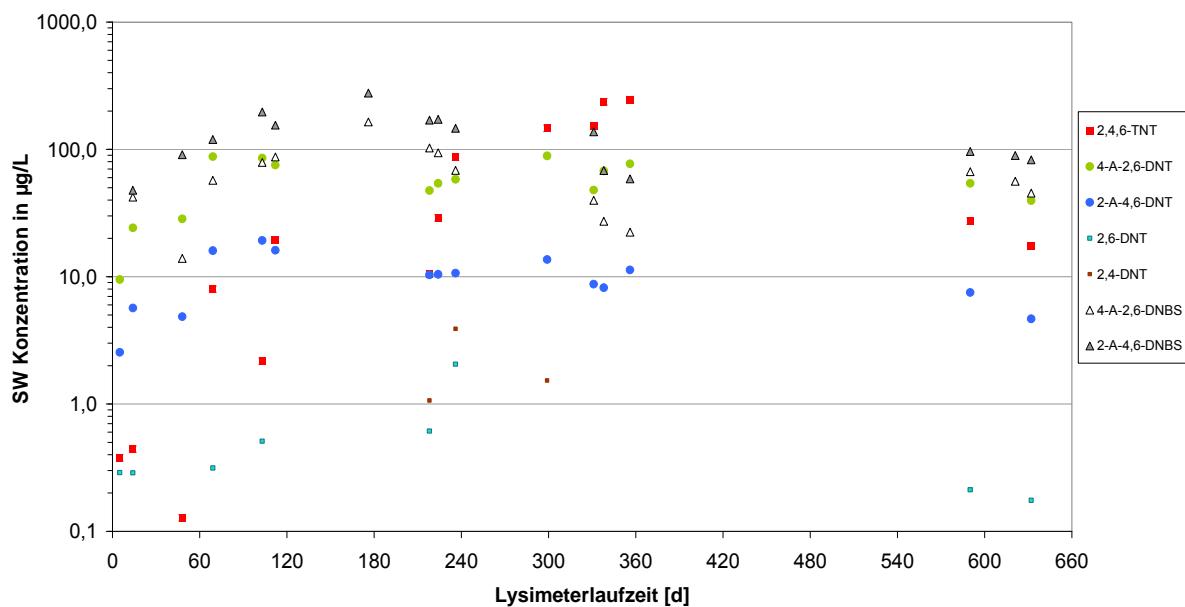


Abbildung 71 STV-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters 2

dabei zeigt die SW-Konzentrationen keinerlei Abhängigkeit von Niederschlagsmenge, Sickerwasservolumen oder Bodentemperatur zeigt. Die Konzentrationen sind im Untersuchungszeitraum praktisch konstant.

Um die Rückhaltekapazität des Bodens zu ermitteln, wurde der ungestörte Bodenmonolith aus der Münchbachaue, der nur sehr geringe Schadstoffausträge zeigte, mit einer hoch kontaminierten Bodenschicht als Quelle versehen. Diese war hauptsächlich mit Di- und Mononitroverbindungen kontaminiert. Wie in Abbildung 72 zu sehen, ist die physikalische Rückhaltekapazität des Bodens zeitlich begrenzt. Schon nach kurzer Zeit brechen die Kontaminanten in sehr hoher Konzentration durch.

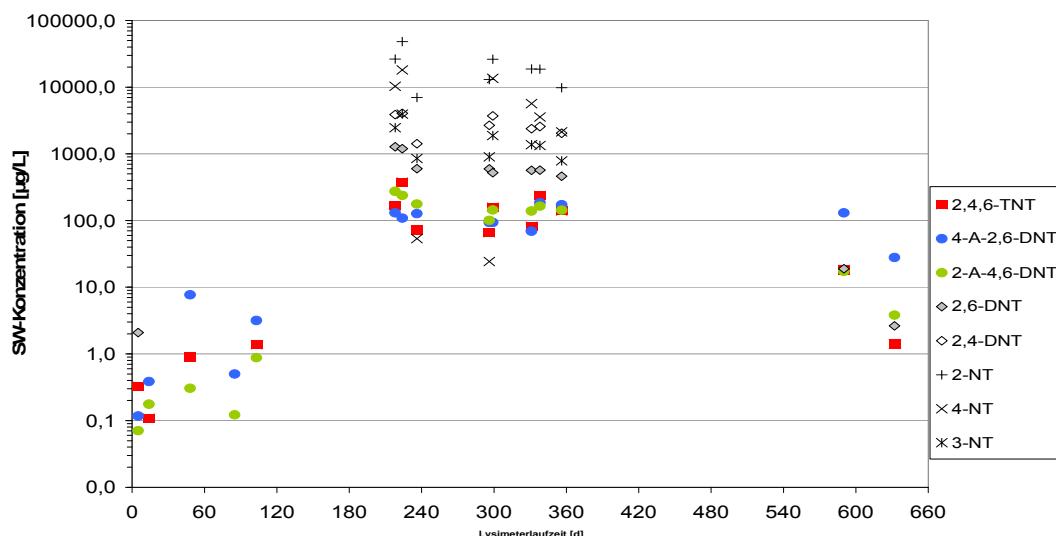


Abbildung 72: STV-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters 6-A (mit Quellschicht)

Die bei der Auflösung der Lysimeter durch horizontales Schneiden mit anschließender Analyse erhaltene Verteilung der Schadstoffe über das Bodenprofil ist exemplarisch in Abbildung 73 dargestellt.

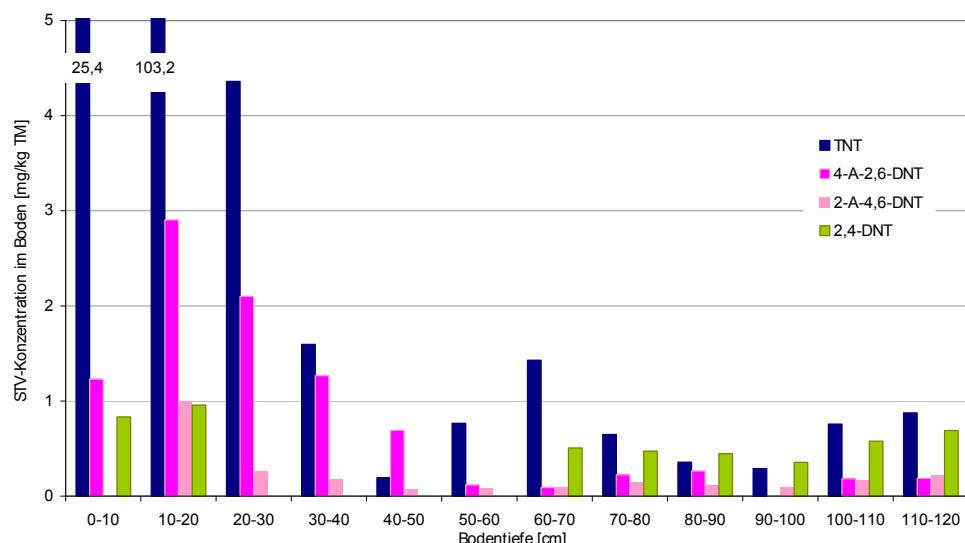


Abbildung 73: Kontaminationsprofil des Lysimeters 1

Die Hauptkontamination befindet sich in den oberen 30 cm, darunter sind nur geringe Gehalte messbar, allerdings dominieren bis zur untersten Bodenschicht die Ausgangskontaminanten das Spektrum. Transformationsprodukte sind ebenfalls in allen Schichten nachweisbar, jedoch nur in geringeren Konzentrationen. Wie bereits in Kapitel D2.6.4.1 beschrieben, ist die Schadstoffverteilung im Boden sehr inhomogen.

Durch Vergleich der im Versuchszeitraum ausgetragenen STV-Fracht und der zum Ende des Versuchszeitraums im Lysimeter detektierten Schadstoffmenge, wurde eine Massenbilanz erstellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der Tatsache, dass sich die STV und ihre Transformationsprodukte ineinander umwandeln, wird bei der Berechnung der Massenbilanz die Summe der STV verwendet (vgl. Tabelle 52).

Tabelle 52: Massenbilanz der Lysimeterversuche Stadtallendorf

Lysimeter	Summe STV		Austrag (%)
	bei Auflösung (g)	SW-Fracht (mg)	
1	24,22	55	0,2
2	4,50	98	2,1
6-A (Münchbachaue mit Quellschicht)	8,52	1.515	15,1

Es wird deutlich, dass die Austräge bezogen auf das Schadstoffinventar über einen Zeitraum von 2 Jahren im unteren einstelligen Prozentbereich liegen. Der Lysimeter 6-A ist als ein Sonderfall anzusehen, da die Quellschicht selbst praktisch keine Rückhaltekapazität hatte.

### D3.8 MNA-Konzept für den Standort Stadtallendorf

Seitens des Sanierungsträgers wurde der nachfolgend erläuterte Vorschlag für ein MNA-Konzept mit der Angabe von Kriterien in den Bilanzierungsebenen A-D für den Standort Stadtallendorf zur Diskussion mit den zuständigen Behörden und anderen Trägern öffentlicher Belange vorgelegt. Das Konzept wurde in Anlehnung an das Positionspapier der LABO zur Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung erstellt (LABO 2005).

Grundlegende Bedingung für die Umsetzung dieses Konzeptes ist, dass die Schadstofffahne quasistationär oder abnehmend ist. Die Trinkwassergewinnung verhindert ein weiteres Ausbreiten von STV in die Umgebung. Eine vertikale Verlagerung des Schadens findet aufgrund der Potentialverhältnisse und der angepassten Förderung nicht statt.

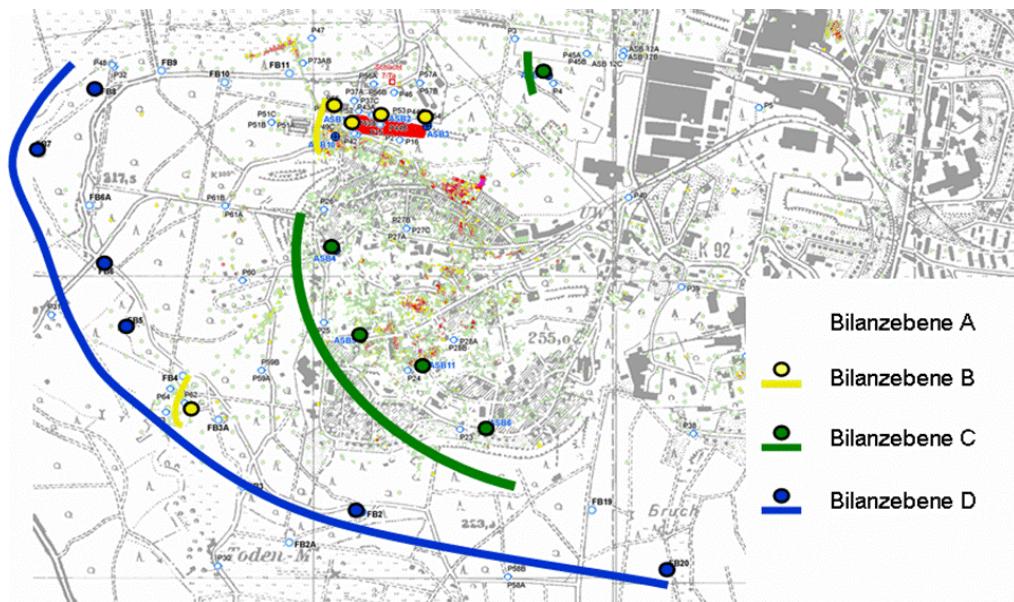


Abbildung 74 Bilanzebenen am Standort Stadtallendorf

### D3.8.1 Bedingungen zur Anwendung eines MNA-Konzeptes

Die Frachten in der hydraulischen Sicherung und in der lokalen hydraulischen Sicherung (Bilanzebene B und C, vgl. Abbildung 74) müssen wie prognostiziert langfristig abnehmen. Dies ist durch Messungen zu belegen.

Durch diese Bedingungen wird gewährleistet, dass ein MNA-Konzept nicht umgesetzt werden kann, wenn es aufgrund eines zeitlich verzögerten Eintrags oder einer weiteren Nachlieferung aus der ungesättigten Zone zu erhöhten Stoffeinträgen in der Zukunft kommt.

Es muss gewährleistet sein, dass im Reinwasser der Trinkwassergewinnung keine sprengstofftypischen Schadstoffe auftreten. Diese Bedingung ist Voraussetzung für die Nutzung des Grundwassers als Trinkwasser. Aufgrund der modernen Trinkwasseraufbereitung und der engen Überwachung der Roh- und Trinkwasserqualität ist dies gewährleistet.

Prognose der Frachten in der Trinkwassergewinnung:

Es kann geprüft werden, ob die hydraulische Sicherung an ASB4 bis ASB6, ASB8 und ASB11 außer Betrieb zu nehmen ist, wenn gewährleistet werden kann, dass das natürliche Abbau- und Rückhaltepotential im Grundwasserleiter die Schadstofffrachten im Grundwasser so verringert, dass auf der Strecke zwischen der hydraulischen Sicherung und der Trinkwassergewinnung die Schadstofffrachten im Rohwasser nicht über die prognostizierten Werte ansteigen.

Es kann geprüft werden, ob die **lokale** hydraulische Sicherung an der TRI-Halde (ASB1 bis ASB3, P55) außer Betrieb zu nehmen ist, wenn die Frachten dauerhaft unter prognostizierte Werte fallen, bei denen gewährleistet werden kann, dass das natürliche Abbau- und Rückhaltepotential im Grundwasserleiter die Schadstofffrachten im Grundwasser derart verringert, dass sich auf der Strecke zwischen der lokalen hydraulischen Sicherung an der TRI-Halde und den nächstgelegenen Brunnen der Trinkwassergewinnung die gegenwärtigen Gehalte bzw. Frachten nicht erhöhen.

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung soll überprüfen, ob mit der Ausserbetriebnahme, aber weiteren Vorhaltung der technischen Anlagen der Hydraulischen Sicherung relevante Kosten eingespart werden können.

Im Bereich der Kleinniederung und der Münchbachaue müssen vor der Überlegung zu einem MNA-Konzept die Randbedingungen für eine Herdsanierung festgelegt werden.

### D3.8.2 Überwachung

Die Überwachung im Rahmen des MNA-Konzeptes verläuft in den Brunnen der hydraulischen Sicherung und in den Trinkwasserbrunnen. Die Überwachung erfolgt in den Bilanzebenen B (lokale hydraulische Sicherung) und C (hydraulische Sicherung) vierteljährlich durch Anschalten der Pumpen und einer repräsentative Beprobung zu Beginn des Pumpens und nach einer Woche Betrieb des Brunnens. Die Überwachung der Bilanzebene D (Rohwasseruntersuchung) wird monatlich durchgeführt.

Tabelle 53 Überwachungsrhythmen

Ort	Überwachungs- rhythmus (derzeit)	Überwachungsrhythmus MNA-Konzept
ASB 1 bis 3, Tiefendrain, P55, Schacht 7/7a	monatlich vierteljährlich	vierteljährlich
ASB 4 bis ASB 6, ASB 8 und ASB 11	monatlich	vierteljährlich
FB 2, FB 7, FB 8, FB 6, FB 5, FB 20	vierteljährlich	monatlich

### D3.8.3 Stufenweise Einführung des Konzeptes

Das Konzept soll stufenweise eingeführt werden, um Erfahrungen mit NA und den Auswirkungen der getroffenen Maßnahmen zu gewinnen. In einer ersten Stufe können (*in Abhängigkeit von den Ergebnissen der Modellläufe*) z.B. die Sicherungsbrunnen ASB4 und ASB5 probeweise außer Betrieb genommen. Die Stufe kann zeitnah nach Abschluss der Forschungsarbeiten umgesetzt werden. Es erfolgt eine detaillierte Beobachtung der Frachten an den Förderbrunnen (FB5, FB6, FB7) über einen Zeitraum von zwei Jahren.

In einer zweiten Stufe können die Sicherungsbrunnen ASB6 und ASB11 außer Betrieb genommen und die Auswirkungen auf den FB2 und FB20 überprüft werden. Die dritte Stufe wäre die Ausserbetriebnahme von ASB8. Die vierte Stufe wäre die Ausserbetriebnahme von ASB1 bis ASB3 und P55 sowie der Tiefendrainage an der TRI-Halde.

Voraussetzung für die beiden letzten Stufen ist eine deutliche Abnahme der Schadstofffrachten in den Förderanlagen.

Als Rückfallkonzept besteht die Möglichkeit, die einzelnen Elemente der hydraulischen Sicherung wieder in Betrieb zu nehmen.

## D4 Referenzstandort Torgau/Elsnig

### Identifikation der Rückhalte- und Abbauprozesse am Referenzstandort Elsnig bei Torgau (Porengrundwasserleiter)

Anne Weber, Simone Tränckner

#### D4.1 Standortcharakteristik

Das ehemalige Sprengstoffwerk WASAG Elsnig befindet sich im Freistaat Sachsen etwa 7 km nordwestlich der Stadt Torgau und umfasste 1943 eine Fläche von 560 ha. Das Werk wurde 1936 auf einer tertiären Hochfläche in einem ausgedehnten Mischwaldgebiet (überwiegend Buchen neben Kiefern) in unmittelbarer Nähe ergiebiger Grundwasservorkommen errichtet. Der Standort WASAG Elsnig gliedert sich in weitere Belastungsschwerpunkte des Raumes Torgau/Elsnig mit der ehemaligen Munitionsanstalt (MUNA) Süptitz und dem ehemaligen Sprengplatz Neiden ein (Abbildung 75). Die Gefährdungssituation ergibt sich vor allem aus der Nähe zu den überregional bedeutsamen Trinkwasserfassungen des Wasserwerkes Mockritz/Elsnig in der nahe gelegenen Elbauen.



Abbildung 75 Einordnung des Untersuchungsgebietes Brandplatzhalde/Brandplatz I in das Rüstungsaltlasten-Gebiet zwischen Torgau und Elsnig

Aufgrund der im 2. Weltkrieg betriebenen Sprengstoffproduktion (Tabelle 54) erfolgte eine Kontamination weiträumiger Bereiche der ungesättigten Untergrundbereiche und der Grundwasserleiter mit einer komplexen Mischung sprengstofftypischer Verbindungen (vgl. D4.2).

Tabelle 54 Geschichte des Standortes Sprengstoffwerk WASAG Elsnig.

Zeit	Historisches Ereignis
1936	Errichtung des Sprengstoffwerkes Elsnig durch die Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff AG (WASAG)
1936-1945	Produktion von 142.750 t TNT, 9.800 t Hexyl und 3.800 t RDX
1945	vollständige Demontage unter Leitung der sowjetischen Militäradministration
1948	Übergabe des ehemaligen Werksgeländes an den Rat des Landkreises Torgau
1956	Beginn der Übernahme durch die Nationale Volksarmee (NVA) als Munitionsdepot (MunDp)
1986	Inbetriebnahme einer Munitionsinstandsetzungsbasis durch die NVA
1990	Übernahme des MunDp durch die Bundeswehr und der Munitionsinstandsetzungsbasis durch die EBV GmbH
2001	Übernahme der Liegenschaft durch das Bundesvermögensamt

Die Verteilung der Kontamination erfolgt abstromig durch drei quartäre Grundwasserleiter, welche großräumig hydraulischen Kontakt besitzen, lokal jedoch durch Grundwasserstauer getrennt sind. Das Grundwasser strömt von der glaziktonisch stark beeinträchtigten tertiären Hochfläche, auf der sich das Gelände des ehemaligen Sprengstoffwerkes befindet, nach Osten in Richtung Elbaue mit den Trinkwasserfassungen. Im Bereich der als Schadstoffquelle wirkenden Hochfläche sind lokal relevante Änderungen der Strömungsverhältnisse zu verzeichnen.

Die Möglichkeiten von aktiven Sanierungsmaßnahmen im Grundwasser sind aufgrund der Größe des kontaminierten Raumes und der nicht genau bekannten Lage aller wirkenden Schadstoffquellen eingeschränkt. Ebenso sind hydraulische Sicherungsmaßnahmen oder die zur Zeit betriebene Drainwasseraufbereitungsanlage nicht geeignet, den kontaminierten Raum effektiv zu sanieren, sondern dienen der Verhinderung der Schadstoffausbreitung zu den Trinkwasserfassungen und damit der Reduzierung des Gefahrenpotentials. Es ist wegen der langfristig prognostizierten Zunahme der Gefährdung für die abstromig befindlichen Trinkwasserbrunnen angezeigt, deren zuverlässigen Betrieb weiterhin zu sichern.

## D4.2 Relevantes Stoffspektrum in Abhängigkeit der Standortsituation

Im Ergebnis umfangreicher Erkundungsmaßnahmen im Rahmen der Altlastenbearbeitung konnten die Schwerpunkte der Boden- und Grundwasserkontaminationen ermittelt und identifiziert werden. Als relevante Schadensbereiche wurden bisher ausgewiesen:

- Granatenabfüllbereich im nördlichen Teil,
- Brandplatzhalde / Brandplatz I Elsnig,
- Bereich der Hexogenanlagen,
- Abwasserbereich.

Dabei stellt sich insbesondere im Abstrom der Brandplatzhalde eine hohe Belastung mit einem komplexen Schadstoffgemisch dar, während im Bereich der Hexogenanlagen RDX (Hexogen) als Schadstoff dominiert.

Hauptkontaminanten sind damit in Abhängigkeit von der Verdachtsfläche das 2,4,6-TNT, das RDX, 2-NT und 4-NT sowie die Dinitrotoluole 2,4-DNT und 2,6-DNT. Die in letzter Zeit verstärkt durchgeführten Untersuchungen auf polare Nitroverbindungen wiesen erhöhte Belastungen im Grundwasser für verschiedene Stoffe, wie Di- und Trinitrobenzoësäuren (2,4-DNBS, 2,4,6-TNBS) und Dinitrotoluolsulfonsäuren (2,4-DNTSS-3, 2,4-DNTSS-5) nach.

**Brandplatzhalde/Brandplatz Elsnig:** Abbildung 76 zeigt beispielhaft die Maximalkonzentrationen und absolute Häufigkeit des Nachweises bei der Untersuchung von 15 belasteten Messstellen, die sich abstromig des Kontaminationsgebietes Brandplatzhalde/Brandplatz Elsnig befinden.

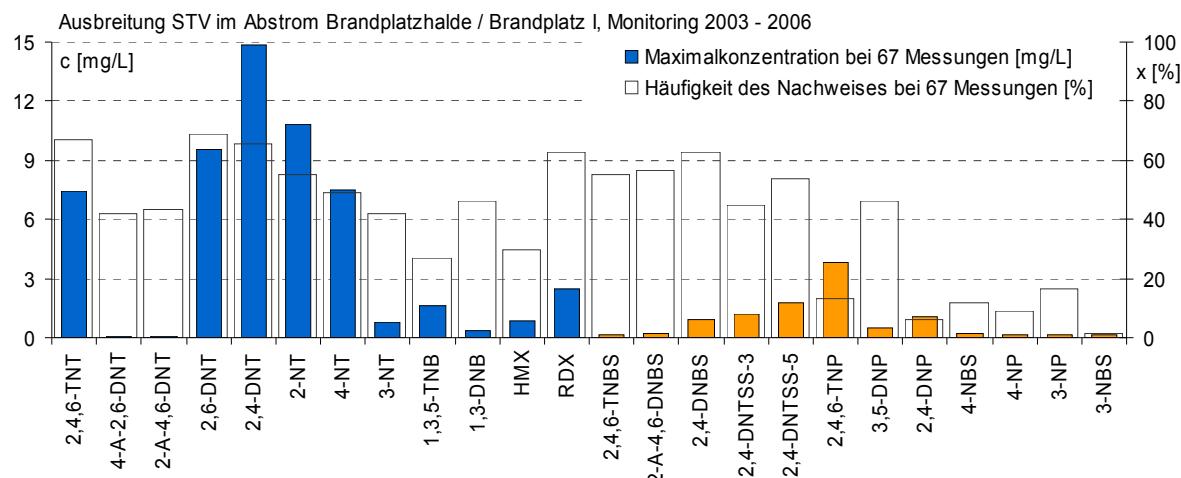
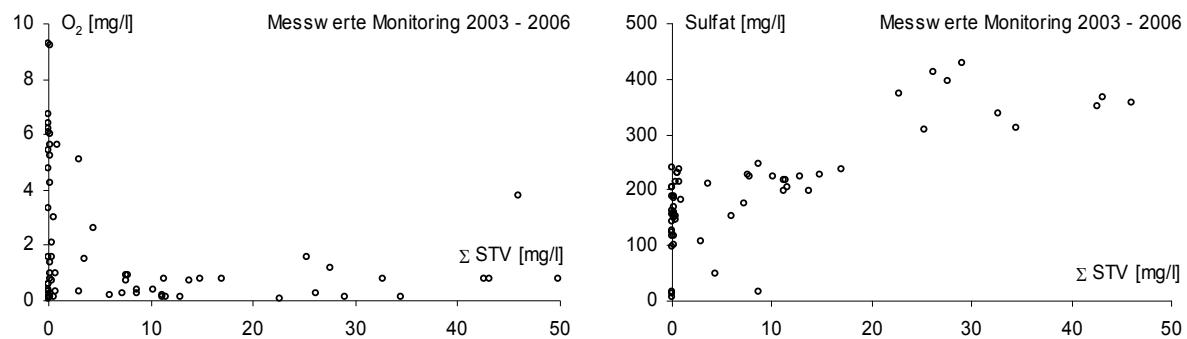


Abbildung 76 Maximalkonzentrationen und absolute Häufigkeit des Vorkommens von STV an 15 Grundwassermessstellen abstromig der Brandplatzhalde/Brandplatz.

Untersuchungen zu den Milieubedingungen im gleichen Gebiet ergaben mit Ausnahme reduzierter Sauerstoffkonzentrationen im Zentrum der Grundwasserkontamination keine klaren Redoxzonierungen. So wird der erhöhte Nitratgehalt des Grundwassers sowohl durch eine Co-Kontamination als auch durch davon unabhängige landwirtschaftliche Einträge im Abstromgebiet verursacht, während für Sulfat nachweislich eine Co-Kontamination vorliegt.



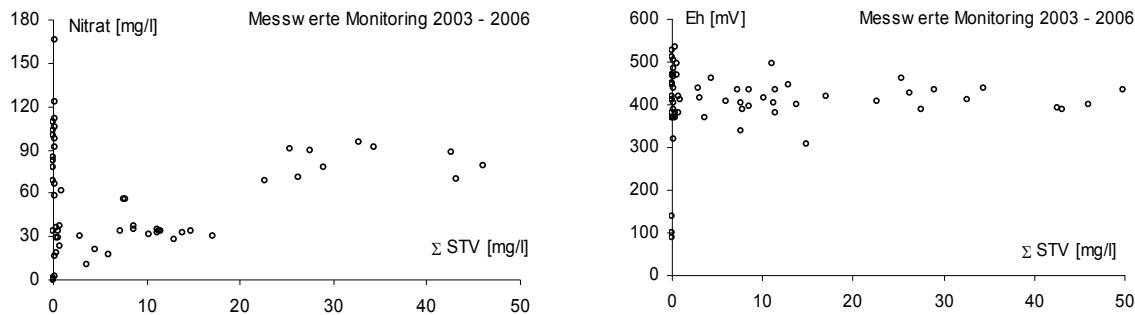


Abbildung 77 Milieubedingungen in Abhängigkeit der Kontamination an 15 Grundwassermessstellen abstromig der Brandplatzhalde/Brandplatz (Zeitraum 2003 – 2006).

## D4.3 Rückhalt und Abbau in der ungesättigten Zone

### D4.3.1 Durchgeführte Untersuchungen

Im Rahmen der Standortbearbeitung wurden verschiedene Untersuchungen zu Rückhalt und Abbau der STV in der ungesättigten Zone durchgeführt.

Studie (Quelle)	Bearbeitungsstufe	Ziel	Methode	Aussage
GGD Geophysik Leipzig GmbH (2000)	Orientierende Erkundung, Brandplatz/Brandplatzhalde Elsnig	Mobilisierbarkeit der STV aus der ungesättigten Bodenzone	Eluat-, Feststoffuntersuchungen; gesättigter Boden Brandplatz Elsnig	hohes Lösungspotential bezüglich der Belastung des Grundwassers
JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH (2003)	Sanierungsuntersuchung, Brandplatzhalde	Rückhalt der STV in der anstehenden ungesättigten Bodenzone	Eluatuntersuchungen am Material Brandplatzhalde und unterliegender Boden	geringes Rückhaltevermögen des unterliegenden Bodens
OFD Chemnitz (2000)	Gefährdungsabschätzung, TNT-Anlagen Munitions-hauptdepot Vogelsang	Abschätzung des Schadstoffaustausches aus dem Boden über den Sickerwasserpfad in das Grundwasser	Luftbildauswertung; Analogiebetrachtung zu anderen Standorten; Lysimeterversuche; geoökologische Systemanalyse	STV-Fracht aus den TNT-Anlagen von 134 g/a
FZB Biotechnik GmbH (1999)	Verfahrensentwicklung zum mikrobiellen Abbau von STV	mikrobieller Abbau der Schadstoffe in der wasserungesättigten Bodenzone	aerober, anaerober Abbau STV in Schürfprobe Bereich Brandplatz Elsnig	mit Substrat: 75 % Abreinigung der STV ohne Substrat: 30 % innerhalb 10 Monate

Die Untersuchungen aus dem Jahre 2003 zeigen bereits einen geringen Rückhalt der Schadstoffe in der ungesättigten Zone vor allem im Bereich der Brandplatzhalde.

### D4.3.2 Lysimeteruntersuchungen mit Boden vom Standort Torgau/Elsnig

#### Dieter Hennecke

Die Ergebnisse aus dem Jahr 2003 wurden durch Lysimeteruntersuchungen, die im Rahmen des Teilprojektes 5.5 durchgeführt wurden, bestätigt.

Das Bodenscreening auf dem ehemaligen Brandplatz in Torgau/Elsnig wies TNT als Hauptkontaminante mit Maximalkonzentrationen von über 1000 mg/kg aus. Hexyl, Nitramine und TNB traten in Konzentrationen um Faktor 10 geringer auf, Synthesezwischen- und -nebenprodukte sowie Transformationsprodukte von TNT wurden um Faktor 100 niedriger detektiert. Von der Brandplatzfläche wurden als worst-case Szenario zwei Freilandlysimeter entnommen (Einzelheiten zu Lysimeterentnahme und Untersuchungstechnik vgl. Kapitel D2.6.4.1). Weiterhin wurde auf dem WASAG-Gelände ein Lysimeter mit unbelastetem Bodensubstrat gestochen. Zur Ermittlung der Rückhaltekapazität wurde auf diesen unbelasteten Bodenmonolithen eine Quellschicht aus Boden vom Brandplatz aufgebracht.

Wie nicht anders zu erwarten, enthielten die Sickerwässer der Brandplatz-Lysimeter sehr hohe STV-Konzentrationen. Die Batchversuche wiesen bereits darauf hin, dass im untersuchten Bodenmaterial die geringste NA-Kapazität vorliegen sollte. Gleichzeitig liegen im Boden die höchsten STV-Konzentrationen vor. Aus den Analysen der Sickerwässer der Lysimeter wird deutlich, dass die Ausgangsverbindungen (TNT, Hexogen, TNB) in sehr hohen Konzentrationen im Sickerwasser vorliegen. Die Transformationsprodukte von TNT dagegen, wie z.B. die Aminodinitrotoluole, liegen um 1 bis 2 Größenordnungen niedriger als die Ausgangsstoffsubstanz selbst. Die Abbildung 78 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der SW-Konzentration von Lysimeter 12 (Brandplatz).

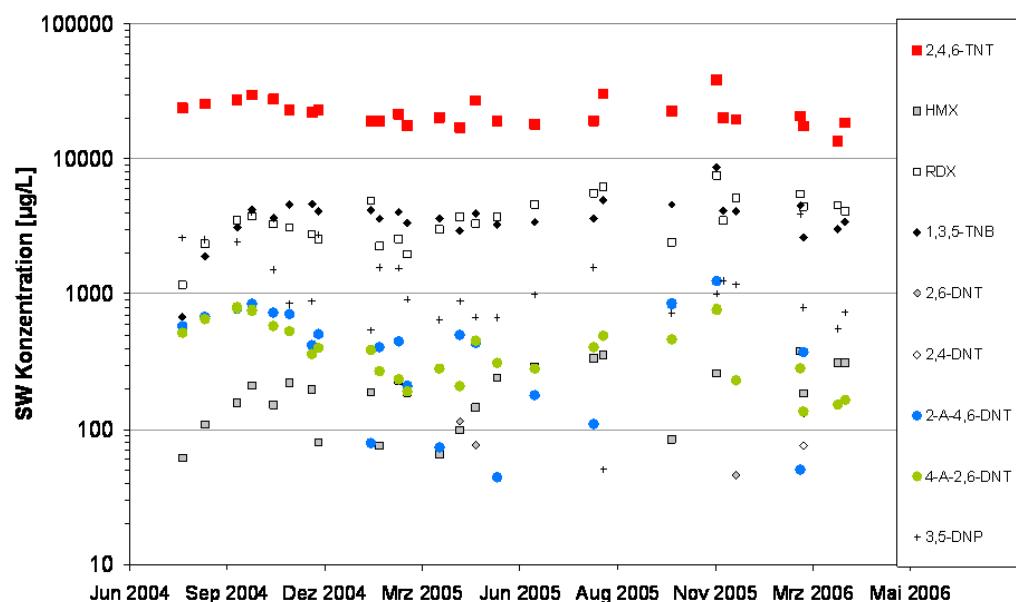


Abbildung 78 STV-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeter 12

Die Sickerwasser-Konzentrationen zeigten keinerlei Abhängigkeit von Niederschlagsmenge oder Sickerwasservolumen und sind mehr oder weniger konstant über den gesamten Untersuchungszeitraum von 2 Jahren.

Um die Rückhaltekapazität des Unterbodens zu ermitteln, wurde ein ungestörter Bodenmonolith in direkter Nachbarschaft des Brandplatzes auf unkontaminiertem Gelände entnom-

men; die obersten 20 cm entfernt und durch Boden des Brandplatzes ersetzt. Die Abbildung 79 verdeutlicht eindrücklich, dass bereits nach einem Jahr ein steady state der STV im Sickerwasser gemessen wird. Dies bedeutet, dass der sandige humusarme Boden des Lysimeters nur eine zeitlich sehr begrenzte Rückhaltekapazität hat. Nach einer gewissen Zeit brechen die Kontaminanten praktisch ungehindert durch. Folgerichtig entspricht das Profil der STV im Sickerwasser dem des ungestörten Lysimeters 12, der am Brandplatz entnommen wurde (vgl. Abbildung 78).

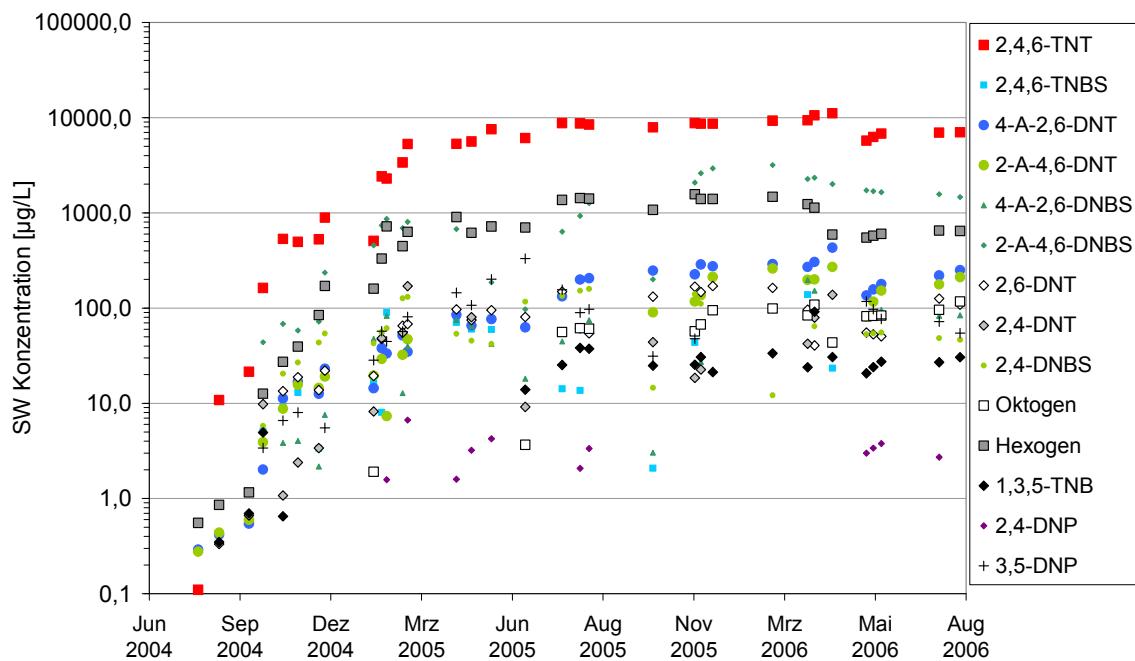


Abbildung 79 STV-Konzentration im Sickerwasser des Lysimeters 8

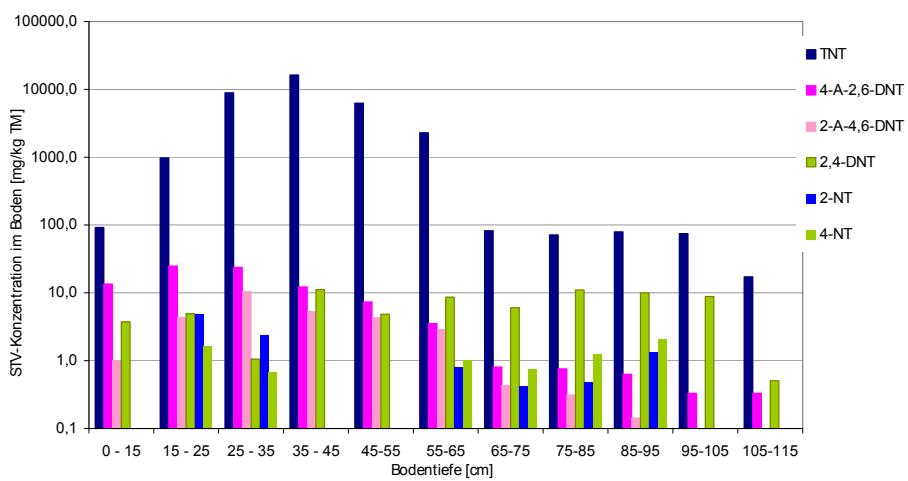


Abbildung 80 Kontaminationsprofil des Lysimeters 12 (ausgewählte Kontaminanten)

Die Auflösung der Lysimeter vom Standort Torgau/Elsnig ergab über das gesamte Bodenprofil sehr hohe Schadstoffkonzentrationen. Dabei änderte sich die Schadstoffzusammen-



setzung im Profil kaum, wie in Abbildung 80 exemplarisch für ausgewählte STV gezeigt (das komplette STV-Spektrum würde die Darstellung unübersichtlich machen).

Durch Vergleich der insgesamt ausgetragenen STV-Fracht mit dem Sickerwasser und der zum Ende des Versuchszeitraums im Lysimeter detektierten Schadstoffmenge, wurde eine Massenbilanz erstellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der Tatsache, dass sich die STV und ihre Transformationsprodukte ineinander umwandeln, wird bei der Berechnung der Massenbilanz die Summe der STV verwendet.

Tabelle 55 Massenbilanz der Lysimeterversuche Torgau/Elsnig

Lysimeter	Summe STV		Austrag (%)
	bei Auflösung (g)	SW-Fracht (g)	
8 (mit Auflage)	453,30	12,74	2,7
10	42,41	0,90	2,1
12	4.788,35	399,86	0,8

Über einen Zeitraum von 2 Jahren liegen die Austräge, bezogen auf das Schadstoffinventar, im unteren einstelligen Prozentbereich. Die Daten demonstrieren darüber hinaus deutlich die extrem inhomogene Verteilung der Kontaminanten. Die Lysimeter 10 und 12 wurden beide am Brandplatz entnommen und weisen eine Differenz um den Faktor 100 auf.

Im Bereich der ausgedehnten Waldgebiete ist es sehr schwer, einzelne Quellen auszumachen. Auf Grund dieser Tatsachen wurde in der weiteren Standortbearbeitung das Hauptaugenmerk auf die Untersuchung des Stofftransports und der Gefährdung der gesättigten Zone des Grundwasserleiters gelegt.

## D4.4 Rückhalt und Abbau in der gesättigten Zone

### D4.4.1 Problembeschreibung

Der natürliche Schadstoffrückhalt in der ungesättigten Zone wurde als sehr gering eingeschätzt. Der Schwerpunkt liegt demzufolge in der Untersuchung von Rückhalt und Abbau der gesättigten Zone des Porengrundwasserleiters. Als Prozesse können hydraulische, also durch den Grundwasserstrom bedingte Mechanismen und stoffspezifische Reaktionen wie Sorption und Abbau wirksam werden.

Hydraulische Mechanismen sind beispielsweise die hydrodynamische Dispersion und der konvektive Transport eines Stoffes. Die hydraulischen Mechanismen führen aufgrund ihrer physikalischen Definition nicht zu einer Verringerung der Schadstoffmassen im Grundwasserleiter, sondern zu einer, wie auch immer gearteten, Verteilung der Schadstoffe (Verzögerung oder Beschleunigung des Stofftransports) mit dem Grundwasser.

Die Sorption als stoffspezifischer Prozess wirkt ebenfalls nicht massenmindernd sondern führt zu einer Verzögerung des Stofftransports durch Retardation. Die Verzögerung schließt dabei den anfangs verzögerten Stofftransport im Grundwasser ein und führt nach dem Ausbluten der Schadstoffquellen durch Desorption der Schadstoffe zu einem verzögerten Rückgang der Schadstoffkonzentration im Grundwasser.

Als einziger massenmindernder Prozess ist der Abbau, unterteilt in Transformation und Mineralisierung anzusehen. Beide Prozesse unterscheiden sich hinsichtlich der Endprodukte.

Als Mineralisierung werden Prozesse verstanden, die zu einer vollständigen Umsetzung der Schadstoffe in Kohlendioxid und Wasser sowie weitere anorganische Stoffe, wie beispielsweise Ammonium oder Nitrat führen. Transformationsreaktionen dagegen sind geprägt durch Umsetzungen der Schadstoffe in andere, zum Teil ebenfalls als Schadstoffe zu bezeichnende Edukte bzw. Metabolite. Es ist demzufolge besonders wichtig, die unvollständigen Transformationsreaktionen aufzuklären, da sich durch diese Reaktionen der Charakter der Schadstoffsituation am Standort ändern kann. So können beispielsweise am Beginn der Monitoringuntersuchungen TNT und MNT als Hauptschadstoffe identifiziert werden. Durch Transformationsreaktionen bilden sich im Laufe der Zeit aber die Methylaniline und Aminodinitroverbindungen als Hauptbelastung heraus. Dabei ist der Nachweis der Metabolite im Grundwasser für eine Einschätzung des Transformationspotentials am Standort nicht ausreichend, da diese im Grundwasser nachgewiesenen Metabolite auch in der ungesättigten Zone oder bereits als Co-Kontaminanten in das Grundwasser gelangt sein könnten. Hier führen nur Laboruntersuchungen zu einer Einschätzung, ob und in welchem Umfang mit Transformations- und Abbaureaktionen im Grundwasserleiter zu rechnen ist. Die Modellierung des Stofftransports im Anschluss an die laborativen Untersuchungen liefert dann die Prognose der Schadstoffentwicklung im Grundwasser.

In mehreren Bearbeitungsstufen wurde für den Grundwasserleiter ein 3-D Stofftransportmodell (WASY GmbH) für den Standort aufgebaut und mit Parametern zur Beschreibung der natürlichen Rückhalt- und Abbauprozesse bestückt (Tränckner 2003). Die Ergebnisse zeigen, dass mit einem Transport der nicht bzw. sehr schwer abbaubaren Verbindungen wie beispielsweise RDX und 2,6-DNT bis zu den Trinkwasserfassungen zu rechnen ist. Andererseits ist der Rückhalt für andere Kontaminanten wie beispielsweise das TNT und 2,4-DNT so groß, dass für einen langen Zeitraum von keiner Gefährdung der Trinkwasserfassungen aus gegangen werden muss. Somit zeigt sich, dass die Bewertung eines Rüstungsaltlaststandortes nicht nur an den zur Zeit auftretenden Hauptkontaminanten sondern auch an sehr mobilen oder schlecht abbaubaren Verbindungen, die z.T. in erheblich geringerer Konzentration momentan im Grundwasser gemessen werden, ausgerichtet werden sollte.

#### D4.4.2 Untersuchungskonzept

Die Standorterkundung und –bewertung erfolgte nach der im Freistaat Sachsen gültigen Altlastenmethodik bzw. BBodSchG und BBodSchV durch das zuständige Umweltamt (LRA Torgau) in Zusammenarbeit mit dem beauftragten Ingenieurbüro (DGC GmbH) und den zuständigen Behörden im Freistaat Sachsen (SMUL, SLUG, RP Leipzig). Das Hauptaugenmerk des Leitfadens TV 5 liegt in der Ermittlung der natürlichen Rückhalte- und Abbauprozesse bei Rüstungsaltlasten. Deshalb soll im Folgenden näher auf die Herangehensweise am Standort Torgau/Elsnig zur Ermittlung dieser Prozesse eingegangen werden.

Nach der Historischen Recherche stand am Anfang die geologische und hydrochemische Erkundung der Rüstungsaltlast. Im Ergebnis dieser Erkundung lagen die für die Einschätzung der mikrobiellen Prozesse notwendigen Angaben über den organischen Kohlenstoffgehalt des gesättigten Bodens und den Tonmineralgehalt im Boden sowie die Milieubedingungen des Grundwassers entsprechend Tabelle 56 vor.

Im Anschluss an die geologische und hydrochemische Erkundung des Grundwasserleiters konnte eine Einschätzung des Grundwasserleiters unter Zuhilfenahme der oft recht umfangreich vorliegenden Monitoringuntersuchungen im Grundwasser durchgeführt werden. Für die Beurteilung der stattfindenden Prozesse müssen die erwarteten unterschiedlichen Milieuozonen für mikrobielle Abbauprozesse und die angetroffenen Böden der gesättigten Zone zur Beurteilung der dominanten Sorptionsprozesse (Tongehalt, TOC) berücksichtigt werden. Daraufhin erfolgte die Probenauswahl für die Untersuchungen im Labormaßstab und begleitend dazu die Auswahl geeigneter Messstellen für die parallele Überwachung des Grundwassers (Screening auf Metabolite, Veränderung der Milieubedingungen).

Tabelle 56 Wichtige Parameter im Grundwasser und gesättigten Boden zur Einschätzung natürlicher Selbstreinigungspotentiale (modifiziert nach Wiedemeier, 1999)

Parameter	Kürzel	Verwendung/ Charakterisierung
<b>Grundwasser</b>		
Schadstoffgehalte (Metabolite)		Verfolgung von Abbau (bei Metaboliten: Transformation) der Schadstoffe im Grundwasser
gelöster Sauerstoff	O <sub>2</sub>	Konzentrationen kleiner als 0,5 mg/l zeigen anaerobe Milieubedingungen an
Nitrat	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	terminaler Elektronenakzeptor mikrobieller Atmung, wenn wenig Sauerstoff vorhanden ist (Denitrifikanten)
Eisen(II)	Fe <sup>2+</sup>	Hinweis auf eine mikrobielle Eisen(III)-reduktion, wenn wenig Sauerstoff, Nitrat oder Mn(IV) vorhanden sind
ortho-Phosphat	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	zur Einschätzung möglicher Limitierungen des mikrobiellen Stoffwechsels
Sulfat	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	terminaler Elektronenakzeptor, wenn weder Sauerstoff noch Nitrat vorhanden sind (Sulfatreduktion)
Hydrogensulfid	H <sub>2</sub> S	Produkt der mikrobiellen Sulfatreduktion
Methan	CH <sub>4</sub>	Produkt der Carbonat-Atmung, Verwendung von CO <sub>2</sub> als Elektronenakzeptor oder anaerober Abbau von Acetat zu Methan
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> wird bei den meisten mikrobiellen Stoffwechselvorgängen beim Abbau organischer Substrate gebildet
pH-Wert	pH	aerobe und anaerobe Abbauprozesse sind pH-sensitiv: (Optimum liegt oftmals bei 5-8)
Temperatur	T	Habitatcharakterisierung; Einschätzung möglicher Stoffwechselaktivität
gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	Klassifizierung der Schadstofffahne, erste Einschätzung ob cometabolischer Schadstoffabbau stattfinden kann
Gelöste Kationen	Ca <sup>2+</sup> ; Na <sup>+</sup> u.a.	Charakterisierung des Grundwassers und Einschätzung der Pufferkapazität
<b>gesättigter Boden</b>		
Geologische Ansprache		Charakterisierung des Grundwasserleiters und Auswahl typischer Proben für die Laboruntersuchungen
TOC-Gehalt		Einschätzung des Potentials für cometabolische Reaktionen und Sorption
Gesamtzellzahl	GZZ	zur Charakterisierung des Potentials der Aktivität
Siebkurve		Charakterisierung der Sorption
Trockenrohdichte		Bestimmung der Retardation

Im Labor erfolgte anschließend die Ermittlung der natürlichen Schadstoffminderungsprozesse mit standorttypischen, kontaminierten Grundwässern und standorttypischen Böden der gesättigten Zone unter Einstellung der angetroffenen bzw. zu erwartenden typischen Milieubedingungen des Grundwasserleiters im Abstrom und der Quelle der Altlast. Dabei ist es besonders wichtig, nicht nur Abbaureaktionen zu erfassen, sondern auch deren limitierende

Randbedingungen wie toxische Schadstoffkonzentration, Zusammensetzung der Kontamination, konkurrierende oder notwendige Elektronenakzeptoren und organische Kohlenstoffquellen mit zu untersuchen. Eng verknüpft mit den laborativen Untersuchungen sollten die Monitoringmaßnahmen im Grundwasser sein, um so Zusammenhänge zwischen den Laboruntersuchungen und den Prozessen im Feld darstellen zu können.

Die laborativen Untersuchungen wurden aufeinander aufbauend, beginnend mit statischen Batch-Versuchen bis hin zu durchströmten Säulenversuchen durchgeführt. Die Versuche folgten dem Ziel einer Parameterermittlung entsprechend Abbildung 81.

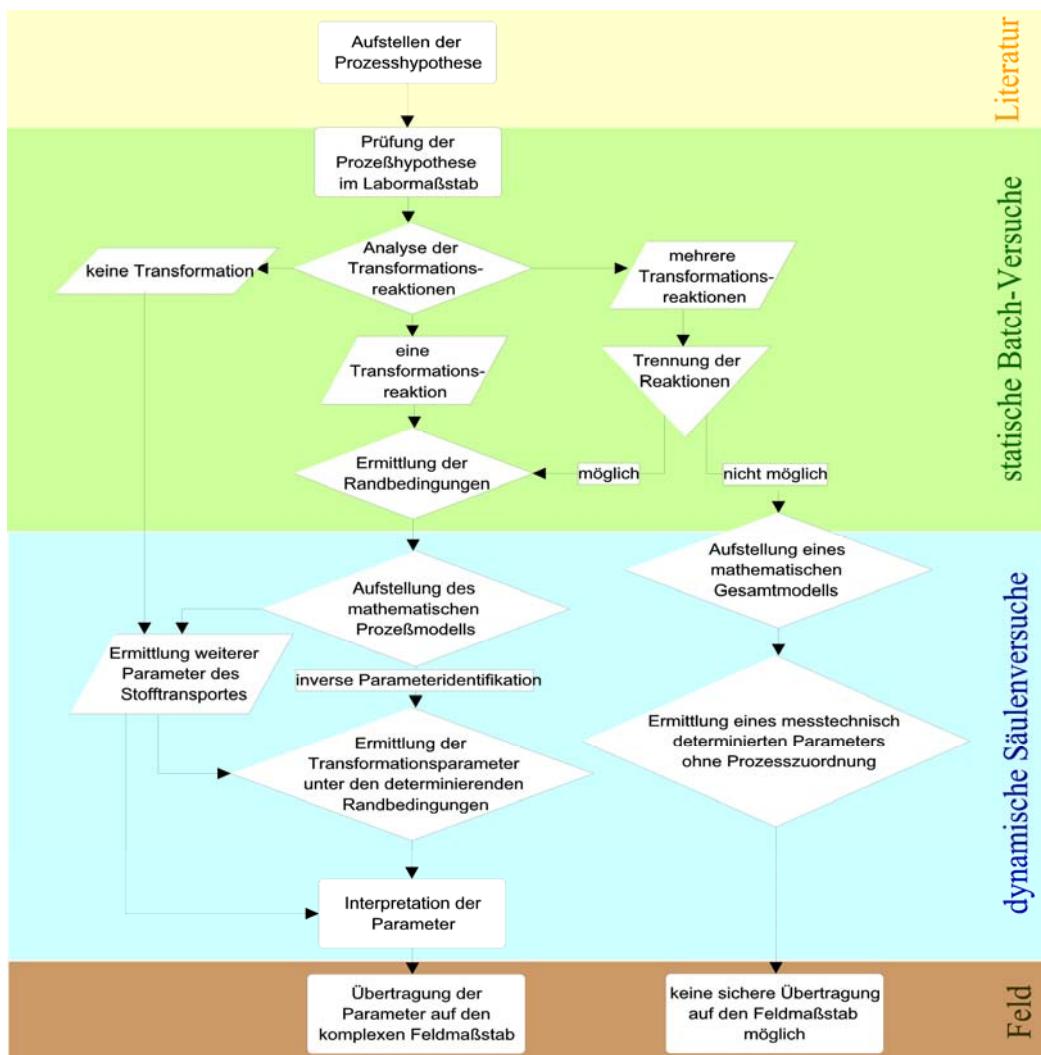


Abbildung 81 schematische Darstellung der Herangehensweise bei der Ermittlung von Parametern zur Beschreibung des natürlichen Rückhalts und Abbaus, modifiziert (Tränckner 2003)

Die zu untersuchenden Prozesse, die zum natürlichen Rückhalt und Abbau der Schadstoffe beitragen können, wurden unter Kenntnis der Standortgegebenheiten zu einer Prozesshypothese verknüpft.

Abbildung 81 veranschaulicht schematisch die Herangehensweise bei der Ermittlung von Parametern zur Beschreibung des natürlichen Rückhalts und Abbaus. Aufgrund der erarbeiteten Prozesshypothese wurden als erstes Batch-Versuche geplant (vgl. Abbildung 82). Mittels der Batch-Versuche können unterschiedliche Milieubedingungen sehr gut eingestellt und

die Abbau- und Sorptionsreaktionen spezifisch und getrennt voneinander untersucht werden. Die Untersuchung der einzelnen Reaktionen bei unterschiedlichen Milieubedingungen dient der Ermittlung von Randbedingungen, die die Reaktionen limitieren oder induzieren können. Dabei ist in den meisten Fällen der Einsatz von nativen, mischkontaminierten Wässern und/oder Böden Einzelstoffuntersuchungen vorzuziehen. Der Grund besteht in der Miterfassung von sich gegenseitig beeinflussenden Effekten der verschiedenen Schadstoffe bei Sorptions- oder Abbaureaktionen.



Abbildung 82 Schema und Fotografie des Versuchsaufbaus der Batchversuche.

Aufbauend auf den Ergebnissen der Batch-Versuche wurden entsprechend Abbildung 83 Säulenversuche geplant und durchgeführt. Bei der Planung der Säulenversuche ist ein mathematisches Prozessmodell zu erstellen, in dem die gesamten zu ermittelnden Parameter enthalten sein müssen. Dabei ist es wichtig, nicht zu viele Parameter in das Prozessmodell zu implementieren, um eine Überparametrisierung zu vermeiden. Die Überparametrisierung würde zu einer zum Teil erheblichen Unschärfe bei der Identifikation der Parameter führen.

In durchströmten, also dynamischen Säulenversuchen (vgl. Abbildung 83) sind die einzelnen Prozesse in ihrem Zusammenspiel unter Strömungsbedingungen, wie sie im Grundwasserleiter herrschen, erfassbar und quantifizierbar. Der Vorteil gegenüber Batch-Versuchen besteht in dem ständigen Stofftransport durch die Säule. Damit werden zum einen chromatographische Effekte sichtbar, wie sie beim Abbau von RDX maßgebend sind. Andererseits ist auch der Abtransport von toxischen Stoffwechselprodukten ständig gewährleistet. Weiterhin können sich entlang des Fließweges unterschiedliche Mikrohabitatemgebiete ausbilden, die zu einem veränderten Abbauperhalten führen können. Im Ergebnis der Säulenversuche wurden durch inverse Modellierung Parameter ermittelt, die im Zusammenhang mit einer Prognoserechnung den Stofftransport im Grund- oder Sickerwasser abbilden.

Bei der Prognose der natürlichen Rückhalt- und Abbauprozesse sind nicht nur die ermittelten Parameter, sondern auch die Erkenntnisse zum Einfluss der Milieubedingungen von entscheidender Bedeutung. Im letzten Bearbeitungsschritt wurden deshalb im Feldmaßstab zum Einen die Parameter im Rahmen der Standortmodelle in Verknüpfung mit den Monitingergebnissen überprüft. Zum anderen sollten die aufgrund der Laborversuche postulierten standorttypischen Abbaureaktionen derart bewertet werden, dass gezielt nach eventuellen Metaboliten oder veränderten Milieubedingungen im Feldmaßstab gesucht wird. Damit wurde auch das Monitoringprogramm gezielt auf die Ermittlung der natürlichen Rückhalte- und Abbauprozesse ausgerichtet, ohne dass es zu einem kostenintensiven Screening der gesamten Messstellen führen muss.

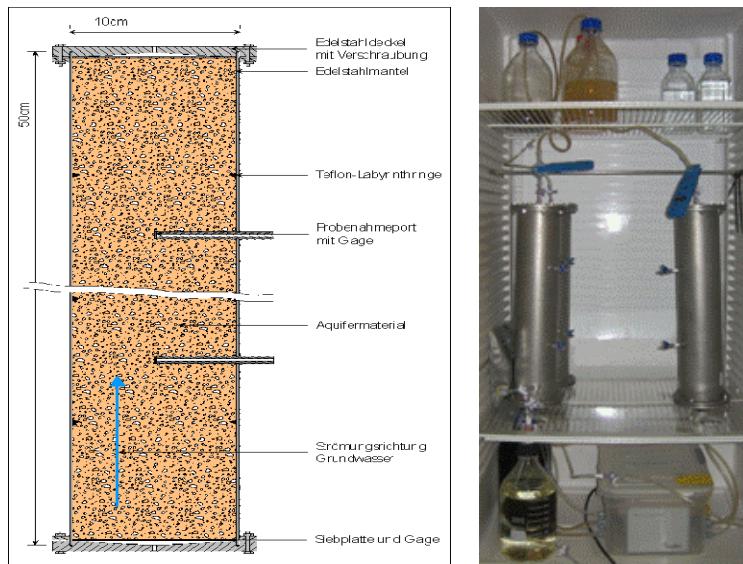


Abbildung 83 Schematischer Aufbau eines Säulenversuches und Fotografie der Säulenversuchsanlage

#### D4.4.3 Analytik im Rahmen des KORA-Projektes

Für die Laboruntersuchungen wurden weitestgehend Grundwässer und Bodenproben der gesättigten Zone abstromig von Brandplatzhalde/Brandplatz I des Rüstungsaltlasten Standortes Elsnig bei Torgau verwendet, um standortspezifische Aussagen ableiten zu können. Lediglich in Untersuchungen, die grundlegende Phänomene aufklären sollten, wurde zum Teil auf Medien zurückgegriffen, die dafür besser geeignet waren, weil sie eine größere Reinheit und damit eine geringere, die Analysen störende Matrix aufweisen. Zu diesen letztgenannten Untersuchungen gehören Versuche zur prinzipiellen Transformierbarkeit der untersuchten Stoffe unter Sonneneinstrahlung oder zur relativen Sorptivität der Stoffe an Ton, bei denen destilliertes Wasser und ein tonreiches Festgestein zum Einsatz kamen.

Es wurden Grundwässer von drei Messstellen verwendet, die durch unterschiedliche Kontaminationen und geochemische Parameter charakterisiert werden. Tabelle 57 fasst die wichtigsten Eigenschaften sowie die Einsatzbereiche der Grundwässer zusammen.

Tabelle 57 Am Standort gewonnene Grundwässer für den Einsatz in laborativen Untersuchungen

Grundwasser	5/00	4/00	15/93
Messstelle	HyEl 5/00 OP1	HyEl 4/00 UP	HyEl 15/93 UP
Lage	naher Abstrom Brandplatz, Grundwasserleiter 1.6	Zustrom Brandplatz, Grundwasserleiter 1.8	fernerer Abstrom Brandplatz, Grundwas- serleiter 1.8
STV	ca. 20 mg/l DOC als STV	unbelastet	unbelastet
Milieu	aerob-anoxisch, Nitratreduk- tion	aerob	anoxisch, sehr geringe Ionenkonzentration
Einsatz	Untersuchung von Abbau / Sorption Schadstoffgemis- che im Schadenszentrum, Versuche zur Inhibierung	als nativ unbelastetes Grundwasser aufgestockt mit RDX bzw. Schadstoffgemischen zur Unter- suchung des Abbaus unter verschiedenen Mi- lieubedingungen	

In Tabelle 58 sind für die Untersuchungen relevante Parameter der Wässer angegeben.

Mit dem Grundwasser der Messstelle HyEl 5/00 OP1, vom nahen Abstrom des Brandplatzes I lag ein hoch kontaminiertes, sehr toxisches Medium mit niedriger Sauerstoffkonzentration vor, welches im Wesentlichen bei Untersuchungen zur Sorption und Limitierung des Abbaus der STV eingesetzt wurde. Die komplexe Matrix des Grundwassers verhinderte zuweilen die Quantifizierung einiger untersuchter Stoffe, weil sich die Peaks der zahlreichen im Grundwasser enthaltenen polaren STV in den HPLC-Chromatogrammen überlagerten.

Die beiden mit STV unbelasteten Grundwässer 4/00 und 15/93 aus dem aeroben Zu- bzw. anoxischen Abstromgebiet im tiefsten quartären Grundwasserleiter wurden in der Regel mit STV oder auch mit Salzen aufgestockt eingesetzt, um den Einfluss verschiedener Milieubedingungen auf die Reaktionen der STV zu ermitteln. Für diese Untersuchungen eignete sich das Grundwasser 15/93 ganz besonders, weil es aufgrund seines geringen Salzgehaltes und des hohen Anteils gelösten organischen Kohlenstoffes mit STV und Salzen aufstockbar ist. Es entstammt einem Zwickel quartären Sandes und Schluffes, welcher von tertiärem Braunkohlenschluff überlagert ist.

Tabelle 58 Charakterisierung der verwendeten Grundwässer, Probenahme 09.09.2003.

Milieu	Grundwasser			Kontamination		Grundwasser		
	5/00	4/00	15/93			5/00	4/00	15/93
pH	5,22	6,06	6,42	Σ pol. Nitroaromaten	mg/l	3,7	<BG	<BG
LF	µS/cm	1074	538	RDX	mg/l	1,8	<BG	<BG
O <sub>2</sub>	mg/l	3,8	4,1	TNT	mg/l	8,0	<BG	<BG
Fe <sup>2+</sup>	mg/l	<0,0	<0,01	Σ MNT	mg/l	19	<BG	<BG
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	358	111	Σ DNT	mg/l	17	<BG	<BG
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	78,9	70,6	Σ STV	mg/l	53	<BG	<BG
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	3,27	<1	DOC (STV)	mg/l	25	<BG	<BG
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	6,3	<0,06	DOC	mg/l	28	1,7	4,7
TIC	mg/l	33	11	EC <sub>50</sub> * <sup>1</sup>	%	3,2	–	–
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/l	0,20	0,055	GZZ	1/ml	9,6·1	1,7·10 <sup>4</sup>	1,3·10 <sup>4</sup>

\*1 Effektkonzentration des Leuchtbakterienhemmtests durchgeführt am Fh IME (– keine Toxizität nachweisbar)

\*2 WASAGCHEMIE Sythen GmbH

\*3 Supelco®

\*4 Dr. Ehrenstorfer Reference Materials

\*5 LGC Promochem

\*6 Riedel-de Haen Fine Chemicals

BG Bestimmungsgrenze

Alle Grundwässer wurden nach der Standardarbeitsanweisung der BGD GmbH unter Berücksichtigung von DIN 38402-13 (1986) und DVWK (1997) gewonnen. Die Lagerung bis zum Einsatz erfolgte in Polyethylen-Kanistern bei -17 °C. Die Analytik der sprengstofftypischen Verbindungen erfolgte für die unpolaren STV (Tabelle 59) in Anlehnung an DIN 38407-21 und für die polaren STV (Tabelle 60) nach einer Hausmethode des DGFZ (Schmalz & Tränckner 2004). Die Probenvorbereitung für die HPLC-Analytik wurde so durchgeführt, dass die Proben so wenig wie möglich verändert wurden. Es wurden 5 ml einer wässrigen Probe abgefüllt und 10 Minuten bei ca. 5000 g zentrifugiert und anschließend 1 ml mit Glas-Pasteurpipetten in braune Messvials abgefüllt. Bei der Analytik von Grundwässern werden die Proben schnellst möglich analysiert. Werden Proben aus Laborversuchen analysiert, erfolgt, wie bei Rückstellproben, eine Lagerung bei -17 °C, bis die Abfüllungen mehrerer Probenahmen gemeinsam analysiert werden können.

Mittels der Kalibriergeradenmethode nach DIN 32645 wurden die Korrelationskoeffizienten, die Verfahrensstandardabweichungen sowie die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt. Die relative Verfahrensstandardabweichung liegt unter 2,5 %. Die Kenndaten sind hauptsächlich durch das instrumentelle Detektionslimit begrenzt.

Die mittlere Bestimmungsgrenze der Routineanalytik ohne Aufkonzentrierung liegt bei 25 µg/l für die unpolaren Nitroaromaten und bei 10 µg/l für die polaren Stoffe. Die Nachweigrenze beträgt entsprechend 15 µg/l und 5 µg/l. Bei der Bestimmung der Analyten über eine Aufkonzentrierung werden die Bestimmungsgrenzen entsprechend um den Aufkonzentrierungsfaktor niedriger. Die Bestimmungsgrenze wird darüber hinaus von der Hintergrundmatrix der untersuchten Proben bestimmt.

Tabelle 59 Stoffliste mit Bezugsquelle und CAS-Nr. der unpolaren STV

<b>Stoff</b>	<b>Chemikalie</b>	<b>Bezug (Bestellnummer)</b>	<b>CAS-Nr.</b>
1,3,5-TNB	Feststoff	SUPELCO (44-2237) * <sup>3</sup>	99-35-4
1,3-DNB	Feststoff	Ehrenst. (C12783100) * <sup>4</sup>	99-65-0
2,4-DANT	Feststoff	Ehrenstorfer (12197600)	95-80-7
2,4-DNT	Feststoff	Riedel de Haën (45969)	121-14-2
2,6-DA-4-NT	Lösung (10 ng/µl Acetonitril)	Ehrenst. (L12195800AL)	59229-75-3
2,6-DANT	Feststoff	Ehrenstorfer (12197800)	823-40-5
2,6-DNT	Feststoff	Riedel de Haën (45970) * <sup>6</sup>	606-20-2
2-A-4,6-DNT	Feststoff	Promochem (NIT 116) * <sup>5</sup>	35572-78-2
2-A-4-NT	Feststoff	Promochem (NIT 41)	9-55-8
2-A-6-NT	Feststoff	Ehrenstorfer (C10207700)	603-83-8
2-MA	Feststoff	Ehrenstorfer (C17594800)	95-53-4
2-NT	Flüssigkeit	Riedel de Haën (45985)	88-72-2
3-NT	Feststoff	Riedel de Haën (45987)	99-08-1
4-A-2,6-DNT	Feststoff	Promochem (NIT 128)	19406-51-0
4-A-2-NT	Feststoff	Ehrenstorfer (C102082)	119-32-4
4-MA	Feststoff	Promochem (NIT 48)	106-49-0
4-NT	Feststoff	Riedel de Haën (45986)	99-99-0
NB	Feststoff	Ehrenstorfer (C15557000)	98-95-3
RDX	1 mg/ml MeOH (> 99 %)	WASAG * <sup>2</sup>	121-82-4
TNT	1 mg/ml MeOH (> 99,5 %)	WASAG	118-96-7

\*<sup>2</sup> WASAGCHEMIE Sythen GmbH

\*<sup>3</sup> Supelco®

\*<sup>4</sup> Dr. Ehrenstorfer Reference Materials

\*<sup>5</sup> LGC Promochem

\*<sup>6</sup> Riedel-de Haën Fine Chemicals

Tabelle 60 Stoffliste und Bezugsquellen sowie CAS-Nr. der polaren STV

<b>Stoff</b>	<b>Chemikalie</b>	<b>Bezug (Bestellnummer)</b>	<b>CAS-Nr.</b>
--------------	-------------------	------------------------------	----------------



Stoff	Chemikalie	Bezug (Bestellnummer)	CAS-Nr.
2,4,6-TNBS	Feststoff	Supelco (44-2237)	129-66-8
2,4,6-TNP	1 mg/ml MeOH (> 99 %)	WASAG	88-89-1
2,4,6-TNP	Lösung (10 ng/µl Acetonitril)	Ehrenstorfer (L17890500AL)	88-89-1
2,4-DNBS	Feststoff	Ehrenstorfer (C12783400)	610-30-0
2,4-DNP	Lösung (10ng/µl Acetonitril)	Ehrenst. (L12785000AL)	51-28-5
2,4-DNTSS-3	Feststoff	Dr. Steinbach * <sup>7</sup>	63348-71-0
2,4-DNTSS-5	Feststoff	Dr. Steinbach	52146-86-8
2-A-4,6-DNBS	Feststoff	Dr. Steinbach	14380-55-8
2-ABS	Feststoff	Dr. Steinbach	118-92-3
2-NBS	Feststoff	Dr. Steinbach	552-16-9
3,5-DNBS	Feststoff	Ehrenstorfer (C12783600)	99-34-3
3,5-DNP	Feststoff	Ehrenstorfer (C12785600)	586-11-8
3-ABS	Feststoff	Ehrenstorfer (C10171200)	99-05-8
3-NBS	Feststoff	Ehrenstorfer (C15557500)	121-92-6
3-NP	Feststoff	Ehrenstorfer (C15590300)	554-84-7
4-A-2,6-DNBS	Feststoff	Dr. Steinbach	114168-48-8
4-ABS	Feststoff	Ehrenstorfer (C10171400)	150-13-0
4-NBS	Feststoff	Ehrenstorfer (C15557600)	62-23-7
4-NP	Feststoff	Ehrenstorfer (C15590400)	100-02-0
DNX	Feststoff (58 %)	Spanggord	–
MNX	Feststoff (> 99 %)	Spanggord * <sup>8</sup>	–
4-N-2,4-diazabutanal	Feststoff (> 99 %)	Spanggord	–
TNX	Feststoff (> 99 %)	Spanggord	13980-04-6

\*<sup>7</sup> Dr. Steinbach, Philipps-Universität Marburg Fachbereich Chemie

\*<sup>8</sup> Ph. D. Spanggord, SRI International, Menlo Park, California, USA

Um die Reaktionen von STV unter verschiedenen Milieubedingungen zu untersuchen, müssen auch Parameter untersucht werden, die das geochemische Milieu in den Versuchen und im Grundwasserleiter charakterisieren. Dazu zählen:

- Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit durch Sofortanalytik mit entsprechenden Elektroden,
- Konzentration der Anionen Sulfat, Nitrat, Nitrit und Chlorid über Ionenchromatografie (IC),
- Konzentration gelösten anorganischen Kohlenstoffes (TIC) und organischen Kohlenstoffes (DOC) über einen TOC-Analyser,
- Konzentration von Ammonium über Fließ-Injektionsanalyse (FIA)

Die Analysemethoden zur Bestimmung der Milieuparameter sowie der untersuchten Parameter von gesättigten Böden sind in Tabelle 61 kurz dargestellt, soweit sie nicht in (Bilek 2004; Burghardt 2006) bereits ausführlich beschrieben wurden.

Tabelle 61 Zusammenstellung der im Forschungsprojekt analysierten Parameter, deren Analysemethoden und der Bestimmungsgrenzen (BG)

Parameter	Analysegerät	Vorschrift	BG
<b>Wässrige Proben - geochemische Parameter:</b>			
O <sub>2</sub>	Cellox® 325 (WTW)	–	1 mg/l
pH-Wert	Sentix 81 (WTW)	–	–
Redoxpotential	Sentix ORP (WTW)	–	–
Leitfähigkeit	Tetra Con® 325 (WTW)	–	1 µS/cm
Leitfähigkeit (Tracertest)	Dist 4 (Hanna)	–	0,02 mS/cm
Temperatur	Sentix 81 (WTW)	–	–
Elementanalytik	ICP-OES CirosCCD (Spektro)	Hausmethode	0,01 mg/l
Sulfat, Chlorid,	IC DX 500 (Dionex)	DIN EN ISO 10304	1 mg/l
Nitrat, Nitrit	IC DX 500 (Dionex)	DIN EN ISO 10304	0,4 mg/l
TIC, DOC	TOC-V CPN (Shimadzu)	DIN EN 1484	0,5 mg/l * <sup>1</sup>
Ammonium	FIA 3000 (Foss GmbH)	DIN 38 406-E23	0,02 mg/l
<b>Wässrige Proben – sprengstofftypische Verbindungen (STV):</b>			
polare STV	HPLC-UV		ca. 10 – 25 µg/l
unpolare STV	HPLC-UV		ca. 10 µg/l
<b>Gasförmige Proben:</b>			
CO <sub>2</sub>			0,1 %
CH <sub>4</sub>	GC-14A (Shimadzu)	Hausmethode	0,02 %
N <sub>2</sub> O			0,02 %
<b>Bodenproben gesättigter Bereich – geochemische und geophysikalische Parameter:</b>			
TOC, TC, S <sub>ges.</sub> , S550°C	CS-MAT 5500 (Ströhlein)	S: DIN ISO 15178 C: DIN ISO 10694	0,005 %m
Kf-Wert	Durchlässigkeitsermittlung mit konstantem Gefälle		–
Kationenaustauschkapazität		DIN ISO 13536	
Bodenart	Trockensiebung	DIN 18 123-4	–
Trockenrohdichte	–	DIN 19683	–
Reinstdichte	AccuPyc 1330	Hausmethode	–

\*<sup>1</sup>: Analyse des DOC für mit Quecksilber-(II)-chlorid vergiftete Proben wegen Quecksilbers als Katalysatorgift nicht möglich.



#### D4.4.4 Ergebnisse zum Abbau und Rückhalt der STV im Grundwasserleiter des Standortes

Für den Standort Torgau/Elsnig wurden in mehreren Forschungsprojekten die Prozesse des natürlichen Rückhalts und Abbaus untersucht. Im Projekt aus den Jahren 1995 bis 1998 wurde hauptsächlich der Rückhalt der unpolaren Nitroaromaten (TNT, 4-NT, 2-NT, 2,6-DNT, 2,4-DNT) durch Sorption untersucht und die Sorptionsisothermen mit deren Parameter bestimmt. Im zweiten Forschungsprojekt wurde insbesondere der Abbau der unpolaren Nitroaromaten (TNT, 4-NT, 2-NT, 2,6-DNT, 2,4-DNT) und des Nitramins RDX unter den standorttypischen Bedingungen untersucht und mit Parametern beschrieben. Im dritten Forschungsprojekt wurden aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Projekte für die polaren Nitroaromaten sowohl Sorption als auch Abbau bestimmt und unter verschiedenen Milieubedingungen getestet. Weiterhin wurde versucht aufzuklären, warum einige typische Reaktionen der Nitroaromaten am Standort Torgau/Elsnig nicht bzw. vermindert ablaufen. Folgende Forschungsprojekte wurden am Standort Torgau/Elsnig mit dem Ziel der Ermittlung des natürlichen Rückhalts und Abbaus unpolarer und polarer STV im GW durchgeführt:

- „Untersuchungen zum Umweltverhalten und der numerischen Simulationsmöglichkeiten des Schadstofftransports sprengstofftypischer Verbindungen im Umfeld von Rüstungsaltlasten“ BMBF Forschungsprojekt mit dem Förderkennzeichen: 1480994 6 und der Laufzeit von 1995 bis 1998.
- „Prognose zur in-situ Transformation sprengstofftypischer Verbindungen mit dem Ziel der Gefährdungsabschätzung und Minimierung des Sanierungsaufwandes am Standort WASAG Elsnig“ BMBF-Forschungsprojekt mit Beteiligung des Freistaates Sachsen mit dem Förderkennzeichen 0261185 und der Laufzeit von 1999 bis 2002.
- „Überprüfung von Selbstreinigungspotentialen in STV kontaminierten Grundwasserleitern insbesondere unter Berücksichtigung von Milieubedingungen am Standortbeispiel Torgau/Elsnig“ BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Teilprojekt TV 5.3, Förderkennzeichen: 0330509 und der Projektlaufzeit von 2004 bis 2007.

Im Folgenden werden die für den Standort wesentlichen Ergebnisse der drei Forschungsprojekte zusammenfassend dargestellt, wobei ausführlich auf die Ergebnisse des dritten im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA gelaufenen Teilprojektes eingegangen wird. Zur näheren Beschäftigung mit den Ergebnissen der beiden vorangegangenen Forschungsprojekte sei auf Dissertationen verwiesen (Hildenbrand 1999; Tränckner 2003).

##### D4.4.4.1 Sorptionsreaktionen

Im Mehrkomponentensystem führt die konkurrierende Sorption von Co-Kontaminanten zur Verkleinerung der Retardation der unpolaren Nitroaromaten gegenüber der Retardation von Einzelstoffen. Damit wird der Rückhalt der unpolaren Nitroaromaten kleiner. Die Sorptionsisothermen für TNT, 2-NT, 4-NT und 2,4-DNT sind vor allem im Konzentrationsbereich < 3 mg/l konzentrationsabhängig und führen zu einer relativ hohen Retardation (Hildenbrand 1999). Bei höherer Konzentration (> 3 mg/l) der unpolaren Nitroaromaten sinkt die Retardation der unpolaren STV wieder. Durch die Infiltration von Calciumchlorid wurde eine erhöhte Remobilisierung von 2,4-DNT und 4-NT um etwa 35-40 % aus einem standorttypischen, organikarmen Mittelsand bewirkt (Hildenbrand 1999).

In Batch- und Säulenversuchen wurde die Sorption der unpolaren und polaren STV in Abhängigkeit des TOC-Gehaltes in gesättigten Bodenproben untersucht. Dabei stellte sich erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit der Sorption vom TOC-Gehalt dar. Die Sorptionsisothermen widerspiegeln bei niedrigen TOC-Gehalten eine lineare Abhängigkeit der im Wasser gelösten und am Feststoff sorbierten Schadstoffe. In diesem Falle ist die Sorption unabhängig von der Konzentration der Schadstoffe im Grundwasser und es kann mit nur ei-

nem Parameter (Henry-Konstante) die Sorption im Gleichgewicht beschrieben werden. Wird der TOC-Gehalt im gesättigten Boden größer (> 0,012 %), dann weisen die Sorptionsisothermen keinen linearen, sondern einen konkaven Kurvenverlauf auf und werden mit zwei Parametern entsprechend der Freundlich-Isotherme beschrieben.

Tabelle 62 Retardation der in Elsnig am häufigsten nachgewiesenen STV an einer Tonprobe und in Abhängigkeit des TOC-Gehaltes des Bodens der gesättigten Zone (Annahmen: Trockenrohdichte des Bodens: 1,8 g/cm<sup>3</sup>; Porosität: 0,2; Stoffkonzentration: 1 mg/l )

Verbindung	Ton	0,01 % TOC		0,8 % TOC	24 % TOC
1,3,5-TNB	52	3,5	4,5	31	287
1,3-DNB	1,6	1,8	1,7	20	211
2,4,6-TNT	12	2,0	1,9	40	439
NB	3,3	1,5	1,5	12	103
2,6-DNT	6	1,8	1,4	25	422
2,4-DNT	12	1,9	1,8	47	652
2-NT	2	1,8	1,5	25	396
4-NT	4	1,6	1,5	27	431
3-NT	2	1,8	1,5	30	182
2,4,6-TNBS	40	1,5	n.b.	2,3	23
2,4-DNBS	36	1,6	n.b.	2,9	25
2,4-DNTSS-3	15	n.b.	n.b.	1,6	37
2,4-DNTSS-5	n.b.	1,2	1,0	1,9	17
4-NP	n.b.	1,5	1,0	12	271
3-NP	32	1,6	1,0	6,2	203
2,4,6-TNP	53	1,6	n.b.	n.b.	114
RDX	3,8	1,7	1,3	9	133

Um eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Sorptionsparameter zu erzielen, wurde in Tabelle 62 die Retardation dargestellt. Als Retardation wird die Verringerung der Durchbruchszeit der Stoffe gegenüber einem nicht sorptiven Tracer bezeichnet. In Tabelle 62 wird deutlich, dass sich für alle Stoffe die Retardation mit steigendem TOC-Gehalt im Boden der gesättigten Zone erhöht, wobei im organikreichen gesättigten Boden die höchste Retardation 2,4-DNT aufweist, gefolgt von TNT, 2,6-DNT und den MNT. Die sehr polaren Verbindungen wie die Benzoësäuren und Sulfonsäuren weisen eine um eine Größenordnung geringere Sorption im organikreichen Boden auf. Im Boden mit dem geringsten TOC-Gehalt sind kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Stoffen bzw. den polaren und unpolaren Stoffgruppen sichtbar. Die höchste Sorption weist in diesem Boden das TNB auf, welches auch im Ton am stärksten zurückgehalten wird. Aufgrund der Elektronen-Donator-Akzeptor (EDA) Komplexbildung (Haderlein et al. 2000) sorbieren diejenigen Nitroaromaten an Ton am stärksten, die das höchste Elektronendefizit im aromatischen Ring aufweisen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Sorption der Nitroaromaten in dem durch quartäre Sande geprägten Porengrundwasserleiter als gering einzuschätzen ist. Es treten kaum Unterschiede zwischen den einzelnen Schadstoffen auf. Es existieren zwar auch Bereiche mit organikreichem Braunkohlenschluff und hohen Tonmineralanteilen, die aber wegen ihrer hydraulischen Leitfähigkeit nur partiell einen Einfluss auf den Rückhalt der STV ausüben dürften. So werden bei einer Prognose des Rückhalts der STV im Porengrundwas-



serleiter die Retardationsfaktoren bei 0,012 % TOC genutzt, um eine worst-case Abschätzung zu erstellen.

#### D4.4.4.2 Transformation und Mineralisierung

Die laborativen Untersuchungen zur Abbaubarkeit ausgewählter unpolarer STV haben unter den getesteten Milieubedingungen eine Transformation der Schadstoffe ergeben. Dabei stellte sich heraus, dass vor allem 2,4-DNT, 4-NT und 2-NT sowie TNT biotisch transformiert werden. Für die ebenfalls untersuchten unpolaren Verbindungen RDX, 2,6-DNT und 3-NT konnte keine deutliche Transformation festgestellt werden (Tränckner 2003).

Als reduktive Metabolite wurden die Amine 2-A-4-NT / 4-A-2-NT und 4-MA sowie 2-A-4,6-DNT / 4-A-2,6-DNT der ersten Reduktionsstufe der transformierten Nitroaromaten 2,4-DNT, 4-NT und TNT nachgewiesen. Obwohl in den Versuchen teilweise sehr hohe Redoxpotentiale von bis zu 500 mV herrschten, wurden nur Metabolite reduktiver Transformationsreaktionen detektiert. Der hohe Elektronensog, der von der substituierten Nitrogruppe ausgeht, scheint demzufolge für die enzymatisch katalysierte mikrobielle Reduktion ausschlaggebend zu sein, auch wenn andere Elektronenakzeptoren mit einer hohen Affinität zur Elektronenaufnahme wie z.B. Sauerstoff vorlagen. Es wurden beim Screening der Proben auf eventuell durch oxidativen Abbau der Nitroaromaten entstandene Phenole oder Nitrophenole (z.B. Methylnitrobrenzcatechine) keine phenolischen Aromaten nachgewiesen. Durch den mikrobiellen Abbau kommt es bei der Abspaltung der Nitro- oder der bereits reduzierten Aminogruppe zur Akkumulation von Nitrit (Haigler et al. 1994), Nitrat oder Ammonium. Bei den durchgeföhrten Untersuchungen wurde eine Anreicherung vor allem von Ammonium und in geringen Konzentrationen auch von Nitrit beobachtet (Tränckner 2003; Weber 2008).

Die cometabolische Transformation des TNT zu den ADNT findet nur bei Verfügbarkeit eines Primärsubstrates statt. Bei den organikarmen quartären Sanden läuft diese Reaktion sehr langsam ab (maximal  $0,05 \text{ d}^{-1}$ ) und ist direkt an die Umsetzungsgeschwindigkeit der organischen Matrix sowie deren Verfügbarkeit als Primärsubstrat gekoppelt. Diese Transformation findet sowohl im aeroben als auch im anoxischen ( $\text{O}_2 < 4 \text{ mg/l}$ ) Milieu statt. Eine Beeinflussung durch hohe Nitratkonzentrationen konnte nicht nachgewiesen werden. Eine weiterführende Reduktion zu DANT wurde auch in organikreichen, tertiären Böden der gesättigten Zone bei den standorttypischen Milieubedingungen nicht beobachtet. Übereinstimmend werden DANT auch in Grundwasserproben des Standortes nicht detektiert, wohingegen ADNT im Zusammenhang mit TNT im Kontaminationsgebiet nachweisbar sind.

Der unter aeroben Bedingungen zu erwartende oxidative mikrobielle Abbau der **MNT** findet im quartären Grundwasserleiter von Torgau/Elsnig bei den hohen Konzentrationen im Schadenszentrum nicht statt. Als mögliche Ursachen kommen fehlende fähige Mikroorganismen im Zusammenspiel mit einem für die vorhandenen Mikroorganismen ungünstigem Milieu in Frage (Inhibition durch hohe STV-Konzentrationen). Bei den untersuchten geringen Konzentrationen ( $< 0,04 \text{ mg/l}$ ) der MNT im ferneren Abstrom bedingen die niedrigen Zellzahlen ( $< 10^5 \text{ Zellen/ml}$ ) aufgrund der allgemein geringen Aktivität im organikarmen, oligotrophen Grundwasserleiter Abbauraten, die sich kaum innerhalb von 1-2 Jahren in Laborversuchen quantifizieren lassen ( $< 0,01 \text{ d}^{-1}$ ). Ein völlig andersartiges Bild ergibt sich in den tertiären Lagen, wo die reiche Mikroflora einen schnellen Abbau der MNT mit Raten von bis zu  $0,2 \text{ d}^{-1}$  bewerkstelligen kann. Methylaniline wurden selbst unter sauerstoffreduzierten Bedingungen weder im Laborversuch noch in Standortwässern nachgewiesen.

Für die Dinitrotoluole (**DNT**) gelten mit den MNT vergleichbare Aussagen.

Erstmals konnte nachgewiesen werden, dass eine Transformation von **RDX** unter anoxischen Bedingungen im Porengrundwasserleiter möglich ist, wenn es als dominierender Schadstoff vorliegt. Voraussetzung dafür ist wiederum das Vorhandensein eines Primärsub-

strates, da die initiale Reaktion eine cometabolische Reduktion der Nitrogruppen des RDX zum MNX (Mononitrosoderivat) ist (Abbildung 84). Bei Anwesenheit reduzierter Spezies, wie z.B. Sulfid, kann diese Nitrogruppenreduktion des RDX auch abiotisch erfolgen. Die folgende Ringspaltung läuft spontan ab und konnte durch die Analyse von Ringspaltprodukten im Laborversuch auch nachgewiesen werden. Sulfat hat nach bisherigen Erkenntnissen keinen Einfluss auf die Transformation des RDX, wohingegen Nitratkonzentrationen über 70 mg/l die Transformation des RDX inhibieren. Laborative Befunde stimmen mit der Situation im Grundwasserleiter am Standort überein. Lediglich in einer Messstelle, wo RDX als alleiniger Schadstoff vorkam wurde auch das Nitrosoderivat MNX detektiert. Das betreffende Grundwasser zeichnet sich durch einen niedrigen Sauerstoffgehalt (2,6 mg/l) und Nitratkonzentrationen von ca. 35 mg/l aus. Die Aufstockungen ist durch senkrechte, gestrichelte Linien gekennzeichnet.

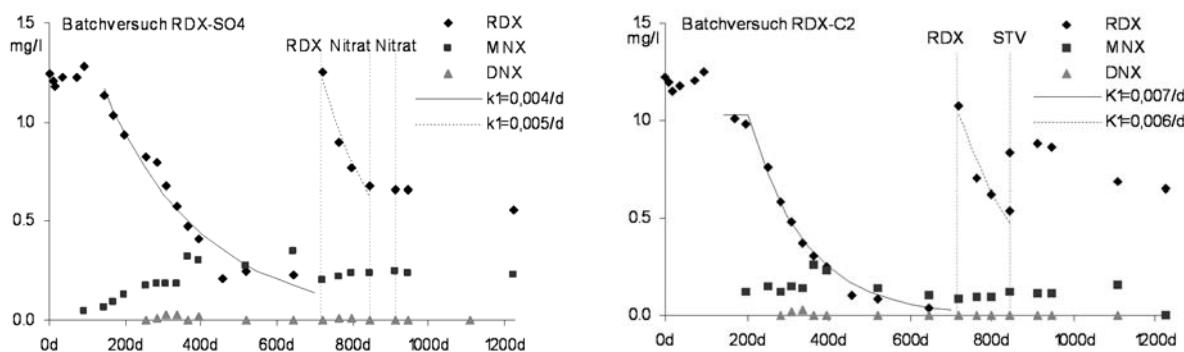


Abbildung 84 Konzentrationsverlauf von RDX, MNX, DNX in den Batchversuchen zur Ermittlung der Inhibierung der Transformation des RDX durch Nitrat, STV.

Die stark **polaren STV** (Di-, Trinitrophenole, Di-, Trinitrobenzoësäuren, Dinitrotoluolsulfonsäuren) verhalten sich unter aeroben, wie anoxischen Bedingungen bei geringen TOC-Gehalten im gesättigten Boden und hohen STV-Konzentrationen (< 5 mg/l) persistent. In Bereichen tertärer, organikhaltiger gesättigter Böden ( $C_{org} > 0,8\%$ ) konnten unter anoxischen Bedingungen verschiedene Abbauprozesse nachgewiesen werden. Dies sind die cometabolische Nitrogruppenreduktion der TNBS zu den ADNBS und ein allmählicher Abbau von 2,4,6-TNP, 3,5-DNP, 2,4-DNBS, 2,4-DNTSS-5 zu unbekannten Reaktionsprodukten (Abbildung 85). Die 2,4,-DNTSS-3 blieb hingegen auch unter diesen Bedingungen persistent.

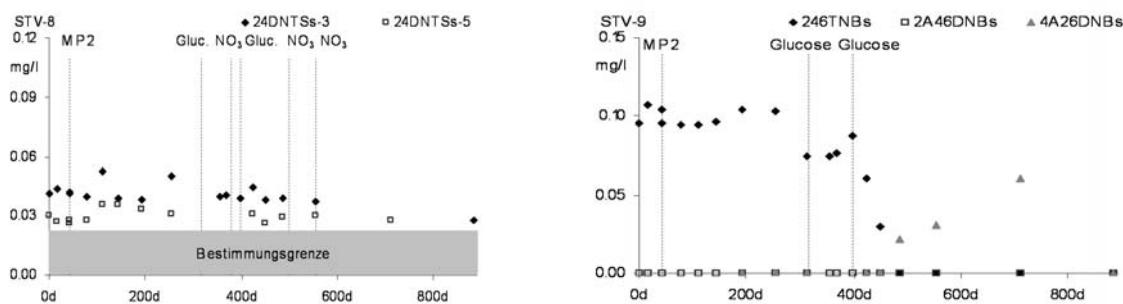


Abbildung 85 Konzentrationsverlauf ausgewählter polarer STV in Batchversuchen zur Ermittlung der Randbedingungen des Abbaus von STV im standorttypischen Gemisch des Schadenszentrums. Kennzeichnung der Aufstockungen durch senkrechte gestrichelte Linien: Glucose: 200 mg/l Glucose, NO<sub>3</sub>: 70 mg/l Nitrat als Natriumnitrat.

Die **photolytische Transformation** sprengstofftypischer Verbindungen wurde in Batchversuchen untersucht (Abbildung 86). Dabei wurde nachgewiesen, dass eine teilweise Mineralisierung der STV stattfindet. Die Reaktionskinetik der meisten Stoffe konnte mit einer Rate erster Ordnung beschrieben werden. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten ergab, dass die weniger polaren Nitrotoluole und Nitrobenzole schneller umgewandelt werden als die polareren Verbindungen (Nitrobenzoësäuren, Nitrophenole und Nitrotoluolsulfonsäuren). In der natürlichen Matrix des nördlich im Abstrom gelegenen Grünen Mühlbaches wurden Reaktionsraten bis zu  $2,6 \text{ d}^{-1}$  (2,6-DNT) ermittelt, wohingegen die polaren STV mit Raten kleiner  $0,1 \text{ d}^{-1}$  transformiert wurden. Im Vergleich zu den Reaktionen im Grundwasserleiter sind die Reaktionen der STV durch Photolyse wesentlich unspezifischer und laufen schneller ab.

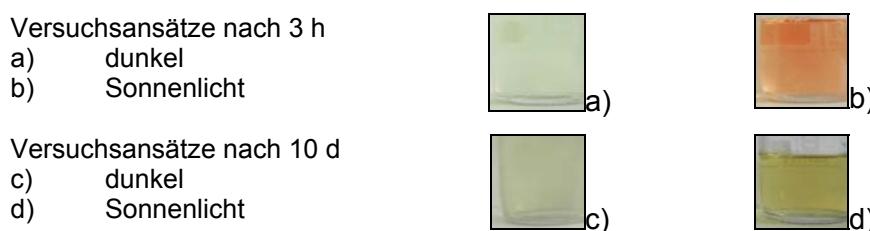


Abbildung 86 Fotografische Dokumentation der vorübergehenden Rosafärbung des STV-kontaminierten Wassers in Batchversuchen zur Transformation durch Sonnenlicht

## D4.5 Handlungsempfehlungen zur Ermittlung und Bewertung von Schadstoffminderungspotentialen am Beispiel eines Porengrundwasserleiters

### D4.5.1 Prognose des Schadstoffminderungspotentials

Die Ergebnisse der Forschungsprojekte zum Standort Torgau/Elsnig lassen im Hinblick auf die Ermittlung und Prognose des Schadstoffminderungspotentials folgende Rückschlüsse zu:

- Die laborative Ermittlung der natürlichen Prozesse des Rückhalts und Abbaus nach dem in D4.4.2 vorgestellten Schema war geeignet, um die Reaktionen zu erfassen und konnte durch Analysen im Feld bestätigt werden.
- Die Probenanalyse und Probenvorbereitung sollten so schnell wie möglich mit einer so gering wie notwendigen Beeinflussung der Proben erfolgen.
- In Abhängigkeit des TOC-Gehaltes der gesättigten Böden steigt die Sorption der STV an, wobei der Rückhalt durch Sorption am Standort sowohl für die polaren als auch für die unpolaren STV als gering eingeschätzt wird.
- Im Schadstoffgemisch trat eine gegenseitige Beeinflussung der STV auf, die zu einer veränderten Sorption der STV im Vergleich zu Einzelstoffuntersuchungen führt.
- Für die unpolaren STV konnte in Abhängigkeit der Grundwasserzusammensetzung und des TOC-Gehaltes im gesättigten Boden Transformationsreaktionen festgestellt werden.
- RDX unterliegt nur dann einer Transformation, wenn es als einzige Kontaminante im Grundwasser vorliegt, wenn anoxische Verhältnisse sowie eine verfügbare Kohlenstoffquelle oder reduzierte anorganische Spezies vorliegen und die Nitratgehalte nicht zu hoch sind.

- Die polaren STV (Di-, Trinitrophenole, Di-, Trinitrobenzoësäuren, Dinitrotoluolsulfonsäuren) verhalten sich unter aeroben, wie anoxischen Bedingungen bei geringen TOC-Gehalten im gesättigten Boden und hohen STV-Konzentrationen (< 5 mg/l) persistent.
- Bei relativ hohen TOC-Gehalten im gesättigten Boden findet eine Transformation einiger polarer STV (TNBS, 2,4,6-TNP, 3,5-DNP, 2,4-DNBS, 2,4-DNTSS-5) statt. Die 2,4-DNTSS-3 blieb hingegen auch unter diesen Bedingungen persistent.
- Hohe Nitratgehalte vermindern die (abiotische oder cometabolische) Nitrogruppenreduktion von RDX und Trinitroaromaten.
- Im (organikarmen) quartären Grundwasserleiter ist die cometabolische Nitrogruppenreduktion durch den geringen Gehalt an organischen Elektronendonatoren limitiert.
- Durch den Einfluss von Sonnenlicht konnte die teilweise Mineralisierung der meisten STV nachgewiesen werden, wobei mit hoher Reinheit des Wassers die Photolyseraten im Batchversuch sinken.
- Der hohe Rückhalt der polaren und unpolaren STV im Oberflächenwasser wird zum Teil durch Photolysereaktionen aber auch durch die starke Sorption der STV an organischen Bestandteilen des Untergrundes unter oder neben dem Fließgewässer hervorgerufen.
- TNT, TNBS, TNP, 2,4-DNBS, 2,4-DNTSS, DNP stellen generell eine dauerhafte Gefährdung für das Grundwasser dar, da eine mikrobielle Mineralisierung für diese Stoffe bislang nicht nachgewiesen wurde bzw. unter Bedingungen des Grundwasserleiters nicht zu erwarten ist.
- Für Sulfat konnte kein Einfluss auf Abbaureaktionen der STV nachgewiesen werden.

## D4.5.2 Handlungsempfehlungen

### D4.5.2.1 Für die weitere Standortbearbeitung

- Sanierungsmaßnahmen
  - Beseitigung der Brandplatzhalde (2006 erfolgt)
  - Sanierung des Bodens unterhalb der Brandplatzhalde / des Brandplatzes 1 (2006 erfolgt)
  - Fortführung bzw. Erweiterung von Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen zum Schutzwert Grundwasser aus dem Bereich Brandplatzhalde / Brandplatz 1
- „Überwachung“, Schutz- und Beschränkungsmaßnahmen
  - Fortführung der Überwachung der Schadstoffentwicklung anhand eines regionalen und lokalen Grundwassermanagements mit 2,4-DNBS als Leitparameter für die polaren STV und MNX als Leitparameter für Bereiche mit RDX als dominierendem Schadstoff (Hexogenanlagen).
  - Fortführung des Betriebes der Drainwasseraufbereitungsanlage

### D4.5.2.2 Verwertung der Ergebnisse im Rahmen der Altlastenbearbeitung

#### D4.5.2.2.1 Nutzung der Forschungsergebnisse

- Belastbare Prognose der Schadstofftransformation und damit der Schadstoffausbreitung (s. Zusammenfassende Bewertung der Forschungsergebnisse)
- Auslegung des Standortmonitorings auf prioritäre Leitsubstanzen der STV



- Erfassung von Gefährdungspotentialen für die relevanten Schutzgüter (Grund- und Oberflächenwasser) und Schutzobjekte (z. B. Brunnen der Wasserfassung Mockritz)
- Ableitung erforderlicher Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen

#### D4.5.2.2.2 Bewertung möglicher Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen

- Grundwasserhaltung
  - Es wird die weitere Ausbreitung kontaminierten Grundwassers verhindert.
- Zugabe von Elektronendonatoren (C-Quelle)
  - Die Beschleunigung cometabolischer Transformation führt zu einer Verringerung der Schadstofffracht der meisten unpolaren und polaren STV unter Bildung von reduzierten Metaboliten.
  - Die Einstellung eines reduktiven Milieus bringt keine Vorteile für die Reduzierung der Fracht der Hauptschadstoffe (TNT, DNT, MNT).
  - Eine anschließende, mögliche Humifizierung entstandener Triaminoverbindungen im aeroben Milieu findet nur bei Vorhandensein einer organischen Matrix im Grundwasser statt, diese ist aber im Abstrom der Altlast sehr heterogen ausgebildet.
- Zugabe fähiger Mikroorganismen (Bioaugmentation)
  - Die Initialisierung von Abbaureaktionen einiger Schadstoffe z.B. der MNT ist möglich.
  - Die Anpassung von gebietsfremden (allochthonen) Mikroorganismen an spezifische, lokale Bedingungen im Grundwasserleiter ist jedoch anspruchsvoll.
- Durchführung von aktiven Sanierungsmaßnahmen
  - Da die natürlichen Prozesse vor allem durch das Fehlen organischen Kohlenstoffs limitiert sind, bieten sich alle in-situ Verfahren an, mit denen der TOC-Gehalt zumindest innerhalb von Barrieren oder in-situ Reaktoren (z.B. GFla-dags®) angehoben werden kann.
  - Die Zufuhr von Lösungsmitteln (z.B. Ethanol), die einerseits zum beschleunigten Austrag der Schadstoffe aus der Quelle und andererseits zu einer Erhöhung des organischen Kohlenstoffgehaltes im Grundwasser führen, könnte ebenfalls zur Steigerung der mikrobiellen Aktivität und damit des mikrobiellen Abbaus im Grundwasser eingesetzt werden. Dabei muss für MNT die Bildung von Toluidinen (Aminoverbindungen, die mit O<sub>2</sub> abgebaut werden müssen) als Folgeprodukte der Reduktion berücksichtigt werden.
  - Die Zufuhr von Elektronenakzeptoren wie Sauerstoff oder Sulfat bietet am Standort dagegen keine Vorteile für die Erhöhung des natürlichen Rückhalts und Abbaus.

#### D4.5.3 Umgangsempfehlung für die Standortvegetation Torgau/Elsnig

Bernd Schoenmuth

##### Sanierte ehemalige Brandplatzhalde (BPH):

Der Zustand nach der Bodenauskofferung mit möglichen Restkontaminationen von STV ist gekennzeichnet durch eine humusarme, sandige Oberfläche, auf der sich eine Pioniergehölzflora mit Robinien (*Robinia pseudoacacia*) zu etablieren beginnt. Die aufwachsenden Robinien sind als Stickstoffsammler zur vorläufigen Bodenbedeckung und Bodenverbesserung gut geeignet.

Eine Bodenverbesserung könnte durch tiefes Einbringen von ausgereiftem Kompost erfolgen, der jedoch ausreichend humifiziert sein muss, um die Festlegung eventueller STV (z.B. TAT) zu ermöglichen.

Für eine Neubepflanzung der Freifläche bieten sich Nadelgehölze an. Als standorttypische Nadelbäume stehen Gemeine Kiefern (*Pinus sylvestris*) zur Verfügung, deren Bedeckung mindestens 85% der Fläche einnehmen sollte. Es ist günstig, die Kiefern sehr dicht zu pflanzen und ältere, ca. 3-jährige Gehölzpflanzen als Ballenware zu verwenden, um möglichst schnell einen hohen Bodendeckungsgrad zu erreichen, der einen Niederschlagsrückhalt schon in den ersten Pflanzjahren gewährleistet und die spontan aufkommende, konkurrierende Krautflora zurückhält.

Zusätzlich wird empfohlen die Baumzwischenräume gegen die zu erwartende Unkrautkonkurrenz mit Kiefernrinde mulch zu bedecken. Vor der Bepflanzung ist der Boden-pH-Wert zu kontrollieren, da oberhalb von pH 7 von Wachstumshemmungen für die Kiefern auszugehen ist.

#### Kiefernwald südlich der BPH:

Die Altbestände an Kiefern sind grundsätzlich zu belassen. Eine Holznutzung ist möglich, sollte jedoch dort nur im Plänterverfahren praktiziert werden (Ausschlagen einzelner Bäume). Bodenentblößende Kahlschlagsmaßnahmen sind nicht zu erlauben. Bei RDX-Verdacht sollte eine chemisch-analytische Kontrolle alter Kiefernadeln auf RDX durchgeführt werden.

#### Westlich an BPH angrenzende, birkenbestandene Brachfläche:

Hier wird empfohlen, in die schütteren Jungbirkenbestände (*Betula pendula*) verstärkt Kiefern einzupflanzen. Nach Erreichen ausreichender Kiefernbestandsdichte sollte der konkurrierende Birkenbestand reduziert werden.

#### Angrenzende Ackerflächen nördlich und westlich der BPH:

Ackernutzende Landwirte sollten für Aufrechterhaltung eines relativ hohen Bodenhumusannteiles Sorge tragen. Bei RDX-Verdacht sollten Blätter von Ackerpflanzen auf die Leitsubstanz RDX (bzw. MNX und DNX) chemisch analysiert werden.

#### Vorfluter nördlich der BPH:

Die nach Norden temporär entwässernden Vorfluter könnten gelegentlich zur Einrichtung von Wasserverweilzonen ausgeweitet werden, um die nachgewiesenen Wasserreinigungskräfte von Feuchtlandpflanzen (Phytoremediation) zu nutzen. Es sollten solche Feuchtlandpflanzen zur Bepflanzung Verwendung finden, die auch zeitweise Trockenheit vertragen. Empfohlene (einheimische) Pflanzen sind beispielsweise Schilf (*Phragmites australis*), Breitblättriger Rohrkolben (*Typha latifolia*) und Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*).



## Teil E Anhang

<b>Teil E Anhang</b>	<b>212</b>
<b>E1 Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5</b>	<b>213</b>
<b>E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC</b>	<b>216</b>
<b>E3 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf Passivsammlern</b>	<b>241</b>
<b>E4 Fachliche Kriterien für die Bewertung von MNA</b>	<b>245</b>
<b>E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln</b>	<b>247</b>
<b>E6 Glossar</b>	<b>262</b>
<b>E7 Verwendete Abkürzungen</b>	<b>264</b>
<b>E8 Literatur</b>	<b>265</b>



## E1 Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5

Alfred Preiß

Verbindung	Literaturquelle für den Nachweis am Standort		
	Stadtallendorf	Torgau/Elsnig	Clausthal-Zellerfeld
<b>Nitrophenole</b>			
3-Nitrophenol	18	2, 4, 5, 14, 15	
4-Nitrophenol	18	2, 4, 5, 6, 7, 8, 15	
2-Methyl-3-nitrophenol	10, 16, 18	6, 17	
2-Methyl-4-nitrophenol	18	15	
3-Methyl-4-nitrophenol	16	4	
4-Methyl-3-nitrophenol	16	6	
5-Methyl-2-nitrophenol	10, 16		
2,4-Dinitrophenol	18	2, 4, 5, 6, 8, 14, 15, 17	
3,4-Dinitrophenol		2, 4, 5	
3,5-Dinitrophenol	18	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 8, 14, 15, 17	11
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	16, 18	2, 4, 5, 7	
3-Methyl-2,6-dinitrophenol	18		
4-Methyl-2,6-dinitrophenol	10, 16, 18	2, 4, 5, 7	
2-Methyl-3,5-dinitrophenol		6	
4-Methyl-3,5-dinitrophenol		6, 15	
5-Methyl-2,4-dinitrophenol	18	15	
2-Hydroxy-4,6-dinitrobenzonitril		15	
2,4,6-Trinitrophenol	18	3, 5, 6, 7, 14, 15, 17	
3-Methyl-2,4,6-trinitrophenol	18		
2,4,6-Trinitroresorcin	18	15	
<b>Aminobenzoësäuren</b>			
2-Aminobenzoësäure	9, 10		
4-Aminobenzoësäure	9, 10		
<b>Benzoësäuren</b>			
Benzoësäure	18		
4-Methylbenzoësäure	18		
<b>Nitrobenzoësäuren</b>			
2-Nitrobenzoësäure	18	15	

<b>Verbindung</b>	<b>Literaturquelle für den Nachweis am Standort</b>		
	<b>Stadtallendorf</b>	<b>Torgau/Elsnig</b>	<b>Clausthal-Zellerfeld</b>
3-Nitrobenzoësäure	18	15	
4-Nitrobenzoësäure	18	1, 5, 7, 8, 15, 17	11
2,3-Dinitrobenzoësäure	18		
2,4-Dinitrobenzoësäure	10, 18	1, 3, 6, 5, 7, 8, 14, 15	11
2,6-Dinitrobenzoësäure	10		
3,4-Dinitrobenzoësäure	18	6, 15	
3,5-Dinitrobenzoësäure		15, 17	11
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	10, 12, 18	8, 14, 15, 17	a)
2-Amino-4-nitrobenzoësäure	9, 10	6, 8, 17	
2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	10, 12, 18	8, 14, 15, 17	11
4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	10, 12, 18	15	a)
2-Methyl-3-nitrobenzoësäure	18		
3-Methyl-2-nitrobenzoësäure	18		
3-Methyl-4-nitrobenzoësäure	18		
4-Methyl-2-nitrobenzoësäure	18		
4-Methyl-3-nitrobenzoësäure	18		
4-Methyl-3,5-dinitrobenzoësäure	18		
4-Hydroxy-2,6-dinitrobenzoësäure	18		
4-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoësäure	18		
5-Hydroxy-2-nitrobenzoësäure	18		
5-Hydroxy-2,4-dinitrobenzoësäure	18		
6-Hydroxy-2,4-dinitrobenzoësäure	18		
<b>Sulfonsäuren</b>			
2-Amino-4-nitrotoluolsulfonsäure-5	10, 13		
4-Amino-2-nitrotoluolsulfonsäure-3	10, 13		
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	10, 13, 18	14, 15, 17	
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	10, 13, 18	14, 15, 17	
<b>Nitrobenzylalkohole</b>			
2-Amino-4,6-dinitrobenzylalkohol	a)		
4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol	12		



## E1 Nachweis polarer STV an den Referenzstandorten des TV 5

Verbindung	Literaturquelle für den Nachweis am Standort		
	Stadtallendorf	Torgau/Elsnig	Clausthal-Zellerfeld
2,4,6-Trinitrobenzylalkohol	12		
2,6-Dinitrobenzylalkohol	18		
2,4-Dinitrobenzylalkohol	a)		
2-Nitrobenzylalkohol	18		
4-Nitrobenzylalkohol	18		
<b>Nitramine</b>			
1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan (RDX)	18	4, 5, 6, 14, 15	a)
1,3-Dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazacyclohexan (MNX)		15	
1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (HMX)		2, 4, 5, 14, 15	
Mononitrosoderivat von HMX		15	
1-Acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan (SEX)		5, 15	
<b>Azo- und Aroxynitrotoluole</b>			
2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol		15	a)

a) nachgewiesen vom Labor der Universität Marburg, bislang unveröffentlicht

### Literatur:

- 1: (Preiß et al. 1995), 2: (Wennrich et al. 1995), 3: (Godejohann et al. 1996), 4: (Lewin et al. 1996), 5: (Preiß et al. 1997), 6: (Astratov et al. 1997), 7: (Godejohann et al. 1997), 8: (Godejohann et al. 1998a), 9: (Schmidt et al. 1997), 10: (Schmidt et al. 1998), 11: (Godejohann et al. 1998b), 12: (Schmidt et al. 2004), 13: (Ma et al. 2004), 14: (Schmalz & Tränckner 2004), 15: (Preiß et al. 2005), 16: (Haas & Stork 1989), 17: (Schmidt et al. 2006), 18: (Preiß et al. 2007)

**E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC****Alfred Preiß****E2.1 Titel**

Bestimmung von 12 polaren STV in Wasser- und Bodenproben mittels HPLC

**E2.2 SAA NR.:**

SAA 03.04\_080707\_Ha

**E2.3 Gültig ab:**

07.07.2008

Seite: 1-24

**E2.4 Erarbeitet im TV 5.4**

Unterschrift/Datum

Funktion/Institution

Entwurf:



S. Gerling

CTA / Fh-ITEM

Genehmigt:



A. Preiß

Projektleiter / Fh-ITEM

**E2.5 Übernommen/  
angepasst**

Projektleiter

**E2.6 Verteiler:**TV 5.0, TV 5.1, TV 5.2, TV 5.3, TV 5.4, TV 5.5,  
TV 5 A1



## **E2.7 Zweck**

Diese SAA beschreibt die Bestimmung von 12 polaren STV in Grundwasser- und Bodenproben von Rüstungsaltlasten mittels HPLC-PDA.

## **E2.8 Gültigkeitsbereich**

Diese SAA ist für die Teilprojekte TV 5.1-5.6 des Themenverbundes 5 „Rüstungsaltlasten“ zugelassen.

## **E2.9 Definitionen**

Zur Struktur der untersuchten Verbindungen siehe Anhänge A und B Polare sprengstofftypische Verbindungen (STV) im Sinne dieser SAA sind Verbindungen, die bei pH 7 aus der wässrigen Phase nicht mit Dichlormethan extrahierbar sind.

## **E2.10 Methode**

### **E2.10.1 Prinzip der Methode**

Die Methode dient zur Bestimmung von 12 polaren STV in wässrigen Proben und Bodenextrakten. Wässrige Proben können ohne Probenaufarbeitung (Direktinjektion) oder nach Vorextraktion/Anreicherung untersucht werden, Bodenextrakte werden ohne weitere Aufarbeitung untersucht. Die polaren STV werden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie getrennt und nach der Methode des externen Standards über UV-Detektion bei 230 nm quantifiziert.

### **E2.10.2 Geräte und Hilfsmittel**

- HPLC-Anlage (Fa. Waters 2690 Alliance, oder vergleichbare Anlagen)
- PDA Detektor (Fa. Waters 996, oder vergleichbare Detektoren)
- Säulenofen (Fa. Waters, oder vergleichbare Säulenöfen)
- Säule: Ultrasep ES Phen 1 (5 µm x 250 x 3 mm, Fa. Separation Service Berlin)
- Software: Millennium Version 3.20
- Festphasenkartuschen: 200 mg LiChrolut EN (Fa. Merck)
- Ultraschallbad
- ASE 200 (Fa. Dionex) oder vergleichbare Geräte

### **E2.10.3 Lösungsmittel und Chemikalien**

- Methanol z.B. „Baker analyzed“ (Fa. Baker) oder vergleichbare Qualität
- Reinstwasser, z.B. Millipore Anlage (Fa. Waters)
- Acetonitril, Ultra Gradient HPLC Grade (Fa. Baker) oder vergleichbare Qualität
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pestanal (Fa. Riedel de Haen) oder vergleichbare Qualität
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> p.a., NaOH p.a. (Fa. Merck)
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 % (Fa. Aldrich)

## E2.10.4 Kalibrier- und Vergleichssubstanzen

### E2.10.4.1 Kalibriersubstanzen

Tabelle 63 Charakterisierung der Kalibriersubstanzen

Kurzbezeichnung	Name	Gehalt (%)	Lieferant
2,4-DNBS	2,4-Dinitrobenzoësäure	96	Aldrich
2,4,6-TNBS	2,4,6-Trinitrobenzoësäure	95	Synchem OHG
2-A-4,6-DNBS	2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	96,8	Synchem OHG
4-A-2,6-DNBS	4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	86,5	Synchem OHG
2,4-DNTSS-3	2,4-Dinitrotoluol-3-sulfonsäure*)	83	Synchem OHG
2,4-DNTSS-5	2,4-Dinitrotoluol-5-sulfonsäure*)	87	Synchem OHG
2-NBS	2-Nitrobenzoësäure	99	Aldrich
3-NBS	3-Nitrobenzoësäure	99	Aldrich
4-NBS	4-Nitrobenzoësäure	99	Aldrich
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol	99	Fluka
3,5-DNP	3,5-Dinitrophenol	89	Promochem
2,4,6-TNP	2,4,6-Trinitrophenol	1 mg/ml	Wasag

\*) die Verbindungen liegen als Na-Salze vor, die Gehaltsangabe bezieht sich auf die freie Säure

### E2.10.4.2 polare Vergleichssubstanzen

Tabelle 64 Charakterisierung polare Vergleichssubstanzen

Kurzbezeichnung	Name	Gehalt (%)	Lieferant
3-NP	3-Nitrophenol	99	Fluka
4-NP	4-Nitrophenol	99	Fluka
3,4-DNP	3,4-Dinitrophenol	97	Fluka
2-Me-3-NP	2-Methyl-3-nitrophenol	98	Aldrich
2-Me-4-NP	2-Methyl-4-nitrophenol	97	Aldrich
3-Me-2-NP	3-Methyl-2-nitrophenol	99	Aldrich
3-Me-4-NP	3-Methyl-4-nitrophenol	98	Aldrich
4-Me-2-NP	4-Methyl-2-nitrophenol	99	Aldrich
4-Me-3-NP	4-Methyl-3-nitrophenol	98	Acros
5-Me-2-NP	5-Methyl-2-nitrophenol	97	Aldrich
4-M-2,6-DNP	4-Methyl-2,6-dinitrophenol	90	Aldrich
2-M-4,6-DNP	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	90	Aldrich
2,4,6-TNR	2,4,6-Trinitroresorcin	HPLC-Schnitt*	Fh-ITEM
2-OH-4,6-DNBN	2-Hydroxy-4,6-dinitrobenzonitril	HPLC-Schnitt*	Fh-ITEM
BS	Benzoesäure	99	Aldrich



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

Kurzbezeichnung	Name	Gehalt (%)	Lieferant
2-M-3-NBS	2-Methyl-3-nitrobenzoësäure	99	Aldrich
4-M-3-NBS	4-Methyl-3-nitrobenzoësäure	99	Aldrich
5-OH-2,4-DNBS	5-Hydroxy-2,4-dinitrobenzoësäure	HPLC-Schnitt*	Fh-ITEM
5-OH-2-NBS	5-Hydroxy-2-nitrobenzoësäure	HPLC-Schnitt*	Fh- ITEM
3,4-DNBS	3,4-Dinitrobenzoësäure	99	Promochem
3,5-DNBS	3,5-Dinitrobenzoësäure	98	Promochem
2,6-DNBS	2,6-Dinitrobenzoësäure	>98	Dr. Franke GmbH
2-ABS	2-Aminobenzoësäure	98	Aldrich
4-ABS	4-Aminobenzoësäure	99	Aldrich
2-A-4-NBS	2-Amino-4-nitrobenzoësäure	90	Aldrich
2-A-4-NTSS-5	2-A-4-Nitrotoluolsulfonsäure-5	HPLC-Schnitt*	Uni Marburg/Fh-ITEM
4-A-2-NTSS-5	4-A-2-Nitrotoluolsulfonsäure-5	HPLC-Schnitt*	Uni Marburg/Fh-ITEM
2,4'-DC-3,3',5,5'-TNAB	2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	HPLC-Schnitt*	Fh-ITEM
RDX	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin	1 mg/ml	Promochem
HMX	Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazozin	1 mg/ml	Promochem
MNX	Hexahydro-1,3-dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazin	>98	SRI International
DNX	Hexahydro-1-nitro-3,5-dinitroso-1,3,5-triazin	58	SRI International
TNX	Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin	>98	SRI International
SEX	Octahydro-1-N-acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-Tetrazozin	HPLC-Schnitt*	Fh-ITEM

\*) Diese Verbindungen sind kommerziell nicht erhältlich und wurden aus Realproben oder Synthesegemischen an einer analytischen HPLC-Säule aufgereinigt und über HPLC-Schnitte isoliert.

### E2.10.4.3 Methylaniline und un- bis mittelpolare STV\*)

Tabelle 65 Charakterisierung Methylaniline und un- bis mittelpolare STV\*)

Kurzbezeichnung	Name	Gehalt (%)	Lieferant
2-M-A	2-Methylanilin	<u>99</u>	Aldrich
3-M-A	3-Methylanilin	99	Aldrich
4-M-A	4-Methylanilin	99.7	Aldrich
2-NT	2-Nitrotoluol	<u>99</u>	Aldrich
3-NT	3-Nitrotoluol	99	Aldrich
4-NT	4-Nitrotoluol	99	Aldrich
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol	97	Aldrich

Kurzbezeichnung	Name	Gehalt (%)	Lieferant
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluol	98	Aldrich
2,4,6-TNT	2,4,6-Trinitrotoluol	1 mg/ml	Promochem
2-A-6-NT	2-Amino-6-nitrotoluol	10 µg/ml	Dr. Ehrenstorfer
4-A-2-NT	4-Amino-2-nitrotoluol	certified	Dr. Ehrenstorfer
2-A-4,6-DNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol	1 mg/ml	Supelco
4-A-2,6-DNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol	1 mg/ml	Supelco
2,4-DA-6-NT	2,4-Diamino-6-nitrotoluol	98	Promochem
2,6-DA-4-NT	2,6-Diamino-4-nitrotoluol	10 µg/ml	Dr. Ehrenstorfer
1,3,5-TNB	1,3,5-Trinitrobenzol	1 mg/ml	Supelco
,3-DNB	1,3-Dinitrobenzol	1 mg/ml	Supelco

\*) bei pH 7 aus der wässrigen Phase mit Dichlormethan extrahierbar

## E2.10.5 Stamm- und Standardstandardlösungen

### E2.10.5.1 Stammlösungen der Einzelsubstanzen (ca. 1 mg/ml)

Eine definierte Menge (ca. 10 mg) der jeweiligen Kalibriersubstanzsubstanz wird in einen 10 ml Messkolben eingewogen. Anschließend wird mit Methanol/Wasser (50/50 v/v %) bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Lösung ist in Braunglasflaschen mit Septum zu überführen und kühl und dunkel aufzubewahren.

### E2.10.5.2 Multistandard (Sollkonzentration 5 µg/ml je Komponente)

Je nach Einwaage der Standardsubstanzen werden ca. 100 µl der Stammlösung der Einzelsubstanzen in einen 10 ml Messkolben pipettiert und anschließend mit Methanol / Wasser (50/50 v/v %) bis zur Eichmarke aufgefüllt. Der Multistandard ist kühl und dunkel zu lagern und hat nach bisherigen Erkenntnissen mindestens eine Haltbarkeit von 6 Monaten.

### E2.10.5.3 Kalibrierstandards

Aus dem Multistandard werden durch Verdünnen mit Wasser (mit Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt) Standardlösungen hergestellt (vgl. Tabelle 66), die den zu erwartenden Messbereich gleichmäßig überdecken. Diese auf pH 2 eingestellten Standardlösungen sind nur kurzfristig für die Kalibrierung zu verwenden.

Tabelle 66 Verdünnungsschema zur Herstellung der Standardlösungen

c (µg/ml)	Multistandard (µl)	Endvolumen (ml)
0,005	10	10
0,01	20	10
0,02	40	10
0,05	100	10
0,1	200	10



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

c (µg/ml)	Multistandard (µl)	Endvolumen (ml)
0,2	400	10
0,5	1000	10
1	2000	10
2,5	5000	10

### E2.10.6 HPLC-Analyse

#### E2.10.6.1 HPLC-Messbedingungen\*)

- Eluent: Acetonitril (A) / 0,68 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in 1 l H<sub>2</sub>O (pH 2,68) (B)
- Flow: 0,5 ml/min
- Säulenofen: 40° C
- Aufnahmezeit: 45 min
- Injektionsvolumen: 20 µl
- Detektionswellenlänge: 230 nm
- Gradient:

Time	% A	% B
0	0	100
35	50	50
40	85	15
45	85	15
50	0	100
60	0	100

\*) Die Basisparameter der Methode wurden am Dresdener Grundwasserforschungszentrum (DGFZ) entwickelt (Schmalz & Tränckner 2004)

Anmerkung: Da die Retentionszeiten der Analyten stark vom pH-Wert der mobilen Phase abhängt, ist dieser sehr sorgfältig einzustellen (vgl. Kapitel E2.10.7.2).

#### E2.10.6.2 Basiskalibrierung für die Bestimmungen polarer STV in Wasserproben mit der Direktinjektionsmethode

Die Kalibrierung ist mit mindestens 5 Messpunkten zu erstellen. Für die Bestimmung polarer STV in Wasserproben mit Belastungen im Bereich von 5–200 µg/l STV ist der Konzentrationsbereich von (0,005 bis 0,2 µg/ml) zu kalibrieren. Dazu werden jeweils 100 µl der Standardlösungen mindestens je 2x injiziert.

#### E2.10.6.3 Basiskalibrierung für die Bestimmungen polarer STV in Bodenextrakten

Für die Bestimmung polarer STV in Bodenextrakten aus belasteten Böden (0,5–10 mg STV/kg) ist bei Anwendung der unter Kapitel E2.10.6.7 beschriebenen Extraktionsverfahren zweckmäßigerweise mit jeweils 20 µl der Standardlösungen 0,1; 0,5; 1,0; 2,5; und 5,0 µg/ml zu kalibrieren.

#### E2.10.6.4 Kalibrierung über das Gesamtverfahren

Sollen polare STV in niedrigen Konzentrationen bestimmt werden, so ist eine Festphasenextraktion durchzuführen (vgl. Kapitel E2.10.6.6). Liegen darüber hinaus un- und mittelpolare STV im großen Überschuss vor, so sollten diese zweckmäßigerweise, wie im Kapitel E2.10.6.5 beschrieben, durch Vorextraktion abgetrennt werden.

In diesen Fällen ist über das Gesamtverfahren zu kalibrieren. Dazu sind Millipore-Wasserproben mit unterschiedlichen Mengen zweier Multistandards zu dotieren (vgl. Tabelle 67), die Proben gemäß Kapitel E2.10.6.5 und E2.10.6.6 aufzuarbeiten und unter Stickstoff auf ein Endvolumen von 1 ml einzuengen. Mit diesen Lösungen wird anschließend die Kalibrierung erstellt, wobei für jeden Kalibrierpunkt mindestens zwei Injektionen vorzunehmen sind.

Tabelle 67 Schema für Dotierung von Wasserproben

	Volumen ( $\mu\text{g}$ )	Endvolumen (l)	Bereich $c_{EK}$ ( $\mu\text{g/l}$ )
<b>Multistandard 1</b>	200	1	0,0479- 0,0675
	400	1	0,096-0,135
	1000	1	0,240- 0,338
<b>Multistandard 2</b>	20	1	0,245- 0,848
	40	1	0,491- 1,696
	60	1	0,736- 2,544

$c_{EK}$  Konzentration der Einzelkomponente in der dotierten Wasserprobe

Beispiel:

- Multistandard 1 mit Konzentrationen der Einzelkomponenten im Bereich von 0,240-0,338  $\mu\text{g/ml}$
- Multistandard 2 mit Konzentrationen der Einzelkomponenten im Bereich von 12,27-42,40  $\mu\text{g/ml}$

#### E2.10.6.5 Vorextraktion wässriger Proben

Liegen die un- und mittelpolaren STV in großem Überschuss vor, so können diese durch Vorextraktion entfernt werden. Dazu wird 1 Liter Wasserprobe mit NaOH auf pH 7 eingestellt (bei Anwesenheit schwach saurer Phenole pH 8) und dreimal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschüttelt und die Dichlormethanphase abgetrennt. Schließt sich eine Festphasenextraktion an, dann ist es unbedingt erforderlich, die letzten Reste von Dichlormethan aus der wässrigen Phase zu entfernen. Dies geschieht, indem man die Probe bei 60°C und 100 mbar über 20 min am Rotationsverdampfer eingeengt.

#### E2.10.6.6 Festphasenextraktion

Die wässrige Probe (Phase) wird mit Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt und anschließend über eine mit Methanol (3 ml), Acetonitril (3 ml) und Wasser (10 ml) konditionierte Festphasenkartusche (200 mg LiChrolut EN, Merck) gesaugt. Die Kartusche nicht trocknen sondern nur abtropfen lassen! Danach eluiert man nacheinander mit 2 x 3 ml Acetonitril:Wasser (80 : 20 v/v %). Das Eluat wird im Stickstoffstrom auf 1.0 ml eingeengt.



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

Anmerkung: Das Einengen des Eluates muss unmittelbar nach der Elution erfolgen, da die 2,4,6-Trinitrobenzoësäure in Acetonitril nicht für längere Zeit stabil ist.

### E2.10.6.7 Extraktion der Bodenproben

Für die Extraktion der Bodenproben stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung, die bisher allerdings nur für sechs polare STV in relativ hoch dotierten (8-10 mg/kg) Referenzböden getestet wurden (vgl. Kapitel E2.10.7.3).

- Ultraschall-Verfahren \*)

\*) BAM-Verfahren, eine Verlängerung der Extraktionszeit auf 2h wird empfohlen.

Einwaage 10 g Boden, 40 ml Extraktionsmittel (Methanol/Wasser = 1:1). Es wird bei Zimmertemperatur zweimal für je 20 min mit 20 ml Lösungsmittelgemisch extrahiert. Anschließend werden beide Fraktionen vereinigt und im Stickstoffstrom auf 20 ml eingeengt.

- ASE-Verfahren

Einwaage 2 g Boden (Extraktionszelle aufgefüllt mit Seesand), Extraktionszellengröße 11 cm<sup>3</sup>, Extraktionsmittel Methanol, Extraktionszeit 7 min dynamisch, 16 min statisch, Extraktion bei 130° C und 150 bar, Flush 60 %. Extrakt im Stickstoffstrom auf 2.0 ml einengen und danach 1:1 mit der wässrigen mobilen Phase B verdünnen.

- Soxhlet-Verfahren

Einwaage 10 g Boden, Extraktionsmittel 150 ml Methanol, Extraktionszeit 4 Stunden (mindestens 16 Zyklen), Extrakt im Stickstoffstrom auf 10 ml einengen und danach 1:1 mit der wässrigen mobilen Phase B verdünnen.

### E2.10.6.8 Bestimmung der polaren STV in Wasserproben sowie Wasser- und Bodenextrakten

Die Bestimmung der polaren STV in Wasserproben ohne Aufarbeitung erfolgt über die Basiskalibrierung (vgl. Kapitel E2.10.6.2). Die Probe wird unmittelbar vor der Injektion angesäuert (pH 2), das Injektionsvolumen beträgt je nach apparativen Möglichkeiten 100-250 µl.

Zur Bestimmung polarer STV in den Festphasenextrakten ist die Kalibrierung über das Gesamtverfahren zu verwenden (vgl. Kapitel E2.10.6.4), wobei 20 µl injiziert werden. Um höher konzentrierte Komponenten bestimmen zu können, muss gegebenenfalls eine Rückverdünnung der Proben bzw. eine Reduzierung des Injektionsvolumens vorgenommen werden. Die Analyse ist als Doppelbestimmung durchzuführen.

Für die Bestimmung polarer STV in Bodenextrakten ist die entsprechende Basiskalibrierung für Bodenextrakte zu verwenden (vgl. Kapitel E2.10.6.3). Das Injektionsvolumen beträgt 20 µl.

Sämtliche HPLC-Analysen sind als Doppelbestimmung durchzuführen.

### E2.10.6.9 Auswertung

Die Retentionszeiten der Substanzen sind Tabelle 76 zu entnehmen. Ein Musterchromatogramm des Multistandards zeigt Abbildung 89. Chromatogramme von Realproben zeigen die Abbildung 90 und Abbildung 91 im Kapitel E2.15. Die von der Software automatisch vorgenommene Basislinienlegung und Peakabtrennung ist zu überprüfen und gegebenenfalls

zu korrigieren, zur Peakidentifizierung muss unbedingt der Vergleich mit den UV-Spektren der Referenzverbindungen durchgeführt werden.

Die Quantifizierung erfolgt bei der externen Kalibrierung nach folgendem Prinzip: Die Software berechnet aus den durch Chromatographieren der Standards erstellten Wertepaare  $R_s$  und  $C_s$  die Kalibriergerade

$$R_s = a + b C_s$$

$C_s$  Konzentration des Standards

a, b Konstanten

$R_s$  Respons des Standards (Peakfläche)

Für die Konzentration der Probe folgt dann:

$$C_p = \frac{R_p - a}{b} C_p$$

$R_p$  Respons der Probe

Das Analysenergebnis  $C_p$  ist als Mittelwert der beiden Messungen anzugeben. Bei Wasserproben in µg/l, bei Bodenproben unter Berücksichtigung des Wassergehaltes, der Einwaage und des Probenendvolumens in mg/Kg.

## E2.10.7 Validierung der Methode

### E2.10.7.1 Systemeignungstest

Der Systemeignungstest soll die Eignung des Systems (HPLC-Anlage, Säule, Eluent) für die Lösung der analytischen Aufgabenstellung dokumentieren. Er umfasst die Bestimmung der Variationskoeffizienten (VK in %) für die Peakflächen und Retentionszeiten, die Ermittlung der Tailingfaktoren bei 10 % der Peakhöhe, sowie die Bestimmung der Auflösung von nicht basisliniengetrennten Peaks.

- Variationskoeffizienten für Peakflächen und Retentionszeiten:

Für fünf aufeinanderfolgende Injektionen einer Standardlösung wurden die in Tabelle 68 bzw. Tabelle 69 aufgeführten Variationskoeffizienten (VK) für die Peakflächen bzw. die Retentionszeiten ermittelt.

Tabelle 68 Reproduzierbarkeit der Peakflächen

Verbindung	Injektion					MW	VK
	1	2	3	4	5		
2-NBS	14745	15584	14779	15651	14980	15147,8	0,0290
3-NBS	34871	37516	38561	38882	38053	37576,6	0,0425
4-NBS	14727	16889	17781	17959	16769	16825	0,0764
2,4-DNBS	57435	56262	56492	59841	55953	57196,6	0,0276



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

Verbindung	Injektion					MW	VK
	1	2	3	4	5		
2,4,6-TNBS	43955	47685	48235	46543	46102	46504,0	0,0357
2-A-4,6-DNBS	43288	45149	43917	44675	44585	44322,8	0,0164
4-A-2,6-DNBS	58293	60094	60676	60484	60131	59935,6	0,0159
2,4-DNTSS-3	16669	16524	17065	16924	17364	16909,2	0,0196
2,4-DNTSS-5	19933	20087	19749	18556	19236	19512,2	0,0319
2,4-DNP	18990	18354	20000	18098	18533	18795	0,0398
3,5-DNP	30523	31494	30635	31704	31192	31109,6	0,0167
2,4,6-TNP	24214	24931	24962	25150	24580	24767,4	0,0150

Tabelle 69 Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten

Verbindung	Injektion					MW	VK
	1	2	3	4	5		
2-NBS	16,59	16,59	16,56	16,67	16,47	16,576	0,0043
3-NBS	23,94	24,00	23,86	24,05	23,82	23,934	0,0057
4-NBS	24,57	24,63	24,48	24,68	24,45	24,562	0,0059
2,4-DNBS	14,93	14,91	14,90	14,99	14,82	14,91	0,0037
2,4,6-TNBS	11,99	11,94	11,95	12,01	11,89	11,956	0,0028
2-A-4,6-DNBS	18,90	18,92	18,87	18,99	18,79	18,894	0,0044
4-A-2,6-DNBS	9,51	9,46	9,49	9,51	9,44	9,482	0,0019
2,4-DNTSS-3	17,41	17,44	17,38	17,51	17,28	17,404	0,0051
2,4-DNTSS-5	20,37	20,40	20,31	20,47	20,21	20,352	0,0059
2,4-DNP	27,34	27,40	27,24	27,43	27,22	27,326	0,0057
3,5-DNP	29,52	29,58	29,41	29,62	29,39	29,504	0,0061
2,4,6-TNP	26,48	26,54	26,35	26,55	26,33	26,45	0,0063

- Tailingfaktoren:

Der Tailingfaktor wird aus dem Abstand vom Maximum bis zum Peakende, gemessen in 10 % der Peakhöhe, dividiert durch den Abstand der Peakfront bis zum Maximum, gemessen in 10 % der Peakhöhe, bestimmt. Der Tailingfaktor sollte nicht größer als 2,5 sein (Meyer 2004).

Tabelle 70 Tailingfaktoren bei 10 % der Peakhöhe

Verbindung	Tailingfaktor
2-NBS	1,5
3-NBS	2,4
4-NBS	2,2
2,4-DNBS	2,4
2,4,6-TNBS	1,9
2-A-4,6-DNBS	2,4
4-A-2,6-DNBS	2,2
2,4-DNTSS-3	2,0
2,4-DNTSS-5	2,0
2,4-DNP	2,2
3,5-DNP	2,4
2,4,6-TNP	2,3

- Auflösung:

Wie das Chromatogramm des Multistandards (vgl. Abbildung 89, Kapitel E2.15) zeigt, sind die Peaks praktisch basisliniengetrennt.

### E2.10.7.2 Optimierung der Trennung

Die Retentionszeiten insbesondere der Mono-, Di- und Trinitrobenzoësäuren, Aminodinitrobenzoësäuren und Dinitrotoluolsulfonsäuren werden deutlich durch den pH-Wert der mobilen Phase beeinflusst (vgl. Abbildung 87). Für die Trennung der 12 ausgewählten polaren STV hat sich ein pH-Wert von 2,68 als geeignet erwiesen.

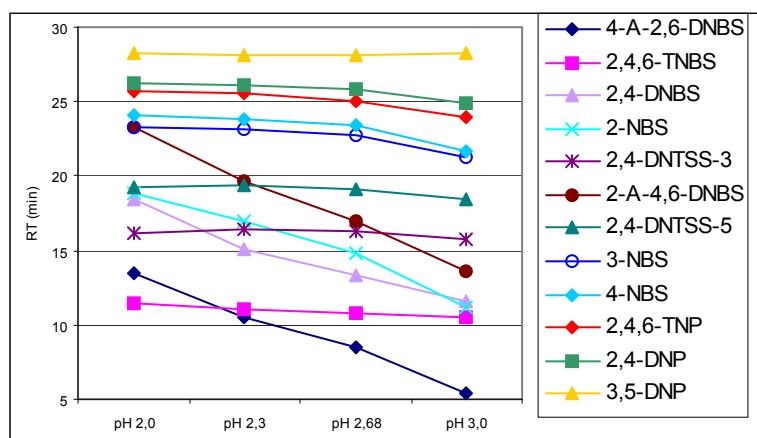


Abbildung 87 Abhängigkeit der Retentionszeiten (RT) polarer STV vom pH-Wert der mobilen Phase



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

### E2.10.7.3 Kenndaten der Basiskalibrierung nach DIN 32645

Zur Generierung der Basiskalibrierung für die Direktinjektion wurden 5 Standardlösungen im Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,2 µg/ml hergestellt (vgl. Kapitel E2.10.6.2) und je 2 x 100 µl injiziert. Die Kalibriergeraden lassen keine Abweichungen von der Linearität erkennen. Die Korrelationskoeffizienten R für die Kalibriergeraden wurden zu 0,9996 oder besser ermittelt. Bei einer Detektionswellenlänge von 230 nm ergaben sich die in Tabelle 71 aufgeführten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 71 Kenndaten der Basiskalibrierung (10–200 µg/l) nach DIN 32645 (Direktinjektion, 100 µl)

Verbindung	Basiskalibrierung		
	R	NWG (µg/l)	BG (µg/l)
2-NBS	0,9996	7	24
3-NBS	1,0000	2	7
4-NBS	0,9999	4	15, (7)*
2,4-DNBS	0,9999	4	14
2,4,6-TNBS	0,9997	6	20
2-A-4,6-DNBS	1,0000	2	6
4-A-2,6-DNBS	0,9997	6	19
2,4-DNTSS-3	0,9996	7	23
2,4-DNTSS-5	0,9998	4	15
2,4-DNP	0,9999	3	10
3,5-DNP	1,0000	2	6
2,4,6-TNP	1,0000	2	7

Detektion bei 230 nm, 100 µl Injektionsvolumen,

\* Bestimmung bei 260 nm

### E2.10.7.4 Wiederfindungen polarer STV nach Extraktion dotierter Böden

Von der Bundesanstalt für Materialprüfung und –forschung (BAM) wurden die nachfolgend aufgeführten Extraktionsverfahren für sechs polare STV an zwei Bodenreferenzmaterialien getestet. Die Wiederfindungen sind in Tabelle 72 aufgeführt.

Tabelle 72 Wiederfindungen polarer Nitroaromaten aus dotierten Böden mit verschiedenen Extraktionsverfahren (Dotierung 8-10 mg/kg)

Verbindung	Wiederfindung (%)					
	BAM-Boden *)			Schmallenberg-Boden **)		
	Ultraschall	ASE	Soxhlet	Ultraschall	ASE	Soxhlet
2,4,6-TNBS	76	90	89	68	86	84
2,4-DNBS	91	96	101	93	98	97
2-A-4,6-DNBS	84	93	90	86	91	93
4-A-2,6-DNBS	81	92	91	74	89	92

Verbindung	Wiederfindung (%)					
	BAM-Boden *)			Schmallenberg-Boden **)		
	Ultraschall	ASE	Soxhlet	Ultraschall	ASE	Soxhlet
2,4-DNTSS-3	92	97	95	95	102	96
2,4-DNTSS-5	96	102	96	93	97	101

\*) Sandboden mit geringem Kohlenstoffgehalt (0,36 %)

\*\*) Boden mit Sand (18,04 %), Ton (21,42 %) und Schluffanteilen (60,54 %) sowie einem Kohlenstoffgehalt von 3,94 %

#### E2.10.7.5 Wiederfindungen polarer STV nach Vorextraktion und Festphasenanreicherung

Der Einfluss des nach flüssig/flüssig-Extraktion in der wässrigen Phase verbleibenden restlichen Dichlormethans auf die Festphasenextraktion wurde eingehend untersucht und führte zur Festlegung der in den Kapiteln E2.10.6.5 und E2.10.6.6 aufgeführten Bedingungen für die Probenaufarbeitung. Zur Bestimmung der Wiederfindungen unter Einschluss der Verfahrensschritte:

- flüssig/flüssig-Extraktion,
- Entfernung des restlichen Methylenchlorids,
- Festphasenextraktion,
- Einengen des Eluates

wurden sechs Wasserproben (jeweils 1 l) untersucht, die mit den 12 polaren STV dotiert waren (vgl. Kapitel E2.10.6.4). Für die Bestimmung der Wiederfindungen wurden die Proben gegen die Basiskalibrierung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 73 zusammengestellt.

#### E2.10.7.6 Kenndaten der Verfahrenskalibrierung nach DIN 32645

Mit den aufgearbeiteten Wasserproben wurde bei Eingabe der Ausgangskonzentrationen eine Verfahrenskalibrierung erstellt. (vgl. Kapitel E2.10.6.4). Die Korrelationskoeffizienten wurden zu 0,998 oder besser ermittelt. Bei einer Detektionswellenlänge von 230 nm ergaben sich die in Tabelle 74 aufgeführten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

Tabelle 73 Wiederfindungen für 12 polare Nitroaromaten aus dotierten Wasserproben mittels Festphasenextraktion (Angaben in %)

Verbindung	Konzentration			
	0,25 µg/l	0,50 µg/l	1,00 µg/l	1,5 µg/l
2-NBS	158,0*	100,2	100,9	99,7
3-NBS	111,8	92,2	96,6	96,5
4-NBS	101,2	105,2	110,4	108,8
2,4-DNBS	76,2	85,9	94,2	96,0
2,4,6-TNBS	115,3	91,5	94,6	89,2
2-A-4,6-DNBS	95,8	84,0	88,8	88,5
4-A-2,6-DNBS	91,7	80,0	87,0	84,4



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

Verbindung	Konzentration			
	0,25 µg/l	0,50 µg/l	1,00 µg/l	1,5 µg/l
2,4-DNTSS-3	118,4	98,0	99,1	95,6
2,4-DNTSS-5	93,6	88,4	94,4	93,0
2,4-DNP	96,8	88,8	70,4	94,2
3,5-DNP	97,6	89,3	73,4	96,7
2,4,6-TNP	98,6	82,9	88,8	89,0

\*) Überlagerung mit Blindwert

Tabelle 74 Kenndaten der Verfahrenskalibrierung (0,05 – 1,5 µg/l) nach DIN 32645

Verbindung	Verfahrenskalibrierung		
	R	NWG (µg/l)	BG (µg/l) *)
2-NBS	0,9983	0,14	0,45
3-NBS	0,9981	0,12	0,40
4-NBS	0,9965	0,12	0,37
2,4-DNBS	0,9995	0,05	0,17
2,4,6-TNBS	0,9983	0,04	0,13
2-A-4,6-DNBS	0,9993	0,06	0,19
4-A-2,6-DNBS	0,9985	0,06	0,20
2,4-DNTSS-3	0,9995	0,05	0,18
2,4-DNTSS-5	0,9992	0,08	0,26
2,4-DNP	0,9994	0,07	0,25
3,5-DNP	0,9983	0,12	0,40
2,4,6-TNP	0,9990	0,08	0,25

\*) Anreicherung 1:1000, Detektion bei 230 nm, 20 µl Injektionsvolumen

R Korrelationskoeffizient

### E2.10.7.7 Langzeitstabilität der Retentionszeiten

Die Retentionszeiten der polaren STV können durch Veränderungen im Analysensystem und der Säule, aber auch schon durch geringe Veränderungen des pH-Wertes beeinflusst werden (vgl. Kapitel E2.10.7.2).

Für fünf Injektionen einer Standardlösung innerhalb eines Zeitraumes von vier Wochen wurden die in Tabelle 74 aufgeführten Variationskoeffizienten für die Retentionszeiten ermittelt. Während dieses Zeitraums wurde der Eluent mehrfach neu angesetzt.

Tabelle 75 Langzeitstabilität der Retentionszeiten

Verbindung	Injektion					MW	VK
	1 21.09.04	2 29.09.04	3 07.10.04	4 19.10.04	5 20.10.04		
2-NBS	15,835	15,820	15,805	15,680	15,689	15,766	0,48
3-NBS	23,073	23,348	23,408	23,214	23,619	23,332	0,88
4-NBS	23,693	23,953	24,021	23,820	24,317	23,961	0,98
2,4-DNBS	14,220	14,337	14,273	14,153	14,135	14,224	0,59
2,4,6-TNBS	11,438	11,396	11,667	11,550	11,453	11,501	0,95
2-A-4,6-DNBS	18,108	18,019	18,024	17,891	17,938	17,996	0,47
4-A-2,6-DNBS	9,067	9,098	8,986	8,919	8,976	9,009	0,80
2,4-DNTSS-3	16,640	16,982	16,943	16,783	16,622	16,794	0,99
2,4-DNTSS-5	19,543	19,851	19,844	19,660	19,504	19,680	0,83
2,4-DNP	26,467	26,746	26,817	26,601	26,841	26,694	0,59
3,5-DNP	28,641	28,953	29,031	28,806	29,151	28,916	0,69
2,4,6-TNP	25,553	25,798	25,848	26,080	26,384	25,933	1,21

#### E2.10.7.8 Stabilität der Standardlösungen

Die Stabilität der nicht angesäuerten Standardlösungen beträgt nach bisherigen Untersuchungen bei Lagerung im Kühlraum (7°C) mindestens 6 Monate.

#### E2.10.7.9 Störungen des Chromatogramms

Nach bisherigen Erfahrungen können sich Grundwasserproben von Rüstungsaltlasten bezüglich Art und Menge an polaren STV deutlich unterscheiden. Wegen der Vielzahl der auftretenden Verbindungen ist es nicht möglich, alle identifizierten polaren STV mit einer HPLC-Methode überlagerungsfrei zu trennen. Vielmehr muss das hier beschriebene Grundverfahren dem Schadstoffspektrum der jeweiligen Grundwasser- und / oder Bodenprobe angepasst werden.

Die mit dieser Methode bestimmten 12 polaren STV können daher durch eine Reihe weiterer STV gestört werden. Das Diagramm in Abbildung 88 zeigt die Retentionszeitbereiche relevanter Verbindungsklassen und ihre Überlappungen, Tabelle 76 die Retentionszeiten der Einzelverbindungen, die mit diesem Verfahren aufgenommen wurden und die auch in realen Grundwasserproben von Rüstungsaltlasten auftreten können.

Nitrotoluole, Nitrobenzole und Aminonitrotoluole werden weitestgehend durch die Vorextraktion entfernt und können deshalb nur bei Direktinjektion von Grundwasserproben Probleme bereiten. Darüber hinaus tangieren sie mit Ausnahme der Diaminonitrotoluole nur die Verbindungsklasse der Nitrophenole und der Dicarboxyazoxy-Verbindungen.

Dagegen werden die Nitramine und deren Abbauprodukte nur teilweise durch die flüssig/flüssig-Extraktion entfernt und können daher die Bestimmung von Nitrobenzoësäuren im Retentionszeitbereich von 16–25 min stören. Besonders kritisch ist der Bereich von 23–25 min, da hier zusätzlich auch noch einige Nitrophenole retardieren.



## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

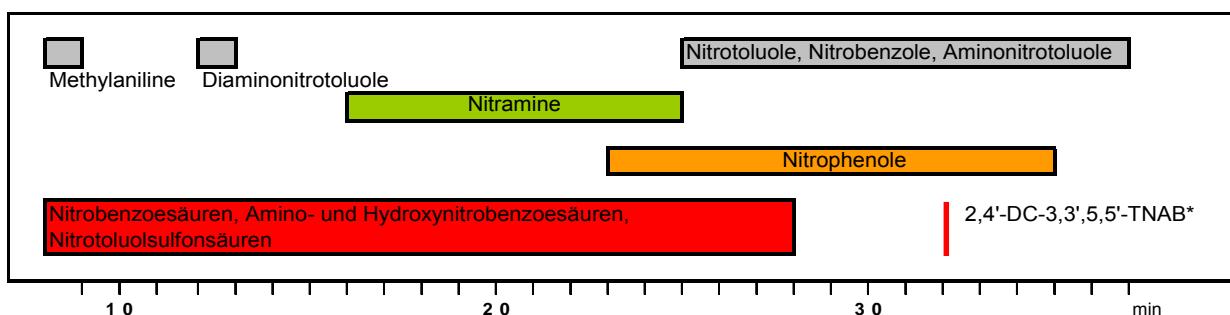


Abbildung 88 Retentionszeitbereiche verschiedener Verbindungsklassen unter den Bedingungen des Analysenverfahrens (Preiß)

Tabelle 76 Retentionszeiten der Einzelverbindungen \*)

Verbindung	RT	Verbind.	RT	Verbind.	RT	Verbind.	RT
2-A-4-NTSS-5	8,49	TNX	16,12	4-NP	23,05	4-M-A	9,15
4-A-2,6-DNBS	8,86	SEX	18,10	3-NP	23,89	2-M-A	9,40
4-ABS	11,32	DNX	19,54	2,4,6-TNP	25,54	3-M-A	9,56
2,4,6-TNBS	11,50	MNX	22,40	2,4,6-TNR	25,96	2,4-DA-6-NT	12,73
5-OH2-NBS	11,62	HMX	24,29	2,4-DNP	26,59	2,6-DA-4-NT	12,86
5-OH-2,4-DNBS	12,93	RDX	24,54	3-M-4-NP	27,44	4-A-2-NT	25,50
2,4-DNBS	14,06			2-OH-4,6-DNBN	27,48	2-A-6-NT	26,60
2-NBS	15,59			4-M-3-NP	28,45	1,3,5-TNB	27,83
2,4-DNTSS-3	16,71			3,4-DNP	28,62	1,3-DNB	29,28
4-A-2-NTSS-5	16,94			3,5-DNP	28,81	2-A-4,6-DNT	32,60
2-ABS	17,56			2-M-3-NP	28,93	4-A-2,6-DNT	32,60
2-A-4,6-DNBS	17,79			2-M-4-NP	29,12	2,4-DNT	34,46
2,4-DNTSS-5	19,59			3-M-2-NP	29,28	2,6-DNT	34,46
BS	22,10			4-M-2,6-DNP	31,89	2,4,6-TNT	34,46
3-NBS	23,17			5-M-2-NP	34,39	2-NT	35,36
3,5-DNBS	23,76			2-M-4,6-DNP	34,43	4-NT	35,96
4-NBS	23,78			4-M-2-NP	34,45	3-NT	36,49
2-M-3-NBS	24,93						
2-A-4-NBS	25,25						
2,6-DNBS	26,20						
3,4-DNBS	26,29						
4-M-BS	26,85						
4-M-3-NBS	27,47						
2,4'-DC-3,3',5,5'-TNAB	32,19						

\*) für die vollständigen Substanzbezeichnungen vgl. Kapitel Punkt 9.4

Bei Realproben ist es daher wichtig, den Nachweis der entsprechenden Verbindungen nicht nur über die Retentionszeiten sondern auch über die Übereinstimmung mit Bibliotheksspektren zu führen. Ferner ist es wichtig, Peakform und –reinheit kritisch zu bewerten. Um mögliche Störkomponenten erkennen zu können, sind die UV-Spektren der in Tabelle 76 aufgeführten polaren STV in Kapitel E2.16 zusammengestellt. Sie wurden aus den HPLC-DAD-Läufen von Multistandards bzw. Einzelverbindungen mit der hier beschriebenen HPLC-Methode extrahiert. Prinzipiell gilt, dass bei Verdacht auf Koelution versucht werden sollte, eine Trennung durch Modifizierung des Gradientenprogramms oder des pH-Wertes der mobilen Phase zu erreichen. Einige Verbindungen, wie z.B. die 4-NBS, sind bei 230 nm nicht sehr empfindlich detektierbar. In solchen Fällen wird empfohlen, die Quantifizierung bei einer zweiten Wellenlänge zu überprüfen (für die 4-NBS beispielsweise bei 260 nm).

## **E2.10.8 Qualitätssichernde Maßnahmen**

Die Messergebnisse von Realproben sind regelmäßig durch Standardläufe und Verfahrensblindwerte zu überprüfen. Standardläufe sind täglich vor Beginn einer Probenserie bzw. nach jeder 10. Probe vorzunehmen. Bei der Standardprobe dürfen die ermittelten Gehalte nicht mehr als +/- 10 % vom Sollwert abweichen.

Sollten durch weitere Komponenten im Chromatogramm partielle Koelutionen auftreten, so dürfen die betreffenden Peaks nur quantifiziert werden, wenn die Auflösung R mindestens 1.0 beträgt, wobei R wie folgt definiert ist:

$$R = \frac{(Retentionszeit\ Peak\ 2 - Retentionszeit\ Peak\ 1) \times 2}{(Fußbreite\ Peak\ 1 + Fußbreite\ Peak\ 2)}$$

## **E2.11 Rohdaten und sonstige Aufzeichnungen**

Von jeder Analyse ist ein Report mit Chromatogrammausdruck zu erzeugen.

## **E2.12 Archivierung**

Die Rohdaten und sonstige Aufzeichnungen werden nach Beendigung des Projektes 5 Jahre aufbewahrt.

## **E2.13 Verantwortlichkeiten**

Der Projektleiter ist für die Durchführung der SAA verantwortlich.

## **E2.14 Strukturformeln der in die HPLC-Methode integrierten Verbindungen**

Die Strukturformeln sowie weitere Informationen zu den in der Standardarbeitsanweisung vorkommenden Verbindungen sind im Anhang E5 zu finden.

### **E2.15 Chromatogramme vom Multistandard, Grundwasserproben der Standorte und einer Blindwertprobe**

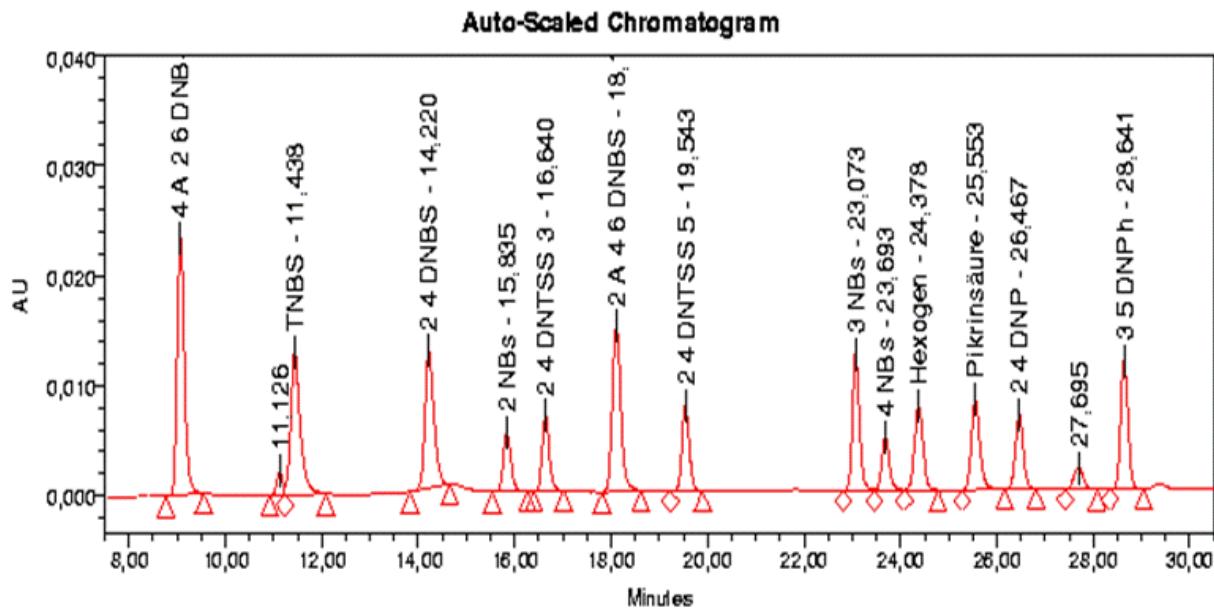


Abbildung 89 Chromatogramm des Multistandards bestehend aus 12 polaren STV und Hexogen. Bei dem Peak bei 11.126 min handelt es sich um eine Verunreinigung der 4-A-2,6-DNBS, bei dem Peak bei 27.695 min um 1,3,5-TNB, dem Abbauprodukt der 2,4,6-TNBS

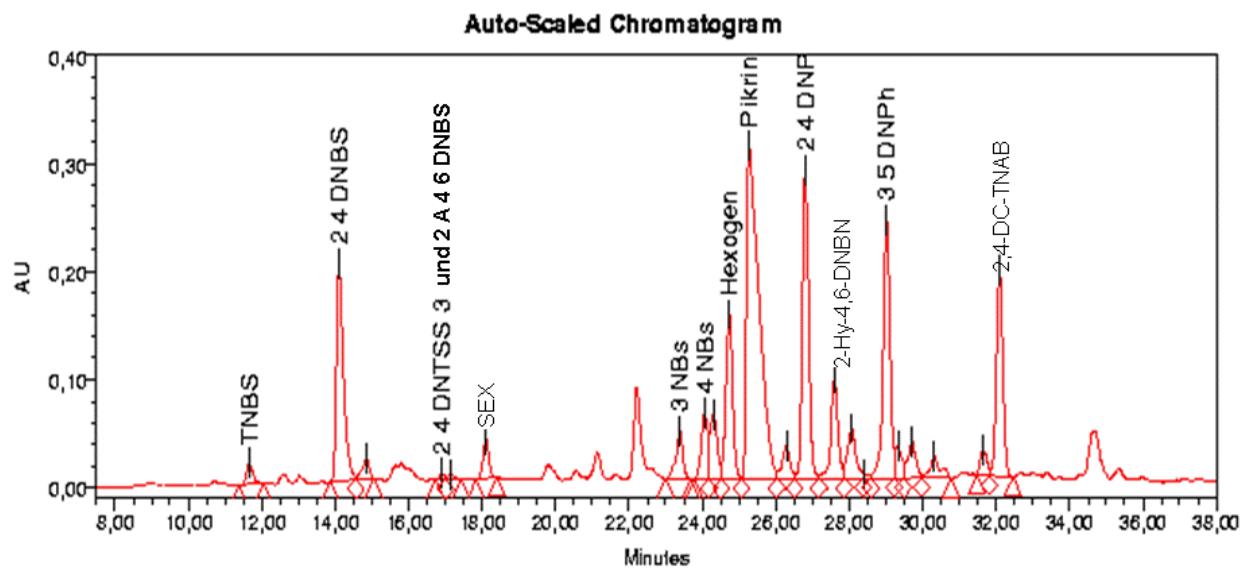


Abbildung 90 Chromatogramm einer Grundwasserprobe der Rüstungsaltlast Elsnig (RW\_01\_HyElIn5/000P1\_040526\_El)

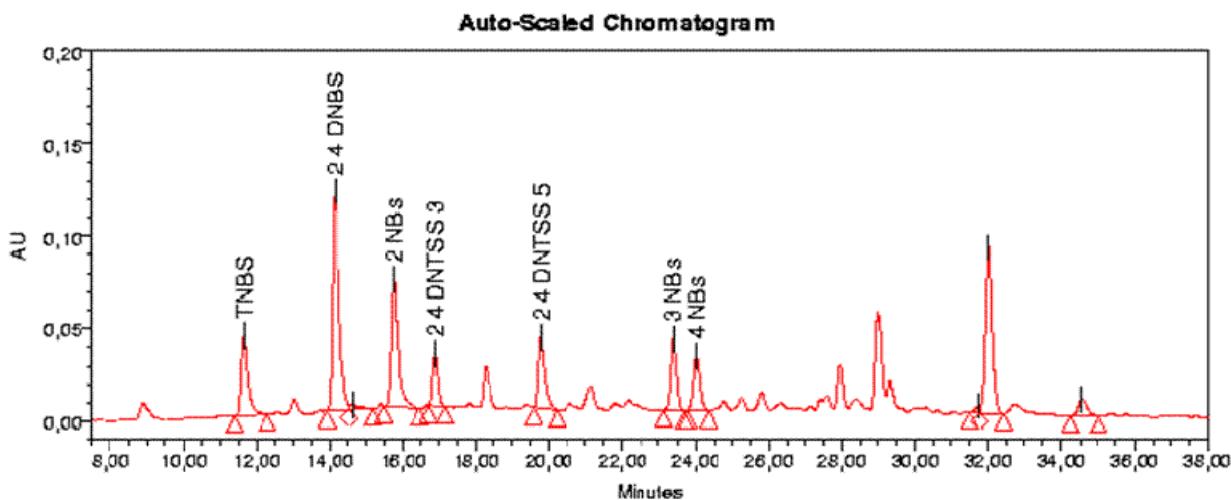


Abbildung 91 Chromatogramm einer Grundwasserprobe der Rüstungsaltlast Stadtallendorf (Pegel 55)

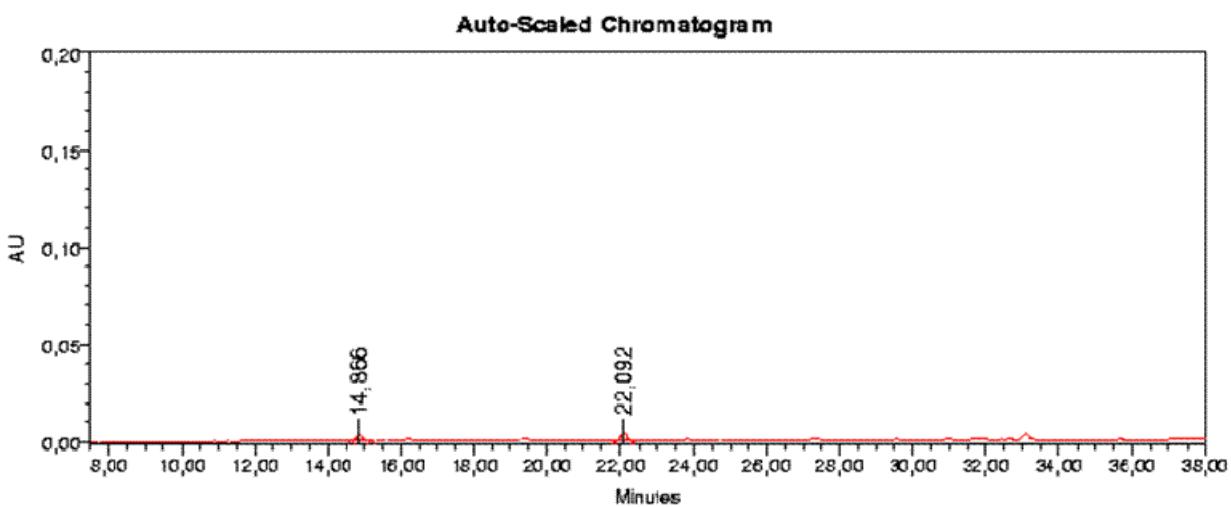
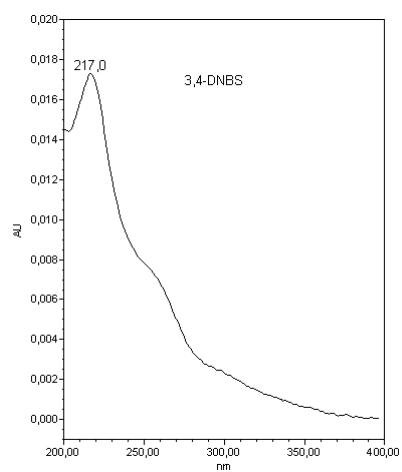
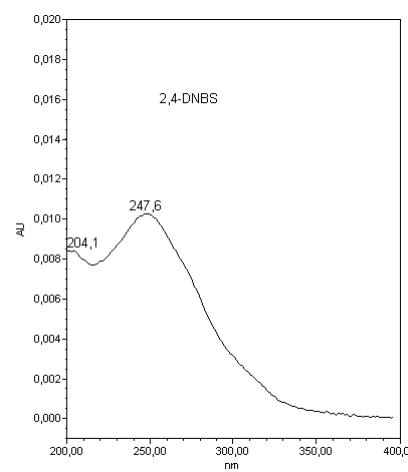
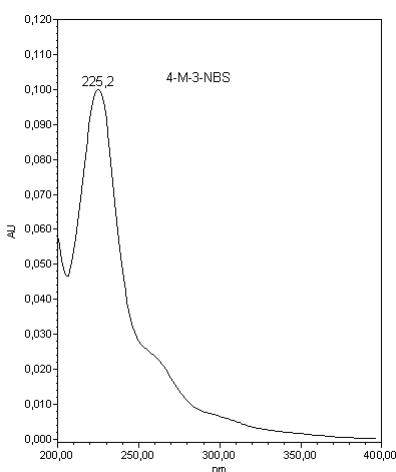
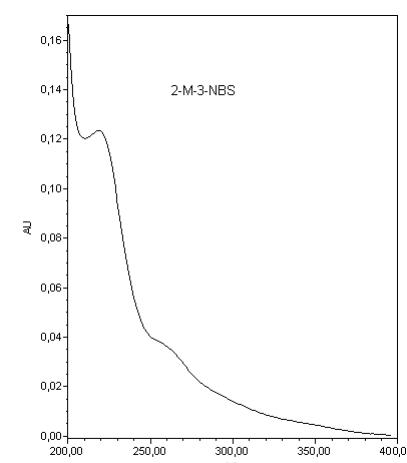
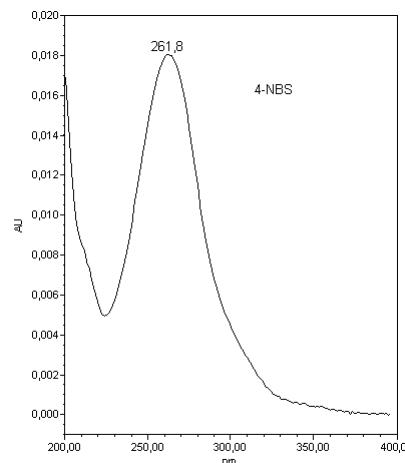
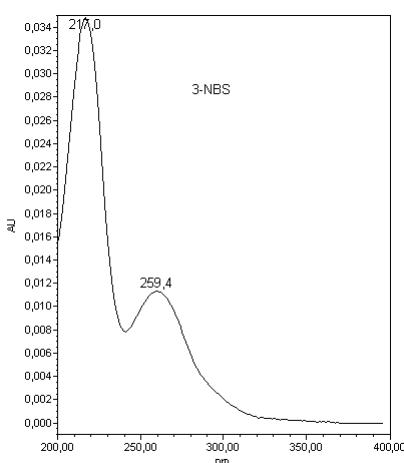
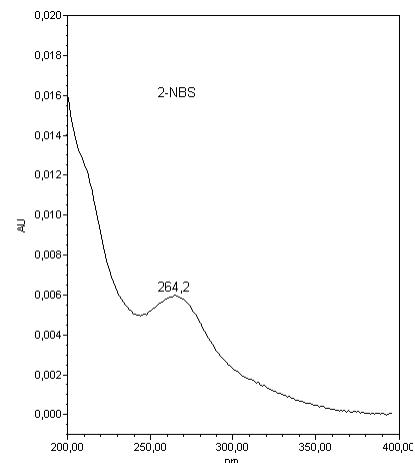
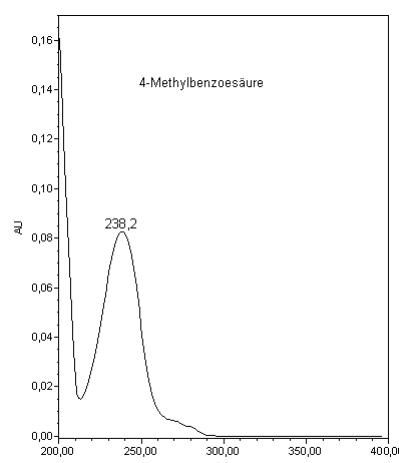
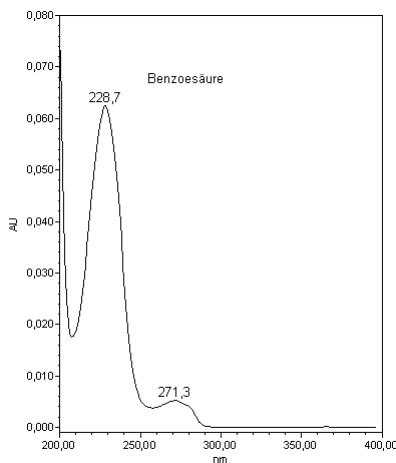
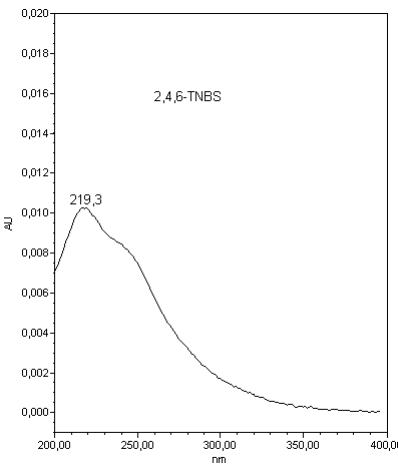
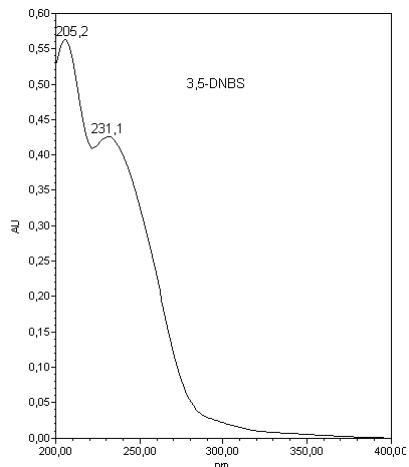


Abbildung 92 Chromatogramm einer Blindwertprobe

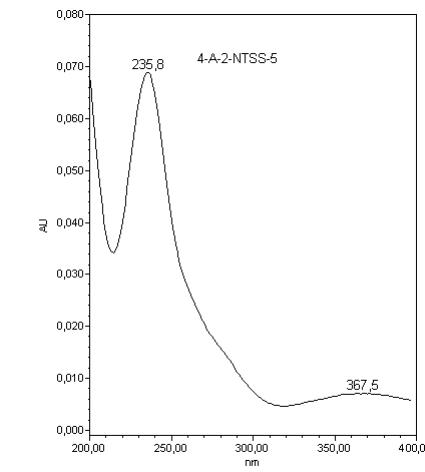
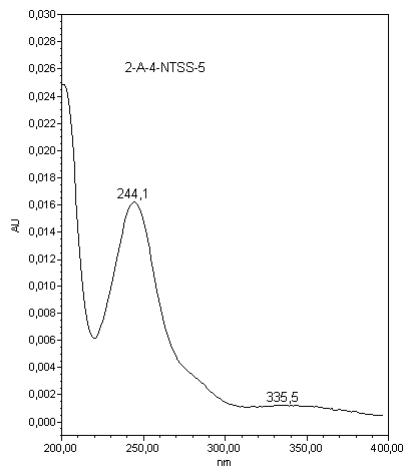
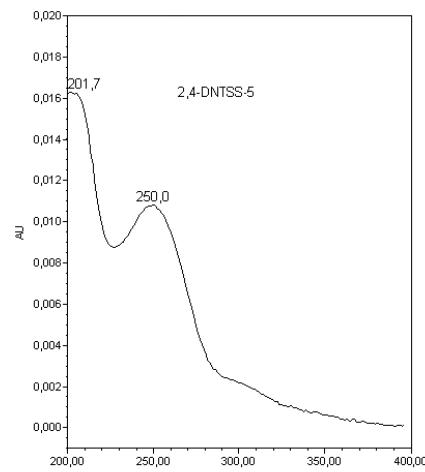
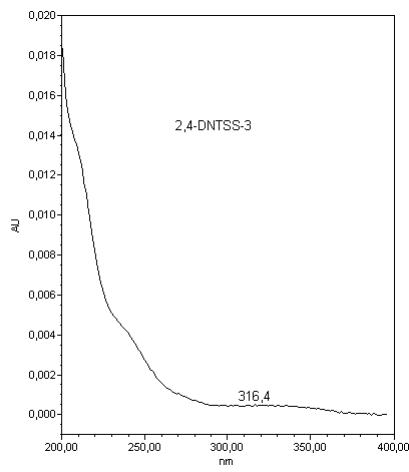
## E2.16 UV-Spektren

### E2.16.1 UV-Spektren von Benzoesäure, Methylbenzoesäure, Nitrobenzoesäuren-, Methylnitrobenzoesäuren sowie Di- und Trinitrobenzoesäuren

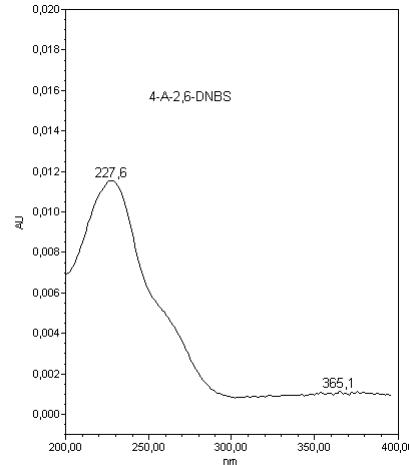
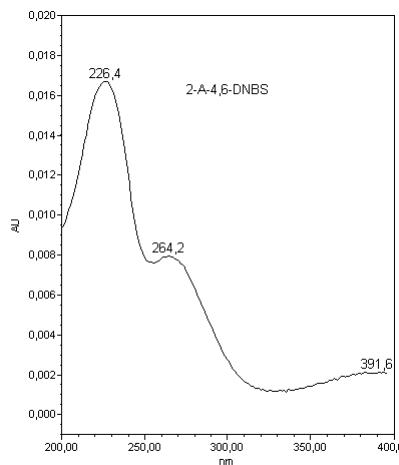
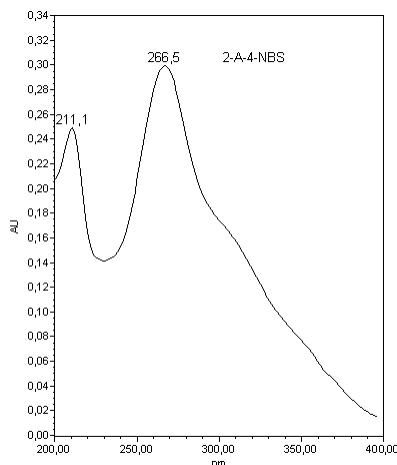
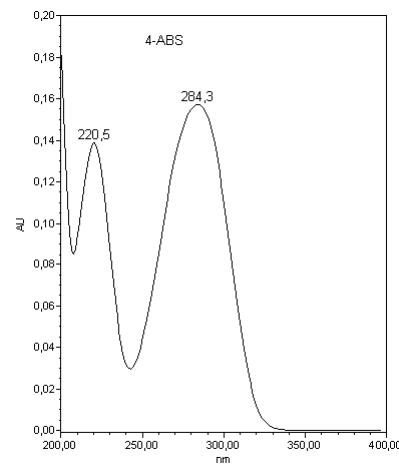
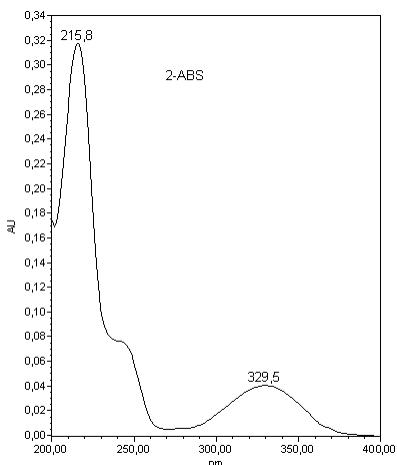




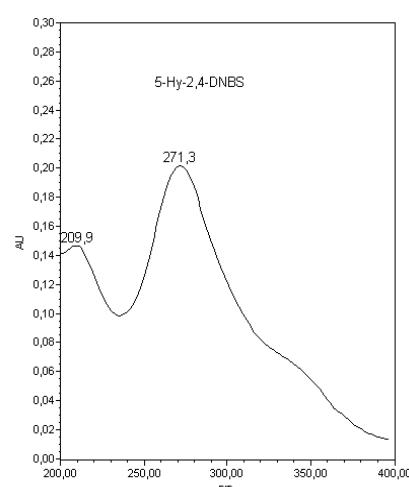
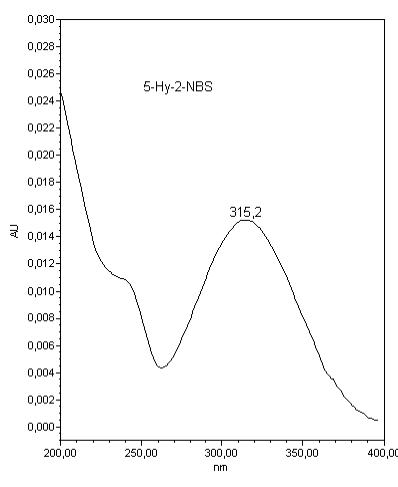
### E2.16.2 UV-Spektren von Aminonitro- und Dinitrotoluolsulfonsäuren



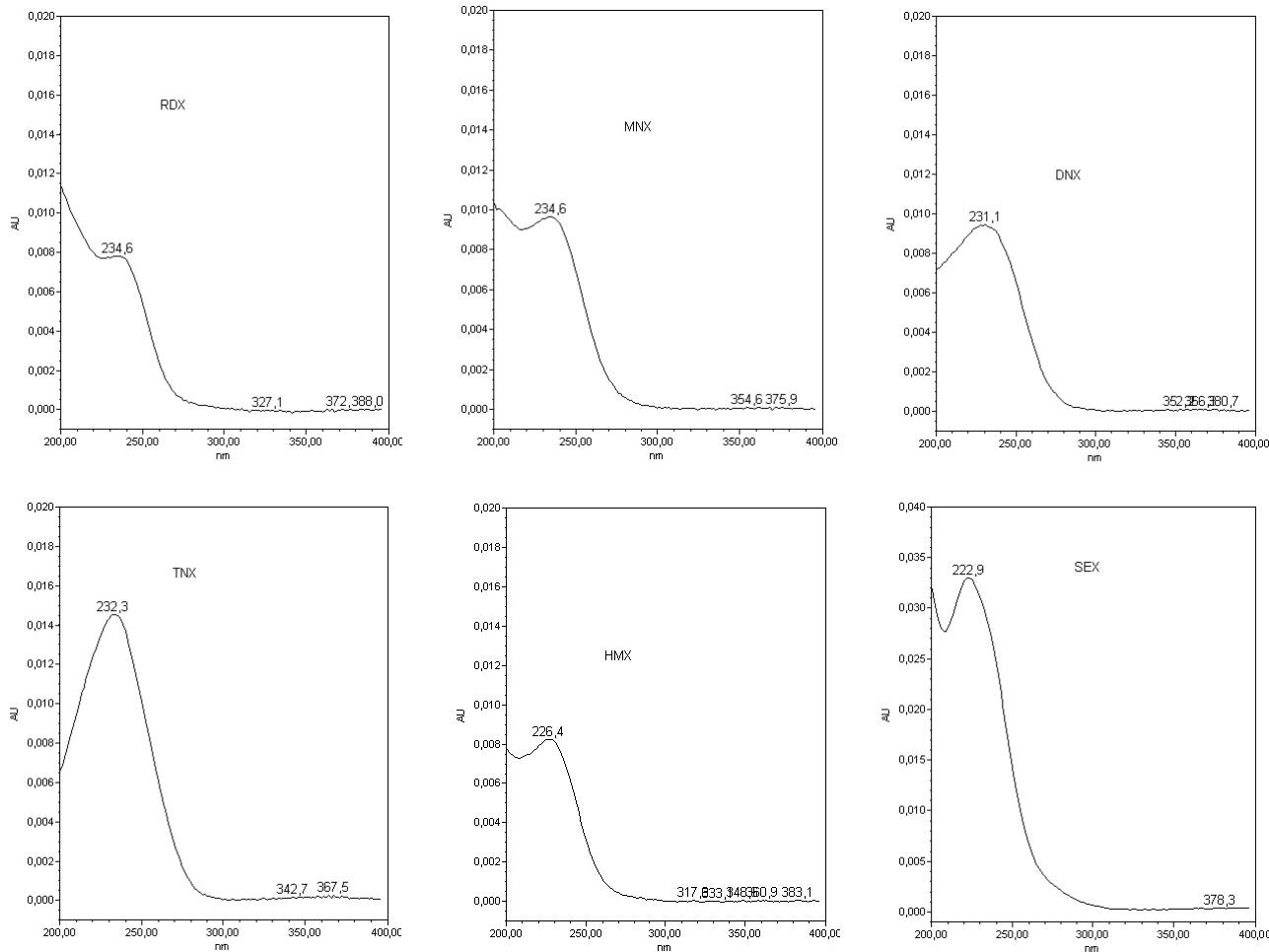
### E2.16.3 UV-Spektren von Amino-, Aminonitro- und Aminodinitrobenzoësäuren



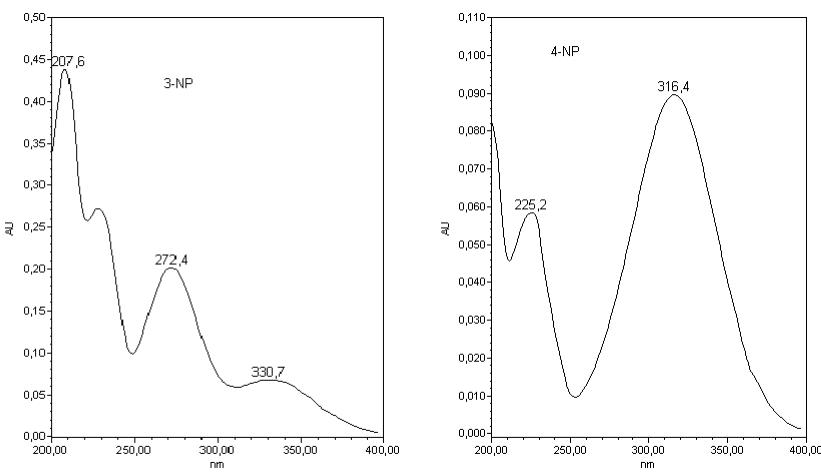
### E2.16.4 UV-Spektren von Hydroxynitro- und Hydroxydinitrobenzoësäuren



### E2.16.5 UV-Spektren von Nitraminen und Abbauprodukten

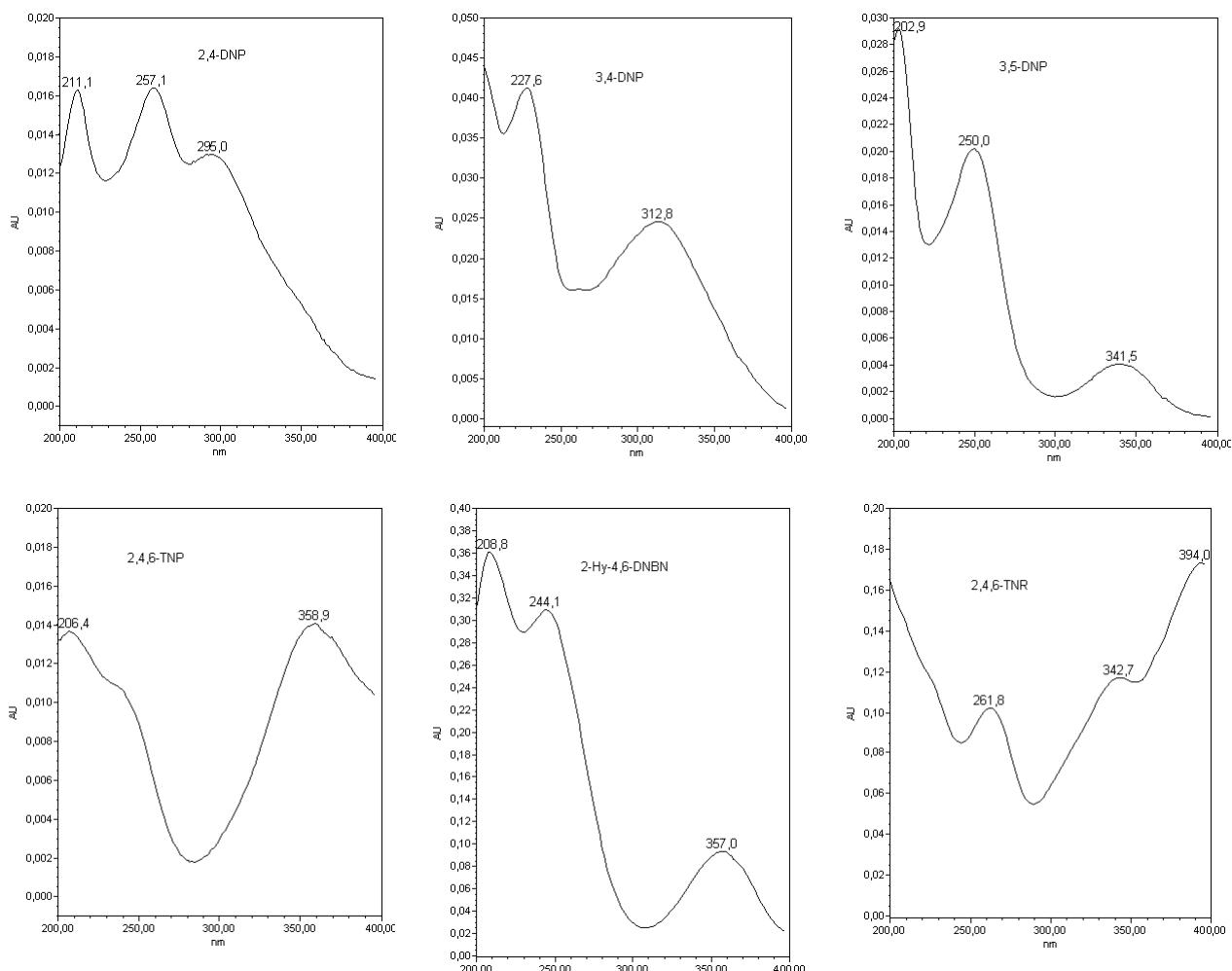


### E2.16.6 UV-Spektren von Nitro-, Dinitro- und Trinitrophenolen

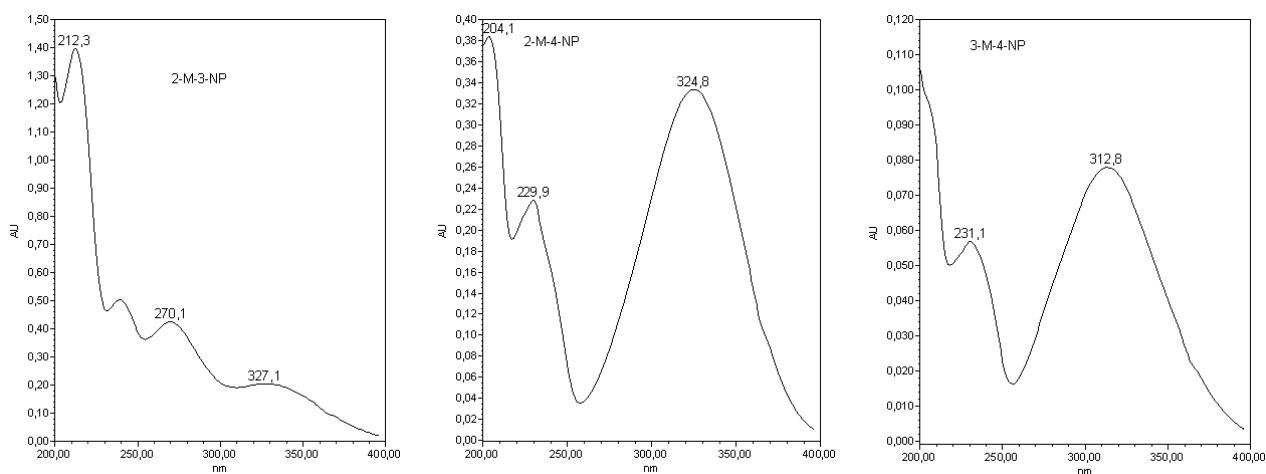


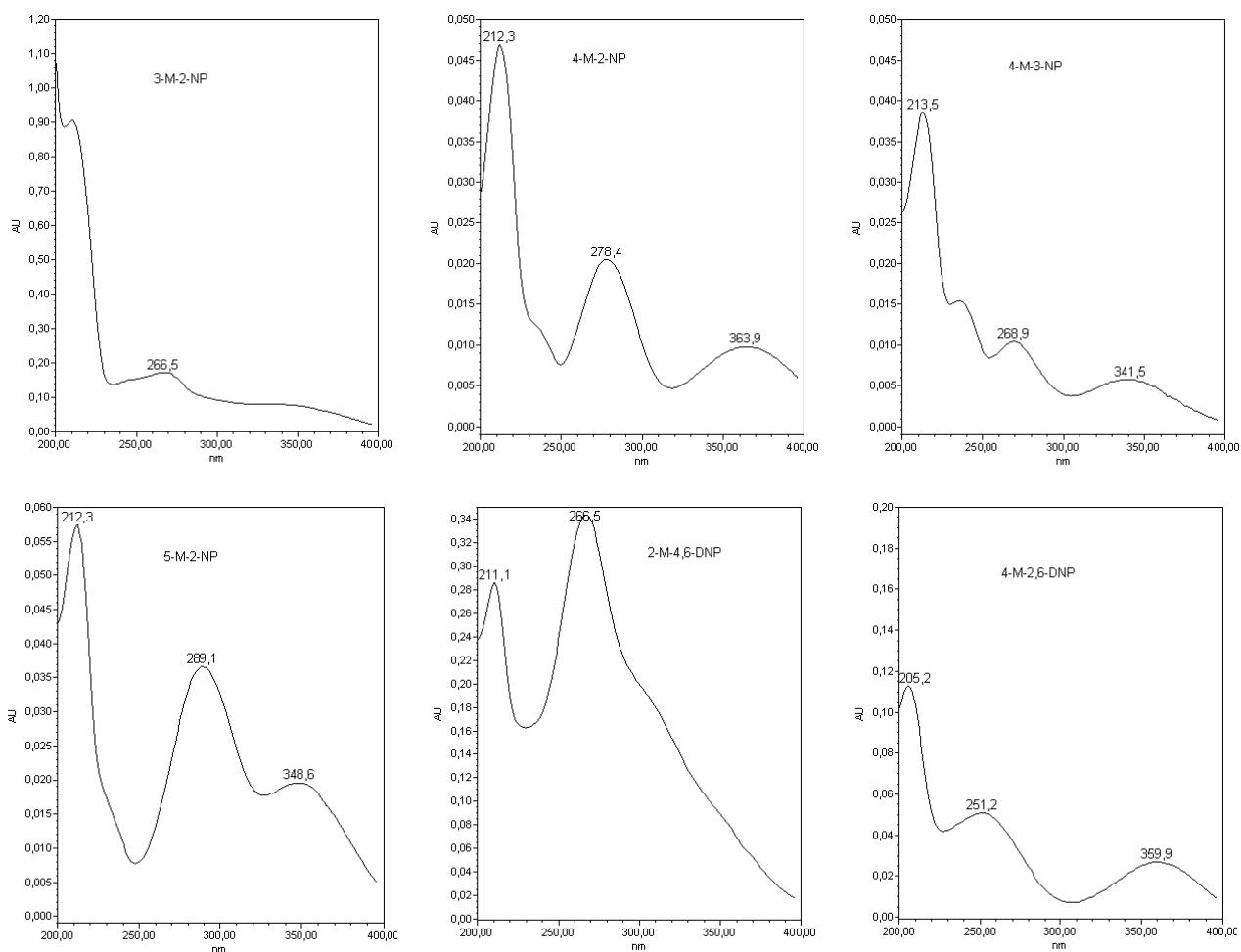


## E2 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung 12 polarer STV mittels HPLC

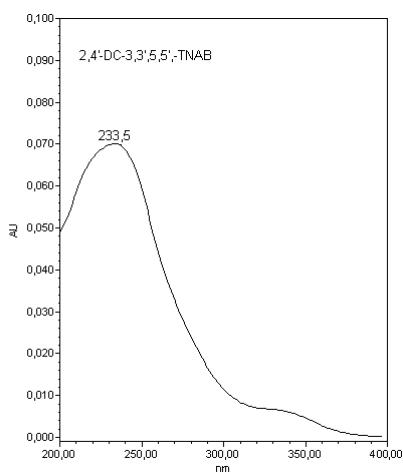


### E2.16.7 UV-Spektren von Methylnitro- und Methylidinitrophenolen





### E2.16.8 UV-Spektrum des 2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzols





## **E3 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf Passivsammlern**

Rainer Haas

### **E3.1 Beschreibung der gaiasafe-Passivsammler**

Ein gaiasafe-Passivsammler für Grundwassermessstellen ist wie folgt aufgebaut: 2,7 g bzw. 1,35 g wirkstoffhaltiges Fasermaterial gs 987 (Papier) ist in wasserdurchlässiges Netzmaterial eingehaust. Die Maße des Passivsammlers sind 8 cm \* 20 cm bzw. 4 cm \* 20 cm. Eine kreuzförmige Naht fixiert das Papier, damit es beim Langzeiteinsatz in der Grundwassermessstelle seine Position beibehält. Diese kreuzförmige Naht ist als Sacknaht ausgeführt, sie darf nicht durch Ziehen an den Fäden geöffnet werden!

In die 8 cm- bzw. 4 cm-Seiten des Sammlers (Ober- und Unterseite) ist ein Draht eingenäht. Er sorgt für Lagestabilität des Sammlers in der Messstelle. Außerdem dient er als Ausreißschutz, da beim Einsatz in Grundwassermessstellen an der Unterseite des Sammlers ein Gewicht und an der Oberseite eine Kunstfaserschnur angebracht wird. Für den Einsatz im Oberflächengewässer wird als Schutz gegen mechanische Destruktion der Passivsammler mittels Kabelbinder in einen Drahtkäfig (32 cm \* 12 cm \* 9 cm) eingehaust.

### **E3.2 Statische passive Sammlung von organischen und anorganischen Substanzen (SAA PS-01)**

#### **E3.2.1 Versuchsablauf**

Eine Wasserprobe (0,25 l bis 1 l) wird mit 0,05 – 1 g Passivsammler-Material, versetzt. Die Lösung mit Passivsammler-Material wird kurz geschüttelt und dann bei Raumtemperatur gelinde auf einem Laborschüttler geschüttelt. Das Passivsammler-Material schwebt in der Lösung. Nach definierten Zeiten wird eine Teilmenge des Wassers entnommen und chemisch-analytisch auf die Zielsubstanzen untersucht. Zur Kontrolle der Reduktionsrate in der behandelten Lösung wird die Original-Lösung ebenfalls untersucht.

#### **E3.2.2 Entnahme der wässrigen Teilproben**

Vor der Entnahme wird die Lösung kräftig geschüttelt. Nach 2 min wird eine definierte Teilmenge, die nicht größer als max. 10 % der Gesamtmenge sein sollte, entnommen und gegebenenfalls filtriert.

#### **E3.2.3 Entnahme und Extraktion der Passivsammler**

Nach Versuchsende wird das Passivsammler-Material aus der wässrigen Lösung entnommen und bei Raumtemperatur 2 Stunden getrocknet. Die Trocknung wird durch Wägung kontrolliert. Da das gesamte Passivsammler-Material für die Extraktion verwandt wird, kann eine Restfeuchte toleriert werden.

Zur Extraktion wird das gesamte für den Versuch verwandte Passivsammler-Material mit 10 ml Acetonitril/Wasser 80/20 versetzt, 30 min im Ultraschallbad bei 40 °C extrahiert, über

Nacht bei Raumtemperatur dunkel stehen gelassen und die Lösung vom Passivsammler-Material durch Filtration getrennt.

### E3.2.4 Grenzen der Methode

- Beladungskapazität

Die Beladungskapazität der Passivsammler-Materialien liegt bei > 5 Gew. % für Schwermetalle und Metalloide und bei > 2 Gew. % für organische Substanzen (Erfahrungswerte aus bisherigen Versuchen). Bei sehr hoch belasteten Wässern ist entsprechend mehr Passivsammler-Material einzusetzen bzw. die Versuchszeiten zu verkürzen.

- Chemische Umwandlungsreaktionen

Es wurde am Beispiel von TNT beobachtet, dass in den Methanol-Eluaten der Passivsammler, nicht jedoch in der Ausgangslösung und in den Extraktten der Wasserproben, die Umwandlungsprodukte 1,3,5-Trinitrobenzol und 3,5-Dinitroanilin gefunden wurden. Bei der chromatographischen Untersuchung (GC, HPLC) ist deshalb auf „neue“ Peaks in den Chromatogrammen zu achten.

## E3.3 Einsatz der gaiasafe-Passivsammler in Grundwassermessstellen (SAA PS-02)

### E3.3.1 Einsatz des gaiasafe-Passivsammlers

Der gaiasafe-Passivsammler in der beschriebenen Ausführungsform ist zum Einsatz in Grundwassermessstellen geeignet:

- bis zu einem Messstellendurchmesser von 4“ wird der 8 \* 20 cm-Passivsammler eingesetzt.
- in 2“- und 3“-Meßstellen wird der 4 \* 20 cm-Passivsammler eingesetzt.

Die durch Variation der Länge der Befestigungsschnur (nur Kunstfaser-Schnur verwenden, da Naturfaser-Schnur im anaeroben Milieu mikrobiell angegriffen werden kann) an der Oberseite des Sammlers kann die Lage im Grundwasser festgelegt werden. Es können auch mehrere Passivsammler hintereinander gehängt werden, z.B. im Abstand von 1 m, um eine Tiefenzonierung zu detektieren. Die empfohlene Einsatzzeit des Sammlers beträgt 2 bis 8 Wochen.

Die Beladungskapazität der Passivsammler-Materialien liegt bei > 5 Gew. % für Schwermetalle und Metalloide und bei > 2 Gew. % für organische Substanzen (Erfahrungswerte aus bisherigen Versuchen). Bei bestimmungsgemäßem Einsatz wird die Sättigungskonzentration innerhalb der empfohlenen Kollektionszeit von 2-8 Wochen i.a. nicht erreicht.

### E3.3.2 Entnahme und Extraktion der Passivsammler

Nach einer Kollektionszeit von 2-8 Wochen wird der Passivsammler aus der Messstelle entnommen, in Aluminiumfolie eingeschlagen und in das Labor transportiert. Bei Postversand wird der tropfnasse Passivsammler mit Haushaltspapier bis zur Handfeuchte abgetrocknet (vorsichtiges Pressen der Passivsammler zwischen dem Haushaltspapier), dann in Aluminiumfolie eingeschlagen und verschickt.

Im Labor wird der Passivsammler in einer Schüssel mit Zapfhahn-Wasser 2 min geschwenkt und evtl. anhaftende Schwebstoffe entfernt. Danach werden mit einer Schere die Drähte an



## E3 Standardarbeitsanweisung (SAA) zur Bestimmung der STV auf Passivsammlern

Ober- und Unterseite abgeschnitten, das Netzmaterial an den 20 cm-Seiten mit der Naht ebenfalls abgeschnitten und durch gleichmäßiges Ziehen an beiden Seiten entfernt.

Der Passivsampler wird mit Haushaltspapier bis zur Handfeuchte durch vorsichtiges Pressen von Papier auf Passivsampler abgetrocknet, dann auf Haushaltspapier im Luftstrom eines abgedunkelten Abzuges zwei Stunden getrocknet. Das Gewicht wird nun alle 30 Minuten durch Wägung kontrolliert. „Gewichtskonstanz“ ist erreicht, wenn die Sammlergewichte bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen nicht mehr als 10 % differieren.

Das ursprünglich braune Passivsampler-Material kann schwarz verfärbt sein. Die Verfärbung ist ein Hinweis auf anaerobes Milieu in der Messstelle. Nach dem Trocknen stellt sich die ursprüngliche Farbe des Sammlers wieder ein.

Zur Extraktion wird eine Teilmenge von 0,5 g Passivsampler mit 10 ml Acetonitril/Wasser 80/20 versetzt, 30 min im Ultraschallbad bei 40 °C extrahiert, über Nacht bei Raumtemperatur dunkel stehen gelassen und die Lösung vom Passivsampler-Material durch Filtration getrennt.

### **E3.4 Einsatz der gaiasafe-Passivsammler in Oberflächenwassermessstellen (SAA PS-03)**

#### **E3.4.1 Einsatz des gaiasafe-Passivsammlers**

Der gaiasafe-Passivsampler in der beschriebenen Ausführungsform ist zum Einsatz in Oberflächenwassermessstellen geeignet. Der Drahtkäfig wird am Ufer des Gewässers mittels eines stabilen Bindedrahtes befestigt. Alternativ kann der Passivsampler auch in einem Gewässer an einer Ankerboje befestigt werden. Die empfohlene Einsatzzeit des Sammlers beträgt 2 Wochen bis 8 Wochen.

#### **E3.4.2 Entnahme und Extraktion der Passivsammler**

Nach einer Kollektionszeit von 2-8 Wochen wird der Passivsampler aus der Messstelle entnommen und mit der Käfigeinhäusung in das Labor transportiert.

Ist ein Postversand vorgesehen oder vergeht mehr als 12 Stunden bis zum Eintreffen der Probe im Labor, wird der Passivsampler vor Ort aus der Käfigeinhäusung entnommen. Die Käfigeinhäusung kann gesäubert und wieder verwendet werden.

Der tropfnasse Passivsampler mit Haushaltspapier bis zur Handfeuchte abgetrocknet (vorsichtiges Pressen der Passivsammler zwischen dem Haushaltspapier), dann in Aluminiumfolie eingeschlagen und verschickt.

Im Labor wird der Passivsampler in einer Schüssel mit Zapfhahn-Wasser 2 min geschwenkt und evtl. anhaftende Schwebstoffe entfernt. Danach werden mit einer Schere die Drähte an Ober- und Unterseite abgeschnitten, das Netzmaterial an den 20 cm-Seiten mit der Naht ebenfalls abgeschnitten und durch gleichmäßiges Ziehen an den beiden Seiten entfernt.

Der Passivsampler wird mit Haushaltspapier bis zur Handfeuchte durch vorsichtiges Pressen von Papier auf Passivsampler abgetrocknet, dann auf Haushaltspapier im Luftstrom eines abgedunkelten Abzuges zwei Stunden getrocknet. Das Gewicht wird nun alle 30 Minuten durch Wägung kontrolliert. „Gewichtskonstanz“ ist erreicht, wenn die Sammlergewichte bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen nicht mehr als 10 % differieren.

Das ursprünglich braune Passivsammler-Material kann schwarz verfärbt sein. Die Verfärbung ist ein Hinweis auf anaerobes Milieu in der Messstelle. Nach dem Trocknen stellt sich die ursprüngliche Farbe des Sammlers wieder ein.

Zur Extraktion wird eine Teilmenge von 0,5 g Passivsammler mit 10 ml Acetonitril/Wasser 80/20 versetzt, 30 min im Ultraschallbad bei 40 °C extrahiert, über Nacht bei Raumtemperatur dunkel stehen gelassen und die Lösung vom Passivsammler-Material durch Filtration getrennt.



### E4 Fachliche Kriterien für die Bewertung von MNA

Aus Veröffentlichungen der Fachbehörden einzelner Bundesländer (ahu AG)

Kriterium	LABO (2005)	HLUG (2. Aufl. 2005)	BLfW (2004)
Sanierung des Schadstoffherdes	Die Schadstoffmenge oder der Austrag von Schadstoffen aus der Quelle sollten durch Sanierungsmaßnahmen reduziert werden (...).	Die Verlängerung der Sanierungs-dauer gegenüber aktiven Maßnahmen sollte < 30 Jahren betragen. (15) <sup>1)</sup> Der Schadensherd sollte saniert sein, das Restinventar sollte gering sein. (6) Der Wiederanstieg von Schadstoffkonzentrationen sollte i.d.R. nicht größer als ein Faktor 10 sein. (13) Die Schadstoffkonzentrationen sollten i.d.R. das 50-fache der Geringfügigkeitsschwelle nicht überschreiten. (10) Die Schadstoffausträge aus dem Herd sollen (nach einer aktiven Grundwassersanierungsmaßnahme) gering sein. (12)	Quellensanierung durchgeführt bzw. geplant keine mobilen Schadstoffphasen
Maßgeblich sind frachtreduzierende Prozesse	Die Gesamtheit der frachtreduzierenden Prozesse (wie biol. Abbau, chem. Transformation, Sorption) sollte den maßgeblichen Anteil an den Schadstoffminderungsprozessen darstellen.	Biologischer Abbau ist das wichtigste Kriterium. Ohne Abbau ist MNA i.d.R. nicht möglich. (2) Für Schadstoffarten wie Schwermetalle und MTBE i.d.R. nicht anwendbar. (11)	gesamtes Schadstoffspektrum und Verteilung/Ausbreitung der Schadstoffe bekannt
	HELD (2006) schlägt zusätzlich vor, dass die NA-Prozesse nachhaltig sein müssen		
Bildung von toxischen End- und Zwischenprodukten		Bei der Bildung toxischer Endprodukte ist MNA i.d.R. nicht möglich. (3)	keine Bildung toxischer Metabolite oder Endprodukte
Prognose der Fahnenentwicklung	Die Fahnenentwicklung sollte prognostizierbar sein.	Bei expandierenden Fahnen ist MNA nicht möglich. (9)	Fahne sollte räumlich zumindest quasi-stationär sein oder sich bereits verkleinern

Kriterium	LABO (2005)	HLUG (2. Aufl. 2005)	BLfW (2004)
hydrogeologische Kriterien und Schutzgüter	<p>Bei einer stattgefundenen oder nicht auszuschließenden Verlagerung in tiefere Grundwasserleiter ist MNA i.d.R. nicht möglich. (4)</p> <p>Art des GW-Leiters: Bei Karst- und Kluftgrundwasserleitern ist MNA i.d.R. nicht möglich. (5)</p> <p>Wenn Grundwasserschwankungen eine erhebliche Mobilisierung von Schadstoffen bewirken, ist MNA i.d.R. nicht möglich. (7)</p> <p>Wenn Oberflächengewässer beeinträchtigt werden, ist MNA i.d.R. nicht möglich. (8)</p> <p>Wenn Überschwemmungsgebiete betroffen sind, ist MNA i.d.R. nicht möglich (16)</p>	<p>Hydrogeologische Verhältnisse müssen geklärt sein</p> <p>kein Kluft- bzw. Karstgrundwasserleiter</p> <p>keine vertikale Schadstoffverlagerungen in tiefere Stockwerke</p>	
wasserwirtschaftliche Nutzung	MNA ist i.d.R. nicht in Wasserschutzzonen I und II möglich (1)	keine sensiblen Nutzungen bzw. weitere Schutzgüter durch Fahne gefährdet (Trink-, Heil-, und priv. Grundwassernutzung)	

<sup>1)</sup> Nummer des Kriteriums



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Klaus Steinbach, Barbara Herrmann

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
<b>Unpolare Verbindungen</b>				
<b>Nitrotoluole</b>				
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6-TNT	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	118-96-7	
2-Nitrotoluol	2-NT	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	88-72-2	
3-Nitrotoluol	3-NT	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	99-08-1	
4-Nitrotoluol	4-NT	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	99-99-0	
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	121-14-2	

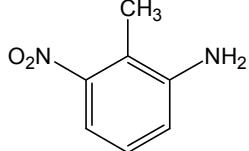
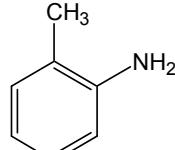
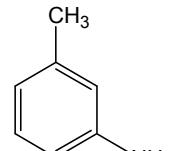
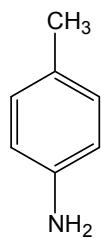
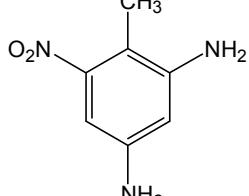
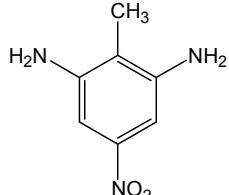
<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summenformel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	606-20-2	
2,3-Dinitrotoluol	2,3-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	602-01-7	
3,4-Dinitrotoluol	3,4-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	610-39-9	

**Aminonitrotoluole**

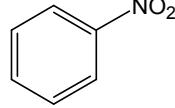
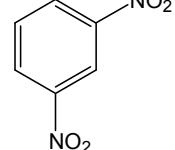
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19406-51-0	
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35572-78-2	
2-Amino-4-nitrotoluol	2-A-4-NT	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99-55-8	
4-Amino-2-nitrotoluol	4-A-2-NT	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	119-32-4	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
2-Amino-6-nitrotoluol	2-A-6-NT	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	603-83-8	
2-Methylanilin	2-MA	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	95-53-4	
3-Methylanilin	3-MA	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	108-44-1	
4-Methylanilin	4-MA	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	106-49-0	
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	2,4-DA-6-NT	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	66-29-4	
2,6-Diamino-4-nitrotoluol	2,6-DA-4-NT	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	59229-75-3	

### Nitrobenzole

Nitrobenzol	NB	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	98-95-3	
1,3-Dinitrobenzol	1,3-DNB	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99-65-0	

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summenformel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	99-35-4	

**Polare Verbindungen**
**Nitrophenole**

2-Nitrophenol	2-NP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	88-75-5	
3-Nitrophenol	3-NP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	554-84-7	
4-Nitrophenol	4-NP	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	100-02-7	
2-Methyl-3-nitrophenol	2-M-3-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	5460-31-1	
2-Methyl-4-nitrophenol	2-M-4-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	99-53-6	
3-Methyl-2-nitrophenol	3-M-2-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	4920-77-8	
3-Methyl-4-nitrophenol	3-M-4-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	2581-34-2	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
4-Methyl-2-nitrophenol	4-M-2-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	119-33-5	
4-Methyl-3-nitrophenol	4-M-3-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	2042-14-0	
5-Methyl-2-nitrophenol	5-M-2-NP	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	700-38-9	
2,4-Dinitrophenol	2,4-DNP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51-28-5	
3,4-Dinitrophenol	3,4-DNP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	577-71-9	
3,5-Dinitrophenol	3,5-DNP	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	586-11-8	
2-Methyl-4,6-dinitrophenol	2-M-4,6-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	534-52-1	
3-Methyl-2,6-dinitrophenol	3-M-2,6-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	603-03-2	

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summenformel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
4-Methyl-2,6-dinitrophenol	4-M-2,6-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	609-93-8	
2-Methyl-3,5-dinitrophenol	2-M-3,5-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	497-56-3	
4-Methyl-3,5-dinitrophenol	4-M-3,5-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63989-82-2	
5-Methyl-2,4-dinitrophenol	5-M-2,4-DNP	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	616-73-9	
2-Hydroxy-4,6-dinitrobenzonitril	2-Hy-4,6-DNBN	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	71370-77-9	
2,4,6-Trinitrophenol Pikrinsäure	2,4,6-TNP	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	88-89-1	
3-Methyl-2,4,6-trinitrophenol	3-M-2,4,6-TNP	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	602-99-3	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
2,4,6-Trinitroresorcin	2,4,6-TNR	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	82-71-3	
<b>Nitrobenzylalkohole</b>				
2-Amino-4,6-dinitrobenzylalkohol	2-A-4,6-DNBAI	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	226711-13-3	
4-Amino-2,6-dinitrobenzylalkohol	4-A-2,6-DNBAI	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	226711-12-2	
2,4,6-Trinitrobenzylalkohol	2,4,6-TNBAI	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	24577-68-2	
2,6-Dinitrobenzylalkohol	2,6-DNBAI	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	96839-34-8	
2,4-Dinitrobenzylalkohol	2,4-DNBAI	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4836-66-2	
2-Nitrobenzylalkohol	2-NBAI	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	612-25-9	

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summenformel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
4-Nitrobenzylalkohol	4-NBAI	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	619-73-8	
<b>Aminobenzoësäuren</b>				
2-Aminobenzoësäure	2-ABS	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	118-92-3	
4-Aminobenzoësäure	4-ABS	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	150-13-0	
<b>Benzoësäuren</b>				
Benzoësäure	BS	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	65-85-0	
4-Methylbenzoësäure	4-MBS	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99-94-5	
<b>Nitrobenzoësäuren</b>				
2-Nitrobenzoësäure	2-NBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	552-16-9	
3-Nitrobenzoësäure	3-NBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	121-92-6	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summen-formel	CAS-Nummer	Strukturformel
4-Nitrobenzoësäure	4-NBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	62-23-7	
2,4-Dinitrobenzoësäure	2,4-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	610-30-0	
2,6-Dinitrobenzoësäure	2,6-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	603-12-3	
3,4-Dinitrobenzoësäure	3,4-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	528-45-0	
3,5-Dinitrobenzoësäure	3,5-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	99-34-3	
2,4,6-Trinitrobenzoësäure	2,4,6-TNBS	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	129-66-8	
2-Amino-4-nitrobenzoësäure	2-A-4-NBS	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	619-17-0	

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summenformel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
2-Amino-4,6-dinitrobenzoësäure	2-A-4,6-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	14380-55-8	
4-Amino-2,6-dinitrobenzoësäure	4-A-2,6-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	114168-48-8	
2-Methyl-3-nitrobenzoësäure	2-M-3-NBS	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	1975-50-4	
3-Methyl-2-nitrobenzoësäure	3-M-2-NBS	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	5437-38-7	
3-Methyl-4-nitrobenzoësäure	3-M-4-NBS	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	3113-71-1	
4-Methyl-2-nitrobenzoësäure	4-M-2-NBS	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	27329-27-7	
4-Methyl-3-nitrobenzoësäure	4-M-3-NBS	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	96-98-0	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
4-Methyl-3,5-dinitrobenzoësäure	4-M-3,5-DNBS	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	16533-71-4	
4-Hydroxy-2,6-dinitrobenzoësäure	4-OH-2,6-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	
4-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoësäure	4-OH-3,5-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1019-52-9	
5-Hydroxy-2,4-dinitrobenzoësäure	5-OH-2,4-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	54797-73-8	
6-Hydroxy-2,4-dinitrobenzoësäure	5-OH-2,4-DNBS	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	65841-03-4	
5-Hydroxy-2-nitrobenzoësäure	5-OH-2-NBS	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>5</sub>	610-37-7	

### Sulfonsäuren

2-Amino-4-nitrotoluolsulfonsäure-5	2-A-4-NTSS-5	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	68061-95-0	
------------------------------------	--------------	---	------------	--

<b>Verbindung</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Summen-formel</b>	<b>CAS-Nummer</b>	<b>Strukturformel</b>
4-Amino-2-nitrotoluolsulfonsäure-3	4-A-2-NTSS-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	226711-11-1	
4-Amino-2-nitrotoluolsulfonsäure-5	4-A-2-NTSS-5	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	702627-97-2	
3-Nitrotoluolsulfonsäure-4	3-NTSS-4	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>5</sub> S	65542-35-0	
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	2,4-DNTSS-3	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	63348-71-0	
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	2,4-DNTSS-5	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	52146-86-8	
2,6-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	2,6-DNTSS-3	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S	226711-10-0	

**Nitramine**

1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan	RDX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	121-82-4	
Hexogen				



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
1,3-Dinitro-5-nitroso-1,3,5-triazacyclohexan	MNX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	5755-27-1	
Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazin	TNX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	13980-04-6	
Hexahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-triazin	DNX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	100-02-0	
1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan	HMX	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	2691-41-0	
Oktogen				
Oktogen				
Mononitrosoderivat von HMX	MN-HMX	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	5755-28-2	
1-Acetyl-3,5,7-trinitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan	SEX	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub>	13980-00-2	

### Azoxyverbindungen

2,4'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	2,4'-DC-3,3',5,5'-TNAB	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	
5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol	5-A-2',4-DC-3,3',5'-TNAB	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	

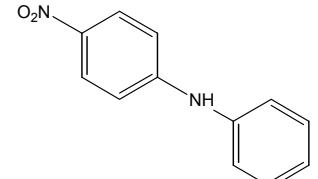
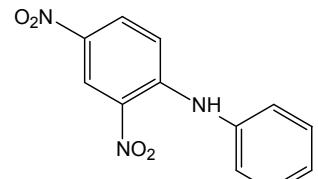
Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol	2,2',6,6'-TN-4,4'-AT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	51857-25-1	
4,4',6,6'-Tetranitro-2,2'-azoxytoluol	4,4',6,6'-TN-2,2'-AT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	35212-01-2	
4,2',6,6'-Tetranitro-2-4'-azoxytoluol	4,2',6,6'-TN-2,4'-AT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	51856-71-4	
2,4',6,6'-Tetranitro-4-2'-azoxytoluol	2,4',6,6'-TN-4,2'-AT	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>	51118-04-8	

#### Weitere Verbindungen

Pentaerythrit-tetranitrat	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	78-11-5	
Nitropenta			
PETN			
Diphenylamin	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	122-39-4	
2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	131-73-7	
Hexyl			
2,4,6-Tetranitrophe-nyl-N-methylnitramin	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	479-45-8	
Tetryl			
2-Nitrodiphenylamin	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	119-75-5	



## E5 Stoffliste mit Abkürzungen, Synonymen und Formeln

Verbindung	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer	Strukturformel
4-Nitrodiphenylamin		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	836-30-6	
2,4-Dinitrodiphenylamin		C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	961-68-2	

## E6 Glossar

Begriff	Erläuterung
Abbau	Unter Abbau versteht man degradative Prozesse organischer Verbindungen zu anorganischen Endprodukten, wie Kohlendioxid und Wasser (Synonyme: Katabolismus, Mineralisation, vollständiger Abbau).
abiotisch	Als abiotisch werden alle Umweltfaktoren zusammengefasst, an denen Lebewesen nicht erkennbar beteiligt sind. Sie umfassen unter anderem Klima, Atmosphäre, Wasser, Wärme, Temperatur, Licht, Strömung, Salinität, Konzentration an Nährsalzen und anderen chemischen Stoffen. Boden: Hier sind vor allem die Struktur, also Körnung, Humusgehalt und das geologische Ausgangsmaterial von Bedeutung. Aber auch die Feuchtigkeit, der Nährstoffgehalt, der pH-Wert und die chemische Zusammensetzung spielen eine wichtige Rolle.
aerob	Aerob ist die Charakterisierung eines Milieus, in dem gelöster Sauerstoff vorhanden ist. O <sub>2</sub> dient hier als terminaler Elektronenakzeptor für die Energiegewinnung der Mikroorganismen.
anaerob	Anaerob ist die Charakterisierung eines Milieus, in dem O <sub>2</sub> nicht vorhanden ist. Für mikrobielle Prozesse der Energiegewinnung dienen z.B. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> als Elektronenakzeptor (anaerobe Atmung).
anoxisch	Anoxisch ist die Charakterisierung eines Milieus in Abwesenheit von Sauerstoff (gelegentlich Synonym für anaerob).
Absorption	Absorption ist ein Sonderfall der Sorption, bei der ein (gasförmiger) Stoff in einen anderen (festen oder flüssigen) Stoff aufgenommen wird.
Adsorption	Adsorption ist ein Sonderfall der Sorption, bei der Stoffe an Grenzflächen fester oder flüssiger Materie angereichert werden.
biotisch	Unter biotisch werden Umweltfaktoren zusammengefasst, an denen Lebewesen beteiligt sind. Sie ergeben sich aus den Wechselwirkungen zwischen einzelnen Arten innerhalb eines Ökosystems.
Bioverfügbarkeit	Sie ist eine Eigenschaft eines Stoffes, der aufgrund von genügender Wasserlöslichkeit biologisch transformierbar oder abbaubar ist.
Durchwurzelbare Bodenzone	Die durchwurzelbare Bodenzone ist eine Bodenschicht, die von den Pflanzenwurzeln in Abhängigkeit von den natürlichen Standortbedingungen durchdrungen werden kann (BBodSchV).
Chemisorption	Unter Chemisorption wird die Adsorption eines Stoffes verstanden, bei dem eine starke Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat (sorbierte Substanz) und dem Adsorbens (oft durch kovalente Bindung) besteht. Dies führt zu einer monolagerartigen Belegung der Adsorptionsplätze (auch chemische Sorption).
cobiotische Reaktion	Die cobiotische Reaktion ist eine mikrobiell vermittelte Reaktion. Der Metabolismus von Mikroorganismen erzeugt eine Veränderung der Umgebung (des Milieus), wodurch chemische Reaktionen ausgelöst werden.
Cometabolismus	Unter Cometabolismus wird die metabolische Transformation einer Substanz verstanden, die nicht zu einer Verwertung für das mikrobielle Wachstum genutzt werden kann.
Desorption	Die Desorption ist die Freisetzung des sorbierten Stoffes.



Begriff	Erläuterung
Geringfügigkeits-schwellwerte (GFS)	Unter GFS wird die Konzentration verstanden, bei der trotz einer Erhöhung der Stoffgehalte gegenüber regionalen Hintergrundwerten keine relevanten ökotoxischen Wirkungen auftreten können und die Anforderungen der Trinkwasserversorgung oder entsprechender abgeleiteter Werte eingehalten werden.
Humifizierung	Sie ist die Gesamtheit der chemischen Reaktionen, die an der Humusbildung und irreversiblen Bindung von Stoffen an die Humusmatrix beteiligt sind.
hydrodynamische Dispersion	Unter hydrodynamischer Dispersion wird die Bewegung von Stoffen relativ zur konvektiven Bewegung der Phase verstanden.
Konvektion	Konvektion ist der Stofftransport in strömenden Flüssigkeiten und Gasen, der ausschließlich durch die Bewegung der Flüssigkeit bzw. des Gases bewirkt wird (Synonym: Advektion (Luckner, 1991))
Metabolismus	Der Stoffwechsel oder der Metabolismus steht für die Aufnahme, den Transport und die chemische Umwandlung von Stoffen in einem Organismus sowie die Abgabe von Stoffwechselendprodukten an die Umgebung. Diese biochemischen Vorgänge dienen dem Aufbau und der Erhaltung der Körpersubstanz (Baustoffwechsel), der Energiegewinnung (Energiestoffwechsel) und damit der Aufrechterhaltung der Körperfunktionen.
Metabolit	Ein Metabolit ist ein Stoffwechselprodukt.
Mineralisierung	Unter Mineralisierung wird der vollständige Abbau zu CO <sub>2</sub> und Wasser verstanden.
molekulare Diffusion	Die molekulare Diffusion ist eine Mischung von Stoffen durch die Brownsche Molekularbewegung ohne Einfluss äußerer Kräfte.
Natural Attenuation	natürliche Schadstoffminderung
Non-Target-Analytik	Mit diesem Verfahren können auch unbekannte Schadstoffkomponenten ohne Referenzverbindungen identifiziert und quantifiziert werden. Im Bereich polarer Verbindungen wird dies durch den kombinierten Einsatz von HPLC-MS, HPLC-NMR und off-line MS und NMR Techniken möglich.
Persistenz	Chemisch: Eigenschaft eines Stoffes, die sich durch chemische Stabilität gegenüber Einflüssen der Umwelt äußert. Biologisch: Eigenschaft eines Stoffes, die sich durch biologische Stabilität gegenüber Einflüssen der Umwelt äußert.
polare STV	Unter polaren STV werden die Stoffe verstanden, die sich mit Dichlormethan bei pH 7 nicht oder zu einem geringen Anteil aus der wässrigen Phase extrahieren lassen.
STV	Unter STV werden sprengstofftypische Verbindungen verstanden, eine große Gruppe der Explosivstoffe, wie z.B. TNT, seine Zwischen- und Nebenprodukte der Produktion sowie die durch Transformation entstandenen, zu meist aromatischen Nitroverbindungen.
Target-Analytik	Mit diesem Verfahren erfolgt die Identifizierung und Quantifizierung bekannter Schadstoffkomponenten über Referenzverbindungen. Bei der Target-Analytik können die Analysenverfahren an die Stoffeigenschaften der Schadstoffkomponenten optimal angepasst werden. Zumeist werden HPLC-UV, GC-MS und HPLC-MS Analysenverfahren eingesetzt.
Transformation	Transformation ist eine chemische oder biochemische Reaktion, die zu einer Stoffumwandlung führt.
Trinkwasserleitwerte (TWL)	TWL sind toxikologisch begründete, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstwerte von Stoffen im Trinkwasser.

## E7 Verwendete Abkürzungen

ALA	Altlastenausschuss
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
C <sub>org</sub>	organischer Kohlenstoff
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Registry Number
DAD	Dioden Array Detektor
DAG	Dynamit AG
DIC	Dissolves Inorganic Carbon
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Dissolves Organic Carbon
EDA-Komplex	Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex
ENA	enhanced natural attenuation
FWL	Fortuner Wasserlauf
FTICR	Fourier transform ion cyclotron resonance
GOW	gesundheitlichen Orientierungswerte
GWL	Grundwasserleiter
HE	Handlungsempfehlungen
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
K <sub>d</sub>	Verteilungskoeffizient nach Henry
Kf-Wert	Durchlässigkeitsteilwert
KMS	KORA-Methodensammlung
KORA	Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierten Boden und Grundwasser
K <sub>ow</sub> -Wert	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
LC <sub>50</sub>	mittlere Letalkonzentration
LD <sub>50</sub>	mittlere Letaldosis
LW	Leitwert
MNA	Monitored Natural Attenuation
MS	Massenspektrometrie
NA	Natural Attenuation
NAPL-Phase	Non Aqueous Phase Liquid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (kernmagnetische Resonanz)
NOEC	No observed effect level (concentration)
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
pK <sub>s</sub>	Dissoziationskonstante
R	Retardationsfaktor
SAA	Standardarbeitsanweisung
SWRA	Sickerwasserreinigungsanlage
SZ	Schutzzone
TEG	Teileinzugsgebiet
TIC	Total Inorganic Carbon
TM	Trockenmasse
TOC	Total Organic Carbon
TV	Themenverbund
TWL	Trinkwasserleitwert
UV	Ultraviolett
WASAG AG	Westfälisch-Anhaltinische Sprengstoff AG

## E8 Literatur

### E8.1 Zitierte Literatur

- Achtnich, C., Fernandes, E., Bollag, J. M., Knackmuss, H. J. & Lenke, H. (1999). Covalent binding of reduced metabolites of ( $^{15}\text{N}_3$ TNT to soil organic matter during a bioremediation process analyzed by  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. Environ. Sci. Technol., 33 (24) 4448-4456 0013-936x
- Adema, D. M. M. & Henzen, L. (1989). A comparison of plant toxicities of some industrial chemicals in soil culture and soilless culture. Ecotoxicology and Environmental Safety, 18 (2) 219-229
- Agarius, J., Altenbockum, M., Dannwolf, U., Melzer, R., Michels, J., Müller, J., Steiner, N. & Webert, M. (2004). Monitored Natural Attenuation; Ingenieurtechnischer Verband Altlasten e.V., Berlin; ITVA-Arbeitshilfe - H1-12, Stand Dezember 2004
- Ali-Sadat, S., Mohan, K. S. & Walia, S. K. (1995). A novel pathway for biodegradation of 3-nitrotoluene in *Pseudomonas putida*. FEMS Microbiology Ecology 17 (3) 169-167
- Astratov, M., Preiß, A., Levsen, K. & Wünsch, G. (1997). Identification of pollutants in ammunition hazardous waste sites by thermospray HPLC/MS. Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 167-168 481-502
- Bachmann, G., Oltmanns, J., Konietzka, R., Schneider, K., Rück, F. & Albrecht, E. (2007). Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten. Erich Schmidt Verlag, 978-3-503-05825-9
- Bardenhagen, I. (2000). Groundwater reservoir characterization based on pumping test diagnosis in fractured formation. Proceedings Proceedings of the XXX IAH Conference, Capetown/South Africa, 81-86
- Baumgarten, D. & Herrmann, H. (2006). Analysenverfahren – Fachpremum Altlastenanalytik – Bestimmung von ausgewählten sprengstofftypischen Verbindungen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. In: HLUG (Eds.) Handbuch Altlasten, Band 7, Teil 5, Wiesbaden, 1-54,
- Beller, H. R. (2002). Anaerobic biotransformation of RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) by aquifer bacteria using hydrogen as the sole electron donor. Water Research, 36 (10) 2533-2540
- Bentley, R. E., Dean, J. W., Ells, S. J., Hollister, T. A., LeBlanc, G. A., Sauter, S. & Sleight, B. H. (1977). Laboratory evaluation of the toxicity of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) to aquatic organisms. U.S. Army Medical Res. Develop. Command Frederick, MD. Govt. Rep. Announce. Index 79(7), U.S. NTIS AD-A061 730, 1977. zitiert in: Etner E.L. (1986): Water quality criteria for hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triacine (RDX), Final Report, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee, AD-ORNL-6178., Contract Number: DAMD1774C4101; Report Number: A037160
- Bhadra, R., Spanggord, R. J., Wayment, D. G., Hughes, J. B. & Shanks, J. V. (1999). Characterization of oxidation products of TNT metabolism in aquatic phytoremediation systems of *Myriophyllum aquaticum*. Environ. Sci. Technol., 33 (19) 3354-3361 0013-936x
- Bhushan, B., Trott, S., Spain, J. C., Halasz, A., Paquet, L. & Hawari, J. (2003). Biotransformation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) by a rabbit liver cytochrome P450: Insight into the mechanism of RDX biodegradation by *Rhodococcus* sp. Strain DN22. Appl. Environ. Microbiol., 69 (3) 1347-1351
- Bilek, F. (2004). Beschaffenheitsprognose für den Grundwasser-Abstrom aus Braunkohle-Tagebaukippen auf der Basis von experimentell bestimmten Parametern und geochemisch charakterisierten Sedimenten. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e. V., Heft 26, ISSN 1430-0176
- BLfW (2004). Natürliche Schadstoffminderung bei Grundwasserverunreinigungen durch Altlasten und schädliche Bodenveränderungen -Natural Attenuation-; Landesamt für Wasserwirtschaft; Merkblatt Nr. 3.8/3,
- Boemer, W. & Boonstra, J. (1987). Analysis of the drawdown in the country rock of composite dyke aquifers. Journal of Hydrology, 35 199-214
- Boopathy, R. & Kulpa, C. F. (1994). Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a *Methanococcus* sp. (Stain B) isolated from a lake sediment. Canadian Journal of Microbiology, 40 (4) 273-278 0008-4166
- Börke, P. & Haas, R. (2007). Angewendete Passivvammler-Techniken der Themenverbünde 2 und 5, Vortrag KORA-Statusseminar 2007. Proceedings Stuttgart, 63-66
- Bourdet, D. & Gringarten, A. (1980). Determination of fissure volume and block size in fractured reservoirs by type-curve analysis. Proceedings 55th Technical Conference and Exhibition, Dallas Paper SPE 9293
- Braedt, M., Hörseljau, H., Jacobs, F. & Knolle, F. (1998). Die Sprengstofffabrik "Tanne" in Clausthal-Zellerfeld. Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld 3-89720-124-0

- Bringmann, G. & Kuhn, E. P. (1978). Threshold values of substances harmful to water for blue algae (*Microcystis aeruginosa*) and green algae (*Scenedesmus quadricauda*) in the cell multiplication inhibitor test. Vom Wasser, 50 45-60
- Bringmann, G. & Kuhn, E. P. (1980). Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae, and protozoa in the cell multiplication inhibition test. Water Research, 14 231-241
- Bringmann, G. & Kuhn, R. (1977). Limiting values for the damaging action of water pollutants to bacteria (*Pseudomonas putida*) and green algae (*Scenedesmus quadricauda*) in cell multiplication inhibition test. Z. Wasser Abwasser Forsch., 10 87-98
- Bruhn, C., Lenke, H. & Knackmuss, H. J. (1987). Nitrosubstituted aromatic compounds as nitrogen source for bacteria. Appl. Environ. Microbiol., 53 (1) 208-210
- Bruns-Nagel, D., Knicker, H., Drzyzga, O., Butehorn, U., Steinbach, K., Gemsa, D. & von Löw, E. (2000a). Characterization of  $^{15}\text{N}$ -TNT residues after an anaerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid-state  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. 2. Systematic investigation of whole soil and different humic fractions. Environ. Sci. Technol., 34 (8) 1549-1556 0013-936x
- Bruns-Nagel, D., Steinbach, K., Gemsa, D. & Löw, E. v. (2000b). Composting (humification) of nitroaromatic compounds. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H. J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, Boca Raton, 357-393,
- Burghardt, D. (2006). Ermittlung geochemischer, geomikrobiologischer und geotechnischer Grundlagen zur In-Situ-Immobilisierung von Arsen, Uran und Radium durch eine "Reaktive-Zonen"-Technologie. Dissertation, BTU Cottbus, Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e. V. Heft 29; ISSN 1430-0176
- Burken, J. G., Shanks, J. V. & Thompson, P. L. (2000). Phytoremediation and plant metabolism of explosives and nitroaromatic compounds. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H. J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, 240-275,
- Burkhardt, D., Bellert, F., Beyer, J., Bongartz, A., Engel, H., Forsthofer, K., Franz, A., Gerdes, A., Heinrich, B., Hoppe, C., Koethe, H., Mühlstein, K., Müller, C. & Sohr, J. (1996). Vorgehensweise und methodische Instrumentarien bei der Untersuchung militärischer Liegenschaften UBA-Texte, 48/96
- Burlison, N. E., Kaplan, L. A. & Adams, C. E. (1974). Photochemistry of TNT. Pink water problem. U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep., No. 769670/1GA, Govt. Rep. Announce. (U.S.), 74 (1) 64
- Burlison, N. E., Sitzmann, M. E., Kaplan, L. A. & Kayser, E. (1979). Photochemical generation of the 2,4,6-trinitrobenzylanion. J. of Org. Chem., 44 (21) (3695)
- Cook, A. M., Laue, H. & Junker, F. (1999). Microbial desulfonation. FEMS. Microbiology Reviews, 22 (5) 399-419
- Cooper, H. & Jacob, C. (1946). A generalized graphical method for evaluating formation constants and summarizing well-field history. Trans American Geophysical Union, 27 526-534
- Dave, G., Nilsson, E. & Wernersson, A.-S. (2000). Sediment and water phase toxicity and UV-activation of six chemicals used in military explosives. Aquatic Ecosystem Health and Management, 3 291-299
- Deener, J. W., van Leeuwen, C. J., Seinen, W., Maas-Diepeveen, J. L. & Hermens, J. L. M. (1989). A QSAR study of the toxicity of nitrobenzene derivatives towards *Daphnia magna*, *Chlorella pyrenoidosa* and *Photobacterium phosphoreum*. Aquatic Toxicology, 15 (59) 83-89
- Dersch-Hansmann, M. & Hug, N. (2004). Das Projekt „Geologische Karte Stadtallendorf“ – Bereitstellung geologischer Basisdaten für die Praxisanwendung. Jahresbericht des Hessischen Landesamtes für Geologie und Umwelt. Geologischer Landesdienst, Wiesbaden
- Dickel, O. & Knackmuss, H. J. (1991). Catabolism of 1,3-Dinitrotoluene by *Rhodococcus* SP. QT-1. Arch Microbiol, 157 (1) 76-79 0302-8933 (Print) 1432-072X (Online)
- Dieter, H. H. (1994a). Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstofftypischen Verbindungen und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser. WaBoLu-Hefte, 07/1994 0175-4211-
- Dieter, H. H. (1994b). Toxikologische Bewertung von Stoffsummen; Einführende Anmerkungen. Proceedings 1. Elsteraner Fachgespräch vom 3./4. Juni 1993, Bad Elster, WaBoLu 8/1994
- Dieter, H. H. (2003). Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, 46 (3) 245-248
- Dobner, I. (2003). Der Einsatz mykorrhizierter Gehölze in biologischen Sanierungsverfahren unter dem Aspekt TNT-belasteter Böden. Dissertation, University Bremen,
- Dodard, S., Renoux, A., Ampleman, H., Thiboutot, S. & Sunhara, G. (1999). Ecotoxicity characterization of dinitrotoluenes and some of their reduced metabolites. Chemosphere, 38 2071-2079

- Dodard, S., Renoux, A., Powlowski, J. & Sunahara, G. (2003). Lethal and subchronic effects of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) on *Enchytraeus albidus* in spiked artificial soil. Ecotox. Environ. Safety, 54 131-138
- Domec, J.-C., Warren, J. M., Meinzer, F. C., Brooks, J. R. & Coulombe, R. (2004). Native root xylem embolism and stomatal closure in stands of Douglas-fir and ponderosa pine: Mitigation by hydraulic redistribution. Oecologia, 141 7-16
- Drzyzga, O., Gorontzy, T., Schmidt, A. & Blotevogel, K.-H. (1995). Toxicity of explosives and related compounds to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177. Arch. Contam. Toxicol., 28 229-235
- DVWK (1988). Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. DVWK, Bd. 80
- Echevarria Laza, H. J. (2007). Set-up of dose-response curves for explosive like substances in soils of different sorption capacity. Master MSc. International Agricultural Sciences, Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Gartenbauwissenschaften, Fachgebiet Phytomedizin,
- Forsthofer, K., Engel, H., Heinrich, B. & Späte, A. (1995a). Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf den Liegenschaften der Westgruppe der ehemals sowjetischen Truppen. UBA-Texte, 36/95
- Forsthofer, K., Hoppe, C., Heinrich, B., Schäfer, J., Engel, H., Späte, A. & Lauer, U. (1995b). Erfassung und Bewertung von Militärischen und Rüstungsaltlasten - DV-Modelle. UBA-Texte, 35/95
- Fournier, D., Halasz, A., Spain, J. C., Fiurasek, P. & Hawari, J. (2002). Determination of key metabolites during biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine with *Rhodococcus* sp. strain DN22. Appl. Environ. Microbiol., 68 166-172
- Frische, T. (2002). Screening for soil toxicity and mutagenicity using luminescent bacteria – a case study of the explosive 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). Ecotox Environ Safety, 51 133-144
- Frische, T. (2003). Ecotoxicological evaluation of in situ bioremediation of soils contaminated by the explosive 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). Environmental Pollution, 121 (1) 103-113
- Godejohann, M., Astratov, M., Preiss, A., Levsen, K. & Mugge, C. (1998a). Application of continuous-flow HPLC-proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy and HPLC-thermospray-mass spectroscopy for the structural elucidation of phototransformation products of 2,4,6-trinitrotoluene. Anal. Chem., 70 (19) 4104-4110 0003-2700
- Godejohann, M., Preiß, A., Levsen, K., Wollin, K. & Mügge, C. (1998b). Determination of polar organic pollutants in aqueous samples of former ammunition sites in lower saxony by means of HPLC/photodiode array detection (HPLC/PDA) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ). Acta hydrochem. hydrobiol., 26 330-337
- Godejohann, M., Preiß, A., Levsen, K. & Wünsch, G. (1996). Determination of nitrophenols, nitrobenzoic acids and polar explosives by HPLC-diode array detection in ground water samples of former ammunition plants. Chromatographia, 43 612-618
- Godejohann, M., Preiss, A., Mugge, C. & Wünsch, G. (1997). Application of on-line HPLC- $^1\text{H}$  NMR to environmental samples: Analysis of groundwater near former ammunition plants. Anal. Chem., 69 (18) 3832-3837 0003-2700
- Gong, P., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G. & Sunahara, G. (2002). Toxicity of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) to soil microbes. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 69 (1) 97-103
- Gorontzy, T., Drzyzga, O., Kahl, M., Bruns-Nagel, M., Breitung, J., Löw, E. v. & Blotevogel, K.-H.-. (1994). Microbial degradation of explosives and related compounds. Critical Rev. Microbiol., 20 (4) 265-284
- Grummt, T. & Dieter, H. H. (2002). Untersuchungsbericht zur "Erfassung und Bewertung des gentoxischen Potenzials von Nitrosulfon- und Nitrobenzoësäuren". UBA FG II 4.7,
- Grummt, T., Heinze, R. & Wunderlich, H.-G. (2008). Weiterführende Untersuchung von Bewertungsrelevanten Parametern für Polare Nitroaromataten, Abschlussbericht vom April 2008. Länderfinanzierungsprogramm Wasser, Boden und Abfall 2006, Projekt-Nr. B 3.06
- Grummt, T. & Wunderlich, H.-G. (2005). Gentoxikologische Bewertung von polaren Verbindungen. UBA FG II 3.6,
- Grummt, T., Wunderlich, H.-G., Chakraborty, A., Kundi, M., Majer, B., Ferk, F., Nersesyan, A. K., Parzefall, W. & Knasmüller, S. (2006). Genotoxicity of nitrosulfonic acids, nitrobenzoic acids, and nitrobenzylalcohols, pollutants commonly found in ground water near ammunition facilities. Environmental and Molecular Mutagenesis, 47 (2) 95-106 1098-2280
- Haas, R. (2006). Monitoring in einer ehemaligen Sprengstofffabrik mit gaiasafe-Passivsammlern. Proceedings „In-Situ-Sanierung“, Frankfurt/M., 103-104
- Haas, R. & Oeste, F. D. (2001). Passivsammler zur Wasseruntersuchung. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox., 13 2 - 4

Haas, R. & Pfeiffer, F. (2005). Gaiasafe passive collectors for water and gas analysis. Proceedings 2nd European Conference on Natural Attenuation, Soil and Groundwater Risk Management, Book of Abstracts, 107-108 and Poster

Haas, R. & Stork, G. (1989). Konzept zur Untersuchung von Rüstungsaltlasten. Fresenius Z Anal Chem, 335 839-846

Haas, R. & Thieme, J. (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsaltlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland - Explosivstofflexikon. UBA Texte, 26/96 (Band 2)

Haderlein, S. B., Hofstetter, T. B. & Schwarzenbach, R. P. (2000). Subsurface chemistry of nitroaromatic compounds. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H. J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, 311-356, 1-56670-522-3

Haderlein, S. B., Weissmahr, K. W. & Schwarzenbach, R. P. (1996). Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. Environ. Sci Technol., 30(2) 612 - 622

Haigler, B. E. & Spain, J. C. (1993). Biodegradation of 4-nitrotoluene by *Pseudomonas* sp. strain 4NT. Appl. Environ. Microbiol., 59 (7) 2239-2243

Haigler, B. E., Wallace, W. H. & Spain, J. C. (1994). Biodegradation of 2-nitrotoluene by *Pseudomonas* sp. strain JS42. Appl. Environ. Microbiol., 60 3466-3469

Hankenson, K. & Schaeffer, D. J. (1991). Microtox assay of trinitrotoluene, diaminonitrotoluene, and dinitromethylaniline mixtures. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 46 (4) 550-553

Hannink, N. K., Rosser, S. J. & Bruce, N. C. (2002). Phytoremediation of explosives. Critical Reviews in Plant Sciences, 21 (5) 511-538

Hawari, J. (2000). Biodegradation of RDX and HMX: From basic research to field application. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H.-J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, 277-311, 1-56670-522-3

Hawari, J., Halasz, A., Sheremata, T., Beaudet, S., Groom, C., Paquet, L., Rhofir, C., Ampleman, G. & Thiboutot, S. (2000). Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge. Appl. Environ. Microbiol., 66 (6) 2652-2657

He, Z. & Spain, J. C. (2000). Reactions involved in the lower pathway for degradation of 4-nitrotoluene by *Mycobacterium* strain HL 4-NT-1. Appl. Environ. Microbiol., 66(7) 3010-3015

Heiss, G. & Knackmuss, H. J. (2002). Bioelimination of trinitroaromatic compounds: immobilization versus mineralization. Curr Opin Microbiol., 5 (3) 282-287

Held, T., Draude, G., Schimdt, F. R. J., Brokamp, A. & Reis, K. H. (1997). Enhanced humification as an in-situ bioremediation technique for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) contaminated soils. Environmental Technology, 18 (5) 479-487

Hildenbrand, M. K. H. (1999). Akkumulation und Remobilisierung von Schadstoffen im Untergrund am Beispiel nitroaromatischer Verbindungen. Dissertation, RWTH Aachen, Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e. V., Heft 15, ISSN 1430-0176

HIM & HMULV (2005). Boden gut gemacht. Die Sanierung des Rüstungsstandortes Stadtallendorf.

HLUG (2005). Arbeitshilfe zu überwachten natürlichen Abbau- und Rückhalteprozessen im Grundwasser (Monitored Natural Attenuation MNA), 2. Auflage. In: HLUG & HMULV (Eds.) Handbuch Altlasten, Band 8 Teil 1, HLUG, ISBN 3-89026-807-2

HMULV (2000). Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des TNT-Sanierungsprojektes Stadtallendorf / Hessen (MOSAL). Abschlussbericht, FKZ 1460651, UBA & PTAWAS, BMBF, 1-246

Hofmann, K. W., Knackmuss, H. J. & Heiss, G. (2004). Nitrite elimination and hydrolytic ring cleavage in 2,4,6-trinitrophenol (picric acid) degradation. Appl. Environ. Microbiol., 70 (5) 2854-2860

Hölting, B. & Coldewey, W. G. (2005). Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Spektrum-Akademischer Verlag, ISBN: 3-8274-1713-9

Hölting, B., Haertle, T., Hohberger, K.-H., Eckl, H., Hahn, J. & Koldehoff, C. (1995). Konzept zur Ermittlung der Schutzfunktion der Grundwasserüberdeckung. In: (Eds.) Geologisches Jahrbuch (1995), Reihe C, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Geologischen Landesämtern in der Bundesrepublik Deutschland, Heft 63,

Huang, W., Peng, P., Yu, Z. & Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Applied Geochemistry, 18 955-972

Hund-Rinke, K. & Simon, M. (2005). Terrestrial ecotoxicity of eight chemicals in a systematic approach. J. Soils & Sediments, 5 (1) 59-65 1439-0108 (Print) 1614-7480 (Online)

- IABG (1996). Vorgehensweise und methodische Instrumentarien bei der Untersuchung militärischer Liegenschaften Aktualisierung der Stoffgefährlichkeitswerte für das Modell MAGMA. UBA-Texte, 11/96
- Johnson, G. R., Smets, B. F. & Spain, J. C. (2001). Oxidative transformation of aminodinitrotoluene isomers by multicomponent dioxygenase. *Appl. Environ. Microbiol.*, 5460 - 5466
- Johnson, L. R., Davenport, R., Balbach, H. & Schaeffer, D. J. (2002). Comparative toxicity of trinitrotoluene and aminodinitrotoluenes to *Daphnia magna*, *Dugesia dorotocephala*, and sheep erythrocytes. *Ecotox. Environ. Safety*, 27 34-49
- Johnson, L. R., Davenport, R., Balbach, H. I. & Schaeffer, D. J. (1994). Phototoxicology - 2. Near-ultraviolet light enhancement of MicrotoxTM assays of trinitrotoluene and aminodinitrotoluenes. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 27 23-33
- Kaiser, K. L. E. & Palabica, V. S. (1991). *Photobacterium phosphoreum* toxicity data index. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 26 361-43
- Kaplan, D. L. (1992). Biological degradation of explosives and chemical agents. *Curr. Opinion in Biotechnology*, 3 253-260
- Kaplan, L. A., Burlison, N. E. & Sitzmann, M. (1976). Photochemistry of TNT; investigation of the pink water problem. *U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 1975 ADA020072, Govt. Rep. Announce. Index (U.S.)* 76 (6) 71
- Karim, K. & Gupta, S. K. (2001). Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology*, 80(3) 179-186
- Kinzelbach, W. & Rausch, R. (1995). Grundwassermodellierung. Eine Einführung mit Übungen; Berlin, Stuttgart. Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart
- Knicker, H., Bruns-Nagel, D., Drzyzga, O., von Low, E. & Steinbach, K. (1999). Characterization of  $^{15}\text{N}$ -TNT residues after an anaerobic/aerobic treatment of soil/molasses mixtures by solid-state  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. 1. Determination and optimization of relevant NMR spectroscopic parameters. *Environ. Sci. Technol.*, 33 (2) 343-349 0013-936x
- Koehler, H., Warrelmann, J., Behrend, P., Dobner, I., Frische, T., Heyser, W., Jastorff, B. & Walter, U. (2001). Erprobung und Erfolgskontrolle eines Phytoremediationsverfahrens zur Sanierung Sprengstoffkontaminiert Böden: Teil III. Beurteilung des Verfahrens. - UWSF Z Umweltchem Ökotox, 13 359-368
- Kopecz, P. & Thieme, J. (1996). Bestandsaufnahme von Rüstungsaltlastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland - Kampfstofflexikon. UBA Texte, 27/96 (Band 3)
- Krauz, C. & Turek, O. (1925). Über die Zersetzung des Trinitrotoluol durch Einwirkung des Sonnenlichts. *Chemisches Zentralblatt*, 1925 II 375
- Kröger, M. (2002). Bilanzierung eines kombinierten biologisch-chemischen Abbaus von  $^{14}\text{C}$ -2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). Dissertation, Universität Paderborn,
- Krusemann, G. & De Ridder, N. (1991). Analysis and evaluation of pumping test data. International Institute for Land Reclamation and Improvement, Wageningen
- Kuntze, H., Roeschmann, G. & Schwerdtfeger, G. (1994). Bodenkunde. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart ISBN 3800126516
- Kuperman, R. G., Checkai, R. T., Simini, M., Phillips, C. T., Kolakowski, J. E. & Kurnas, C. W. (2005). Weathering and aging of 2,4,6-trinitrotoluene in soil increases toxicity to potworm *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (10) 2509-2518
- Kuperman, R. G., Checkai, R. T., Simini, M., Phillips, C. T., Kolakowski, J. E. & Kurnas, C. W. (2006). Toxicities of dinitrotoluenes and trinitrotoluene freshly amended or weathered and aged in a sandy loam soil to *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (5) 1368-1375
- Kwon, M. J. & Finneran, K. T. (2006). Microbially mediated biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine by extracellular electron shuttling compounds. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72 (9) 5933-5941
- LABO (2005). Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung. Positiv-onspapier,
- LABO (2006). Bewertungsgrundlagen für Schadstoffe in Altlasten. Informationsblatt für den Vollzug,
- Lachance, B., Renoux, A., Sarrazin, M., Hawari, J. & Sunahara, G. (2004). Toxicity and bioaccumulation of reduced TNT metabolites in the earthworm *Eisenia andrei* exposed to amended forest soil. *Chemosphere*, 55 1339-1348
- Langguth, H.-R. & Voigt, R. (2004). Hydrogeologische Methoden. Springer, Berlin, Heidelberg
- LAWA (2004). Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser.

- Lenke, H., Achtnich, C. & Knackmuss, H. J. (2000). Perspectives of bioelimination of polynitroaromatic compounds. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H.-J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, 91-126, ISBN 1-56670-522-3
- Lewin, U., Efer, J. & Engewald, W. (1996). High-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant. *J. of Chromatogr. A*, 730 (161-167)
- Li, A. Z., Marx, K. A., Walker, J. & Kaplan, D. L. (1997). Trinitrotoluene and metabolites binding to humic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (2) 584-589 0013-936x
- Lieser, U., Meiners, G., Meßling, A. & Weingran, C. (1998). Perspektiven der Hydraulischen Sicherung des Rüstungsstandortes Stadtallendorf ahu-Umwelttexte,
- Liste, H.-H. & White, J. (2008). Plant hydraulic lift of soil water - implications for crop production and land restoration. *Plant and Soil*, 17 pp 0032-079X (Print) 1573-5036 (Online)
- Liu, D. H. W., Spanggord, R. J. & Bailey, H. C. (1976). Toxicity of TNT wastewater (pink water) to aquatic organisms. Contract No.DAMD 17-75-C-5056, Defense Technical Information Center, No.ADA031067, U.S. Army Med. Res. Develop. Command, Washington, D.C., 33
- Luckner, L. & Schestakow, W. M. (1991). Migration processes in the soil and groundwater zone. Lewis Publishers, ISBN 0-87371-302-8
- Ma, W.-T., Steinbach, K. & Cai, Z. (2004). Analysis of dinitro- and amino-nitro-toluenesulfonic acids in groundwater by solid-phase extraction and liquid chromatography - mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378 (7) 1828-1835 1618-2642 (Print) 1618-2650 (Online)
- Madigan, M. T., Martinko, J. M. & Parker, J. (2003). Brock biology of microorganisms. Prentice Hall, ISBN 0-13-066271-2
- Martinetz, D. & Rippen, G. (1996). Handbuch Rüstungsaltlasten. ecomed verlagsgesellschaft AG & Co. KG, Landsberg/Lech ISBN 3-609-65110-5
- McCormick, N. G., Cornell, J. H. & Kaplan, A. M. (1981). Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42 817-823
- Merker, M. (2007). Dreidimensionale Strömungs- und Transportmodellierung eines Teilbereiches der Rüstungsaltlast Stadtallendorf. Diplom, Universität Karlsruhe,
- Meyer, V. (2004). Praxis der Hochleistungsflüssigchromatographie. Wiley-Vch, ISBN 13: 9783527307265; ISBN 10: 3527307265
- Michels, J., Track, T., Gehrke, U. & Sell, D. (2000). Leitfaden "Biologische Verfahren zur Bodensanierung" Umweltbundesamt (Hrsg), Berlin FKZ 1491064
- Neuwöhner, J. (2006). Grundlegende Untersuchungen zur Toxizität polarer Metabolite organischer Umweltschadstoffe. Diplom, RWTH Aachen,
- Neuwöhner, J., Schofer, A., Erlenkaemper, B., Steinbach, K., Hund-Rinke, K. & Eisenträger, A. (2007). Toxicological characterisation of 2,4,6-trinitrotoluene, its transformation products, and two nitramine explosives. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (6) 1090-1099
- Niedersächsisches Landesamt für Boden und Abfall (1991). Rüstungsaltlasten in Niedersachsen. Physikalisch-chemische, öko- und humantoxikologische Stoffdaten ausgewählter aromatischer Amine, Aminonitroaromataten, Nitroaromataten und Nitramine.
- Nishino, S. F., Paoli, G. C. & Spain, J. C. (2000a). Aerobic degradation of dinitrotoluenes and pathway for bacterial degradation of 2,6-dinitrotoluene. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66 (5) 2139-2147
- Nishino, S. F., Spain, J. C. & He, Z. (2000b). Strategies for aerobic degradation of nitroaromatic compounds by bacteria: Process discovery to field application. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H.-J. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, Lewis Publishers, 7-62, ISBN 1-56670-522-3
- Oeste, F. D. & Haas, R. (2001). Wirkstoffhaltige Fasergebilde und Verfahren zu ihrer Herstellung, , Europäisches Patent Nr. 1115469
- Oh, B.-S., Chiu, P. C., Kim, B. J. & Cha, D. K. (2003). Enhancing oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron. *Water Res*, 37(17) 4275-4283
- Oh, B.-S., Just, C. L. & Alvarez, P. J. J. (2001). Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures. *Environ. Sci. Technol.*, 35 4341-4346
- Pearson, J. G., Glennon, J. P., Barkley, J. J. & Highfill, J. W. (1979). An approach to the toxicological evaluation of a complex industrial wastewater. Proceedings Aquatic Toxicology and Hazard Assessment; 2nd Symposium, ASTM STP, Philadelphia, PA, 667 284-301

- Pennington, J. C. & Patrick, J. W. H. (1990). Adsorption and desorption of 2,4,6-trinitrotoluene by soils. *Environ. Qual.*, 19 559-567
- Preiß, A., Elend, M., Gerling, S., Berger-Preiss, E. & Steinbach, K. (2007). Identification of highly polar nitroaromatic compounds in leachate and ground water samples from a TNT-contaminated waste site by LC-MS, LC-NMR, and off-line NMR and MS investigations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 389 (6) 1979-1988 1618-2642 (Print) 1618-2650 (Online)
- Preiß, A., Elend, M., Gerling, S. & Tränckner, S. (2005). Analysis of highly polar compounds in groundwater samples from ammunition waste sites. Part I - Characterization of the pollutant spectrum. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 43 (9) 736-746 1097-458X
- Preiß, A., Lewin, U., Wennrich, L. & Efer, J. (1995). Identifizierung und Quantifizierung polarer Komponenten in Wasserproben der Rüstungsaltlast Elsnig (Sachsen) mittels kombinierter chromatographischer und  $^1\text{H}$  NMR-Untersuchungen. *Proceedings Anakon, Schliersee*, Poster
- Preiß, A., Lewin, U., Wennrich, L., Findeisen, M. & Efer, J. (1997). Analysis of nitrophenols and other polar nitroaromatic compounds in ammunition wastewater by high-field proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ -NMR) spectroscopy and chromatographic methods. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357 676-683
- Proksch, W. (1990). Lysimeterauswertungen zur flächendifferenzierten Ermittlung mittlerer Grundwasserneubildungsraten. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch Nr. 55, 74
- Qi-Zhao, Y. (1982). Discussion on TNT oxidation mechanism in nitric-sulfuric acid mixture. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 21 356-359
- Randall, T. L. & Knopp, P. V. (1980). Detoxification of specific organic substances by wet oxidation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 52 2117-2130
- Rhys-Williams, W., Taylor, S. T. & Williams, P. A. (1993). A novel pathway for the catabolism of 4-nitrotoluene by *Pseudomonas*. *J. Gen. Microbiol.*, 139 (9) 1967-1972
- Rivera, R., Medina, V. F., Larson, S. L. & McCutcheon, S. C. (1998). Phytotreatment of TNT-contaminated groundwater. *J Soil Contam*, 7 511-529
- Roberts, B. K., Li, H., Teppen, B. J. & Boyd, S. A. (2006). Sorption of nitroaromatics by ammonium- and organic ammonium-exchanged smectite: shifts from adsorption/complexation to a partition-dominated process. *Clays and Clay Minerals*, 54 (4) 426-434
- Robertson, B. K. & Jjemba, P. K. (2005). Enhanced bioavailability of sorbed 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a bacterial consortium. *Chemosphere*, 58 (3) 263-270
- Robidoux, P., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G. & Sunahara, G. (1999). Acute toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene in earthworm (*Eisenia andrei*). *Ecotox. Environ. Safety*, 44 311-321
- Robidoux, P., Svendsen, C., Caumartin, J., Hawari, J., Ampleman, G. & Thiboutot, S. (2000). Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (7) 1764-1773
- Robidoux, P. Y., Bardai, G., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S., Hawari, J. & Sunahara, G. I. (2003). Phyto-toxicity of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) in spiked artificial and natural forest soils. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44 (2) 0198-0209
- Robidoux, P. Y., Hawari, J., Bardai, G., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S. & Sunahara, G. (2002). TNT, RDX, and HMX decrease earthworm (*Eisenia andrei*) life-cycle responses in a spiked natural forest soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 43 (4) 379-388
- Rocheleau, S., Kuperman, R., Martel, M., Paquet, L., Bardai, G., Wong, S., Sarrazin, M., Dodard, S., Gong, P., Hawari, J., Checkai, R. T. & Sunahara, G. (2006). Phytotoxicity of nitroaromatic energetic compounds freshly amended or weathered and aged in sandy loam soil. *Chemosphere* 62 (545-558)
- Römbke, J., Eisenträger, A., Hund-Rinke, K., Jänsch, S., Neumann-Hensel, H. & Weber, G. (2006). Handlungsempfehlung für die Ökotoxikologische Beurteilung von Böden. Forschungsverbund ERNTE, PTJülich, BMBF, Sis-dus-Verlag, FKZ 0330303
- Roth, M. & Murphy, J. M. (1979). Evaluation of the ultraviolet-ozone and ultraviolet-oxigant treatment of pink water. Report 1979 EPA/600/2-79/129, Govt. Rep. Announce. Index (U.S.), 76 (26) 254
- Russ, R., Walters, D. M., Knackmuss, H. J. & Rouviere, P. E. (2000). Identification of genes involved in picric acid and 2,4-dinitrophenol degradation by mRNA differential display. In: Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H. J. (Eds.) *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, Lewis Publishers, 127-144, ISBN 1-56670-522-3
- Sandus, O. & Slagg, N. (1973). Reactions of aromatic nitro compounds. I. Photochemistry. U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep., No. 753923, Govt. Rep. Announce. (U.S.) 73 (5) 56

Savard, K., Berthelot, Y., Auroy, A., Spear, P. A., Trottier, B. & Robidoux, P. (2007). Effects of HMX-lead mixtures on reproduction of the earthworm *Eisenia andrei*. Archives Environ. Contam. Toxicol., 53 351-358

Schaefer, K. W., Boeren, F., Boursev, S., Carroll, M. & Christiansen, J. (1997). Internationale Erfahrungen der Herangehensweise an die Erfassung, Erkundung, Bewertung und Sanierung Militärischer Altlasten. FKZ 103 40 102/01, UBA-Texte, 4/97 297

Schaefer, R. & Achazi, R. K. (1999). The toxicity of soil samples containing TNT and other ammunition derived compounds in the enchytraeid and collembola-biotest. Environmental Science and Pollution Research, 6 (4) 213-219

Scheffer, F. & Schachtschnabel, P. (1998). Lehrbuch der Bodenkunde. F. Enke Verlag, Stuttgart ISBN 3-432-84773-4

Scheidemann, P., Klunk, A., Sens, C. & Werner, D. (1998). Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants. J. Plant. Physiol., 152 242-247

Schenzle, A., Lenke, H., Fischer, P., Williams, P. A. & Knackmuss, H. J. (1997). Catabolism of 3-nitrophenol by *Ralstonia eutropha* JMP 134. Appl. Environ. Microbiol., 63 (4) 1421-1427

Schenzle, A., Lenke, H., Spain, J. C. & Knackmuss, H. J. (1999). 3-Hydroxylaminophenol mutase from *Ralstonia eutropha* JMP 134 catalyzes a Bamberger rearrangement. J. Bacteriology, 181 (8) 1444-1450

Schmalz, L. & Tränckner, S. (2004). Flüssigchromatographische Bestimmung von polaren nitroaromatischen Verbindungen im Grundwasser von Rüstungsaltlasten. Vom Wasser, 102 (4) 7-15 ISSN 0083-6915

Schmidt, A.-C., Niehus, B., Matysik, F.-M. & Engewald, W. (2006). Identification and quantification of polar nitroaromatic compounds in explosive-contaminated waters by means of HPLC-ESI-MS-MS and HPLC-UV. Chromatographia, 63 (1-2) 1-11 ISSN 0009-5893 CODEN CHRGB7

Schmidt, A., Steinbach, K., Löw, E. v. & Stork, G. (1998). Highly polar metabolites of nitroaromatic compounds in ammunition wastewater. Chemosphere, 37 (6) 1079-1090 ISSN 0045-6535

Schmidt, T. C., Buetehorn, U. & Steinbach, K. (2004). HPLC-MS investigations of acidic contaminants in ammunition wastes using volatile ion-pairing reagents (VIP-LC-MS). Analytical and Bioanalytical Chemistry, 378 (4) 926-931

Schmidt, T. C., Petersmann, M., Kaminski, L., Löw, E. v. & Stork, G. (1997). Analysis of aminobenzoic acids in waste water from a former ammunition plant with HPLC and combined diode array and fluorescence detection. Fresenius J Anal Chem, 357 (1) 121-126 ISSN 0937-0633

Schneider, J. F., Zellmer, S. D., Tomczyk, N. A., Rastorfer, J. R., Chen, D. & Banwart, W. L. (1995). Uptake of explosives from contaminated soil by existing vegetation at the Iowa Army Ammunition Plant. U.S. Army Environmental Center, Aberdeen Proving Ground, Report SFIM-AEC-Et-CR-95013 24 pp

Schoenmuth, B. (2002). Freilandversuche zur TNT-Dekontamination und (<sup>14</sup>C)-TNT-Aufnahme durch Gehölze (BMBF-Verbundvorhaben Biologische Sanierung von Rüstungsaltlasten, TV 3.6). Abschlussbericht (Langfassung), FKZ 033 02 68 (PTJ), FKZ 145085813 (BMBF), PTJülich, BMBF, 1-168

Schoenmuth, B. (2005). Dendrotoleranz gegenüber STV in Altlastböden und Langzeitschicksal von (<sup>14</sup>C)-Trinitrotoluol und (<sup>14</sup>C)-Hexogen in Nadelgehölzen (KORA TV5 A1). Zwischenbericht 2005, FKZ 0330704, PTJülich, BMBF, 1-21

Schoenmuth, B. (2006). Dendrotoleranz gegenüber STV in Altlastböden und Langzeitschicksal von (<sup>14</sup>C)-Trinitrotoluol und (<sup>14</sup>C)-Hexogen in Nadelgehölzen (KORA TV5 A1). Zwischenbericht 2006, FKZ 0330704, PTJülich, BMBF, 1-25

Schoenmuth, B. & Buettner, C. (2006). Toleranz von Nadelgehölzen gegenüber TNT und Hexo-gen sowie deren Metabolite - eine alternative Möglichkeit für die Nachnutzung von Rüstungsstandorten? Proceedings Statusseminar des KORA-Themenverbundes 5 „Rüstungsaltlasten“, 25.-26.10.2006, Marburg/Lahn, DECHEMA Tagungsbeitrag, 6 Seiten

Schoenmuth, B., Lyr, H. & Burth, U. (1997a). Dekontamination schadstoffbelasteter Böden mit Hilfe selektierter Pflanzenarten bzw. -sorten mit hoher metabolischer Entgiftungskapazität. Proceedings 3. Statusseminar des Verbundvorhabens Biolog. Sanierung v. Rüstungsaltlasten, 26.-27.02.1997, Berlin, M 1-11

Schoenmuth, B., Lyr, H. & Burth, U. (1997b). Sanierung TNT-verseuchter Flächen durch Gehölze - Möglichkeiten und Grenzen. Mitt. Biol. Bundesanst. Land- und Forstwirtsch., Heft 328 199-201 ISSN 0067-5849, ISBN 3-8263-31624-1

Schoenmuth, B. & Pestemer, W. (2004a). Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 1: Literature overview and research concept. ESPR - Environ Sci & Pollut Res, 11 (4) 273-278

Schoenmuth, B. & Pestemer, W. (2004b). Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 2: Fate of radio-labelled TNT in trees. ESPR - Environ Sci & Pollut Res, 11 (5) 331-339

- Schoenmuth, B. & Scharnhorst, T. (2006). TNT-Toleranz von Gehölzen und Aufnahmepotenz von Nadelbäumen für TNT. Proceedings Informationsveranstaltung der IVG zum Werk „Tanne“ unter Berücksichtigung von KORA, Goslar, 19.12.2006, Tagungsbeitrag 9 S.
- Schoenmuth, B., Scharnhorst, T., Pestemer, W. & Buettner, C. (2007a). Chances for uptake and fate of the explosives TNT and RDX in conifers. Best practice in disease, pest and weed management - The state of the Art -. Proceedings 2nd International Symposium jointly organised by The German Phytomedical Society and the British Crop Protection Council (BCPC), May 2007, Berlin, 10-12
- Schoenmuth, B., Scharnhorst, T., Pestemer, W. & Buettner, C. (2007b). Schadstoffe des Sprengstoffes RDX an Laubbäumen, Nadelgehölzen und krautigen Pflanzen. Proceedings 44. Gartenbauwissenschaftliche Tagung vom 21.-24.02.2007, Erfurt, Poster P23
- Schoenmuth, B., Scharnhorst, T., Pestemer, W., Schenke, D. & Buettner, C. (2007c). Uptake and distribution of (<sup>14</sup>C)-TNT in conifers. Proceedings Microbial investigations on the degradation of MNT in samples of contaminated sites of Stadtallendorf: Results of research of partners TN 5, 05.06.2007, Federal Research Centre for Agriculture and Forestry (BBA), Institute for Ecotoxicology and Ecochemistry in Plant Protection, Berlin-Dahlem, 10 pp
- Schultz, G. & Ganguly, K. L. (1925). Über die chemische Einwirkung des Lichtes auf Polynitroverbindungen. Beiträge der deutschen Chemischen Gesellschaft, 58 I 705
- Schulze, E.-D. (1982). Plant life forms and their carbon, water and nutrient relations. Encycl. Plant Physiol. New Ser., 12B 615-676
- Sens, C. (1998). Metabolisierung und Lokalisierung von <sup>14</sup>C-Trinitrotoluol (TNT) in *Phaseolus vulgaris* (Buschbohne) und *Triticum aestivum* (Weizen). PhD thesis, Philipps-University Marburg, 155 pp
- Sens, C., Scheidemann, P. & Werner, D. (1999). The distribution of <sup>14</sup>C-TNT in different biochemical compartments of the monocotyledonous *Triticum aestivum*. Environ. Pollut., 104 113-119
- Shen, C. F., Guiot, S. G. & Thiboutot, S. (1998). Fate of explosives and their metabolites in bioslurry treatment processes. Biodegradation, 8 339-347
- Sheremata, T. W., Thiboutot, S., Ampleman, G., Paquet, L., Halasz, A. & Hawari, J. (1999). Fate of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites in natural and model soil systems. Environ. Sci. Technol., 33 (22) 4002-4008 0013-936x
- Simini, M., Wentsel, R. S., Checkai, R. T., Phillips, C. T., Chester, N. A., Major, M. A. & Amos, J. C. (1995). Evaluation of soil toxicity at Joliet Army Ammunition Plant. Environmental Toxicology and Chemistry, 14 (4) 623-630
- Singh, N., Hennecke, D., Hoerner, J., Koerdel, W. & Schaeffer, A. (2008). Degradation of trinitrotoluene in contaminated soils as affected by its initial concentrations and its binding to soil organic matter fractions. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 43 (4) 348 - 356 1093-4529
- Smock, L. A., Stoneburner, D. L. & Clark, J. R. (1976). The toxic effects of trinitrotoluene (TNT) and its primary degradation products on two species of algae and the fathead minnow. Water Res., 10 537-543
- Snellinx, Z., Nepovim, A., Taghavi, S., Vangronsveld, J., Vanek, T. & van der Lelie, D. (2002). Biological remediation of explosives and related nitroaromatic compounds. ESPR - Environ Sci & Pollut Res, 9 48-61
- Spain, J. C. (1995). Bacterial degradation of nitroaromatic compounds under aerobic conditions. In: Rosenkranz, H., S. edited by Spain, J. C. (Eds.) Biodegradation of Nitroaromatic Compounds, 49, Plenum Press New York, New York, 19-36, 0-306-45014-3
- Spain, J. C., Hughes, J. B. & Knackmuss, H. J. (2000). Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives Lewis Publishers (Hrsg), ISBN 1-56670-522-3
- Spanggord, R. J., Bottario, J. & Riccio, E. (1994). Synthesis, characterisation and mutagenicity of tetranitroazoxytoluenes. Proceedings Symposium on Biodegradation of Nitroaromatic Compounds, Las Vegas,
- Spanggord, R. J., Spain, J. C., Nishino, S. F. & Mortelsmans, K. E. (1991). Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by a *Pseudomonas* sp. Appl. Environ. Microbiol., 57 3200-3205
- SRU (1995). Sondergutachten Altlasten II;
- Strayle, G. (1983). Pumpversuche im Festgestein. DVGW-Schriftenreihe Wasser, 34 305-325
- Sunahara, G. I., Dodard, S., Sarrazin, M., Paquet, L., Ampleman, G., Thiboutot, S., Hawari, J. & Renoux, A. (1998). Development of a soil extraction procedure for ecotoxicity characterization of energetic compounds. . Ecotox Environ Safety, 39 185-194
- Suryanarayanan, K. & Capellos, C. (1973). Flash photolysis of 2,4,6-trinitrotoluene solutions. U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep., No. 755109, Govt. Rep. Announce. (U.S.), 73 (6) (71)

- Szöcs, A. (1999). Geoökologische Systemanalyse und Bestimmung der Nitroaromaten-Mobilität auf dem großflächigen Rüstungsaltstandort Stadtallendorf bei Marburg, Dissertation. Göttingen ISBN-10: 3897124106, ISBN-13: 9783897124103
- Tadros, M. G., Crawford, A., Mateo-Sullivan, A., Zhang, C. & Hughes, J. B. (2000). Toxic effects of hydroxylamino intermediates from microbial transformation of trinitrotoluene and dinitrotoluenes on algae *Selenastrum capricornutum*. Bulletin of Envirion. Contam. Toxicol., 64 579-585
- Tan, N. C. G. (2001). Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Dissertation, Wageningen University Research Center,
- Theis, C. (1935). Relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using ground water storage. Trans American Geophysical Union, 16 519-524
- Thieme, J., Appler, B., Bassek, H., Haas, R., Kopecz, P. & Niclauß, M. (1994a). Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsaltlaststandorten, Band I. UBA Texte, 43/94
- Thieme, J., Appler, B., Bassek, H., Haas, R., Kopecz, P. & Niclauß, M. (1994b). Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsaltlaststandorten, Band II. UBA Texte, 43/94
- Thompson, P. L., Ramer, L. A. & Schnoor, J. L. (1999). Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine translocation in poplar trees. Environ Toxicol Chem, 18 279-284
- Thorn, K. A., Pettigrew, P. J., Goldenberg, W. S. & Weber, E. J. (1996). Covalent binding of aniline to humic substances. 2. NMR studies of nucleophilic addition reactions. Environ. Sci. Technol., 30 (9) 2764-2775
- Tierfelder, W., Mehnert, W. H. & Höring, H. (1996). Rüstungsaltlasten und Leukämierisiko? Bundesgesundheitsblatt, 1/1996 9-12
- Toussaint, R. (2006). Numerisch simulierter Transport von sprengstofftypischen Schadstoffen in einem Buntsandstein-Aquifer. Dissertation, AGK Schriftenreihe, Band 77
- Tränckner, S. (2003). Laborative Untersuchungen natürliche Selbstreinigungsprozesse sprengstofftypischer Verbindungen im Grundwasserleiter und deren Quantifizierung. Dissertation, Technische Universität Dresden, Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e. V., Heft 23, ISSN 1430-0176
- UBA (2003). Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, 46 (3) 249-251
- UBA (2006). Bewertung monocyclischer Nitroverbindungen und ihrer Abbauprodukte im Trinkwasser. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, 49 (7) 701-703
- Urbanski, T. (1964). Chemistry and technology of explosives. Pergamon Press, Oxford, 1. Aufl., Bd. 1
- Varadachari, C., Mondal, A. H. & Ghosh, K. (1995). The influence of crystal on clay-humus complexation. Soil Science, 159 185-190
- Voß, J.-U. & Schneider, K. (1998). Toxikologische Bewertung von Sulfonsäure- und Benzoesäurederivaten von nitroaromatischen Sprengstoffverbindungen. FoBiG-Bericht,
- Weber, A. (2008). Randbedingungen für Sorption und Abbau sprengstofftypischer Verbindungen am Beispiel der Rüstungsaltlast Elsnig/Torgau Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e. V., Heft 33, ISSN 1430-0176
- Weingran, C. (1995). The Developement of Remediation Strategies of Former Munitions Industry Sites – The Stadtallendorf Example. Proceedings CONSOIL1995, Kluwer Academic Publisher 519-1527
- Weingran, C. (1998). Sanierung und Sicherung des Rüstungsstandortes Stadtallendorf – Hydraulische Sicherung. altlasten spectrum, 5 255-266
- Weingran, C. (2005). Die Sanierung der TRI-Halde. altlasten spektrum, 2 103-104
- Wennrich, L., Efer, J. & Engewald, W. (1995). Gas Chromatographic Trace Analysis of Unde-rivatized Nitriophenols. Chromatographia, 41 361-366
- Wolff, H.-J. (1989). Die Allendorfer Sprengstoffwerke DAG und WASAG. Magistrat der Stadt Stadtallendorf, Marburg
- Wollin, K. M. & Dieter, H. (2005). Neue Trinkwasser-Leitwerte für monocyclische Nitroverbindungen. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, 48 (11) 1289-1295
- Won, W. D., DiSalvo, L. H. & Ng, J. (1976). Toxicity and mutagenicity of 2,4,6-trinitrotoluene and its microbial metabolites. Applied and Environmental Microbiology, 31 576-580
- Yoon, J. M., van Aken, B. & Schnoor, J. L. (2006). Leaching of contaminated leaves following uptake and phytoremediation of RDX, HMX, and TNT by poplar. Int. J. Phytoremediation, 8 (1) 81-94

- Zeyer, J. & Kocher, H. P. (1988). Purification and characterization of a bacterial nitrophenol oxygenase which converts ortho-nitrophenol to catechol and nitrite. *Journal of Bacteriology*, 170 (4) 1789-1794
- Zhao, J.-S., Halasz, A., Paquet, L., Beaulieu, C. & Hawari, J. (2002). Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and its mononitroso derivative hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine by *Klebsiella pneumoniae* strain SCZ-1 isolated from anaerobic sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68 (11) 5336-5341
- Zhao, J.-S., Singh, A., Huang, X.-D. & Ward, O. P. (2000). Biotransformation of hydroxylaminobenzene and aminophenol by *Pseudomonas putida* 2NP8 cells grown in the presence of 3-nitrophenol. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66 (6) 2336-2342

## E8.2 Übersicht über die KORA-Produkte

Wabbel, D., Teutsch G. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöl, MTBE. ZAG Universität Tübingen, ISBN-13 978-3-89746-093-9.

Werner, P., Börke, P., Hüser, N. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten, im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58 ISBN 978-3-934253-50-6.

Grandel, S., Dahmke, A. (2008): Leitfaden -- Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. KORA Themenverbund 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung. Institut für Geowissenschaften, CAU Kiel. ISBN 978-3-00-026094-0.

DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Leitfaden "Umgang mit abfallablagerungsverursachten Gewässerschäden und Gefahrensituationen unter Berücksichtigung der Wirkungen natürlicher Rückhalte- und Abbau- Prozesse" (KORA-TV4 "Deponien, Altablagerungen"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 04/2008, [www.dgfz.de/publikationen](http://www.dgfz.de/publikationen), ISSN 1611-5627.

Joos, A., Knackmuss, H. J. & Spyra, W. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltlasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8.

Hoth, N., Rammlmair, D., Gerth, J. & Häfner, F. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderungsprozesse an großräumigen Bergbaukippen/-halden und Flussauensedimenten. Empfehlungen zur Untersuchung und Bewertung der natürlichen Quelltermminimierung. KORA Themenverbund 6: Bergbau und Sedimente. Institut für Bohrtechnik und Fluidbergbau, TU Bergakademie Freiberg. ISBN-13 978-3-89746-098-X.

DGFZ (Hrsg.) (2008): KORA- Synopse "Systemanalyse, Modellierung und Prognose der Wirkungen natürlicher Schadstoffminderungsprozesse - eine rezente Synopse" (KORA-TV7 "Modellierung, Prognose"), Gemeinsame Mitteilungen des Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. und seiner Partner, Heft 05/2008, [www.dgfz.de/publikationen](http://www.dgfz.de/publikationen), ISSN 1611-5627.

Michels J., Stuhrmann M., Frey C., Koschitzky H.-P. (Hrsg.) (2008): Handlungsempfehlungen mit Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, [www.natural-attenuation.de](http://www.natural-attenuation.de), ISBN-13 978-3-89746-092-0.





ISBN 978-3-00-025181-8