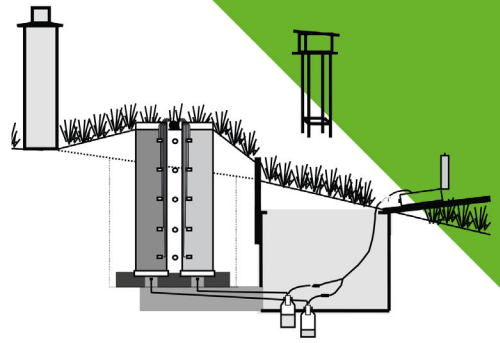
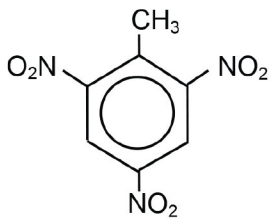


Andreas Look



Mobilität von Nitroaromaten in natürlichen Bodenprofilen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Mobilität von Nitroaromaten in natürlichen Bodenprofilen





Mobilität von Nitroaromaten in natürlichen Bodenprofilen

(Band I)

Dissertation

zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Geographie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von
Andreas Look

Marburg/Lahn 2019



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2020

Zugl.: Marburg/Lahn, Univ., Diss., 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2020

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2020

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7188-2

eISBN 978-3-7369-6188-3



Vorwort

Üblicherweise beginnen viele wissenschaftliche Arbeiten mit einem Zitat bekannter Persönlichkeiten. Gerne zitiert werden sowohl deutsche Dichter und Denker früherer Zeiten als auch anglo-amerikanische Größen. Ebenso wird auszugsweise die Bibel als allumfassendes Buch wiedergegeben wie auch kritische Zeitgenossen der Neuzeit zu Wort kommen. Was aber, wenn keine Textstelle so richtig zu einem Thema passen mag? Zumal das Thema aus einem politischen Willen entstand, der so alt wie die Menschheit selbst ist, nämlich der Krieg. Greift man auf die Politiker selbst zurück? Wird man somit nicht gleich in eine bestimmte Richtung eingeordnet? Passend wäre ein Zitat aus der nationalsozialistischen Zeit zu nehmen. Diese Personen tragen letztendlich einen Großteil der Verantwortung für die den nachfolgenden Generationen zurückgelassenen Rüstungsaltslasten. Menschen wie Hitler oder seinen Sprecher Goebbels zu zitieren wäre unsensibel und träfe immer auf reichlich Widerstand. Aber wir als Nachkriegsgenerationen haben nicht nur mit den moralischen Folgen vieler Geschehnisse des II. Weltkrieges zu kämpfen, wir müssen gleichzeitig auch noch mit weiteren „Altlasten des Krieges“ leben. Dies birgt aber auch interessante Aspekte. Uns kommt die Aufgabe zu, viele neu entstandene Fragen aus wissenschaftlicher Sicht so gut es geht zu beantworten. Die Aufgaben die an uns ungewollt gestellt wurden, sind vielseitig.

Die sichtbaren Folgen des II. Weltkrieges sind heute, nach rund 75 Jahre danach, weitgehend beseitigt. Den Nachkriegsgenerationen ist die Aufgabe zugefallen, Spätfolgen zu erkennen und zu lernen, mit ihnen umzugehen. Darunter fallen unter anderem mit Spreng- oder Kampfstoffen kontaminierte Böden und belastetes Grundwasser unter ehemaligen Rüstungs- und Militärstandorten. „Die Sanierung von Rüstungsaltslasten ist jedoch weltweit absolutes Neuland, insbesondere bezüglich der Gefährdungsabschätzung, der Analytik und der Entsorgungstechnologie (FISCHER 1992: B02-01).“ Dies waren die Worte des damaligen hessischen Staatsministers und des ehemaligen Außenministers Joschka Fischer in seiner Eröffnungsrede zum Expertengespräch über Rüstungsaltslasten. Somit wurde vielleicht doch noch ein passendes Zitat eines Politikers gefunden, welches die immer noch aktuelle Brisanz des Themas umschreibt.



Danksagung

Für eine derartige Arbeit sind viele helfende Hände notwendig. Seit den ersten Anfängen der Arbeit sind nunmehr 25 Jahre vergangen. Da sind so einige Namen und Personen, die mich in der Arbeit unterstützt haben, im Gedächtnis verlorengegangen. Eine vollständige Auflistung bliebe lückenhaft. Stellvertretend für alle anderen nicht genannten Personen, seien hier einige wenige genannt:

Das Eintreiben und die Probennahme der 67 Säulen lässt sich nicht allein durchführen. Hier haben Frau Dipl. Geogr. L. Dienes und Herr Dipl. Geogr. E.-O. Zippel auch bei schlechtem Wetter mehr als nur tatkräftig angefasst sowie diverse Laborengpässe überbrückt. Hierfür ein besonderer Dank für die tatkräftige Unterstützung.

Ich danke Herrn U. Volz und Dr. A. Szöcs, meine Laborkollegen, für viele wertvolle inhaltliche und methodische Diskussionen. Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. W.W. Jungmann für die uneingeschränkte Zurverfügungstellung des Geolabors im Fachbereich Geographie sowie für die Geduld in manch hektischen Zeiten. Herrn Prof. Dr. A. Vött danke ich für die unzähligen Schwermetallanalysen (AAS). Nicht zu vergessen ein Dank dem damaligen Laborteam Frau M. Budde und Frau C. Günther für viele helfende Hände.

Frau K. Roberts und Frau B. Ermlich-Heinen aus Hamburg möchte ich für die Unterstützung bei der Übersetzung danken.

Herrn Prof. Dr. J. Preuß aus Mainz möchte ich für die inhaltlichen Anfänge und Ideen der Arbeit danken. Ohne ihn wären diese Untersuchungen nicht begonnen worden.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. C. Opp aus Marburg aussprechen, der mich uneingeschränkt ermutigt hat, diese Arbeit am Ende doch noch fertig zu stellen, sowie für die Unterstützung bei allen Fragen hierzu.

Münchhausen, im Dezember 2019

Andreas Look





Widmung

Ich widme diese Arbeit Herrn Dr. W.W. Jungmann, der in den über 10 Jahren im Geolabor immer mit seinem guten Geist meine Arbeiten unterstützt hat.

Sowie den 3 Mädels daheim, die mir in vielen Stunden den Rücken freigehalten haben.





Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Danksagung	VII
Widmung.....	IX
Abbildungsverzeichnis.....	XVI
Tabellenverzeichnis.....	XXII
Abkürzungsverzeichnis	XXV
1. EINLEITUNG.....	1
1.1 Stand der Forschung.....	2
1.2 Problemstellung und Zielsetzung	4
2. RÜSTUNGSALTLASTEN	9
2.1 Definition Rüstungsaltlasten	9
2.2 Verbreitung von Rüstungsaltlasten	11
2.2.1 Nitroaromatenbelastungen im Vergleich	12
2.2.2 Belastungen des Grundwassers durch Rüstungsaltlasten.....	13
2.3 Sprengstoffproduktion	15
2.4 Chemisch-physikalische Eigenschaften ausgewählter Nitroaromaten.....	18
2.5 Toxikologische Relevanz ausgewählter Nitroaromaten.....	23
2.5.1 Aufnahmepfade.....	24
2.5.2 Säuger-Humantoxizität	25
2.5.3 Ökotoxizität	30
2.6 Umweltverhalten ausgewählter Nitroaromaten.....	31
2.6.1 Ausbreitungspfade	32
2.6.2 Metabolisierung.....	35
2.6.2.1 Biotransformation.....	36
2.6.2.2 Oxidative Transformation.....	39
2.6.2.3 Photolytische Transformation	40
2.6.3 Sorptionsmechanismen	40
2.6.3.1 Sorption an Tonmineralen	41
2.6.3.2 Bindung an Huminstoffen	44
2.6.3.3 Bindung an weiteren Bodenkompartmenten.....	45
2.6.3.4 Bindung am Boden	46
2.7 Grenz-, Richt- und Orientierungswerte ausgewählter Nitroaromaten	47
2.8 Sanierung	52



3. METHODIK	55
3.1 Auswahl der Böden	55
3.2 Probennahme im Gelände	57
3.3 Nitroaromatenauswahl	61
3.4 Versuchsaufbau	63
3.4.1 Säulenpräparation.....	64
3.4.2 Herstellung der Gipsblockelektroden	65
3.4.3 Methodenkritik zu Säulenversuchen	67
3.4.4 Versuchsaufbau im Labor	67
3.4.5 Aufbau der Freilandlysimeterstation.....	69
3.4.6 Aufbau der Klimastation.....	72
3.4.7 Methodenkritik zur Lysimeterstation.....	72
3.5 Versuchsdurchführung	73
3.5.1 Versuch V – Steigende Dotierung.....	73
3.5.2 Versuch IV – Variable Zeit	74
3.5.3 Versuch III – Variable Dotierungsart	75
3.5.4 Versuch I – Freiland-Lysimetersäulen	75
3.5.5 Versuch II – Labor-Lysimetersäulen	76
3.5.6 Versuchsvorbereitung	77
3.5.7 Laborberechnungsphase	79
3.5.8 Sickerwasserentnahme.....	80
3.5.9 Entnahme der Bodenproben.....	81
3.5.10 Versuche zur TNT-Lösungskinetik und TNT-Sorption	82
3.6 Proben und Versuchssystematik	82
3.6.1 Versuchssystematik	82
3.6.2 Probensystematik	84
3.7 Chemisch-physikalische Labormethoden	85
3.7.1 Probenkonservierung.....	85
3.7.2 Physikalische Bodenuntersuchungen	85
3.7.2.1 Wasserspannungskurve	85
3.7.2.2 Gesamtporenvolumen	86
3.7.2.3 Bestimmung der nFK, nFK _(We) und LK.....	86
3.7.2.4 Packungsdichte, effektive Lagerungsdichte und Dichte	86
3.7.2.5 Gesättigte Wasserleitfähigkeit	87
3.7.2.6 Ungesättigte Wasserleitfähigkeit	87
3.7.2.7 Korngrößenspektrum	88
3.7.3 Chemische Bodenaufschluss- und Labormethoden	88
3.7.3.1 Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert.....	88
3.7.3.2 Kalkgehalt	88



3.7.3.3 Organische Substanz	89
3.7.3.4 C, N, P-Bestimmung	89
3.7.3.5 Alkali-, Erdalkali- und Schwermetallbodenaufschlüsse	90
3.7.3.6 Alkali-, Erdalkalimetallgehalte	90
3.7.3.7 Schwermetallanalysen	90
3.7.3.8 Pedogene Eisenoxidbestimmungen	90
3.7.3.9 Kationenaustauschkapazität	91
3.7.3.10 Tonmineralanalysen	92
3.7.4 Nitroaromatenbestimmung	93
3.7.4.1 Halbquantitative Bestimmung von NA mit dem Polarisationsmikroskop	93
3.7.4.2 Sickerwasserextraktion zur Gewinnung von Nitroaromaten	94
3.7.4.3 Bodenaufschlussverfahren für Nitroaromaten	96
3.7.4.3.1 TNT-Schnelltest	96
3.7.4.3.2 Immunologischer Schnelltest	96
3.7.4.3.3 Potentiometrischer Schnelltest	97
3.7.4.3.4 Soxhlet-Extraktion	97
3.7.4.3.5 Ultraschall-Eluation mit Methanol	97
3.7.4.4 Pflanzenaufschlussverfahren für Nitroaromaten	99
3.7.4.5 Chromatographische Anionentrennung (Bromid)	99
3.7.4.6 Chromatographische Trennanalysen für Nitroaromaten	102
3.7.4.6.1 HPLC-Trennung	103
3.7.4.6.2 GC-Trennung	104
3.7.5 Versuche zur Korngrößenspezifischen Lösungskinetik von TNT	106
3.7.6 Batch-Versuche	107
3.7.7 Geräteauflistung	109
3.8 Charakterisierung der Bodenprofile	110
3.8.1 Bb: Basaltbraunerde	111
3.8.2 Bs: Buntsandsteinbraunerde	116
3.8.3 K: Kolluvium (Kolluvisol)	121
3.8.4 L: Parabraunerde	126
3.8.5 S: Pseudogley	132
3.8.6 YY: Kultosol (Auftragsprofil)	137
3.8.7 Resümee	145
3.9 Methodik Klimatologischer Kenndaten	145
3.9.1 Temperaturbestimmung	146
3.9.2 Niederschlagsbestimmung	146
3.9.3 Verdunstungsberechnungen	146



4. ERGEBNISAUSWERTUNG	149
4.1 Klimatologische und hydrologische Daten	149
4.1.1 Witterungsverlauf im Untersuchungszeitraum	149
4.1.2 Niederschlagsverlauf	150
4.1.3 Temperaturverlauf	151
4.1.4 Berechnung der Wasserhaushaltsbilanz	153
4.1.5 Vergleich der Sickerwasserdaten mit Literaturwerten	158
4.1.6 Ergebnisse der Bodenfeuchtemessungen	159
4.1.7 Fazit und Zusammenfassung	159
4.2 Korngrößenspezifische Lösungskinetik von 2,4,6-TNT	160
4.2.1 Berechnung der Oberfläche	162
4.2.2 Ergebnisbewertung	166
4.2.3 Mathematischer Lösungsansatz	171
4.2.4 Anwendungsbeispiele	173
4.2.5 Fazit	174
4.3 Ergebnisse der Batch-Versuche	175
4.3.1 Ergebnisvergleich	181
4.3.1.1 Humuseinfluss	183
4.3.1.2 Einfluss der Kationenaustauschkapazität	184
4.3.1.3 Kaliumeinfluss	185
4.3.1.4 Calciumeinfluss	186
4.3.1.5 Einfluss von bodenlöslichem Natrium, Magnesium, Eisen und Mangan	187
4.3.1.6 Einfluss des Tonmineralgehaltes	189
4.3.1.7 Einfluss des pH-Wertes	191
4.3.1.8 Einfluss des Schluffanteils	191
4.3.1.9 Einfluss des Sandanteils	191
4.3.1.10 Zusammenfassung der Batch-Ergebnisse	191
4.4 Massenbilanzierungen	192
4.4.1 Berechnungs- und Schätzungsmethodik	192
4.4.2 Methodische Probleme der Stoffwiederfindung	192
4.4.3 Ergebnisse der Wiederfindungsraten und Schadstoffverteilung	194
4.4.4 Auswirkung der Dotierungsart auf Wiederfindungsraten und Schadstoffverteilung	194
4.4.5 Der Einfluss von Beregnungsunterbrechung und Dotierungsmenge auf Wiederfindungsraten und Stoffverteilung	196
4.4.6 Beschreibung der Wiederfindungsraten mit Hilfe der Sorptionskapazitäten	200
4.4.7 Bodenspezifische Sorptionskapazitäten und deren Einfluss auf Wiederfindungsraten	202
4.4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse	207



4.5 Bioverfügbarkeit	208
4.5.1 Methodik	209
4.5.2 Analytische Auswertung	209
4.5.3 Ergebnisse zum Pflanzenwachstum	210
4.5.4 Nitroaromaten in Pflanzen	210
4.5.5 Fazit und Zusammenfassung	216
4.6 Ergebnisse der Säulenversuche	217
4.6.1 Grundlagen des Stofftransportes	217
4.6.2 Kinetische Ungleichgewichts-Adsorptionen	222
4.6.3 Bestimmung der Retardationsfaktoren	222
4.6.4 Versuchsergebnisse und Vergleiche mit Modellvorstellungen	223
4.6.5 Vergleich mit einem Simulationsmodell: ALTEX-1D	238
4.6.6 Zusammenfassung der Ergebnisse	243
4.7 Umweltverhalten	245
4.7.1 Stoffspektrum	245
4.7.2 Hauptmetaboliten: A-DNT	251
4.7.2.1 Versuch II (gelöste Dotierung)	254
4.7.2.2 Versuch I (Freilandlysimeter)	266
4.7.2.3 Versuch III (Dotierungsform)	285
4.7.2.4 Versuch IV (Zeitabhängigkeit)	290
4.7.2.5 Versuch V (steigende Dotierungsmenge)	297
4.7.3 Abbau oder Verbleib von TNT	308
4.7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zum Umweltverhalten	310
5. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK	315
5.1 Methodenkritik	315
5.2 Diskussion und Schlussfolgerung	317
5.3 Weiterer Untersuchungsbedarf	325
6. ZUSAMMENFASSUNG	327
7. SUMMARY	339
8. QUELLENVERZEICHNIS	351
8.1 Literaturverzeichnis	351
8.2 Kartenverzeichnis	365
ANHANG (BAND II, CD)	
Inhaltsübersicht	366

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.2–1: Rüstungsaltsstandorte in Deutschland vor 1948 (PREUß, WIEGANDT 1992, 176)	11
Abb. 2.3–1: TNT-Herstellung und Isomerenbildung bei der dreistufigen Nitrierung	17
Abb. 2.6–1: Vereinfachte Schematische Darstellung der Verteilungsgleichgewichte eines Bodenschadstoffes	32
Abb. 2.6–2: Geoökologisches Umweltverhalten von 2,4,6-TNT	34
Abb. 2.6–3: Metabolisierung von 2,4,6-TNT (vereinfacht)	38
Abb. 3.1–1: Schaubild zur Variabilität und Einordnung der untersuchten Böden	57
Abb. 3.2–2: Säulenaufsatz für den Bohr-Schlaghammer: Stahlplatte, 1 cm stark, 35 cm Ø	58
Abb. 3.2–3: Übersicht über die Standorte der Bodenentnahmestellen	59
Abb. 3.2–4: Schlaghammer während des Eintreibens einer großen Stahlsäule	60
Abb. 3.3–1: Häufigkeit ausgewählter Schadstoffe in Stadtallendorf	62
Abb. 3.4–1: Säulenaufbau und Beregnungsaufsatz (Labor)	63
Abb. 3.4–2: Säulenfüße aus Aluminium	64
Abb. 3.4–3: Gipsblockelektrode	65
Abb. 3.4–4: Kalibrationsreihe der Gipsblockelektrode Nr.48, 20mm Ø, 12% Fehlerspanne	66
Abb. 3.4–5: Versuchsaufbau der kleinen Säulen (schematisch) für die Säulengruppe 7	68
Abb. 3.4–6: Versuchsaufbau der großen Säulen (II) (schematisch)	69
Abb. 3.4–7: Anordnung der Messelemente der Lysimeterstation bei geöffnetem Arbeitsschacht (Aufsicht)	70
Abb. 3.4–8: Versuchsaufbau der Lysimeterstation: Seitenansicht	71
Abb. 3.5–1: Funktionsprinzip der Unterdruckflaschen	81
Abb. 3.5–2: Skizze des Bodenausstechers (Aluminium)	82
Abb. 3.6–1: Schaubild der Versuchsvariablen der kleinen und großen Versuchssäulen	83
Abb. 3.7–1: Anionenstandard HPLC, 10 mg / l	101
Abb. 3.7–2: Basislinienabzugsverfahren	101
Abb. 3.7–3: Nitroaromatenstandard HPLC, 10 mg / l (Diaminonitroaromaten nur 1 mg / l)	104
Abb. 3.7–4: Nitroaromatenstandard GC, 0,5 mg / l	105
Abb. 3.8–1: Braunerde aus Basalt, Schichtendarstellung	112
Abb. 3.8–2: Porengrößenverteilung der Braunerde aus Basalt	113
Abb. 3.8–3: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse der Probe Bb II Bv	113
Abb. 3.8–4: Bb: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck der Braunerde aus Basalt	114
Abb. 3.8–5: Braunerde aus Buntsandstein, Schichtendarstellung	117
Abb. 3.8–6: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse der Probe Bs Bv	119
Abb. 3.8–7: Porengrößenverteilung: Buntsandstein-Braunerde	120
Abb. 3.8–8: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck der Braunerde aus Buntsandstein	121



Abb. 3.8–9: Kolluvium (Kolluvisol), Schichtendarstellung	122
Abb. 3.8–10: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck des Kolluviums.....	122
Abb. 3.8–11: Porengrößenverteilung des Kolluviums	125
Abb. 3.8–12: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse der Probe K–M	126
Abb. 3.8–13: Parabraunerde, Schichtendarstellung.....	127
Abb. 3.8–14: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse: 2 Parabraunerdehorizonte Al, II Bt	128
Abb. 3.8–15: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck der Parabraunerde.....	129
Abb. 3.8–16: Porengrößenverteilung der Parabraunerde	131
Abb. 3.8–17: Sekundärer Pseudogley, Schichtendarstellung	133
Abb. 3.8–18: Porengrößenverteilung im sek. Pseudogley	133
Abb. 3.8–19: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck des sekundären Pseudogleys..	134
Abb. 3.8–20: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse der Probe S Sd.....	136
Abb. 3.8–21: Kultosol über Buntsandstein-Braunerde, Schichtendarstellung.....	138
Abb. 3.8–22: Nitroaromatengehalte der Neutralisationsschlämme. HPLC- Chromatogrammvergleich	139
Abb. 3.8–23: Glycerin-Reflexdiagramm der Röntgenbeugungsanalyse der Probe YY jY.....	141
Abb. 3.8–24: Porengrößenverteilung des Kultosols	143
Abb. 3.8–25: Bodenartenverteilung im Bodenartendreieck des Kultosols	143
Abb. 3.8–26: Bodenartenvergleich aller sechs Böden im Bodenartendreieck	145
Abb. 4.1–1: Monatlicher Niederschlagsverlauf des Untersuchungszeitraumes 7. 1995 – 6. 1998.....	150
Abb. 4.1–2: Jährliche Niederschlagssumme im Vergleich zum 30-jährigen Mittel.....	151
Abb. 4.1–3: Monatlicher Temperaturverlauf des Untersuchungszeitraumes 7. 1995 – 6. 1998.....	151
Abb. 4.1–4: Bodentemperatur in unterschiedlichen Tiefen	152
Abb. 4.1–5: Klimatische Wasserhaushaltsbilanz.....	154
Abb. 4.1–6: Wasserhaushaltsbilanz der Buntsandstein-Braunerde	155
Abb. 4.1–7: Jährliche potentielle Verdunstung des Untersuchungszeitraumes im Vergleich zum 30-jährigen Mittel nach DOMMERMUTH / TRAMPF (1995: B56)	156
Abb. 4.1–8: Vergleich der Standortspezifischen Sickerwassermengen der Lysimeterstation mit den jährlichen Berechnungen nach RENGER / STREBEL (1980: 366) und den täglichen Berechnungen nach RENGER, STREBEL & GIESEL (1974) und WEINZIERL (1990).....	156
Abb. 4.2–1: Chromatogrammvergleich einer TNT-gesättigten Probe	162
Abb. 4.2–2: Darstellung verschiedenster Mittelwerte für die Korngrößenklasse Mittelsand (mS).....	163
Abb. 4.2–3: Benetzbare TNT-Oberfläche in Abhängigkeit des gemittelten Durchmessers der Kornfraktion	165
Abb. 4.2–4: TNT-Lösungskonzentration ($\mu\text{g/l}$) pro mm^2 Oberfläche (Auswahl).....	166



Abb. 4.2–5: Verlauf der Lösungskonzentrationen für Mittelsand (halblogarithmische Darstellung)	166
Abb. 4.2–6: Korngrößenspezifisches Lösungsverhalten von 2,4,6-TNT (Einwaage: 23,2 / 116 / 580 mg/l).....	169
Abb. 4.2–7 Korngrößenspezifische TNT-Lösungskinetik je Zeiteinheit und verbleibender Oberfläche bei verschiedenen Masseneinwaagen	170
Abb. 4.2–8: Beziehung zwischen der TNT-Oberfläche und den b-Werten der Sättigungs-Wachstums-Funktion von 2,4,6-TNT	171
Abb. 4.3–1: Adsorptionskinetik von 2,4,6-TNT ausgewählter Bodenhorizonte	175
Abb. 4.3–2: Verschiedene Adsorptionsisothermen im Vergleich am Beispiel des Ah-Horizontes der Buntsandsteinbraunerde.....	177
Abb. 4.3–3: Mittlere Sorptionskapazitäten in mg TNT / Säule der kleinen (35 cm) und der großen (100 cm) Bodensäulen, geordnet nach Reihung der maximalen Sorptionskapazität	179
Abb. 4.3–4: Adsorptionsisothermen ergänzt um die modifizierte Lineare* Funktion (graue gestrichelte Linie)	181
Abb. 4.3–5: Korrelationsdiagramme zum organischen Kohlenstoffanteil im Boden.....	184
Abb. 4.3–6: Korrelationsdiagramme zur Kationenaustauschkapazität.....	185
Abb. 4.3–7: Korrelationsdiagramme zum 0,1m HCl-löslichen Kaliumanteil	186
Abb. 4.3–8: Korrelationsdiagramme zum 0,1m HCl-löslichen Calciumanteil	187
Abb. 4.3–9: Korrelationsdiagramme zu den pedogenen, oxalatlöslichen Eisen- und Mangananteilen und zum 0,1m HCl-löslichen Natriumanteil	188
Abb. 4.3–10: K_D -Wert in Abhängigkeit der tonmineralbezogenen Austauschkapazität.....	190
Abb. 4.4–1: Gegenüberstellung der Durchschnittswerte aller Wiederfindungsraten innerhalb der großen Versuchssäulen	194
Abb. 4.4–2: Stoffverteilung in den Bodenkompartmenten und Wiederfindungsraten (WFR) aller Versuche bei verschiedenen Kontaminationsarten (Angaben in TNT-Äquivalenten).....	195
Abb. 4.4–3: Wiederfindungsraten von TNT-Äquivalenten bei der Versuchsreihe V mit steigenden Dotierungsmengen der kleinen Säulen	197
Abb. 4.4–4: Wiederfindungsraten von TNT-Äquivalenten bei der Versuchsreihe IV mit unterschiedlich langen Beregnungsunterbrechungen der kleinen Säulen.....	197
Abb. 4.4–5: Kreisdiagramme zu Wiederfindungsraten, große Versuchssäulen (links Feststoff, rechts gelöst)	199
Abb. 4.4–6: Mittlere Sorptionskapazitäten der Bodentypen (kleine und große Versuchssäulen).	200
Abb. 4.4–7: Wiederfindungsraten und Stoffverteilung bei gelöster Dotierung und Feststoffdotierung innerhalb aller Versuche, nach Bodentypen geordnet	202
Abb. 4.4–8: Wiederfindungsraten der großen Versuchssäulen nach Bodentyp geordnet ...	203
Abb. 4.4–9: Korrelation der maximalen Sorptionskapazität CF_{max} (nach LANGMUIR) aller Säulen mit den jeweiligen Wiederfindungsraten.	204
Abb. 4.5–1: GC-Chromatogramm des Pflanzenextraktes K 3 mit überlagertem Standard 0,5 mg / l	209

Abb. 4.5–2: Nitroaromatenaustrag aus den Bodensäulen durch Gräser und Phytomassenbilanz in 3 Jahren	210
Abb. 4.5–3: Mittlere Nitroaromatenkonzentration in Phytomasse	213
Abb. 4.5–4: Mittlere Metabolitenverteilung und Nitroaromatenkonzentration in der Phytomasse (mg/kg TS) und im Sickerwasser (µg/l) aller 6 Freilandversuchssäulen	214
Abb. 4.5–5: Korrelation der Nitroaromatengehalte in der Phytomasse mit der maximalen Sorptionskapazität des Bodens	216
Abb. 4.6–1: Schematische Darstellung der Wirkungsweisen transportbeeinflussender Faktoren auf die Schadstoffverlagerung	220
Abb. 4.6–2: Konzentrationsverlauf der NA und Niederschlagsverlauf in der Freilandsäule der Buntsandsteinbraunerde Bs	231
Abb. 4.6–3: Ergebnisvergleich: Große Laborsäulen (II) – Simulationsmodell ALTEX – 1D	240
Abb. 4.6–4: Ergebnisvergleich: Große Laborsäule (II K) – Simulationsmodell ALTEX – 1D	242
Abb. 4.7–1: Chromatogramme der Sickerwasserproben 11 S 35 und II L 40. Wellenlänge: 230 nm	246
Abb. 4.7–2: Chromatogramme der Proben II Yy (Boden) und 8 YY 12 (Wasser). Wellenlänge: 230 nm	247
Abb. 4.7–3: Photochemische Oxidation und Biotransformation von TNT	248
Abb. 4.7–4: Biotransformation von TNT	248
Abb. 4.7–5: Biotransformation von DNT	249
Abb. 4.7–6: Mittlere Wiederfindungsraten und Metabolitenverteilung aller Versuchsreihen (67 Säulen)	251
Abb. 4.7–7: Metabolitenverteilung aller Versuchsreihen (67 Säulen), aufgeteilt in Sickerwasser und Boden	253
Abb. 4.7–8: Verteilung der Metaboliten im Sickerwasser, im Boden und im Gesamtversuch in den 6 Versuchssäulen 1 m mit gelöster Dotierung (628 mg TNT, 2 mg / cm ²), Versuchsreihe II	254
Abb. 4.7–9: Anteil der mit dem Sickerwasser ausgetragenen Nitroaromatensummen Versuch II, aufgeteilt nach Bodentypen. Beregnungsdauer: 60 Tage, 24 mm / Tag	255
Abb. 4.7–10: Mittlere NA-Konzentration im Sickerwasser in µg TNT-Ä / l. Versuch II, aufgeteilt nach Bodentypen	256
Abb. 4.7–11: Gesamte NA-Fracht im Sickerwasser in µg TNT-Ä. Versuch II, aufgeteilt nach Bodentypen	256
Abb. 4.7–12: Prozentuale Metabolitenverteilung der einzelnen NA im Sickerwasser	257
Abb. 4.7–13: Durchbruchskurven und Metabolitenverteilung im Sickerwasser an den Beispielen II Bs und II K	258
Abb. 4.7–14: Gesamte NA-Fracht im Boden in mg TNT-Ä. Versuch II, aufgeteilt nach Bodentypen	260
Abb. 4.7–15: NA-Fracht im Boden in mg TNT-Ä / cm (links) und Metabolitenverteilung (rechts) am Beispiel der Böden II Bs (Buntsandsteinbraunerde), II L (Parabraunerde) und II YY (Kultosol)	261



Abb. 4.7–16: NA-Fracht im Boden in mg TNT-Ä / cm am Beispiel der Parabraunerde (II L)	263
Abb. 4.7–17: Gesamte NA-Fracht im Gesamtversuch (Boden + Wasser) in mg TNT-Ä. Versuch II, aufgeteilt nach Bodentypen	264
Abb. 4.7–18: Wiederfindungsraten in % TNT-Ä der 6 Freilandversuchssäulen nach 3-jähriger Versuchsdauer	266
Abb. 4.7–19: Verteilung der Metaboliten in den einzelnen Kompartimenten der Versuchsreihe I	268
Abb. 4.7–20: Gesamte NA-Fracht im Boden in mg TNT-Ä. Versuch I, aufgeteilt nach Bodentypen	269
Abb. 4.7–21: Diagramme links: Verteilung der NA-Fracht im Boden (mg TNT-Ä / cm).	272
Abb. 4.7–22: Mittlere NA-Konzentrationen des Sickerwassers in µg TNT-Ä. / l	275
Abb. 4.7–23: Mittlere NA-Fracht im Sickerwasser in µg TNT-Ä. im Freilandversuch	276
Abb. 4.7–24: Metabolitenverteilung in % TNT-Ä. im Sickerwasser, Freilandversuch	277
Abb. 4.7–25: Metabolitenverteilung in % TNT-Ä. im Sickerwasser des Freilandversuchs	277
Abb. 4.7–26: NA-Fracht (µg), Konzentrationsverlauf (µg TNT-Ä / l) und Metabolitenverteilung (%) im Sickerwasser der Freilandversuchssäulen	279
Abb. 4.7–27: Mittlere NA-Konzentration (µg TNT-Ä / l) im Sickerwasser (9,3 l) der Versuchssäulen 7	286
Abb. 4.7–28: Mittlere NA-Konzentration (µg TNT-Ä / l) im Sickerwasser (9,3 l) der Versuchssäulen 1	288
Abb. 4.7–29: Metabolitenanteil in Abhängigkeit zur NA-Fracht im Sickerwasser der Versuchsreihen 1 und 7	289
Abb. 4.7–30: Metabolitenverteilung (%) im Sickerwasser der Versuchssäulen 1	289
Abb. 4.7–31: Sickerwassermengen Versuchsreihe IV	291
Abb. 4.7–32: Nitroaromatenfracht (µg TNT-Ä.) im Sickerwasser am Beispiel der Säulen 1 Bb – 6 Bb	292
Abb. 4.7–33: Mittlere Sickerwasserkonzentration (µg TNT-Ä / l) aller kleinen Versuchssäulen der Säulengruppe 1–6 in Abhängigkeit zu der Beregnungsunterbrechung	293
Abb. 4.7–34: Nitroaromatenfracht (µg TNT-Ä.) im Sickerwasser, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen 1–6, geordnet nach Beregnungsunterbrechung	293
Abb. 4.7–35: Mittlere Nitroaromatenfracht (µg TNT-Ä.) im Sickerwasser, Mittelwert aus jeweils 6 zeitunterschiedlichen Oberbodensäulen nach Bodentyp geordnet	294
Abb. 4.7–36: Metabolitenverteilung (% TNT-Ä.) im Sickerwasser, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen 1–6, geordnet nach Beregnungs- unterbrechung	294
Abb. 4.7–37: Nitroaromatenfracht (mg TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 5 un- terschiedlichen Oberbodensäulen 1–6, geordnet nach Beregnungs- unterbrechung.	295
Abb. 4.7–38: Mittlere Nitroaromatenfracht (mg TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 6 zeitunterschiedlichen Oberbodensäulen nach Bodentyp geordnet	296



Abb. 4.7–39: Metabolitenverteilung (% TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen 1–6, geordnet nach Berechnungsunterbrechung.....	297
Abb. 4.7–40: Metabolitenverteilung (% TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 6 gleichen Oberbodensäulen der Versuchsreihe IV, Säulen 1–6, geordnet nach Bodentyp	297
Abb. 4.7–41: Zunehmende mittlere NA-Konzentration im Sickerwasser mit steigender TNT-Dotierung der Versuchsreihe V	298
Abb. 4.7–42: Mittlere Nitroaromatenkonzentration ($\mu\text{g TNT-Ä./l}$) im Sickerwasser am Beispiel der Säulengruppe S, geordnet nach Dotierungsmenge (Abbildung oben).	301
Abb. 4.7–42: Mittlere Nitroaromatenkonzentration ($\mu\text{g TNT-Ä./l}$) im Sickerwasser, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen, mit 5-fach zunehmender Dotierungsmenge (Abbildung unten)	301
Abb. 4.7–43: Metabolitenverteilung (% TNT-Ä.) im Sickerwasser, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen, mit 5-fach zunehmender Dotierungsmenge	302
Abb. 4.7–44: A-DNT-Fracht ($\mu\text{g TNT-Ä.}$) in Abhängigkeit der gesamten NA-Fracht im Sickerwasser	302
Abb. 4.7–45: Konzentrationsverlauf im Sickerwasser ($\mu\text{g TNT-Ä./l}$) am Beispiel der Säule 10 K.....	304
Abb. 4.7–46: Mittlere Nitroaromatenfracht (mg TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen, mit 5-fach zunehmender Dotierungsmenge. Halblogarithmische Darstellung.....	307
Abb. 4.7–47: Metabolitenverteilung (% TNT-Ä.) im Boden, Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen, mit 5-fach zunehmender Dotierungsmenge	307
Abb. 4.7–48: A-DNT-Fracht (mg TNT-Ä.) in Abhängigkeit der gesamten NA-Fracht im Boden. Mittelwert aus jeweils 5 unterschiedlichen Oberbodensäulen, bei 5-fach zunehmender Dotierungsmenge	308



Tabellenverzeichnis

Tab. 2.2–1: Höchste gefundene Stoffkonzentrationen im Boden, Grund- und Flusswasser verschiedener Rüstungsaltslasten.....	12
Tab. 2.4–1: Physikalisch-chemische Kennwerte ausgesuchter Nitroaromaten	23
Tab. 2.5–1: Toxizitätskategorien und LD ₅₀ -Werte von Explosiv- und verwandten Stoffen und deren Einstufung des cancerogenen Potentials	27
Tab. 2.5–2: Besonderheiten bei der Prüfvertableitung für rüstungsaltslastenrelevante Stoffe	29
Tab. 2.5–3: Ökotoxikologische Bewertungen von Explosiv- und verwandten Stoffen	30
Tab. 2.6–1: Physikalisch-chemisches Umweltverhalten ausgewählter Nitroaromaten	31
Tab. 2.6–2: K _D -Werte für homoionisch belegte Tonminerale	42
Tab. 2.7–1: Nutzungsbezogene Richt- und Eingreifwerte in der Rüstungsaltslastensanierung.....	47
Tab. 2.7–2: Derzeitige TRD-Werte und Prüfwerte für den Boden laut BBodSchV (1999)	48
Tab. 2.7–3: Trinkwasser-Vorsorgewerte und Grundwasser-Geringfügigkeits-schwellenwerte	49
Tab. 2.7–4: Internationale Eingreifwerte, Richtwerte, Grenzwerte und Richtwertvorschläge von Explosiv- und verwandten Stoffen.	51
Tab. 3.2–1: Größe und Ausmaße der Stahlröhren.....	58
Tab. 3.4–1: Kalibrationsreihe und Kalibrationsmethoden der Gipsblockelektroden	65
Tab. 3.5–1: Versuchsparameter und Dotierungen	77
Tab. 3.6–1: Proben- und Versuchsreihensystematik.	84
Tab. 3.7–1: Arbeitsbedingungen HPLC, Anionen	100
Tab. 3.7–2: Arbeitsbedingungen HPLC, Nitroaromaten.....	103
Tab. 3.7–3: Arbeitsbedingungen GC, Nitroaromaten.....	106
Tab. 3.7–4: Auflistung aller in den Versuchsreihen genutzten Labor- und Feldgeräte	109
Tab. 3.8–1: Übersicht der Tonmineralspektren aller Böden in prozentualer Verteilung.....	111
Tab. 3.8–2: Bb: Bodenphysikalische Kennwerte.....	114
Tab. 3.8–3: Bb: Organische und anorganische Makronährstoffe.....	115
Tab. 3.8–4: Bb: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	115
Tab. 3.8–5: Bb: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.	115
Tab. 3.8–6: Bb: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	116
Tab. 3.8–7: Bs: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.	117
Tab. 3.8–8: Bs: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	118
Tab. 3.8–9: Bs: Organische und anorganische Makronährstoffe	118
Tab. 3.8–10: Bs: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	119
Tab. 3.8–11: Bs: Bodenphysikalische Kennwerte. Gesamtporenvolumen: 45,2 %	120
Tab. 3.8–12: K: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.	123



Tab. 3.8–13: K: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	123
Tab. 3.8–14: K: Organische und anorganische Makronährstoffe.....	124
Tab. 3.8–15: K: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	124
Tab. 3.8–16: K: Bodenphysikalische Kennwerte.....	125
Tab. 3.8–17: L: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	129
Tab. 3.8–18: L: Organische und anorganische Makronährstoffe.....	130
Tab. 3.8–19: L: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.....	130
Tab. 3.8–20: L: Bodenphysikalische Kennwerte.....	131
Tab. 3.8–21: L: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	131
Tab. 3.8–22: S: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.....	134
Tab. 3.8–23: S: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	134
Tab. 3.8–24: S: Bodenphysikalische Kennwerte.....	135
Tab. 3.8–25: S: Organische und anorganische Makronährstoffe.....	136
Tab. 3.8–26: S: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	137
Tab. 3.8–27: YY: OS, Kalk, pH, LF, KAK.....	140
Tab. 3.8–28: YY: Organische und anorganische Makronährstoffe.....	142
Tab. 3.8–29: YY: Schwermetallbelastung im Königswasserextrakt.....	142
Tab. 3.8–30: YY: Bodenphysikalische Kennwerte.....	144
Tab. 3.8–31: YY: Mangan- und Eisenanteile in den Horizonten verschiedener Aufschlüsse.....	144
Tab. 4.1–1: Jahres-Durchschnittstemperaturen 1995–1998.....	152
Tab. 4.1–2: Sickerwasserhöhen der 6 Lysimeterböden im Untersuchungszeitraum 3 Jahre.....	159
Tab. 4.2–1: Versuchsparameter Lösungskinetik.....	161
Tab. 4.2–2: Methodischer Vergleich der TNT-Gehaltsbestimmung in Lösung und der Waagedifferenz am Makrokorn vor und nach Versuchsdurchführung.....	162
Tab. 4.2–3: Theoretische TNT-Teilchenanzahl in Abhängigkeit von der Teilchengröße, der geometrischen Form und der Einwaage.....	164
Tab. 4.2–4: Benetzbare TNT-Oberfläche o in mm^2	164
Tab. 4.2–5: Beispiele zur Berechnung der korngößenspezifischen TNT-Lösungsdauer....	173
Tab. 4.3–1: Verschiedene Adsorptionskoeffizienten und -isotherme im Vergleich.....	178
Tab. 4.3–2: Korrelationskoeffizienten „R“ diverser Bodenparameter mit dem linearen K_D -Wert und der maximalen TNT-Sorptionskapazität nach Langmuir $C_{F\text{max}}$	183
Tab. 4.3–3: Mittlere Austauschkapazitäten von Tonmineralen (SCHEFFER / SCHACHTSCHABEL 1984: 83, [2018: 175]).....	189
Tab. 4.3–4: Kationenaustauschkapazität der Tonminerale.....	190
Tab. 4.4–1: Wiederfindungsraten und TNT-Verteilung in Prozent TNT-Äquivalenten.....	194
Tab. 4.4–2: Wiederfindungsraten in % (TNT-Äquivalenten) und Metabolitenverteilung, aufgeteilt nach Sickerwasser, Boden und Phytomasse.....	207



Tab. 4.5–1: Phytomasse, Nitroaromatengehalte (mg/kg TS) und Austragsfrachten (µg TNT-Äquivalente)	212
Tab. 4.6–1: Retardationsfaktor (R_d) der Böden der Versuchssäulen II (1m-Säulen), gelöste Dotierung, 60 Tage Beregnung 24 mm/d	224
Tab. 4.6–2: R_d -Werte der Versuchsreihe II im Vergleich mit mathematischen R_d -Berechnungen	225
Tab. 4.6–3: Retardationsfaktor (R_d) der Böden der Versuchssäulen III–V (0,3 m-Säulen), gelöste Dotierung, 60 Tage Beregnung 24 mm/d	233
Tab. 4.6–4: R_d -Werte der Versuchsreihe III (Dotierungsform) im Vergleich mit mathematischen R_d -Werten.....	234
Tab. 4.6–5: R_d -Werte der Versuchsreihe IV (zunehmende Beregnungsunterbrechung) im Vergleich mit mathematischen R_d -Berechnungen	235
Tab. 4.6–6: R_d -Werte der Versuchsreihe V (steigende Dotierung) im Vergleich mit mathematischen R_d -Berechnungen	237
Tab. 4.7–1: Auflistung aller weiteren Metaboliten, die nicht mit dem Routine-Standard erfasst wurden	250
Tab. 4.7–2: Wiederfindungsraten in % (TNT-Äquivalenten) und Metabolitenverteilung, aufgeteilt nach Sickerwasser, Boden und Phytomasse	252
Tab. 4.7–3: Frachtsummen im Sickerwasser der Säulen 1 und 7 in µg TNT-Ä.	285
Tab. 4.7–4: Metabolitenverteilung im Sickerwasser der Säulen 1 und 7 in %	287
Tab. 4.7–5: Sickerwassermengen in der Versuchsreihe 1 bis 11 (kleine Säulen)	291
Tab. 4.7–6: Beispiele für maximale NA-Konzentrationen im Sickerwasser in mg / l bei vorgegebener Feststoffdotierung.....	299
Tab. 4.7–7: Säule mit maximaler A-DNT-Fracht (µg TNT-Ä) im Sickerwasser für jeden Bodentyp der Versuchsreihe V	305



Abkürzungsverzeichnis

$\partial f_{(c)} / \partial c$	Ableitung der Isothermen Funktion	c	Konzentration
v_a	Abstandsgeschwindigkeit	$c_{(o)}$	Konzentration TNT gelöst, oberflächenabhängig
v_c	Geschwindigkeit der Schadstofffront	$c_{(l)}$	zeitabhängige Lösungskonzentration von TNT
v_f	Filter-, Darcygeschwindigkeit	c_a	Schadstoffkonzentration in Luft
ρ_s	trockene Bodendichte	CAS	Chemical Abstract Service
1,3,5-TNB	1,3,5-Trinitrobenzol	c_{as}	Schadstoffkonzentration in Bodenluft
1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzol	C_F	Festphasenkonzentration
1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzol	C_{F2}	Festphasenadsorptiv-Konzentration (mg/kg)
2,4,6-TNT	2,4,6-Trinitrotoluol	C_{Fmax}	maximale Sorptionskapazität (nach Langmuir in mg/kg)
2,4-DA-6-NT	2,4-Diamino-6-Nitrotoluol	C_{Fmin}	minimale Sorptionskapazität
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol	c_g	Schadstoffkonzentration im Grundwasser
2,5-DNT	2,5-Dinitrotoluol	C_L	Lösungskonzentration (mg/l)
2,6-DA-4-NT	2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	C_{Lsg}	Lösungskonzentration (mg/l)
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluol	C_{max}	maximale Löslichkeit von TNT
2-A-4,6-DNT	2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	C_{org}	organischer Kohlenstoffgehalt
2-A-4NT	2-Amino-4-Nitrotoluol	c_s	Schadstoffkonzentration im Boden
2-A-6NT	2-Amino-6-Nitrotoluol	c_w	Schadstoffkonzentration im Bodenwasser
2-A-DNT	2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	c'_w	Schadstoffkonzentration im Bodenwasser modifiziert
2-NT	2-Nitrotoluol	d	Dichte
3,4-DNT	3,4-Dinitrotoluol	d	Durchmesser
3,5-DNT	3,5-Dinitrotoluol	d	Tag
3-NT	3-Nitrotoluol	d'	Durchmesser teilchenabhängig
4-A-2,6-DNT	4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	DAD	Photodiodenarray-Detektor
4-A-2NT	4-Amino-2-Nitrotoluol	DAG	Dynamit-Aktien-Gesellschaft
4-A-DNT	4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	DA-NT	Diaminonitrotoluole (Sammelbegriff)
4-NT	4-Nitrotoluol	DBK	Durchbruchskurve
a	Jahr	dc/dt	Konzentrationsänderung zeitabhängig
AAS	Absorptionsspektrometer	dc/dx	Konzentrationsgradient
A-DNT	Aminondinitrotoluole (Sammelbegriff)	DCM	Dichlormethan
ANT	Aminonitrotoluole (Sammelbegriff)	DIN	Deutsches Institut für Normung
Aqua dest.	Aqua destillata (Dest. Wasser)	D_m	molekularer Diffusionskoeffizient
b	versuchabhängige Konstante		
Bb	Basaltbraunerde		
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung 1999		
BGA	Bundesgesundheitsamt		
Bs	Buntsandsteinbraunerde		
B-Wert	Besorgniswert		



D-NT	Dinitrotoluole (Sammelbegriff)	KAK _{pot}	Potentielle Kationenaustauschkapazität
DVWK	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau	K _{as}	Boden-Bodenluft-Verteilungskoeffizient
DWD	Deutscher Wetterdienst	K _D	linearer Adsorptionskoeffizient
ECD	Elektroneneinfang-detektor	K _D *	Modifizierte Lineare Adsorptionsisotherme
EL	elektrische Leitfähigkeit	k _f	gesättigte Wasserleitfähigkeit
ET	Evapotranspiration	K _F	Freundlich'scher Adsorptionskoeffizient
ET _{pot}	potentielle Evapotranspiration	K _G	Lösungskonzentration mit 50% belegten Sorptionsplätzen (nach Langmuir)
ET _{real}	reale Evapotranspiration	K _H	Henry-Konstante
F&E	Forschung und Entwicklung	K _L	Langmuir'scher Adsorptionskoeffizient
FK	Feldkapazität	K _{OC}	Adsorptionskoeffizient an der organischen Substanz
f _{OC}	Gehalt organischen Kohlenstoffs	k _u	ungesättigte Wasserleitfähigkeit
FoBIG	FORSCHUNGS- UND BERATUNGS-INSTITUT GEFAHRSTOFFE GmbH	L	Parabraunerde
FP	Feinporen	L _d	Lagerungsdichte
F _{p02}	Füllpulver 1902 (TNT)	LD ₅₀	Mittlere letale Dosis für 50%
GC	Gaschromatograph	Ld _{eff}	effektive Lagerungsdichte
GOF	Geländeoberfläche	LF	elektrische Leitfähigkeit
GP	Grobporen	LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt
GPV	Gesamtporenvolumen	LK	Luftkapazität
GW	Grundwasser	M	Molarität, molar (mol/l)
H	Henry-Konstante	<i>m</i>	Massenstrom des gelösten Stoffes
h	Stunde	m _A	arithmetischen Mittel
HBM	Human-Biomonitoring-Werte	MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Hexyl	Hexanitrodiphenylamin	MESZ	Mitteuropäische Sommerzeit
HIM-ASG	Hessische Industriemüll Altlasten-Sanierungs-Gesellschaft	MEZ	Mitteuropäische Zeit
HLFU	Hessisches Landesamt für Umwelt	m _G	geometrisches Mittel
HLUG	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie	m _H	harmonisches Mittel
HMLULuF	Hessisches Ministerium für Landesentwicklung, Umwelt, Landwirtschaft und Forsten	MNT	Mononitrotoluole (Sammelbegriff)
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	m _O	oberflächenabhängiges Mittel
IFUA	Institut für Umwelt-Analysen GmbH	MP	Mittelporen
K	Kolluvium, Kolluvisol	N	Anzahl
KAK	Kationenaustauschkapazität	N	Niederschlag
KAK _{ef}	Effektive Kationenaustauschkapazität	n	Freundlich'sche Materialkonstante



n.a.	nicht analysiert	t_{\max}	Tageshöchsttemperatur
n.b.	nicht bestimmbar	t_{\min}	Tagestiefsttemperatur
NA	Nitroaromaten (Sammelbegriff)	TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
n_e	effektive Porosität	TNT-Ä.	2,4,6-Trinitrotoluol-Äquivalent
nFK	nutzbare Feldkapazität	TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
nFK _{We}	nutzbare Feldkapazität im effektiven Wurzelraum	TRD	tolerable resorbierte Dosis pro Tag
NT	Nitrotoluol	TRI	2,4,6-Trinitrotoluol (Trivialname)
N _v	Niederschlag in der Vegetationsperiode	TRK	Technische Richtkonzentration
O	Oberfläche (Berechnungswert)	US-EPA	United States Environmental Protection Agency
OS	organische Substanz	UV	Ultraviolette Strahlung
p	Stoffpartialdruck in Gasphase	UV-D	UV-Detektor
p.a.	pro analysis	V	Verdunstung
pF	dekadischer Logarithmus der Wasserspannung	V	Volumen
pH	potentia hydrogenii	V-Wert	Vorsorgewert
P _{OW}	n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient	WASAG	Westfälisch-Anhaltische-Sprengstoff AG
ppm	parts per million	WFR	Wiederfindungsrate
PV	Porenvolumen	WK	Wasserkapazität
P-Wert	Prüfwert	W _{pfi}	dekadischer Logarithmus des pflanzenverfügbaren Bodenswassers
PWP	permanenter Welkepunkt	WRB	IUSS Working Group (2015): World Reference Base for Soil Resources
R _d	Retardationsfaktor	WTW	Wissenschaftliche-Technische Werkstätten GmbH
R _{d'}	modifizierter Retardationsfaktor	YY	Auftragsboden, Kultusol
RDX	Royal Demolition Explosive = Hexogen, 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazinan	z	TNT-Einwaage (Berechnungswert)
R _f	Retardationsfaktor		
S	Pseudogley, sekundär		
SV	Substanzvolumen		
t	Zeit		
TAT	Tri-Aminio-Toluol		
TDI	Tolerable Daily Intake (toxikologisch duldbare tägliche Körperdosis)		
TE	Toxizitäts-Äquivalent		

Bodenkundliche Abkürzungen entsprechen AG Bodenkunde (1982, 1994, 2005)





1. Einleitung

Die Umweltfolgen der beiden Weltkriege mit ihren Rüstungsaltslasten sind bislang noch nicht bewältigt, auch wenn inzwischen die größten „hot spots“ erfasst, erkundet bewertet und weitgehend saniert sind. Neben den Rüstungsproduktionsstandorten sind noch die vielen Testgebiete, Truppenübungs-, Schieß-, Spreng und Brandplätze der Nachkriegszeit bis heute zu nennen. Hinzu kommen Gebiete mit bedeutenden Kampfhandlungen und bombardierte Flächen. Eine Bestandsaufnahme des Umweltbundesamtes 1996 nennt 3.240 Rüstungsaltslastenverdachtsstandorte (KLATT / BAUSINGER 2016: 108). Zahlreiche der in diesem Rahmen erfassten Standorte sind noch gar nicht bzw. noch nicht abschließend erkundet worden (SCHREITER 2019: 143). Die Zahl dürfte deutlich höher ausfallen, werden alle sprengstoffbelasteten Flächen hinzuaddiert.

Bei der Sprengstoffherstellung in den Rüstungsbetrieben fielen Abwässer und Neutralisationschlämme aus der Produktion an, teils zur Entfernung unerwünschter Isomere, teils aufgrund üblicher Produktionsschritte. Unter Kriegsbedingungen gab es auch vermehrt unsachgemäße Handhabungen, die zu einer Verteilung der Sprengstoffe auf angrenzende Flächen führten. Nach Kriegsende erfolgte die Delaborierung der Anlagen durch die Alliierten. Hierbei kam es oftmals zur Sprengung oder Zerstörung der Produktionsstätten und der übriggebliebenen Kampfmittel, was zusätzlich eine Flächenbelastung nach sich zog.

Die Vernichtung von Rüstungspotentialen und die Sprengung von Wehrmachts- und Marinemunition waren ein Anliegen der Siegermächte auf beiden Seiten Deutschlands. Neben den größeren, bekannten Standorten der Rüstungsbetriebe sind es aber gerade auch viele teils unbekannte Sprengplätze, auf denen von den Alliierten u.a. auch kleinere Infanteriearsenale der Wehrmacht vernichtet wurden. Bei jeder unkontrollierten Sprengung wird nicht immer die komplette Munition zur Explosion gebracht. Ein Teil verbleibt als Blindgänger, ein Teil detonierte „low-order“, unter unvollständiger Umsetzung des enthaltenen Sprengstoffs (Deflagration) (LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009b: 30). Die Blindgänger unterliegen der Korrosion und der Freisetzung der Explosivchemikalien (BÖRGER (1998: V35). Durch Lösungsprozesse gelangen diese in die Umwelt, was teils auch erst viele Jahrzehnte später geschieht und bis heute andauert. Aber auch bei jeder High-Order-Detonation verbleiben 0,003 % der Füllung als Rückstand, was zumindest je nach Größe, einige Milligramm ausmacht (LfU, Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009b: 30). Die Sprengstoffbelastung vieler Flächen ist ein Problem, welches uns noch viele Jahrzehnte beschäftigen wird.

Der bedeutendste Sprengstoff war TNT. Etwa 800.000 t wurden im 2. Weltkrieg hergestellt. Dies entspricht 50% der einschließlich Streckmittel produzierten Sprengstoffgesamtmenge von 1,6 Mio. Tonnen (SCHNEIDER 1996: 40).

Allein bei der Herstellung von TNT gibt es verschiedenste produktionsbedingte Zwischenstufen und unerwünschte Isomere. Nach der Freisetzung der Sprengstoffe in die Umwelt unterliegen diese verschiedensten Transformationen. Der natürliche (komplette) Abbau ist gerade bei TNT unter normalen Bedingungen nicht gegeben.

Nahezu alle sprengstofftypischen Verbindungen, inklusive der Auf- und Abbauprodukte, wirken toxisch. Einige von ihnen auch kanzerogen. Die toxische Wirksamkeit der einzelnen Substanzen unterscheidet sich um rund 1–2 Zehnerpotenzen voneinander.

Die Rüstungsproduktion war auf große Grundwasservorkommen für die Sprengstoffherstellung angewiesen. Die Ansiedlung der Betriebe ist daher eng verbunden mit bedeutenden Grund- und Trinkwassergebieten. Selbst Tiefbrunnen von 150 m Tiefe weisen inzwischen teils deutliche Konzentrationen von sprengstofftypischen Verbindungen auf (PIEH 2005: 146).

Einmal in die Umwelt freigesetzt, kommt es zur Verlagerung der Sprengstoffe mit dem Sickerwasser. Gerade bei TNT, sofern es als Festsubstanz vorliegt, sind die Lösungs- und Verlagerungsprozesse teils sehr langsam. Es kann viele Jahre, Jahrzehnte oder je nach Standortgegebenheiten auch Jahrhunderte dauern, bis der Sprengstoff und seine Metaboliten in bedeutenden Mengen in das Grund- und Trinkwasser gelangen. Genau dieser Weg, insbesondere das initiale Stadium, soll in dieser Arbeit näher untersucht werden.

1.1 Stand der Forschung

Zu Beginn der Arbeiten lagen weitaus weniger wissenschaftliche Publikationen zur Mobilität von Nitroaromaten vor, als es nun beim Abschluss der Fall ist. Die Datendichte zur Mobilität von TNT und seinen Metaboliten in ungesättigten Systemen und ungestörten Bodensäulen bleibt weiterhin sehr gering. Bislang konnte jedoch keine Untersuchung gefunden werden, die sich mit Freilandversuchen über einen längeren Zeitraum an ungestörten Böden und einer TNT-Feststoffdotierung beschäftigt hat.

Die Liste der Arbeiten, die sich in Laborversuchen mit dem Sorptionsverhalten von TNT in natürlichen Böden und Sanden sowie mit der mikrobiellen und photochemischen Transformation beschäftigen ist lang. Ein kleiner Überblick hierzu: McCormick et al. 1976, Spangord et al. 1980, Parris 1980, Pennington 1988, Neumeier et al. 1989, von Löw et al. 1989, Rosenblatt et al. 1991, Lenke et al. 1993, Duque et al. 1993, Stoffers / Winterberg 1993, Gorontzy et al. 1994, Bradley et al. 1994, Heijman et al. 1995, Breitung et al. 1995, Bruns-Nagel et al. 1996, Rippen 1996, Wolff-Boenisch et al. 1996, Krumholz et al. 1997, Lee et al. 1997, Szöcs 1999, 2014, GFI 2008, HMFUELuV 2009, Jänig 2018.

Zur Mobilität von TNT oder anderen Sprengstoffen gibt es diverse Untersuchungen. In vielen Arbeiten werden Säulenversuche zur Beschreibung der Verlagerungscharakteristika eingesetzt. Der Schwerpunkt vieler Arbeiten ist auf das Migrationsverhalten der Sprengstoffe unter gesättigten Bedingungen gerichtet, mit dem Hintergrund der Verlagerung im Grundwasser, sowohl im Porengrundwasserleiter als auch im Festgestein. Häufig wird auch bereits gelöster Sprengstoff für die Säulenversuche eingesetzt:

Comfort et al. (1995) haben Versuche mit 150 g feuchten Boden in gepackten Plexiglas-Bodensäulen von 5 cm Durchmesser und 8 cm Länge bei ungesättigten Bodenverhältnissen durchgeführt. Hierbei wurde nicht kontaminiertes Bodenmaterial oder eine Schichtung aus kontaminiertem und nicht kontaminiertem Bodenmaterial eingesetzt. Das Porenvolumen lag zwischen 22 und 50 % und wurde 3-fach beregnet.

Volz (1995) setzte in seinen Arbeiten mit gefüllten 20 cm Säulen bei gleichmäßiger TNT-Dotierung einen schluffigen Sand mit unterschiedlichen Zuschlägen an Ton und/oder Kompost ein, um den Einfluss der Zuschlagsstoffe zu untersuchen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden 25 cm belastete, ungestörte Böden aus Stadtallendorf in Säulen perkoliert. Zudem wurden unbelastete, ungestörte Böden mit steigenden TNT-Mengen dotiert. Die Versuche fanden unter weitgehend gesättigten Bedingungen statt mit kontinuierlichem Perkulationsfluss. Die Arbeiten von Volz (1995) mit teils ungestörten kleinen Bodensäulen und einer Feststoffdotierung kommen dem hier vorliegenden Versuchsansatz am nächsten.

Hildenbrand / Luckner (1995) beschreiben laborativ das Migrationsverhalten sprengstofftypischer Verbindungen unter aeroben Verhältnissen in 50 cm lange Säulen, gefüllt mit Fein- und Mittelsanden aus Grundwasserleitern.

Selim et al. (1995) untersuchten das Transportverhalten von TNT in mit Boden oder mit einem Sand-Bentonit gepackten Säulen unter ständigem Fluss.

Hennecke (2008, 2008b) beschreibt an zwei Rüstungsaltslastenstandorten zweijährige Lysimeterversuche der zurückliegenden Jahre. Bei dem Boden in den 1,20 m langen Säulen vom Standorten Torgau / Elsnig handelt es sich um einen sandigen, humusarmen Boden eines Brandplatzes mit extrem hohen TNT-Gehalten von 1 bis zu 10 g (!) / kg Boden sowie um den gleichen, aber unbelasteten Boden, der mit 20 cm belasteten Boden überdeckt wurde und somit ebenfalls sehr hohe Gehalte an STV erreicht. Die beiden sandigen Böden aus dem Standort Stadtallendorf stammen aus dem Bereich der „Tri-Halde“ und sind ebenfalls stark belastet (25–100 mg TNT / kg). Auf den schwach belasteten Boden aus der Münchbachau wurde zusätzlich eine hochkontaminierte Bodenschicht mit MNT und DNT dotiert.

Das LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009) hat großmaßstäbige Perkolationsversuche an gefüllten 1, 2 und 3 m langen Stahlsäulen mit belastetem Boden durchgeführt. Hauptziel war es, verschiedene Untersuchungsmethoden miteinander zu vergleichen. An den unterschiedlich langen Säulen sollte die Auslaufkonzentration ermittelt werden, um diese mit der Transportstrecke und weiteren Labor- und Felddaten zu korrelieren.

In den Arbeiten von Jänig (2018) wurden großmaßstäbige Säulenversuche durchgeführt, mit ungestörten Böden aus Kernbohrungen. Die überwiegend sandigen, bis reinsandigen Böden mit (geringen) Tonanteilen wurden mit belastetem Grundwasser perkoliert, mit einem 100-fach höherem hydraulischen Gradienten als er am Standort vorliegt. Die Ergebnisse zur Retardationsbestimmung dienen dem Verständnis und der Prognose der seit 1918–1922 entstandenen Ausbreitungsfahne im Rahmen der Versickerung von Delorationswässern (TNT, DNT und DNB). Gerade auf die geringe Datendichte von Langzeitstudien wird durch Jänig (2018: 226) hingewiesen: „... da vergleichbare Untersuchungen hinsichtlich Umfang der NAV, Vergleichbarkeit mit jahrelangen Datensätzen aus situ-Bedingungen sowie die hohe Standortbezogenheit in dieser umfassenden Art ... bislang nicht durchgeführt bzw. zumindest nicht veröffentlicht wurden.“

Das Ziel mancher zumeist projektbezogenen Arbeiten ist es auch, das laborativ ermittelte Transportverhalten in ein Simulationsmodell zu überführen, um hieraus eine Gefährdungsabschätzung und eine Prognose über die weitere Stoffausbreitung geben zu können:

Auf dem Rüstungsaltslastenstandort Torgau-Elsnig wird unter Mitarbeit von Tränckner die Mobilität des Sprengstoffes RDX untersucht (GFI 2008). Die 10 cm * 50 cm Edelstahlsäulen werden in den Versuchsreihen von unten nach oben bewässert, also unter gesättigten Verhältnissen, mit einer Fließrate von 0,5 m / d. Kontaminiertes Bodenmaterial wurde nass eingebaut und verfestigt. Ähnliche gesättigte Säulenversuche erfolgten am Standort Stadtallendorf am Festgestein des Buntsandsteins, u.a. mit TNT, um das Sorptions- und Transportverhalten zu untersuchen (HMfUeLuV 2009). Am gleichen Standort, in der Kleinniederung, wurden an unbelasteten Auelehmen und Auensedimenten das Transport- und Abbauverhalten untersucht sowie die Möglichkeit der Eluation mit Alkoholen. Im Fokus standen hierbei die polaren sprengstofftypischen Verbindungen wie 2-MNT (HMfUeLuV 2009).

Einen ganz anderen methodischen Untersuchungsansatz, jedoch mit gleicher Blickrichtung auf das Transportverhalten von Nitroaromaten in belasteten Böden eines Rüstungsaltslastenstandortes und einer abschließenden Gefährdungsabschätzung geben folgende Arbeiten:

Szöcs (1999) hat an mehreren belasteten Böden am Rüstungsaltslastenstandort Stadtallendorf auf dem DAG-Gelände Boden- und Sickerwasser mit Hilfe von Saugkerzen und mit Trichterlysometern gewonnen. Hierbei wurde gleichzeitig versucht, einen witterungsbedingten Einfluss auf die Nitroaromatenkonzentration und die NA-Fracht herauszuarbeiten, weshalb Niederschlags- und Wetterdaten mit aufgezeichnet wurden.

Bausinger (2007) hat ebenso mit Saugkerzen die Bodenlösung belasteter Flächen auf dem Rüstungsaltslastenstandort der Espagit AG in Hallschlag zwei Jahre lang untersucht. Die Kli-

madaten wurden ebenfalls aufgenommen, um einen Witterungseinfluss herausarbeiten zu können.

Mit der Korngrößenabhängigen Lösungskinetik hat sich Thiel (1996) beschäftigt. Hierbei wurden 3 verschiedene Korngrößen von TNT in kleinen 10 * 10 cm mit Quarzsand gefüllten Säulen unter naturnahen, variierenden, ungesättigten Bedingungen untersucht. Auch die Lösungskinetik von alten TNT-Fundstücken wurde mit frisch hergestelltem Material verglichen. In den letzten Jahren wird vermehrt ein Augenmerk auf größere Sprengstoffrückstände auf und im Boden gelegt. Das LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009b) hat für die Erarbeitung einer Arbeitshilfe gezielt Sprengplätze untersucht und hier auch erkennbare Sprengmittelrückstände gefunden. In Goletz et al. (2019) werden die Möglichkeiten zur Absiebung von Kampfmittelbruchstücken größer 2 cm genannt. Das LfU (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2009c) hat kleine Versuchssäulen mit Sand und größeren Sprengstoffbrocken gefüllt und anschließend Eluationsversuche mittels Handbesprühung durchgeführt. Die Eluationsergebnisse wurden auf die Sprengstoffoberfläche umgerechnet, um einen standortbezogenen Austragswert zu erhalten.

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Problemstellung

Im Zusammenhang mit der Grund- und Trinkwasserbelastung wird immer wieder auch der „Natural Attenuation“ (NA), der natürliche Abbau und Rückhalt von Schadstoffen im Boden diskutiert. Zusammen mit den toxikologischen Bewertungen, den Bodenprüfwerten und den Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser sowie den toxikologisch begründeten und nicht begründeten Vorsorgewerten im Trinkwasser wird versucht, bei Sanierungen eine geeignete Belastungsgröße herauszufinden, die im Boden verbleiben kann, ohne das Grund- und Trinkwasser mittel- und langfristig übermäßig zu belasten. Ab welchem Bodenbelastungswert soll saniert werden? In Stadallendorf lag dieser Grenzwert zum Zeitpunkt der Sanierung für gering belastete Böden in Höhe des Prüfwertes ($> 1 \text{ mg TNT-TE} / \text{kg Boden}$) bis hin zum nutzungsbezogenen Eingreifwert von beispielsweise $20 \text{ mg TNT-TE} / \text{kg Boden}$ für Wohnbereiche (WEIß 2007: 2). Bei Überschreitung des nutzungsbezogenen Eingreifwertes für Boden oder bei Überschreitung des grundwasserrelevanten Eingreifwertes von beispielsweise $50 \text{ mg} / \text{kg}$ (Summe NA) wurde der Boden saniert (KOCH et al. 2005: 248). Böden unterhalb dieser Grenzwerte wurden liegengelassen. Es gibt keine 0-Sanierung, es bleibt immer etwas auf der Fläche zurück. Bei der Quellsanierung des DAG-Geländes in Stadallendorf wurden die Schadstoffe zu etwa 80 % beseitigt und die prognostizierte Zeit bis zum Erreichen von Sanierungszielen (GFS, GOW) beträgt > 250 Jahre (HMFUELUV 2009: VIII).

Was passiert auf den Sprengplätzen und den vielen kleineren ähnlich belasteten Flächen, auf den überwiegend eine oberflächliche oder oberflächennahe Sprengstoffkontamination in Form von Feststoffbruchstücken vorliegt? Teils erscheint eine flächige Bodensanierung auf diesen Flächen aufgrund heterogener, nesterartiger Punktbelastungen zu kostenintensiv.

Zielsetzung

Genau an diesen Punkten setzt einer der Untersuchungsschwerpunkte der Lysimeterversuche an. Es werden unbelastete Böden mit relativ geringen Mengen mit TNT kontaminiert, in einem Belastungsbereich, der häufig unter dem Sanierungsgrenzwert liegt. Die Freilandversuche als auch der überwiegende Teil der Laborsäulen wurde mit $2 \text{ mg TNT} / \text{cm}^2$ dotiert. Dies entspricht einer Menge von $13 \text{ mg TNT} / \text{kg Boden}$ (große Versuchssäulen 100 cm) bis zu $40 \text{ mg TNT} / \text{kg Boden}$ (kleine Versuchssäulen 35 cm).



Z 1: Was passiert bei einer relativ geringen Kontamination nach der Durchströmung einer natürlichen Bodensäule im Initialstadium?

Z 2: Mit welchen Belastungen ist im Auslauf in 1 m Tiefe zu rechnen?

Z 3: Welche Transformationsprozesse greifen, bevor das belastete Sickerwasser die belebte Bodenzone verlässt und in die relativ unbelebtere Schicht der (beispielsweise) Sande und des Festgesteins gelangt?

Z 4: Welche Unterschiede zeigen sich bei belasteten, im Vergleich zu unbelasteten Böden?

„Aufgrund ihrer Ökotoxizität (...) ist es für die Abschätzung des Gefährdungspotentials für das Grundwasser von Bedeutung, den Kontaminationspfad dieser Stoffe von ihrem Eintrag in den Oberboden bis hin zur gesättigten Zone zu betrachten und ihre Mobilität oberhalb des Grundwassers zu untersuchen (WOLFF-BOENISCH et al. 1996: 63).“

Ein Hauptziel ist eine Langzeituntersuchung an unbelasteten natürlichen Böden in großmaßstäblichen Säulenversuchen unter natürlichen Bedingungen (Freilandversuch) mit einer TNT-Dotierungsform als Festsubstanz durchzuführen. Sorptionskoeffizienten werden nach 24 Stunden-Versuchen bestimmt, unbeachtet der Tatsache, dass die Stoffe z.T. schon 50 Jahre in der Umwelt verweilen (COMFORT et al. 1995: 1174).

Auch der **Aspekt der gezielten Berechnungsunterbrechungen** über längere Zeiträume hinweg ist bislang unzureichend beachtet worden und **soll in einer eigenen Versuchsreihe neuere Erkenntnisse liefern**. Ebenso fehlen tiefergehende Untersuchungen zur **Lösungskinetik von TNT**, welche für das Verständnis zum Transportverhalten jedoch unumgänglich sind.

Das Transport- und insbesondere das Umweltverhalten von TNT und weiteren Nitroaromaten soll sowohl unter Labor-, als aber auch unter Freilandbedingungen näher untersucht werden. „..., dass die aus Laborversuchen bekannten Konkurrenzreaktionen zwischen Mikroorganismengruppen, deren Existenz, das quantitative Verhältnis sowie deren räumliche und zeitliche Verteilung unter Feldbedingungen nur grob bekannt sind bzw. nicht gemessen werden können. Schließlich existieren noch Wissenslücken bzgl. des funktionalen Zusammenhanges von am Standort nachgewiesenen Mikroorganismen und tatsächlich stattfindendem Abbau (GRANDEL et al. 2003: 60).“ TNT-metabolisierende Bakterien lassen sich sowohl aus gering belasteten Böden (1–10 mg TNT / kg Boden) als auch aus hoch belasteten Standorten (> 20 mg TNT / kg Boden) isolieren (BREITUNG et al. 1995: 198). TNT-Abbauraten von bis zu 99% innerhalb von 14 Tagen wurden bei in vitro-Versuchen erzielt, während die Abbauraten im Freiland nicht abgeschätzt werden können (NEUMEIER et al. 1989: 36).

Lassen sich witterungs- und niederschlagsbedingte Einflüsse bei der TNT-Mobilität in den verschiedenen Bodentypen herauslesen? In der Natur laufen klima- und standortbedingt weit komplexere Reaktionen ab, als dies unter Laborbedingungen der Fall ist. Thermophile Mikroorganismen zum Beispiel werden nur in Gegenwart von Kompost ihre Arbeit aufnehmen. Eine Sprengstoffverlagerung in gelöster Form zeigt ein anderes Mobilitätsverhalten als in einem Standort mit Kontaminationen in fester Form. Derartige Ergebnisse sind daher nicht ohne Weiteres auf die natürlichen Gegebenheiten des Naturraumes anwendbar. Der Untersuchungsansatz hat nicht das **Ziel**, einzelne Teilprozesse im Boden dezidiert zu untersuchen und zu erklären, sondern **den natürlichen Boden als Komplexsystem zu belassen und ihn als solches mit einem geosystematisch – geographischen Gesamtansatz zu bewerten**. Die Komplexität der Natur ist schwer zu fassen. Allein die unterschiedlichen Prozesse und Mechanismen, die bei unterschiedlichen TNT-Konzentrationen im Boden ablaufen, sind in einem verallgemeinernden Berechnungsmodell unter ungesättigten Verhältnissen kaum realitätsgenau berechenbar.

Untersuchungsansatz und Fragestellungen

Um überhaupt Säulen- und Lysimeterversuche durchführen zu können, muss zuvor eine geeignete Methode zur Probenentnahme für ungestörte Bodensäulen entwickelt werden. Es soll ein aussagekräftiges, möglichst großes Bodenprofil mit einfachen Mitteln gewonnen werden. Der „ungestörte“ Boden, mit all seinen charakteristischen Eigenschaften steht im Mittelpunkt der Betrachtungen.

In jeder Versuchsreihe stammt jeweils eine Bodensäule aus dem DAG-Gelände der Rüstungsaltlast Stadtallendorf und ist entsprechend bereits mit Nitroaromaten vorbelastet. Der Einfluss dieser Vorbelastung soll bezüglich des Transport- und Umweltverhaltens untersucht werden. Lassen sich vielleicht im Anschluss die Ergebnisse von einzelnen Versuchsreihen auch modellhaft für ungesättigte Bodenverhältnisse darstellen? Im Einzelnen soll mit fünf unterschiedlichen Versuchsreihen und verschiedenen Bodentypen nachfolgende Fragestellungen und Ziele verfolgt werden:

- [1] In einem 3-jährigen Freilandversuch wird das Umwelt- und Transportverhalten von TNT in fester Form auf sechs sehr verschiedenartigen Bodentypen in 1 m-Säulen unter natürlichen Witterungsbedingungen beobachtet und bewertet. Der Kernpunkt ist hierbei, die Unterschiede der einzelnen Bodentypen bezüglich der Mobilität von TNT herauszuarbeiten. Welchen Einfluss hat der Witterungsverlauf auf die Schadstoffmobilität und lassen sich Gesetzmäßigkeiten erkennen? Wie hoch sind die bodentypenabhängigen Schadstoffausträge mit dem Sickerwasser, wie sieht die Verteilung am Versuchsende im Boden aus? Welche TNT-Menge und welche Metaboliten werden von Pflanzen bodenspezifisch aufgenommen?
- [2] Im Vergleich dazu soll in einem Laborversuch mit den gleichen Bodentypen (1 m-Säulen) geklärt werden, wie sich der Einfluss einer gelösten TNT-Dotierung auswirkt, bei durchgehender Beregnung von 24 mm / Tag bis zum Austausch des 3-fachen Porenvolumens.
- [3] Einer ähnlichen Fragestellung, nach dem Einfluss der gelösten TNT-Dotierung im Vergleich zur Festform-Dotierung, wird mit kleinen 30–35 cm langen Oberbodensäulen im Labormaßstab nachgegangen. Es soll geklärt werden, ob und wie stark sich der Lösungsprozess des kristallinen TNT auf die tatsächliche Verlagerung auswirkt. Was passiert mit dem Stoff, wenn er bereits gelöst vorliegt? Eine Versuchsreihe wird hierzu an fünf unterschiedlichen natürlichen Oberböden unter sonst gleichbleibenden Laborbedingungen durchgeführt.
- [4] Ein wichtiger Teilaspekt bei den ganzen Untersuchungen ist der Einfluss der Beregnungspause. Lassen sich bei jeweils verdoppelter Beregnungsunterbrechung Gesetzmäßigkeiten herauslesen oder auch berechnen? Welche Frachten und Konzentrationen werden mit dem Sickerwasser verlagert, wenn der Abstand bis zum nächsten Niederschlag (Beregnung) immer größer wird? Und ändert sich hierbei das Umbauverhalten? Ist die Verlagerung mit dem Sickerwasser rein sorptionsgesteuert oder kommt es möglicherweise zu einer Rekrystallisation der Nitroaromaten bei abnehmender Bodenlösung? Für diese Versuchsreihe wurden ebenfalls fünf verschiedenartige Oberbodensäulen von 30–35 cm Länge unter sonst gleichbleibenden Bedingungen der Feststoffdotierung immer 1 Tag lang im Labor bis zum Austausch des 3-fachen Porenvolumens beregnet. Einzige Variable ist die Beregnungsunterbrechung, bis hin zu 8 Wochen. Wie sich in den Sommern 2018 und 2019 herausstellte, mit der extremen Trockenpause also keine ungewöhnliche oder singuläre Situation.
- [5] Soweit aus anderen Forschungsergebnissen bekannt, nimmt die Konzentration in der Bodenlösung bei steigender NA-Konzentration im Boden zu (Szöcs 1999). Lassen

sich ab bestimmten Dotierungsmengen Veränderungen im Sickerwasseraustrag und im Umweltverhalten von TNT erkennen und welchen Einfluss übt die Belastungsgröße auf die Schadstoffmobilität aus? Treten Unterschiede auf, mit Erreichen oder Überschreitung der Dotierungsmenge im Verhältnis zur maximalen Bodensorptionskapazität? Durch veränderte Verhältnisse Sprengstoff – Regenmenge spielt möglicherweise die Lösungskinetik eine Rolle. Wird ein partikulärer Transport erkennbar? Auch hier wurde versucht, eine Antwort auf die Fragen mit Hilfe der kleinen Versuchssäulen unterschiedlicher Oberböden zu geben. Die Versuchsbedingungen mit Feststoffdotierung waren bei allen Säulen gleich, jedoch die Dotierung immer um den Faktor 5 erhöht.

Da bislang Freilandversuche an großmaßstäbigen Säulen mit natürlichen Böden und mit TNT als dotierter Festsubstanz nicht durchgeführt wurden, kommt diesem Untersuchungsansatz ein induktiver Charakter zu. Die Versuchsansätze zur Beregnungsunterbrechung, zur Art der Dotierung und zur steigenden Dotierungsmenge an den kleinen Versuchssäulen sind ebenfalls induktiv zu werten. Gleichfalls die Versuche mit gelöstem TNT auf den großen wie auf den kleinen Bodensäulen wurden vor dem Hintergrund eines komplexen Bodensystems so noch nicht betrachtet. Die Untersuchungen zur Lösungskinetik von TNT wurden ebenfalls induktiv durchgeführt.

Einen eher deduktiven Ansatz haben dagegen die Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit der Nitroaromaten und die Untersuchungen zur Sorptionskinetik der Böden. Überlegungen zur Methodenentwicklung eines halbquantitativen Bestimmungsverfahrens der Nitroaromaten mit einem Polarisationsmikroskop und Gedankenansätze zum optischen TNT- Nachweis und zum Verbleib von TNT im Boden ergänzen die Arbeiten.



2. Rüstungsaltposten

2.1 Definition „Rüstungsaltposten“

„Rüstungsaltposten“ sind als Teil des Gesamtkomplexes „Altlasten“ zu sehen. Bei einem *Altstandort* oder einer *Altlastenverdachtsfläche* muss ein hinreichender Verdacht auf eine wesentliche Beeinträchtigung des Wohles der Allgemeinheit bestehen. Erst nach positiven Untersuchungen eines Altstandortes oder einer Altablagerung, wenn sich der Verdacht bestätigt, kann dieser als „Altlast“ bezeichnet werden. „Alt-“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Anlage stillgelegt ist oder die Ablagerung von Stoffen heute nicht mehr geschieht. Gemäß § 3 Abs. 4; 5 des Bundes- Bodenschutzgesetzes (BBodSchG 1998) handelt es sich bei Altablagerungen um Bodenverunreinigungen, die durch Ablagerung von Abfällen auf stillgelegten Anlagen, Grundstücken oder sonstigen stillgelegten Aufhaltungen oder Verfüllungen entstanden sind. Einzelheiten hierzu regelt üblicherweise die Bundes- Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999), welche aber keine Regelungen oder Definitionen zu dem speziellen Themenbereich Rüstungsaltposten nennt.

Unter „Rüstungsaltposten“ gibt die Bundesregierung (vom 3.4.1991) in einer Bundestagsdrucksache alle Boden- Wasser- und Luftverunreinigungen durch Chemikalien aus konventionellen und chemischen Kampfstoffen an (PREUß 1996: 35). Dabei werden insbesondere chemische Kampfstoffe, Sprengstoffe, Brand-, Nebel- und Rauchstoffe, Treibmittel, Chemikalien, die den Kampfstoffen zur Erreichung taktischer Erfordernisse zugesetzt wurden, produktionsbedingte Vor- und Abfallprodukte sowie Rückstände aus der Vernichtung konventioneller und chemischer Kampfmittel genannt (PREUß 1992: B06-02). PREUß (1990: 9, 1996: 35) erweitert den Begriff Rüstungsaltposten um den „nicht der chemischen Industrie angehörenden Rüstungsbetrieben“.

In Anlehnung an den Sachverständigenrat (1990) werden in NRW Rüstungs- und kriegsbedingte Altlasten definiert als: „...solche Flächen und Standorte ..., die sowohl infolge rüstungsbedingter Anlagen und Aktivitäten als auch ggfs. durch Kriegseinwirkungen derart kontaminiert sind, dass von ihnen Gefahren und Beeinträchtigungen für Mensch und Umwelt ausgehen (MIES / BAUER 1992: C14-01).“ Dazu gehören Standorte der Rüstungsproduktion, ehemalige militärische Anlagen, landesspezifische Industriestandorte mit kriegsbedingtem Gefährdungspotential (durch Bombenangriffe besonders betroffene Anlagen zur Herstellung und Lagerung von Treib- und Schmierstoffen).

In der Definition des Niedersächsischen Umweltministeriums wird eine Rüstungsaltposten als: „...ehemalige Betriebsflächen der Rüstungsindustrie...“ verstanden, „...die insbesondere der Herstellung und Verarbeitung von Explosiv- und Kampfstoffen und deren Vor- und Zwischenprodukten dienen, sowie kontaminierter Flächen, auf denen Kampfmittel gelagert und abgelagert wurden. Im Einzelfall können unsachgemäß entsorgte Betriebsstoffe wie Mineralölprodukte und gefährliche Reststoffe aus der unmittelbaren Produktion von Waffen und Waffenträgern der Einstufung einer Fläche als Rüstungsaltposten rechtfertigen (NIEDERSÄCHSISCHES UMWELTMINISTERIUM (1991), zitiert in WOLLIN 1992: C23-01).“

In Hessen werden ehemalige Rüstungsbetriebe und kriegsbedingte militärische Einrichtungen, auf denen mit rüstungsspezifischen Stoffen umgegangen wurde, als *Rüstungsaltposten* bezeichnet. Davon werden *Militärische Altstandorte* ausgegliedert, welche der militärischen Infrastruktur dienen, wie Kasernen, Depots, Flug- und Übungsplätze (HLUG 2004, 5). Das Handbuch Altlasten (Band 4, Teil 1, Historisch-deskriptive Erkundung von Rüstungsaltposten) gibt Hinweise zu Rüstungsaltposten. Dabei handelt es sich um Grundstücke stillgelegter Anlagen zur Produktion, Verarbeitung, Lagerung und Vernichtung von Sprengstoffen, chemischen Kampfstoffen, Treibladungspulvern, Zündmitteln, pyrotechnischen Sät-

zen sowie Brand- und Nebelmitteln. Weiterhin um Grundstücke stillgelegter Anlagen die zur Herstellung und Erprobung, Entschärfung, Delaborierung, Sprengung und Lagerung von Munition dienten (HESSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT, 1996).

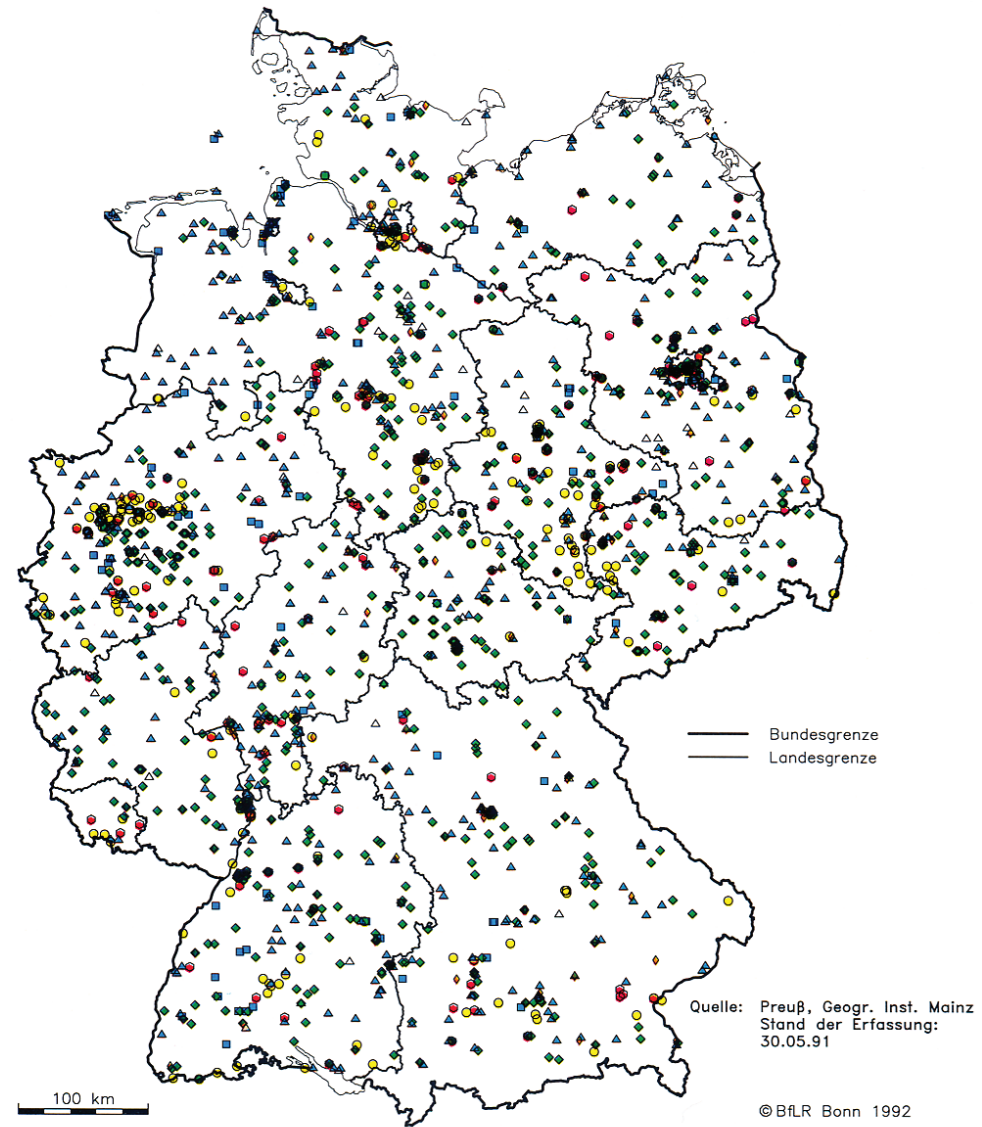
Unberücksichtigt bleiben bei all diesen Aufzählungen große Bereiche mehrfach umkämpfter Gebiete, über die mehrmals die Front hinwegging oder bombardierte Gebiete, wie z.B. Städte. Müsste also ein Kriegsschauplatz als potentielle „Rüstungs-“Altlast angesehen werden? Stellvertretend für ein stark umkämpftes Gebiet wäre das Oderbruch bei Seelow zu nennen, wo in den letzten Kriegswochen des II. Weltkrieges die letzte große Materialschlacht stattfand. In den feuchten Niederungen der Oder dürften noch viele Blindgänger liegen. Hinzu kommen Belastungen von nicht explodierten Sprengstoffen (PREUß 1990: 25). Ein Teil des Sprengstoffes wird bei der Explosion nicht umgesetzt und verbleibt als Bodenbelastung¹. Eine genaue Aufstellung der potentiellen Kontaminationsgrößen und -flächen ist bislang noch nicht erfolgt. Daten über städtische Grundwasserbelastungen mit sprengstofftypischen Verbindungen liegen nicht vor. Als weiteres Beispiel wären die Verdachtsflächen auf Hoher See und den Küstengewässern zu nennen. Dort wurden nach dem II. Weltkrieg bis zu 1 Mio. Tonnen Munition versenkt (RAPSCH 1997: 119). Heute werden dort noch Rückstände von mindestens zehntausend Tonnen vermutet (RAPSCH 1997: 120).

Es bleibt eine kontroverse Diskussion der Begriffsdefinition in Deutschland. Damit gehen Unklarheiten über Haftungs- und Finanzierungsfragen einher. Die allgemeine Truppenreduzierung in Mitteleuropa führt durch die Überlagerung von Kriegsfolgelasten mit Rüstungsaltslasten ehemaliger oder noch genutzter militärischer Liegenschaften in Deutschland zu einer inhaltlichen Erweiterung des Rüstungsbegriffes. Mit dem Begriff „*militärische Altlasten*“ werden sowohl Rüstungsaltslasten als auch konventionelle Altlasten, die aufgrund militärischer Tätigkeiten entstanden sind, bezeichnet. Mit dieser inhaltlichen Begriffserweiterung ist aber offensichtlich keine Ausdehnung des Haftungsrechts verbunden. Die daraus entstehenden juristischen Fragen sind umfassend.

Über die Verantwortlichkeit und damit über das Aufkommen für Untersuchungs- und Sanierungskosten gibt es noch Uneinigkeit zwischen Bund und Ländern. Da mit dem Verursacherprinzip die damalige Reichsregierung, zumindest für den II. Weltkrieg, nicht mehr belangt werden kann, müssen andere Institutionen dafür aufkommen. Gemäß Artikel 120 des Grundgesetzes ist die Erfassung und Beseitigung der sogenannten Kriegsfolgelasten Aufgabe des Bundes. Darunter sind solche Lasten zu verstehen, deren alleinige Ursache der II. Weltkrieg ist. Durch Herstellung, Erprobung, Vernichtung oder Ablagerung rüstungsspezifischer Stoffe entstanden Umweltschäden sind demzufolge Kriegsfolgelasten (RAPSCH 1992: C11-01). Ein Rüstungsaltslastenfinanzierungsgesetz wurde vom Bundesrat eingebracht. Der Gesetzentwurf nach § 2, Absatz 6 lautet: „Rüstungsaltslasten sind weiterhin die während des Zweiten Weltkriegs oder nach dem Zweiten Weltkrieg durch militärische Tätigkeit der alliierten Streitkräfte entstandenen Schäden oder Gefahren für ein Schutzgut. Militärische Altlasten sind eine Teilmenge der Rüstungsaltslasten (RAPSCH 1992: C11-02).“

¹ LAYTON et al. (1986, zitiert in BAUER et al. 1991: 44) gibt bei Explosionsversuchen einen Anteil an festen Kohlenstoffbestandteilen von 19 % für TNT und 2,4 % für Hexogen an. In Untersuchungen von NEWELL (1984, zitiert in BAUER et al. 1991: 47) wird auf Sprengplätzen ein TNT-Rest von 4,41 % der zur Detonation gebrachten Sprengstoffmenge in 1 m Entfernung und 50 cm Bodentiefe gefunden.

2.2 Verbreitung von Rüstungsaltslasten



Rüstungsstandorte vor 1948

- Anlagen zur Herstellung von chemischen Vorprodukten, Treibstoffen und Gummi
- Anlagen zur Herstellung von Pulver, Spreng-, Kampf- u. Nebelstoff
- ◆ Anlagen zur Herstellung und Lagerung von Munition
- Anlagen zur Lagerung von Treibstoffen
- ▲ Flugbetriebsanlagen
- ◆ Anlagen zur Lagerung von Waffen, Gerät etc. (Depots)
- △ Übungsplätze

Abb. 2.2-1: Rüstungsaltsstandorte in Deutschland vor 1948 (PREUß, WIEGANDT 1992, 176)