

**Ausbreitung von Nitroaromaten über das Sickerwasser der
ehemaligen Espagit AG in Hallschlag –
Ein Beitrag zur geoökologischen Beurteilung eines kontaminierten
Standortes**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Geographie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Tobias Bausinger
geb. in Bad Kreuznach

Mainz, 2007

Zusammenfassung

Das Gelände des ehemaligen Werkes der Espagit AG in Hallschlag (Eifel) wurde aufgrund der Produktion von Sprengstoffen und der Delaborierung von Munition zwischen 1915 und 1923 mit einer Vielzahl von Schadstoffen verunreinigt. Hierbei kommt Sprengstoff-typischen Verbindungen (STV) eine besondere Bedeutung zu, da diese nur schwer abbaubar sind und daher in der Umwelt eine hohe Persistenz aufweisen. Die Nitroaromatenbelastung von Boden und Sickerwasser des ehemaligen Werksgeländes in Hallschlag ist bekannt, jedoch konnten Sprengstoff-typische Verbindungen im näheren Umfeld des Altstandortes bisher nicht nachgewiesen werden. Der Verbleib des kontaminierten Sickerwassers war unklar. Ziel der Arbeit war es, die Ausbreitung Sprengstoff-typischer Verbindungen über das Sickerwasser zu erkunden und quantitativ zu beschreiben. Hierzu wurden in der Ausbreitzzone der Altlast 36 Saugkerzen installiert, die über einen Zeitraum von zwei Jahren der Gewinnung von Bodenwasser dienten. Anhand dieses umfangreichen Probenmaterials mit 923 Wasserproben konnte gezeigt werden, daß eine Verfrachtung Sprengstoff-typischer Verbindungen von der Kernzone in die Ausbreitzzone und bis in die Vorfluter erfolgt. Durch natürliche Verdünnungs-, Abbau- und Rückhalteprozesse sinken die Nitroaromatenkonzentrationen in relativ geringer Entfernung von der Altlast in Bereiche nahe der Nachweisgrenze instrumenteller Methoden. Dies erklärt die bisherigen analytischen Negativbefunde. Das in der Kernzone der Altlast anfallende belastete Sickerwasser wird über eine Rigole einer Aktivkohleanlage zugeführt. Die Auswertung der Abflußdaten der Rigole ermöglichte in Kombination mit einer klimatischen Wasserbilanz und Analysendaten zu Nitroaromatenkonzentrationen im Rigolenwasser eine Abschätzung hydrologischer Teilgrößen sowie von Schadstofffrachten des Sickerwassers. Es zeigte sich, daß diese Ringleitung ca. 73 % des Sickerwassers erfaßt und der verbleibende Rest über den oberflächennahen Untergrund den Vorflutern und dem Grundwasser zugeführt wird. Der Gesamtaustrag an Aminodinitrotoluolen, 1,3-Dinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrotoluol wird für die Rüstungsalblastfläche im hydrologischen Jahr 2004 auf rund 6,5 kg pro Jahr geschätzt, was angesichts des toxikologischen Potentials der Stoffe ein hoher Wert ist. Ausgehend von einem vermuteten Nitroaromateninventar im Tonnen-Maßstab muß die gewählte Sicherungsvariante sehr langfristig aufrecht erhalten werden. Aus ökologischer und ökonomischer Sicht wäre daher die Sanierung der Belastungsschwerpunkte zu empfehlen gewesen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis	11
1) Einleitung	14
2) Einführung in das Untersuchungsgebiet	16
2.1 Geowissenschaftliche Rahmenbedingungen	16
2.1.1 Geographische Lage.....	16
2.1.2 Ausgangsgesteine.....	17
2.1.3 Böden.....	18
2.1.4 Klima.....	19
2.1.5 Vegetation und Landnutzung	19
2.1.6 Oberirdischer und unterirdischer Abfluß	19
2.2 Geschichte des Standortes 1915-1987.....	20
2.3 Erkundungs- und Sicherungsmaßnahmen seit 1988.....	22
2.3.1 Erkundungen.....	22
2.3.2 Sicherungsmaßnahmen	23
2.4 Erwartete Schadstoffe und deren Eigenschaften	24
2.4.1 Sprengstoff-typische Verbindungen.....	25
2.4.1.1 Di- und Trinitrotoluol.....	25
2.4.1.2 Dinitrobenzol.....	28
2.4.1.3 Pikrinsäure.....	29
2.4.2 Kampfstoff-typische Verbindungen.....	29
2.4.3 Schlußfolgerungen	30
3) Material und Methoden	32
3.1 Berechnung von klimatischer Wasserbilanz und Abfluß	32
3.1.1 Klimadaten.....	32
3.1.2 Berechnung von mittlerer Luftfeuchte und Lufttemperatur.....	33
3.1.3 Berechnung der mittleren Bodentemperatur	34
3.1.4 Berechnung der klimatischen Wasserbilanz	34
3.1.4.1 Definitionen.....	34
3.1.4.2 Methoden zur Berechnung der potentiellen Evapotranspiration.....	35

3.2 Bodenkundliche Untersuchungen.....	36
3.3 Gewinnung der Wasserproben	37
3.3.1 Drainage- und Oberflächenwasser	37
3.3.2 Bodenwasser	37
3.4 Chemische Analytik	39
3.4.1 Analysenprogramm	39
3.4.2 Elementaranalytik	40
3.4.3 Organische Analytik.....	41
3.4.3.1 Extraktion der Bodenproben	42
3.4.3.2 Extraktion der Wasserproben	42
3.4.3.3 HPLC-Analytik	44
3.4.3.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	46
4) Ergebnisse.....	48
4.1. Boden- und Wasseranalytik.....	48
4.1.1 Extraktionsverfahren	48
4.1.2 Chromatographische Trennung.....	50
4.1.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	51
4.2 Meßergebnisse.....	52
4.2.1 Kurzübersicht	53
4.2.2 Böden	57
4.2.3 pH, Leitfähigkeit, Chlorid, Nitrat.....	60
4.2.4 Nitroaromatenbelastung der Kernzone.....	62
4.2.4.1 Sickerwasser	62
4.2.4.2 Kanäle.....	64
4.2.4.3 Oberflächenwässer	64
4.2.4.4 Oberflächenbodenproben	64
4.2.5 Nitroaromatenbelastung der Ausbreitzzone	65
4.2.5.1 Drainagen	65
4.2.5.2 Sickerwasser des Nordhanges	68
4.2.5.3 Sickerwasser des Südhanges	71
4.2.5.4 Oberflächenwässer	77
4.2.5.5 Oberflächenbodenproben	78
4.2.6 Arsen und Blei.....	78
4.3 Klimatologisch-hydrologische Berechnungen	80
4.3.1 Luftfeuchte und Temperatur	80
4.3.2 Niederschlag.....	83

4.3.3 Klimatische Wasserbilanz.....	85
4.3.4 Abschätzung des Oberflächenabflusses der Kernzone.....	86
4.3.5 Stoffaustrag über die Rigole.....	87
4.3.5.1 Rigolen-Abflußmengen.....	87
4.3.5.2 Berechnung der STV-Frachten.....	91
5) Diskussion.....	94
5.1 Bewertung der Saugkerzensysteme.....	94
5.2 Bewertung der Analysenverfahren.....	95
5.2.1 Extraktion.....	95
5.2.2 HPLC-Trennung.....	96
5.3 Schadstoffbelastung.....	97
5.3.1 Ursprung der Schadstoffe.....	97
5.3.2 Variabilität der Nitroaromatenkonzentrationen im Sickerwasser.....	99
5.3.2.1 Zeitliche Variabilität.....	99
5.3.2.2 Räumliche Differenzierung.....	104
5.3.2.3 Stoffverhältnisse.....	105
5.3.3 Abflußmodell.....	112
5.3.4 Schadstoffverfrachtung.....	113
5.3.5 Bewertung der gemessenen Stoffkonzentrationen.....	117
6) Zusammenfassung der Ergebnisse.....	119
7) Quellenverzeichnis.....	121
Anhang.....	131
Kartenanhang.....	148

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes	16
Abb. 2: Verlauf der Grenze der Kernzone und der Rigole.....	17
Abb. 3: Links: STV-kontaminierte Pfütze in der Kernzone vor ihrer Abdeckung / rechts: Wachstumstörungen auf der Abdeckung.....	26
Abb. 4: Bildung von 1,3-DNB aus 2,4-DNT	28
Abb. 5: HPLC-Methode 2: Chromatogramm der 13-Komponenten-Kalibrierlösung (c=10 mg/l je Komponente)	50
Abb. 6: HPLC-Methode 4: Chromatogramm der 8-Komponenten-Kalibrierlösung (c=10 mg/l je Komponente)	51
Abb. 7: Übersicht zu den gewonnenen Wasserproben.....	53
Abb. 8: Mittlere Konzentrationen der STV ₁₃ -Nitroaromaten in Sickerwässern des ehemaligen Werks Hallschlag (n=757).....	54
Abb. 9: Häufigkeit des Auftretens der STV ₁₃ -Nitroaromaten in Sickerwässern des ehemaligen Werks Hallschlag (n=757).....	55
Abb. 10: Nitroaromatensummen (Σ STV ₁₁) der Bodenproben der Ausbreitungszone (n=66).....	55
Abb. 11: Nitroaromatensummen (Σ STV ₁₁) der Bodenproben der Kernzone (n=30).....	56
Abb. 12: Nitroaromatensummen (Σ STV ₁₃) der Wasserproben (n=757).....	56
Abb. 13: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen des Südhangs	57
Abb. 14: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen des Nordhangs	58
Abb. 15: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen der abgedeckten und geräumten Flächen	59
Abb. 16: Mittelwerte und Standardabweichungen der pH-Werte der Drainage- und Saugkerzenwässer	60
Abb. 17: Mittelwerte und Standardabweichungen der Leitfähigkeit der Drainage- und Saugkerzenwässer	61
Abb. 18: Mittelwerte und Standardabweichungen der Chloridkonzentrationen der Drainage- und Saugkerzenwässer	61
Abb. 19: Mittelwerte und Standardabweichungen der Nitratkonzentrationen der Drainage- und Saugkerzenwässer	62
Abb. 20: Ganglinie der STV-Belastung des Sickerwassers des Meßpunktes A 3	63
Abb. 21: Mittlere Nitroaromatensummen (Σ STV ₁₃) der Drainagen- und Saugkerzenwässer der Ausbreitungszone (n=718)	65
Abb. 22: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Drainage 1,2,5,6 und 7	67
Abb. 23: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Nrd 1/2 und Nrd 1/3	68
Abb. 24: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Nrd 2/1 und Nrd 2/2	70
Abb. 25: STV-Konzentrationsverlauf am Meßpunkt Nrd 9/3.....	71

Abb. 26: Ganglinien der STV-Belastung des Sickerwassers der Meßpunkte Süd 1/1, Süd 1/2 und Süd 1/3	72
Abb. 27: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Süd 3/1, Süd 3/2 und Süd 3/3.....	74
Abb. 28: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Süd 4/1, Süd 4/2 und Süd 4/3.....	75
Abb. 29: STV-Konzentrationsverlauf am Meßpunkt Süd 5/2.....	76
Abb. 30: STV-Konzentrationsverläufe am Meßpunkt Süd 6/3.....	77
Abb. 31: Gesamtarsengehalte aller untersuchten Wasserproben (n=181)	78
Abb. 32: Ganglinien der Tagesmittel von Boden- und Lufttemperatur an der Klimastation Hallschlag im Zeitraum 11.08.2002 bis 03.03.2004	80
Abb. 33: Korrelation meteorologischer Größen der Klimastationen Hallschlag und Schneifelforsthaus. Links: Lineare Regression von T_{II} (°C) / Rechts: Polynomische Regression von U_{II} (%).....	81
Abb. 34: Abgeleitete Jahresmitteltemperatur für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004.....	82
Abb. 35: Abgeleitete Jahresmittel der relativen Feuchte für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004	82
Abb. 36: Abhängigkeit des Niederschlages (mm) von der Höhenlage (m. ü. NN) (polynomische Regression).....	83
Abb. 37: Abgeleitete Jahresniederschlagssummen für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004.....	84
Abb. 38: Klimadiagramm für den Standort Hallschlag (abgeleitet aus DWD-Daten der Station Schneifelforsthaus des Zeitraumes 1953-2004)	84
Abb. 39: Klimatische Wasserbilanz (Grasfläche) für die Standorte Schneifelforsthaus und Hallschlag im Zeitraum 1953-2004	85
Abb. 40: Klimatische Wasserbilanz für den Standort Hallschlag für eine Grasfläche, Buchen- und Fichtenwald im Zeitraum 1953-2004	86
Abb. 41: Gemessene Ganglinien des Rigolenabflusses (m ³ /d)	88
Abb. 42: Links: Polynomische Regressionsfunktion von Rigolenabfluß und Niederschlag, rechts: Exponentielle Funktion bestehend aus Rigolenabfluß und Gebietsabfluß	89
Abb. 43: Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten monatlichen Abflußmengen des Rigolen-Gesamtstranges im hydrologischen Jahr 2004.....	90
Abb. 44: Bildung von ADNT und DANT durch Reduktion von 2,4,6-TNT	97
Abb. 45: Bildung von 3-NA durch Reduktion von 1,3-DNB	98
Abb. 46: TNT-Konzentrationen in Saugkerzenwässern der Ausbreitzzone	99
Abb. 47: Temperaturabhängige Wasserlöslichkeit von 2,4-DNT und 2,4,6-TNT (nach Ro et al. 1996; Phelan & Barnett 2001)	100
Abb. 48: Ganglinien der STV-Konzentrationen und Bodentemperatur an den Stationen Süd 3/1 (links) und Süd 4/1 (rechts)	101

Abb. 49: Ganglinien der Tageswerte der klimatischen Wasserbilanz und den STV-Summen der Meßpunkte Süd 1/3 (links) und Nrd 2/2 (rechts).....	102
Abb. 50: Prozentuale Verhältnisse von TNT, 2-ADNT und 4-ADNT an unterschiedlichen Meßpunkten in Hallschlag.....	106
Abb. 51: Lineare Regression der ADNT-Konzentrationen in Wasserproben.....	108
Abb. 52: Prozentuale Verhältnisse von TNT, 2-ADNT und 4-ADNT an unterschiedlichen Meßpunkten in Stadtallendorf (Daten aus Szöcs 1999).....	109
Abb. 53: Korrelation von Dinitrobenzolen und korrespondierenden Nitroanilinen am Meßpunkt Nrd 2/2.....	111
Abb. 54: Abflußmodell der Kernzone für das hydrologische Jahr 2004	113
Abb. 55: Vergleich von prognostizierter STV-Sickerwasserkonzentration der Kernzone und gemessenen STV-Sickerwasserkonzentrationen in der Ausbreitungszone (Stationsmittel).....	115

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Geographische Lage und mittlerer Jahresniederschlag (Zeitraum 1987-2000) der berücksichtigten Klimastationen.....	33
Tab. 2: Korrekturfaktoren zur Berechnung der Verdunstung nach Haude unter Berücksichtigung unterschiedlichen Vegetationsbestandes.....	36
Tab. 3: Temperaturprogramm zur Arsenbestimmung mit Graphitrohr-AAS	41
Tab. 4: Temperaturprogramm zur Bleibestimmung mit Graphitrohr-AAS	41
Tab. 5: Kenndaten der entwickelten HPLC-Programme	45
Tab. 6: Liste der routinemäßig in Hallschlag bestimmten Nitroaromaten.....	46
Tab. 7: Wiederfindungsraten für dotierten Boden	48
Tab. 8: Wiederfindungsraten für dotiertes Wasser, Extraktionsmethode SPE-1	49
Tab. 9: Wiederfindungsraten für dotiertes Wasser, Extraktionsmethode SPE-2 (n=3); pKs-Werte nach Lide (2001).....	49
Tab. 10: Effizienz der Abtrennung basischer und neutraler Nitroaromaten mit Dichlormethan.....	50
Tab. 11: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Standardlösungen	51
Tab. 12: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte A 3 und A 6.....	63
Tab. 13: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Drainagen 1-7.....	66
Tab. 14: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Nrd 1/2 und Nrd 1/3	68
Tab. 15: Ergebnisse der Untersuchung auf polare Nitroaromaten ($\mu\text{g/l}$).....	69
Tab. 16: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Nrd 2/1 und Nrd 2/2	69
Tab. 17: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Nrd 4/3, Nrd 5/2 und Nrd 6/2	70
Tab. 18: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) des Meßpunktes Nrd 9/3	71
Tab. 19: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 1/1, Süd 1/2 und Süd 1/3	72
Tab. 20: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 3/1, Süd 3/2 und Süd 3/3	73
Tab. 21: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 4/1, Süd 4/2 und Süd 4/3	75
Tab. 22: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 5/2 und Süd 7/2	76
Tab. 23: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) des Meßpunktes Süd 6/3	77

Tab. 24: Arsenkonzentrationen in Wasserproben der Ackerfläche nordwestlich der Aktivkohleanlage	79
Tab. 25: Regressionsfunktionen zur Ableitung von Lufttemperatur und Luftfeuchte für Hallschlag aus den Klimadaten von Schneifelforsthau	81
Tab. 26: Mittlere Monats- und Jahressummen (mm) der Transpiration und Interzeption von Buchen und Fichten für den Standort Hallschlag im Zeitraum 1953-2004.....	86
Tab. 27: Vergleich von gemessenem und prognostiziertem Rigolenabfluß	89
Tab. 28: STV-Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$) am Einlauf der Aktivkohleanlage.....	91
Tab. 29: Berechnung der STV-Frachten für die Gesamtrigole im hydrologischen Jahr 2004.....	92
Tab. 30: STV-Austragsbilanz der Kernzone (13 ha) im hydrologischen Jahr 2004.....	93
Tab. 31: Mittlerer STV-Austrag aus dem Einzugsgebiet der Rigole und mittlere STV-Konzentration des dort gebildeten Sickerwassers im hydrologischen Jahr 2004.....	93
Tab. 32: Mittlere gemessene STV-Konzentrationen in den Drainagen- und Saugkerzenwässern der Ausbreitzungszone im Zeitraum 12/2001-03/2004.....	93
Tab. 33: Pearson-Koeffizienten für Bodentemperatur und STV-Konzentration der Meßstationen Süd 3/1 und Süd 4/1	102
Tab. 34: Vergleich der mittleren Konzentrationssummen von neun Nitroaromaten im Sickerwasser in den Jahren 2002 und 2003	103

Abkürzungsverzeichnis

A	Abfluß (mm)
AAS	Atomabsorptionsspektrometer
A _z	Zwischenabfluß (mm)
A _o	Oberirdischer Abfluß (mm)
A _u	Grundwasserabfluß (mm)
2-ADNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol
4-ADNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol
2-A-4-NT	2-Amino-4-nitrotoluol
2-A-6-NT	2-Amino-6-nitrotoluol
4-A-2-NT	4-Amino-2-nitrotoluol
ANT	Aminonitrotoluole
BDAO	Bis[diphenylarsin]oxid
BG	Bestimmungsgrenze
Clark 1	Diphenylarsinchlorid
Clark 2	Diphenylarsincyamid
DAAD	Diodenarraydetektor
2,4-DANT	2,4-Diamino-6-nitrotoluol
2,6-DANT	2,6-Diamino-4-nitrotoluol
3,5-DNA	3,5-Dinitroanilin
1,2-DNB	1,2-Dinitronenzol
1,3-DNB	1,3-Dinitrobenzol
2,4-DNBS	2,4-Dinitrobenzoesäure
1,3-DNN	1,3-Dinitronaphthalin
1,5-DNN	1,5-Dinitronaphthalin
1,8-DNN	1,8-Dinitronaphthalin
2,4-DNP	2,4-Dinitrophenol
2,6-DNP	2,6-Dinitrophenol
3,5-DNP	3,5-Dinitrophenol
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol
2,6-DNT	2,6-Dinitrotolol
DWD	Deutscher Wetterdienst
e _s (T)	Sättigungsdampfdruck (hPa)

$(e_s(T) - e)$	Sättigungsdefizit (hPa)
E	Evaporation (mm)
ETa	Tatsächliche Evapotranspiration (mm)
ETp	Potentielle Evapotranspiration (mm)
f	Haude-Faktor (hPa/(mm·d))
FK	Feldkapazität (Vol.-%)
GOK	Geländeoberkante
I	Interzeption (mm)
k. A.	keine Angabe
K_D -Wert	Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten
Ld	effektive Lagerungsdichte
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
N	Niederschlagshöhe (mm)
2-NA	2-Nitroanilin
3-NA	3-Nitroanilin
4-NA	4-Nitroanilin
NA	Nitroaniline
NB	Nitrobenzol
n.b.	nicht bestimmt
nFK	nutzbare Feldkapazität (Vol.-%)
nFKWe	nutzbare Feldkapazität des effektiven Wurzelraumes (mm)
n.n.	nicht nachgewiesen
1-NN	1-Nitronaphthalin
2-NN	2-Nitronaphthalin
2-NP	2-Nitrophenol
3-NP	3-Nitrophenol
4-NP	4-Nitrophenol
NWG	Nachweisgrenze
o. J.	ohne Jahresangabe
P-I	Bodenprüfwert für Kinderspielflächen nach Umweltbundesamt (1999)
P-II	Bodenprüfwert für Wohngebiete nach Umweltbundesamt (1999)
P-III	Bodenprüfwert für Park- und Freizeitflächen nach Umweltbundesamt (1999)

P-IV	Bodenprüfwert für Industrie- und Gewerbeflächen nach Umweltbundesamt (1999)
PAF	9-Phenylarsafluoren
Pfiffikus	Phenylarsindichlorid
ρ _t	Rohdichte trocken (g/m ³)
P-Wert	Bodenprüfwert nach Köppler et al. (1999)
RP-HPLC	Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography
s	Standardabweichung
S-Lost	Bis[2-chlorethyl]sulfid
SPE	Festphasenextraktion
STV	Sprengstoff-typische Verbindungen
STV ₁₃	Liste von 13 in dieser Arbeit routinemäßig gemessener Nitroaromaten
T	Transpiration (mm)
T _I	Lufttemperatur (°C) um 7.30 Uhr
T _{II}	Lufttemperatur (°C) um 14.30 Uhr
T _{III}	Lufttemperatur (°C) um 21.30 Uhr
T _m	Tagesmittel der Lufttemperatur (°C)
TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
1,3,5-TNN	1,3,5-Trinitronaphthalin
1,3,8-TNN	1,3,8-Trinitronaphthalin
1,4,5-TNN	1,4,5-Trinitronaphthalin
2,4,6-TNP	2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure)
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TPA	Triphenylarsin
TWV-Wert	Vorsorge-Richtwert für Trinkwasser nach Dieter (1994)
TWT-Wert	Toxikologisch gestützter Trinkwasser-Richtwert nach Dieter (1994)
U _I	Relative Feuchte (%) um 7.30 Uhr
U _{II}	Relative Feuchte (%) um 14.30 Uhr
U _{III}	Relative Feuchte (%) um 21.30 Uhr
U _m	Tagesmittel der relativen Feuchte (%)
UK	Unterkante eines Bodenhorizontes (cm)
V	Verdunstung (mm)
V-Wert	Bodenvorsorgewert nach Köppler et al. (1999)

1) Einleitung

Die Rüstungsproduktion des Ersten und Zweiten Weltkrieges hat in vielen Ländern zu einer lokalen Kontamination der Umwelt geführt, die oftmals bis zum heutigen Tag eine Gefährdung von Schutzgütern darstellt. Während die von Explosivstoffen und Kampfstoffen ausgehenden Gesundheitsgefahren im Umfeld ihrer industriellen Handhabung zwangsläufig schon frühzeitig Beachtung fanden (Ministry of Munitions 1917; Schereschewsky 1918; Livingston 1920; Voegtlin et al. 1920; Büscher 1932), sind deren ökologische Risiken erst in den letzten Jahrzehnten in das Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt und Ziel umfangreicher Untersuchungen und Sanierungsmaßnahmen geworden (Preuß & Haas 1987; Schneider et al. 1996; Thieme et al. 1996; HMULF 2000).

Das in Altstandorten vorhandene Schadstoffinventar kann über verschiedene Wirkungspfade Schutzgüter erreichen. Wichtige Übertragungswege stellen die Pfade Boden → Luft, Boden → Oberflächenwasser, Boden → Sickerwasser, Boden → Pflanze und Boden → Grundwasser dar (LWA 1989). Inwieweit einzelne Wirkungs- oder Emissionspfade an bestimmten Standorten eine Rolle spielen, hängt neben den geoökologischen Standortbedingungen von dem vorhandenen Schadstoffinventar und den chemischen, physikalischen und toxikologischen Eigenschaften der Einzelstoffe ab (Kerndorff et al. 1993).

Ausgangspunkt einer Weiterverbreitung von Kontaminanten ist häufig eine Bodenverunreinigung. Versickerndes Niederschlagswasser kann einen Weitertransport im gelösten Zustand bzw. adsorbiert an Bodenkolloide ermöglichen, so daß schließlich ein Eintrag in Grund- und Oberflächenwasser erfolgt. Auf dem Transportweg können Adsorptionseffekte an der Bodenmatrix zu einer reversiblen oder irreversiblen Schadstoffbindung führen. Hierfür sind insbesondere Huminstoffe und Tonminerale verantwortlich (McCarthy & Zachara 1989; Heiss & Knackmuss 2002). Die Stoffausbreitung im Untergrund kann mit Modellen simuliert werden, wobei sowohl für die ungesättigte, als auch die gesättigte Zone Ansätze existieren (Dibbern 1992; Choi & Corapcioglu 1997; SSUL 1997; Track 1997).

Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Stofftransport in der ungesättigten Zone auf einem sprengstoffbelasteten Mittelgebirgsstandort in Deutschland. Als Untersuchungsobjekt fungiert hierbei das Gelände der ehemaligen Espagit AG in Hallschlag (Eifel). Auslöser für diese

Studie war der Umstand, daß eine hohe Nitroaromatenbelastung von Boden und Sickerwasser auf dem ehemaligen Werksgelände bekannt war, im Grund- und Oberflächenwasser der näheren Umgebung aber keine Sprengstoff-typischen Verbindungen nachgewiesen werden konnten und somit der Verbleib des belasteten Zwischenabflusses unklar war.

Ziel der Arbeit ist es, den Austrag von Nitroaromaten mit dem Sickerwasser, insbesondere in der potentiellen Ausbreitzzone der Schadstoffe außerhalb des eigentlichen Schadensherdes, über einen längeren Zeitraum hinsichtlich seiner zeitlichen, räumlichen und stofflichen Variabilität zu untersuchen und schließlich unter Berücksichtigung weiterer hydrologischer und klimatologischer Daten ein einfaches Modell zur Abschätzung von Teilabflüssen und Nitroaromatenfrachten im Sickerwasser zu realisieren.

2) Einführung in das Untersuchungsgebiet

2.1 Geowissenschaftliche Rahmenbedingungen

2.1.1 Geographische Lage

Die Untersuchungsfläche liegt im Dreiländereck Belgien/Nordrhein-Westfalen/Rheinland-Pfalz auf rheinland-pfälzischem Gebiet (Regierungsbezirk Trier, Landkreis Daun) (Abb. 1). Die Fabrikationsanlagen des früheren Sprengstoffwerkes befanden sich auf einem von SW nach NO streichenden Bergrücken, dessen höchster Punkt bei ca. 630 m ü. NN liegt. Die mit ca. 570 m ü. NN niedrigsten Geländepunkte sind die Täler von Rügel- und Seifenbach an der nördlichen bzw. südlichen Flanke des Rückens. Die Kreisstrasse 80 im Westen der Fläche stellt gleichzeitig die Grenze zu Nordrhein-Westfalen dar, 550 m weiter westlich befindet sich bereits die belgische Staatsgrenze (Landesvermessungsamt Rheinland-Pfalz 1979 & 1995). Der Bergrücken als Standort der früheren Fabrik wird im Folgenden als Kernzone der Schadstoffbelastung bezeichnet, während die zu Rügel- und Seifenbach abfallenden Hangbereiche die potentielle Ausbreitungszone der Kontaminanten darstellen (Abb. 2).

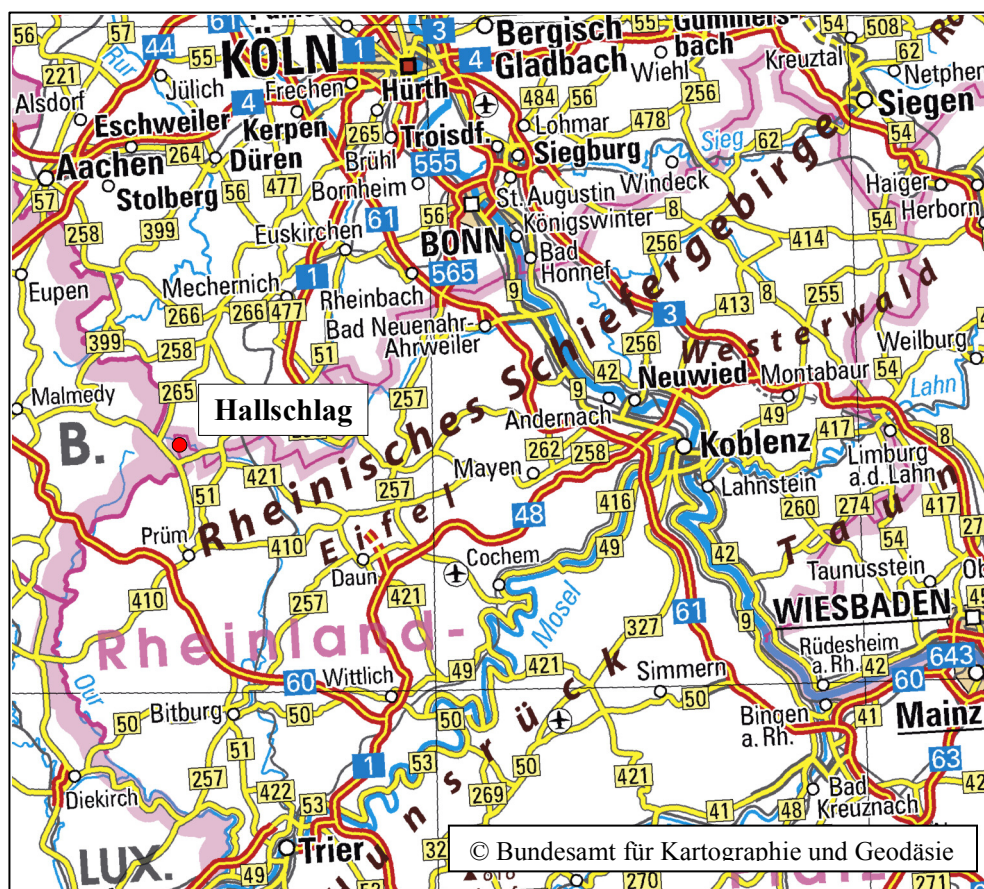


Abb. 1: Lage des Untersuchungsgebietes

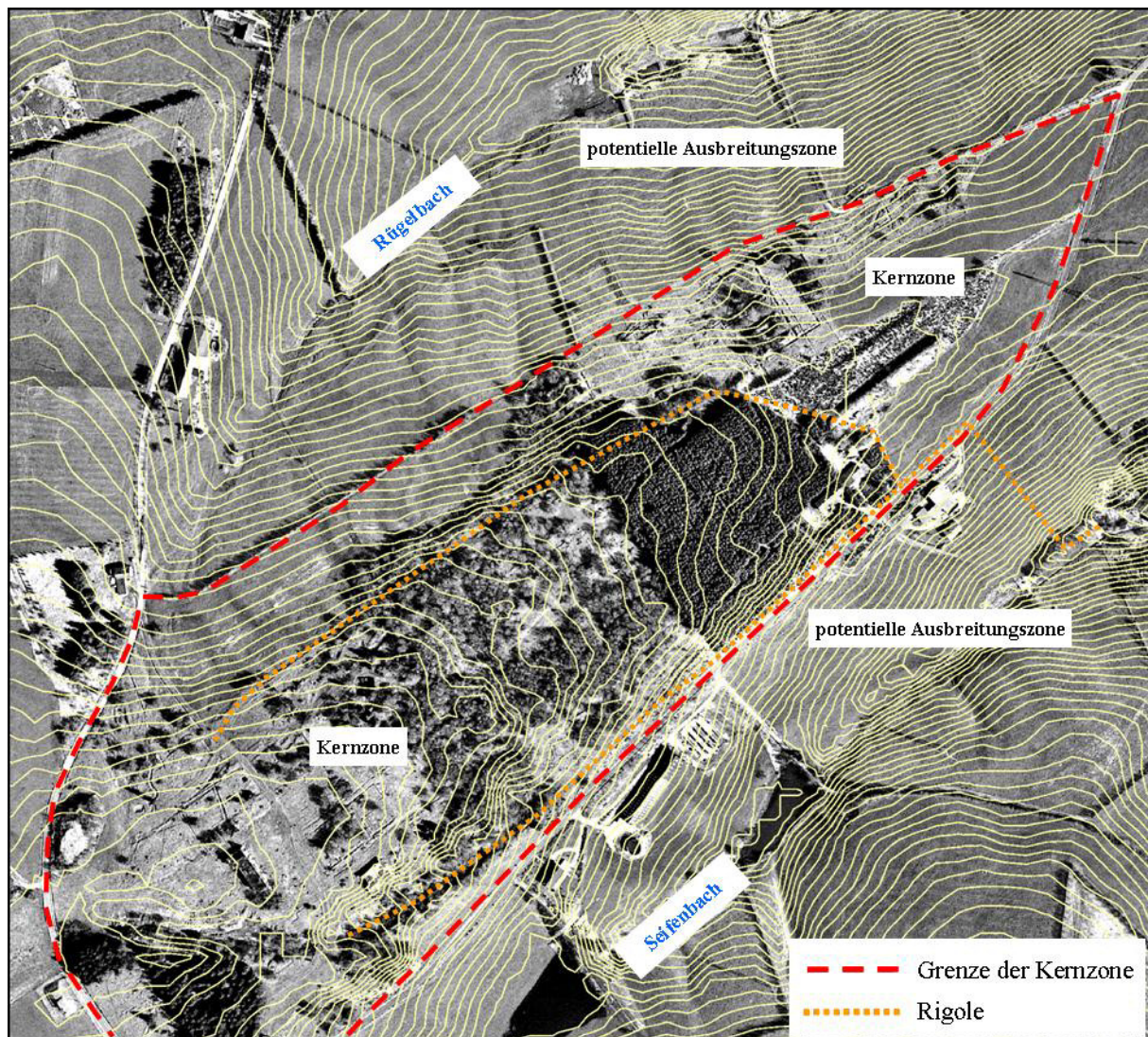


Abb. 2: Verlauf der Grenze der Kernzone und der Rigole

2.1.2 Ausgangsgesteine

Das Untersuchungsgebiet ist Teil des Rheinischen Schiefergebirges. Sein Ausgangsgestein besteht aus rund 390 Mio. Jahre alten paläozoischen marinen Ablagerungen. Diese als *Klerf-Schichten* bezeichneten Flachmeersedimente zeichnen sich durch Fossilarmut und häufig intensive Rotfärbung aus und sind zeitlich in das Unterdevon (Unterems) einzuordnen. Auf die Gesamt-Eifel bezogen schwankt ihre Mächtigkeit sehr stark. Es treten vier verschiedene Gesteinstypen auf:

- 1) Feinkörnige, quarzitische, graue bis rotgraue Sandsteine
- 2) Mittelkörnige, glimmerreiche, weinrote bis graurote Sandsteine
- 3) Rote bis violette Siltsteine und Tonschiefer
- 4) Gelbgraue bis grüngraue Sand- und Siltsteine bzw. Tonschiefer

Carbonatische Anteile bleiben die Ausnahme (Meyer 1986). Im Arbeitsgebiet sind hauptsächlich Silt- und Tonsteine vertreten.

Im Zuge der Beweissicherung wurden in den Jahren 1991/92 am Altstandort und dessen Umgebung 12 Bohrungen bis in Tiefen von 45-55 m u. GOK niedergebracht und folgender Gesteinsaufbau festgestellt (Gronemeier & Partner 1993):

- Lockergesteinsauflage bis 5 m Mächtigkeit, bestehend aus verwittertem Anstehenden auf dem Höhenrücken und periglazialen Deckschutten in den Tälern
- Auflockerungszone bis zu einer Tiefe von 15-25 m, bestehend aus verwittertem Anstehenden
- Felsiger Untergrund ab ca. 25 m Tiefe, bestehend aus Wechsellagerungen der Klerf-Schichten

2.1.3 Böden

Die bodenbildenden Substrate werden von periglazialen, solifluidal umgelagerten Hangschutten aus tonigen bis schluffigen Lehmen gebildet, lokal treten auch sandige Lehme auf. Nach Semmel (1964) können in den Schuttdecken der Mittelgebirge mindestens zwei Lagen unterschieden werden: eine 40-70 cm mächtige, von äolischen Komponenten durchsetzte Schuttdecke (Deckschutt) kann gegen eine liegende Schuttschicht abgegrenzt werden, deren äolischer Anteil weniger ausgeprägt ist bzw. gänzlich fehlt. Gemäß AG Boden (1996) wird der Deckschutt als Hauptlage, der liegende Schutt als Basislage bezeichnet. Weiterhin kann eine Mittellage vorhanden sein, in einigen Fällen werden im Hangenden der Hauptlage weitere Lagen beobachtet, die als Oberlage bezeichnet werden.

Dieser Abfolge kommt unter ökologischen Gesichtspunkten besondere Bedeutung zu. Je nach Durchlässigkeit des Ausgangsgesteins kann der Deckschutt relativ zu diesem die Versickerungsrate und damit die Grundwasserneubildung erhöhen oder reduzieren, gleiches gilt für den Zwischenabfluß (Interflow). In jedem Fall stellen aber seine feinkörnigen Anteile aufgrund ihrer Sorptionsfähigkeit einen gewissen Kontaminationsschutz für die tieferen Schichten dar, dies gilt insbesondere auch für Stauhazone im Bereich des Mittelschutts (Semmel 1994).

Die Mächtigkeit der die Klerf-Schichten überdeckenden Lockersedimente nimmt vom Scheitel des Rückens über die Hänge zu den Tälern des Seifen- und Rügelbaches zu und kann

dort eine Mächtigkeit von maximal 6 m erreichen, bewegt sich aber meist zwischen 1-3 m (Kamps et al. 1996, zitiert nach Preuß & Eitelberg 1998).

Von besonderer Bedeutung am Altstandort ist die lokal sehr ausgeprägte Umlagerung der oberflächennahen Schichten infolge von Munitionsräumung und Abdeckung der Kernzone. Teile der Hochfläche wurden 2000/2001 mit einer durchschnittlich 80 cm mächtigen Bodenschicht überdeckt. Das hierzu verwendete Material stammte überwiegend aus dem Kronenburger See (persönliche Mitteilung von Hr. Wehrhausen). Zwischen alter Oberfläche und Abdeckung wurde ein Maschendrahtgewebe installiert, um unerlaubte Munitionssuche mit Metalldetektoren zu verhindern. Im Gegensatz dazu besteht die potentielle Ausbreitzzone aus weitgehend ungestörtem Material, soweit nicht durch die Munitionsräumung Bodeneingriffe erfolgt sind.

2.1.4 Klima

Nach Böhm (1964) ist das Untersuchungsgebiet dem ozeanisch-beeinflußten, kühl feuchten Berglandklima zuzurechnen. Ursache für die niedrigen Jahresmitteltemperaturen ist die Höhenlage, die im Raum Hallschlag 600 m ü. NN übersteigen kann. Die Luvlage des Rheinischen Schiefergebirges führt zu Jahresniederschlagssummen von mehr als 1000 mm.

2.1.5 Vegetation und Landnutzung

Die Kernzone war vor den Räum- und Abdeckmaßnahmen zu einem größeren Teil von Gebüsch aus Laub- und Nadelhölzern bedeckt. Für die Abdeckmaßnahme wurde der Baumbestand vollständig entfernt, so daß die Kernzone derzeit lediglich Graswuchs aufweist; sie wird nicht genutzt. Die Hangbereiche von Rügel- und Seifenbach dienen als Viehweide oder Wiese und sind ebenfalls grasbestanden, ein kleiner Teil des Nordhanges wird neuerdings wieder als Ackerland genutzt. Am Südhang befinden sich zwei landwirtschaftliche Betriebe mit Wohngebäuden, Stallungen und landwirtschaftlichen Nebengebäuden.

2.1.6 Oberirdischer und unterirdischer Abfluß

Das ehemalige Werksgelände entwässert auf seiner Nordseite zum Rügelbach und auf der Südseite zum Seifenbach. Die Hauptstromrichtung des Grundwassers verläuft in SW-NE-Richtung. Die genannten Bäche münden in der rund 1 km nordöstlich gelegenen Ortschaft Hallschlag in die Taubkyll. Diese fließt wenig später in den als Naherholungsgebiet genutzten Kronenburger See. Das westlich der K 80 liegende Gebiet wird nach Westen über den bereits

auf belgischem Territorium befindlichen Schmidtsbach entwässert. Die aus dem Verlauf der Höhenlinien abgeleitete, auf dem Höhenrücken verlaufende oberirdische Wasserscheide ist in den Karten 3-5 des Anhangs dargestellt. Der vom Einfallen der Schichten beeinflusste Verlauf der unterirdischen Wasserscheide konnte aufgrund fehlender geologischer Daten nicht ermittelt werden.

Im Rahmen der Standortsicherung wurde eine Rigole um den Kernbereich des ehemaligen Fabrikgeländes gelegt, um kontaminiertes Sickerwasser abzufangen und einer Aktivkohleanlage im Seifenbachtal zuzuführen. Die Rigole umschließt den Bergrücken U-förmig an seinen nördlichen, östlichen und südlichen Seiten (Abb. 2) und mündet östlich von Teich 3 in ein 2500 m³ fassendes Pufferbecken. Von dort gelangt das Wasser in eine Aktivkohleanlage (Karten 1-2). Um Pufferbecken und Aktivkohleanlage nicht unnötig mit unkontaminiertem Wasser zu belasten, wurde der Seifenbach östlich von Teich 2 umgeleitet und fließt erst östlich der Aktivkohleanlage wieder in sein altes Bett.

Die Durchflussmengen der Rigole werden an zwei Meßpunkten aufgezeichnet. Der erste Aufzeichnungspunkt befindet sich nahe der Klimastation (Karten 1-2) und dokumentiert die am Nordhang anfallenden Wassermengen, Meßpunkt 2 liegt kurz vor dem Einlauf in das Pufferbecken und erfaßt den Gesamtdurchfluß der Rigole.

Am Südhang münden mehrere Drainagen in den Seifenbach, deren Ursprung vermutlich im Grenzbereich von Kern- und Ausbreitungszone zu suchen ist. Teich 2 wurde im Jahr 2003 für Räummaßnahmen trockengelegt.

Nach Gronemeier & Partner (1993) erfolgt der Wassertransport in tiefere Schichten aufgrund der vergleichsweise geringen Durchlässigkeit des Gesteines überwiegend entlang von Klüften. Ein anderer Teil fließt als Zwischenabfluß oberflächennah ab, tritt teilweise in mehreren Vernässungs- und Quellzonen wieder aus und wird dann dem Rügel- bzw. Seifenbach zugeführt. Diese Wasseraustrittszonen sind insbesondere am Nordhang und an Teich 3 zu beobachten.

2.2 Geschichte des Standortes 1915-1987

Die Geschichte des Werkes Hallschlag wurde in einer Studie von Preuß & Eitelberg (1999) ausführlich dargestellt, weshalb an dieser Stelle nur die wesentlichen Punkte zusammengefaßt werden sollen.

Im Januar 1915 begann man auf dem Bergrücken nahe Hallschlag mit dem Bau einer Sprengstofffabrik zur Erzeugung von Sprengstoffen für Geschößfüllungen und Munitionskörper. Nach und nach entstanden folgende altlastenrelevante Betriebsbereiche:

1. Eine Fabrik zur Erzeugung von 200-250 Monatstonnen Trinitrotoluol (TNT) in der über einen Zeitraum von einem Jahr auch Dinitrobenzol (DNB) mit einer Leistung von 20 Monatstonnen produziert wurde. Insgesamt wurden 5.000-7.000 t TNT erzeugt, die Produktionsmenge von DNB wird auf 240 t geschätzt.
2. Eine Presserei zur Herstellung von Preßkörpern aus Pikrinsäure, in der während des Ersten Weltkrieges rund 53,2 Mio. Preßlinge hergestellt wurden. Die notwendige Pikrinsäure wurde von Fremdfirmen geliefert.
3. Eine Granatenfüllstelle für gegossene Ladungen aus TNT, DNB, Ammonium- und Natriumnitrat bzw. deren Mischungen, in der max. 7,56 Mio. Granaten bzw. Sprengladungen produziert wurden.
4. Eine ab 1916 arbeitende Delaborieranlage, in der neben Brisanz- auch Kampfstoffmunition zerlegt wurde. Hierbei handelte es sich sowohl um deutsche Munition, als auch ausländische Beutemunition. Die Zerlegeleistung betrug 1916 4.000-8.000 Stück pro Tag. Am Kriegsende lagerten in Hallschlag 357.517 Granaten, diese Zahl erhöhte sich Ende 1919 durch Anlieferung weiterer zu vernichtender Munition auf ca. 992.000 Stück, darunter 12.452 Gasgranaten.

Die Betriebsbereiche Sprengstoffherzeugung, Presserei und Granatenfüllstelle produzierten nur während des Krieges, die Munitionszerlegung hingegen wurde besonders in den Nachkriegsjahren fortgeführt. Im Februar 1919 stellte eine amerikanische Kommission in Hallschlag das Vorhandensein von 13,5 t Pikrinsäure, 65 t Trinitrotoluol und 12 t Trinitronaphthalin (TNN) fest. Während der Zerlegearbeiten kam es am 29. Mai 1920 zu einer Serie von Explosionen, die zur nahezu vollständigen Zerstörung des Werkes und einer großflächigen Verteilung von Granaten führte. In der Folgezeit war man bemüht, die Explosionstrümmer und die verstreute Munition einzusammeln sowie die vorhandenen Munitionsbestände durch Sprengung oder Ausbrennen zu vernichten. Diese Arbeiten waren 1929 vom damaligen Standpunkt aus vollständig abgeschlossen (Preuß & Eitelberg 1999).

1935 wurde ein Teil des weitläufigen ehemaligen Fabrikgeländes enteignet, um dort die Landsiedlung „Rheinisches Heim“ zu bauen. 1938/39 wurde in unmittelbarer Nachbarschaft die Höckerlinie und Bunker des Westwalls errichtet. In den 1960er Jahren wurde ein Teil der Fläche von der Kölner Firma Meissner erworben (Faßbender 1995).

2.3 Erkundungs- und Sicherungsmaßnahmen seit 1988

2.3.1 Erkundungen

Mitte der 1980er Jahre hatte ein historisch interessierter Bewohner der Region im Landesarchiv brisante Akten zum Sprengstoffwerk Hallschlag gefunden und veröffentlicht. Die vermutete Altlastenrelevanz des Standortes wurde durch Sprengstoff- und Granatenfunde untermauert (Faßbender 1995). Infolge der dann aufgenommenen Recherchen wurden 1988 umfangreiche Aktenbestände zur Werksgeschichte im Staatsarchiv Koblenz ermittelt und vom Archiv dem Regierungspräsidium Trier zur Verfügung gestellt. Dieses ordnete im Einvernehmen mit dem Innenministerium Kampfmittelräumungen an und gab 1989 eine historische Studie bei der Planungsgesellschaft Boden & Umwelt (PGBU) in Auftrag, die 1990 vorgelegt wurde (PGBU 1990). Die Untersuchung wurde später durch die Studie von Preuß & Eitelberg (1999) durch Auswertung neu ermittelter Dokumente aus Industriearchiven und den National Archives in Washington (USA) sowie den Einsatz von Luftbildern grundlegend überarbeitet. Umfangreiche geowissenschaftliche Erkundungsmaßnahmen wurden durchgeführt (Gronemeier & Partner 1993). 1996 wurde von einer Arbeitsgruppe der Humboldt Universität Berlin (Kamps et al. 1996, zitiert nach Preuß & Eitelberg 1998) ein Gutachten erstellt, in dem Maßnahmen zur Sicherung des Abflusses kontaminierter Standortwässer empfohlen und Karten zur Geologie und Tektonik, Mächtigkeit der Lockersedimente und Lage der Oberfläche der Klerf-Schichten vorgelegt wurden. 1997 wurde von der Firma Trischler & Partner ein Räumkonzept für den Standort erarbeitet (Preuß & Eitelberg 1998). 1999 wurde vom Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung in Marburg ein Gutachten zur Gefährdung des angrenzenden Landkreises durch Schadstoffemissionen aus der Altlast erstellt, in dem u. a. festgestellt wurde, daß es 1998 während der Entmunitionierungsarbeiten zu einer Mobilisierung Sprengstoff-typischer Verbindungen gekommen ist. Es wurde ein Monitoring von Oberflächenwasser und Zwischenabfluß vorgeschlagen und darauf hingewiesen, daß die entmunitionierte Fläche nicht saniert ist (Haas 1999a).

1996/97 wurden im Rahmen eines Forschungsprojektes der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in der Kernzone der Altlast 20 Saugkerzen zur Gewinnung von Bodenwasser installiert und während des Einbaus Bodenproben aus den Einbauhorizonten entnommen. Die Analyse auf TNT, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT) und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT) ergab eine stellenweise erhebliche Belastung von Boden und Bodenwasser (Preuß & Faßbender 1997).

Im Januar 1999 wurden im Kronenburger See Wasser- und Sedimentproben entnommen und vom Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung in Marburg auf aromatische Amino- und Nitroverbindungen sowie arsenorganische Verbindungen untersucht. Keiner dieser Stoffe konnte nachgewiesen werden (Haas 1999b).

Chemische Untersuchungen des Grundwassers ergaben eine erhöhte Arsenbelastung bei Beprobung im offenen Bohrloch von maximal 50 µg/l, in den ausgebauten Brunnen wurden lediglich Werte bis 5 µg/l gemessen. Da auch die Kluftbeläge einen erhöhten Arsengehalt aufwiesen, wurde vermutet, daß der Eintrag aus der Altlastfläche kommen könnte. Nitroaromaten konnten im Grundwasser nicht nachgewiesen werden, nur Pikrinsäure wurde in einer Konzentration < 1 µg/l in einer Wasserprobe aus 25-32 m Tiefe gefunden (Gronemeier & Partner 1993).

Begleitend zur Entmunitionierung wurde von der Kampfmittelräumfirma Tauber die Kernzone auf organische und anorganische Schadstoffe untersucht und die Ergebnisse in Form von Bodenbelastungskarten dargestellt, die in überarbeiteter Form in Preuß & Eitelberg (1999) veröffentlicht wurden.

2.3.2 Sicherungsmaßnahmen

Aufgrund der genannten Studien kam man zu dem Schluß, die Altlast Hallschlag zu entmunitionieren und hierbei zu Tage tretende Sprengstoffbrocken sowie stark kontaminierte Böden zu entsorgen. Eine Sanierung der Fläche war nicht beabsichtigt.

Auf Basis dieser Entscheidung werden seit 1991 durch das Land Rheinland-Pfalz Munitionsräumungs- und Sicherungsmaßnahmen auf dem Standort durchgeführt, die bisher rund 50 Mio. Euro gekostet haben. Bis 31.05.2006 wurden 6.127 Granaten, davon 500 mit flüssiger Füllung, geborgen. Rund 50 % dieser Granaten wurden einem ehemaligen Sprengtrichter - dem sogenannten „Exotentrichter“ - entnommen. Weiterhin wurden 5,1 t Sprengstoff sowie 36,7 t Zündladungen und 55,2 t Munitionsteile eingesammelt und vernichtet. Besonders stark belastete Böden wurden ausgehoben und abtransportiert (persönliche Mitteilung von Hr. Wehrhausen).

Infolge der Munitionsbeseitigung wurde

- in großem Stil außerhalb der Standorte der ehemaligen Produktionsgebäude Oberboden abgetragen, zur Bergung von Munition gesiebt und wieder aufgebracht.
- im Jahr 2001 weite Bereiche der Kernzone als Zugriffsschutz gegen Munitionssammler mit Maschendraht belegt und mit einer ca. 80 cm mächtigen Schicht unkontaminierten Mutterbodens abgedeckt, der teilweise aus dem Kronenburger See stammte. Zuvor

mußte die ehemals stark verbuschte Kernzone gerodet werden. Im Anschluß an die Abdeckmaßnahme wurde die Fläche begrünt. Im Sommer 2003 traten im Bereich dieser Fläche mehrere bewuchsfreie Stellen auf (Abb. 3).

Zum Abfangen des kontaminierten Zwischenabflusses wurde um die Kernzone eine Rigole mit anschließender Aktivkohlereinigung errichtet. Jedoch kam es aufgrund von Abflußspitzen und Verschlammung der Anlage immer wieder zu Betriebsstörungen und infolgedessen zur Einleitung schwach kontaminierten Wassers in den Seifenbach.

2.4 Erwartete Schadstoffe und deren Eigenschaften

Versucht man die an einem belasteten Standort anzutreffenden Substanzen anhand ihrer Entstehungsgeschichte zu differenzieren, kann man *Primärkontaminanten* von *Sekundärkontaminanten* abgrenzen. Hierbei sind erstere diejenigen Verbindungen, die unmittelbar infolge der am Altstandort ausgeführten Arbeits- und Produktionsprozesse in die Umwelt gelangt sind. Aus ihnen entstehen Sekundärkontaminanten durch biologische, chemische oder physikalische Metabolisierung der Primärkontaminanten. Diese Unterteilung ist jedoch nur sinnvoll, wenn beide Stoffgruppen ein Schadpotential besitzen. Erfolgt beispielsweise auf mikrobiellem Weg eine vollständige Mineralisierung organischer Verunreinigungen, kann nicht mehr von einer „Kontaminante“ gesprochen werden.

Das potentielle Schadstoffspektrum ehemaliger Standorte der Sprengstoffproduktion beinhaltet alle Substanzen, die als Rohstoffe eingesetzt, als Zwischen- oder Endprodukte während der Herstellung isoliert und als Synthese-Nebenprodukte aufgetreten sind. Weiterhin sind Metabolite dieser Verbindungen zu berücksichtigen, die aufgrund biotischer und abiotischer Prozesse in der Umwelt gebildet werden können.

Nach theoretischen Überlegungen können auf einem TNT-produzierenden Standort 500 verschiedene Vor-, Zwischen-, Neben- und Transformationsprodukte auftreten. Dieses Stoffspektrum erhöht sich beträchtlich für Standorte, auf denen zusätzlich Delaborierungen, möglicherweise auch von Kampfstoffmunition, durchgeführt wurden, wie dies in Hallschlag der Fall war. Neben Schwermetallen aus Initialzündmitteln und Geschossteilen, Arsen aus Hartblei, Rauchentwicklern und Kampfstoffen sowie PAKs und Dioxinen aus thermischen Prozessen müssen alle im Ersten Weltkrieg verwendeten Spreng- und Kampfstoffe deutscher und ausländischer Munition als potentielle Kontaminanten grundsätzlich in Betracht gezogen werden (Martinetz & Rippen 1996; Thurow et al. 1997; Thieme 1998; Bausinger, 2000). Viele dieser Stoffe wurden im Boden des Werkes Hallschlag nachgewiesen. Neben

Nitroaromaten sind insbesondere Schwermetalle von Bedeutung, ferner organisches und anorganisches Arsen sowie PAKs (Miska & Stoffel, 1996; Riesbeck & Koehler, 1996; Preuß & Eitelberg 1999).

2.4.1 Sprengstoff-typische Verbindungen

Die drei in Hallschlag mengenmäßig bedeutsamsten Sprengstoffe Trinitrotoluol, Pikrinsäure und Dinitrobenzol können eine große Zahl von Umweltmetaboliten bilden, von denen die wichtigsten nun beschrieben werden.

2.4.1.1 Di- und Trinitrotoluol

TNT wurde in Hallschlag nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt, bei dem zunächst Toluol zu Dinitrotoluol nitriert und anschließend mit frischer Säure zu TNT umgesetzt wurde. Zur Entfernung von Säureresten wurde das Roh-TNT mit Wasser gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Alkohol oder Benzol, die hierbei anfallenden Abfallmutterlaugen wurden offenbar bis 1921 auf dem Werksgelände gelagert; ihr endgültiger Verbleib ist ungewiß (Preuß & Eitelberg 1999). Als wesentliche Verunreinigungen des Roh-TNTs sind zunächst niedriger nitrierte Produkte sowie unsymmetrische TNT-Isomere zu erwarten. In einer mit Abb. 4 vergleichbaren Decarboxylierungsreaktion kann TNT über 2,4,6-Trinitrobenzoesäure zu 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB) reagieren, weshalb dieser Stoff ebenfalls im Endprodukt vorhanden sein kann. Durch oxidativen Angriff der warmen Mischsäure können weiterhin Nitrocresole sowie Tetranitromethan gebildet werden (Ministry of Munitions and Department of Scientific and Industrial Research 1920; Spanggord et al. 1982; Urbanski 1985).

TNT ist weitgehend hydrolysestabil, unterliegt aber unter Umweltbedingungen einem photolytischen Abbau. Dies ist insbesondere im Sommer in TNT-belasteten Oberflächenwässern ein wichtiger Prozeß, der infolge der gebildeten Produkte zu einer Rotfärbung der betroffenen Wasserflächen führt (Talmage et al. 1999). Auch in Hallschlag konnten vor der Abdeckung der Kernzone an einigen Stellen rot gefärbte Pfützen beobachtet werden (Abb. 3).



Abb. 3: Links: STV-kontaminierte Pfütze in der Kernzone vor ihrer Abdeckung / rechts: Wachstumsstörungen auf der Abdeckung

In Sonnenlicht-exponierten Lösungen wurden die Photooxidationsprodukte Trinitrobenzaldehyd und Trinitrobenzoesäure identifiziert, letztere decarboxyliert wiederum zu TNB (Burlinson 1980; Lang et al. 1998; Nahen et al. 1997).

Seit rund 3 Jahrzehnten wird an Methoden zur Bioremediation TNT-belasteter Flächen gearbeitet, da ein effektives biologisches Reinigungsverfahren eine kostengünstige und umweltschonende Sanierungsvariante darstellen würde. In diesem Zusammenhang wurde der TNT-Abbau mit Hilfe von Bakterien (Won et al. 1974; Collie et al. 1995; Boopathy et al. 1998), Pilzen (Parrish 1977; Bayman & Radkar 1997) und Pflanzen (Hughes et al. 1997; Schoenmuth & Pestemer 2004) untersucht.

Wesentlicher Startprozeß der Metabolisierung ist die Reduktion der Nitrogruppen, welche über die Stufen der Nitroso- und Hydroxylaminogruppe zu Aminogruppen reduziert werden: $R-NO_2 \rightarrow R-NO \rightarrow R-NHOH \rightarrow R-NH_2$ (McCormick et al. 1976). Je nach herrschenden Bedingungen (aerob/anaerob) können eine oder mehrere Nitrogruppen des TNT-Moleküls reduziert werden. Die wichtigsten mikrobiellen Reduktionsprodukte sind hierbei Aminodinitrotoluole (2-ADNT; 4-ADNT). Unter ausgeprägt reduktiven Bedingungen können diese zu 2,4-Diamino-6-nitrotoluol (2,4-DANT) und 2,6-Diamino-4-nitrotoluol (2,6-DANT) und schließlich zu 2,4,6-Triaminotoluol (TAT) weiterreagieren. Die intermediär gebildeten Nitrosodinitrotoluole reagieren mit Hydroxylaminodinitrotoluolen zu den entsprechenden Tetranitroazoxytoluolen (Haïdour & Ramos 1996; Vorbeck et al. 1998; Drzyzga et al. 1999; Hawari et al. 1999; Tharakan & Gordon 1999). Darüber hinaus wurden beim mikrobiellen TNT-Abbau auch Produkte beobachtet, die auf andere Abbaumechanismen hindeuten (Nitrit, 4-Nitrotoluol, 3,5-Dinitroanilin, 2,4-Dinitrotoluol) (Oh et al. 2003).

Das eigentliche Ziel einer weitgehenden TNT-Mineralisierung konnte bisher mit Bakterien nicht zufriedenstellend erreicht werden. Vielversprechendere Resultate wurden mit Pilzen erzielt, jedoch waren diese Erfolge meist auf Laborexperimente beschränkt und erwiesen sich unter natürlichen Bedingungen als wenig wirksam. Somit steht ein Durchbruch bei der Nutzung von Mikroorganismen zur großflächigen biologischen Sanierung TNT-belasteter Flächen noch aus (Hawari et al. 2000). Eine Alternativmöglichkeit besteht jedoch in der irreversiblen Festlegung der bei biologischen Behandlungsmethoden entstehenden Metabolite an die Bodenmatrix. Es konnte gezeigt werden, daß Reduktionsprodukte von TNT an Huminstoffe und Tonminerale angelagert werden können, und unter natürlichen Bedingungen keine Freisetzung ökotoxikologisch relevanter Produkte mehr zu erwarten ist (Daun et al. 1998; Achtnich et al. 1999).

Vor- und Nebenprodukte der TNT-Herstellung können zu Anilinen reduziert werden. Aus TNB wird mikrobiell 3,5-Dinitroanilin gebildet (Burlinson 1980).

Die wichtigen TNT-Zwischenprodukte 2,4-DNT und 2,6-DNT können über 2,4- bzw. 2,6-Dinitrobenzoesäure zu 1,3-DNB umgesetzt werden (Spanggard et al. 1982). Auch Dinitrotoluole können einer mikrobiellen Reduktion unterliegen, wobei zunächst verschiedene isomere Aminonitrotoluole (ANT) beobachtet werden (2-A-4-NT, 2-A-6-NT, 4-A-2-NT). Als Nebenprodukte dieser Reaktion können analog zu TNT Dinitroazoxytoluole auftreten (McCormick et al. 1978; Haïdour & Ramos 1996). Im Gegensatz zu TNT gelingt eine Mineralisierung von 2,4-DNT durch Bakterien (Spanggard et al. 1991) bzw. Pilze (Valli et al. 1992) vergleichsweise leicht. Der bakterielle Abbau von 2,6-DNT erfolgt langsamer als der von 2,4-DNT (Nishino et al. 1999).

In den letzten Jahren wurden zunehmend polare Substanzen in TNT-belasteten Rüstungsaltslasten nachgewiesen, die teilweise Nebenprodukte der Herstellung (oxidative Bedingungen, Sulfit-Wäsche) oder Umweltmetabolite (Photooxidation, Reduktion) darstellen. Hierzu zählen Aminobenzoesäuren, Aminonitrobenzoesäuren, Aminonitrobenzylalkohole, Aminonitrotoluolsulfonsäuren, Nitrobenzoesäuren, Nitrobenzylalkohole, Nitroresole, Nitrophenole und Nitrotoluolsulfonsäuren (Godejohann et al. 1996; Lewin et al. 1996; Schmidt et al. 1998; Bruns-Nagel et al. 1999; HIM ASG 2001; Schmidt et al. 2004).

Hinsichtlich der Toxizität der aromatischen Nitroverbindungen ist anzumerken, daß diese eine mehr oder weniger hohe akute Toxizität aufweisen, die in erster Linie ihrer Fähigkeit zur

Methämoglobinbildung zugeschrieben wird. Diese ist auf eine endogene Reduktion der Nitrogruppen zu Nitroso- und Hydroxylaminofunktionen zurückzuführen, die letztlich als Verursacher der Methämoglobinämie angesehen werden. Da diese Produkte auch aus aromatischen Aminen gebildet werden können, besitzen die in der Umwelt entstehenden Reduktionsprodukte der hier diskutierten Nitroaromaten vermutlich eine vergleichbare akute Toxizität. Weiterhin gelten sowohl aromatische Amine, als auch Nitroverbindungen als mutagen und carcinogen (Richter 1994; Deutsche Forschungsgemeinschaft 2005). Entsprechend niedrig fallen die Prüf-, Richt- und Vorsorgewerte für Boden und Trinkwasser aus. Beispielsweise beträgt der Vorsorge-Richtwert für Trinkwasser nach Dieter (1994) für viele Sprengstoff-typische Verbindungen nur 0,1 µg/l (Anhang 1).

2.4.1.2 Dinitrobenzol

Die Herstellung von Dinitrobenzol erfolgt meist durch zweistufige Nitrierung von Benzol. Hierbei erhält man überwiegend das meta-substituierte Produkt 1,3-DNB, je nach Nitrierbedingungen aber auch bis zu 15 % ortho- und para-Isomer, wobei das ortho-Isomer stets überwiegt. Durch Sulfidwäsche können 1,2-DNB und 1,4-DNB vom Hauptprodukt entfernt werden (Urbanski 1985). Nach Haas et al. (2003) wurde dieses Verfahren im Ersten Weltkrieg vermutlich nicht angewandt, so daß in Altlasten des Ersten Weltkrieges mit allen drei Isomeren zu rechnen ist.

Weiterhin kann 1,3-DNB als Nebenprodukt bei der TNT-Herstellung auftreten: zum einen enthält das Ausgangsprodukt Toluol seinerzeit häufig gewisse Mengen Benzol, zum anderen können aus den TNT-Zwischenprodukten 2,4-DNT und 2,6-DNT durch Einwirkung der heißen Mischsäure durch Oxidation die entsprechenden Dinitrobenzoesäuren entstehen, welche unter CO₂-Abspaltung zu 1,3-DNB decarboxyliert (Spanggord et al. 1982). Dieser in Abb. 4 für 2,4-DNT dargestellte Prozeß kann auch in der Umwelt photolytisch ablaufen (Talmage et al. 1999):

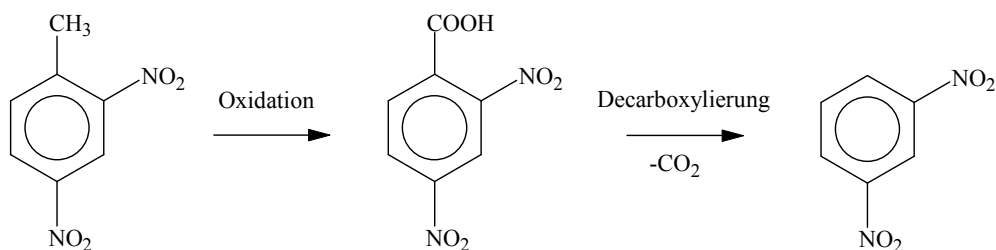


Abb. 4: Bildung von 1,3-DNB aus 2,4-DNT

Unter Umweltbedingungen ist 1,3-DNB gegenüber abiotischen Prozessen weitgehend stabil. Hydrolyse und Photolyse sind nicht in nennenswertem Umfang zu erwarten. Aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit (vgl. Anhang 1) und des niedrigen Dampfdruckes ist die Mobilität und Flüchtigkeit ebenfalls nicht sehr ausgeprägt (Talmage et al. 1999). 1,2- und 1,4-DNB lassen kein grundsätzlich anderes Verhalten erwarten.

Nitrobenzole können mikrobiell umgewandelt werden. NB, 1,2-DNB und 1,3-DNB können unter anaeroben Bedingungen zu Anilin bzw. den entsprechenden Nitroanilinen reduziert werden, aerob wird dies nur bei den Dinitrobenzolen beobachtet (Hallas & Alexander 1983). Adaptierte Bakterien können 1,3-DNB als alleinige Kohlenstoffquelle nutzen und zu CO₂ mineralisieren (Mitchell et al. 1982). Der Mineralisierungspfad wurde von Dey & Godbole (1986) aufgeklärt.

2.4.1.3 Pikrinsäure

Pikrinsäure (2,4,6-TNP) wurde in Hallschlag verarbeitet, aber nicht produziert. Sie besitzt aufgrund ihrer polaren Hydroxylgruppe eine relativ gute Wasserlöslichkeit von 13 g/l (25 °C) (Duff & Bills 1931). Aus diesem Grund sind hohe Bodenkonzentrationen in niederschlagsreichen Regionen wenig wahrscheinlich. In geschützten Bereichen, z. B. Abwasserschächten, können aber erhöhte Pikrinsäurebelastungen vorhanden sein (Dehner et al. 2004).

Unter anaeroben Bedingungen kann 2,4,6-TNP zu Pikraminsäure reduziert werden (Wyman et al. 1979). Rajan et al. (1996) konnten anhand von radioaktiv markiertem 2,4,6-TNP vollständige Mineralisierung nachweisen, als Zwischenprodukt trat 2,4-Dinitrophenol auf.

2.4.2 Kampfstoff-typische Verbindungen

Wenn man von munitierten Kampfstoffen absieht, spielen in Rüstungsaltslasten des Ersten Weltkrieges insbesondere zwei Gruppen toxischer Verbindungen eine Rolle: aromatische Arsenverbindungen und Lose. Zur Gruppe der Arsenverbindungen zählt Diphenylarsinchlorid (Clark 1), Diphenylarsincyanoimid (Clark 2) und Phenylarsindichlorid (Pfiffikus). Die einzige im Ersten Weltkrieg eingesetzte Verbindung vom Lost-Typ war Bis[2-chlorethyl]sulfid (S-Lost). Clark wurde als Nasen-Rachen-Reizstoff in sogenannten Blaukreuzgranaten verfüllt. Sowohl Lost- als auch Clarkgeschosse sind in Hallschlag

aktenkundig (Preuß & Eitelberg, 1999) und wurden dort in den letzten Jahren bei Entmunitionierungsarbeiten gefunden (persönliche Mitteilung von Hr. Wehrhausen).

Einige Vertreter der aromatischen Arsenverbindungen können mit HPLC bestimmt werden (Haas et al. 1998; Bausinger & Preuß 2005). Sowohl Clark 1 als auch Clark 2 hydrolysieren gemäß Gleichung (1) zu Bis[diphenylarsin]oxid (BDAO), welches nach Gleichung (2) mit Diphenylarsinhydroxid in einem Gleichgewicht steht (Franke et al. 1994; Schoene et al. 1995):



Daher kann bei HPLC-Untersuchungen mit wässrigen Fließmitteln nicht zwischen Clark und BDAO unterschieden werden, da alle drei Substanzen Diphenylarsinhydroxid eluieren.

Eine thermische Behandlung arsenhaltiger Kampfstoffe (z. B. beim Ausbrennen von Munition) kann zur Bildung von Arsen(III)-oxid und verschiedenen tertiären Arsenen führen. Insbesondere Triphenylarsin (TPA) und das strukturell ähnliche 9-Phenylarsafluoren (PAF) spielen auf ehemaligen Arsenkampfstoff-Brandplätzen aus der Zeit nach dem Ersten Weltkrieg eine Rolle (Bausinger & Preuß 2005).

2.4.3 Schlußfolgerungen

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß am Standort Hallschlag folgende Substanzgruppen zu erwarten sind:

- Mono-, Di-, Trinitrotoluole und -benzole
- weitere Nitroaromaten aus der Delaborierung, z. B. Nitronaphthaline
- Aminonitrotoluole und -benzole u. a.
- Azo-, Azoxynitrotoluole, Hydroxylaminonitrotoluole
- Aminobenzoesäuren, Aminonitrobenzoesäuren, Nitrobenzoesäuren, Nitroresole und Nitrophenole
- Arsenverbindungen: anorganisches Arsen, tertiäre aromatische Arsine, aromatische Chlor- und Cyanoarsine, aromatische Arsinoxide
- Schwermetalle
- Dioxine, PAKs

Kumuliert ergibt sich eine Vielzahl potentiell relevanter Verbindungen, die aus Zeit- und Kostengründen nicht alle in der vorliegenden Untersuchung berücksichtigt werden konnten. Gemäß der eingangs formulierten Fragestellung wurde der analytische Schwerpunkt auf die Erfassung Sprengstoff-typischer Verbindungen (Nitrotoluole- und -benzole, Aminonitrotoluole und -benzole) gelegt, an ausgewählten Proben wurde Arsen und Blei, aromatische Arsenverbindungen, polare Nitroaromaten und Nitronaphthaline bestimmt.

3) Material und Methoden

3.1 Berechnung von klimatischer Wasserbilanz und Abfluß

3.1.1 Klimadaten

Am Standort Hallschlag wurde im Zeitraum 11.08.2002 bis 03.03.2004 von der Arbeitsgruppe Rüstungsalasten des Geographischen Institutes der Universität Mainz eine Klimastation betrieben (Hersteller: Theodor Friedrichs, Schenefeld). 10-minütlich wurden folgende Meßgrößen erhoben:

- Lufttemperatur (°C)
- relative Feuchte (%)
- Niederschlag (mm) (10-Minuten-Summen)
- Bodentemperatur (°C) in 50 cm und 100 cm Tiefe

Der Datensatz weist aufgrund eines Stationsausfalls mehrere Lücken auf. Im Meßzeitraum von 573 Tagen lagen für 541 Tage Daten zu Luftfeuchte und Lufttemperatur und für 557 Tage Daten zu Bodentemperaturen und Niederschlag vor. Da die Meßreihe für die Berechnung der potentiellen Evapotranspiration zu kurz erschien, wurde vom Deutschen Wetterdienst die 52-jährige Meßreihe der 5 km südlich vom Standort gelegenen Klimastation Schneifelforsthaus bezogen. Für den Zeitraum 1.1.1953 bis 31.12.2004 lagen folgende Daten vor:

- Maximum der Lufttemperatur (°C)
- Minimum der Lufttemperatur (°C)
- Lufttemperatur (°C) um 7.30, 14.30 und 21.30
- relative Feuchte (%) um 7.30, 14.30 und 21.30
- Tägliche Niederschlagshöhe (mm) von 7.30 des Vortages bis 7.30 des Folgetages

Auch dieser Datensatz weist eine 5-monatige Lücke von 08/1986-12/1986 auf, weshalb das Jahr 1986 bei der Berechnung von Jahresmittelwerten bzw. Jahressummen entfallen mußte (= 51-jährige Reihe).

Zur Ableitung mehrjähriger Jahresniederschlagssummen für Hallschlag wurden Niederschlagsdaten der DWD-Stationen Daun und Hersdorf-Weißenseifen der Jahre 1987-2000 hinzugezogen (DWD 1989-2003). Die geographische Lage der vier in dieser Arbeit berücksichtigten Klimastationen ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Stationsname	Betreiber	Geogr. Breite	Geogr. Länge	Höhe ü. NN	Jahresniederschlag
Daun	DWD	50,20°	6,83°	430 m	949 mm
Hersdorf-Weißenseifen	DWD	50,15°	6,55°	530 m	1053 mm
Hallschlag	Uni Mainz	50,35°	6,42°	611 m	1179 mm (berechnet)
Schneifelvorsthaus	DWD	50,30°	6,42°	657 m	1275 mm

Tab. 1: Geographische Lage und mittlerer Jahresniederschlag (Zeitraum 1987-2000) der berücksichtigten Klimastationen

3.1.2 Berechnung von mittlerer Luftfeuchte und Lufttemperatur

Die Tagesmittel von Lufttemperatur und relativer Feuchte wurden nach DIN 19685 (1997) gemäß folgenden Formeln berechnet:

$$T_m = \frac{T_I + T_{II} + 2 \times T_{III}}{4} \quad (3)$$

T_m = Tagesmittel der Lufttemperatur (°C)

T_I = Lufttemperatur (°C) um 7.30 Uhr

T_{II} = Lufttemperatur (°C) um 14.30 Uhr

T_{III} = Lufttemperatur (°C) um 21.30 Uhr

$$U_m = \frac{T_I + T_{II} + T_{III}}{3} \quad (4)$$

U_m = Tagesmittel der relativen Feuchte (%)

U_I = Relative Feuchte (%) um 7.30 Uhr

U_{II} = Relative Feuchte (%) um 14.30 Uhr

U_{III} = Relative Feuchte (%) um 21.30 Uhr

3.1.3 Berechnung der mittleren Bodentemperatur

Das Tagesmittel der Bodentemperatur der Meßreihe Hallschlag in 50 cm bzw. 100 cm Tiefe wurde aus dem arithmetischen Mittel der 10-Minuten-Bodentemperaturwerte eines Tages gebildet.

3.1.4 Berechnung der klimatischen Wasserbilanz

3.1.4.1 Definitionen

Zunächst sollen die wichtigsten Kenngrößen definiert werden:

Die Differenz zwischen *Niederschlagshöhe* (N) und *potentieller Evapotranspiration* (ET_p) eines Ortes innerhalb einer bestimmten Zeitspanne wird als *Klimatische Wasserbilanz* bezeichnet. Die *Evapotranspiration* (E) stellt die Summe von *Evaporation* (Summe der Verdunstung von unbewachsenem Boden und freien Wasserflächen) und *Transpiration* (T) (Verdunstung von Pflanzen aufgrund biotischer Prozesse) dar. Die Verdunstung des auf Pflanzenoberflächen zurückgehaltenen Niederschlags wird als *Interzeption* (I) bezeichnet (Hölting 1996). Für die Verdunstung V gilt Gleichung (5) (Schrödter 1985):

$$V = E + T + I \quad (5)$$

Die *potentielle Evapotranspiration* (ET_p) ist definiert als die unter den herrschenden meteorologischen Bedingungen maximal mögliche Verdunstung einer natürlich bewachsenen Fläche bei unbegrenztem Wasserangebot. Die *tatsächliche* oder *aktuelle Evapotranspiration* (ET_a) berücksichtigt im Gegensatz zur ET_p das tatsächliche Wasserangebot (DVWK 1996). Die klimatische Wasserbilanz als Differenz von Niederschlag minus Verdunstung entspricht dem Abfluß eines Gebietes. Sie kann mit Gleichung (6) beschrieben werden (Hölting 1996):

$$A = N - V \quad (6)$$

A = Abfluß (mm oder l/m^2)

N = Niederschlag (mm oder l/m^2)

V = Verdunstung (mm oder l/m^2)

Der Abfluß kann in oberirdischen (A_o) und unterirdischen Abfluß (A_u) gegliedert werden. Hierbei setzt sich A_u aus dem Zwischenabfluß (A_z) und dem Grundwasserabfluß (A_g) zusammen (Hölting 1996). Somit ergibt sich folgende Gleichung:

$$N - V = A = A_o + A_z + A_g \quad (7)$$

3.1.4.2 Methoden zur Berechnung der potentiellen Evapotranspiration

Da die Verdunstung nur mit hohem Aufwand direkt meßbar ist, bedient man sich verschiedener Rechenverfahren, mit deren Hilfe sie abgeschätzt werden kann. Je nach Art der Verdunstungsoberfläche (Land- oder Wasserfläche) stehen unterschiedlich komplexe Verfahren zur Verfügung. Eine Übersicht hierzu liefert DVWK (1996). Drei gängige Methoden zur Ermittlung der potentiellen Evapotranspiration sind die Rechenverfahren nach *Haude* (Haude 1954; Haude 1955), *Penman* (Penman 1956) und *Penman-Monteith* (Monteith 1965). In vorliegender Arbeit soll die potentielle Evapotranspiration einer ganzjährig mit niedrigem Gras bewachsenen Landfläche (abgedeckte Kernzone) berechnet werden. Hierfür stellt das HAUDE-Verfahren eine leicht umsetzbare Methode zur Ermittlung der Monats- bzw. Jahressummen der Verdunstung im langjährigen Mittel dar. Sie besitzt den Vorteil, daß die Vegetation im Form eines Faktors berücksichtigt werden kann. Zunächst wird die ETp tagweise berechnet und hieraus durch Aufsummieren die Monats- bzw. Jahressummen gebildet. Wie aus Gleichung (8) hervorgeht, fließt in die Berechnung die Luftfeuchte und die Lufttemperatur ein (DIN 19685 1997):

$$ETp = f \cdot (e_s(T) - e)_{II} \quad (8)$$

f = bewuchsabhängiger Haude-Faktor (hPa/(mm·d)) für den jeweiligen Monat

$(e_s(T) - e)_{II}$ = Sättigungsdefizit (hPa) um 14.30 Uhr

Das Sättigungsdefizit wird nach Gleichung (9) aus Sättigungsdampfdruck und Luftfeuchte erhalten (DIN 19685 1997):

$$(e_s(T) - e)_{II} = e_s(T_{II}) * \left(1 - \frac{U_{II}}{100}\right) \quad (9)$$

$e_s(T_{II})$ = Sättigungsdampfdruck (hPa) bei der Lufttemperatur T_{II} (14.30 Uhr)

U_{II} = relative Luftfeuchte (%) um 14.30 Uhr

Der Sättigungsdampfdruck kann für Temperaturen < 0 °C gemäß Gleichung (10) und für Temperaturen ≥ 0 °C nach Gleichung (11) berechnet werden (DIN 19685 1979):

$$e_s(T_{II}) = 6,1078 \times \exp \frac{17,84362 \times T_{II}}{245,425 + T_{II}} \quad (10)$$

$$e_s(T_{II}) = 6,1078 \times \exp \frac{17,08085 \times T_{II}}{234,175 + T_{II}} \quad (11)$$

Die vegetationsabhängigen Haude-Faktoren können der Literatur entnommen werden. In vorliegender Arbeit sollte die Verdunstung für die grasbedeckte Kernzone ermittelt und im Anschluß die Verdunstung einer nicht abgeholzten Fläche berechnet werden. Hierzu wurden in Anlehnung an Dommermuth & Trampf (1992) Korrekturfaktoren für Buchen- und Fichtenwald nach Elling et al. (1990) eingesetzt (Tab. 2).

Vegetation	Quelle	Jan	Feb	Mrz	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Niedriges Gras	DIN 19685 (1997)	0,22	0,22	0,22	0,29	0,29	0,28	0,26	0,25	0,23	0,22	0,22	0,22
Buchen	Elling et al. (1990)	0,01	0,00	0,04	0,10	0,23	0,28	0,32	0,26	0,17	0,10	0,01	0,00
Fichten	Elling et al. (1990)	0,08	0,04	0,14	0,35	0,39	0,34	0,31	0,25	0,20	0,13	0,07	0,05

Tab. 2: Korrekturfaktoren zur Berechnung der Verdunstung nach Haude unter Berücksichtigung unterschiedlichen Vegetationsbestandes

Bei höherer Vegetation wie etwa Waldbeständen ist zu beachten, daß die erhaltenen Werte nicht der potentiellen Evapotranspiration entsprechen, da sie nicht die Interzeptionsverluste berücksichtigen. Der berechnete Haude-Wert enthält Transpiration und Bodeninterzeption. ETp wird erhalten, indem man die nach Elling et al. (1990) berechnete Interzeption hinzuaddiert.

3.2 Bodenkundliche Untersuchungen

Die bodenkundlichen Erhebungen konzentrierten sich auf die Aufnahme der während des Saugkerzeneinbaus erbohrten Profile und die Bestimmung der Bodenart mittels Fingerprobe. Da der Einbau mit 22 mm und 25 mm Schlitzsonden nur wenig Probenmaterial erbrachte, wurden zusätzlich zwei 50 mm Rammkernsondierungen an den Meßpunkten Süd 2 und Süd 4 vorgenommen. Die so gewonnenen Bodenproben wurden auf Nitroaromaten untersucht, am Rammkernmaterial konnte pH-Wert, Korngrößenverteilung, Glühverlust, Stickstoff- und Nährstoffgehalt im Labor bestimmt werden. Ferner wurden an einigen auffälligen Stellen Proben des Oberbodens entnommen.

Zur Charakterisierung der bodenkundlichen Eigenschaften der Abdeckung wurden an weiteren 10 Punkten Bodenproben entnommen, um Glühverlust, Korngröße, pH-Wert und mittels Schnelltest (Aceton + KOH) die STV-Belastung zu bestimmen. Weiterhin wurden an diesen Standpunkten 18 Stechzylinderproben aus unterschiedlicher Tiefe zur Ermittlung der nutzbaren Feldkapazität des effektiven Wurzelraumes (nFKWe) nach DIN 11274 (2001) gewonnen. Die nutzbare Feldkapazität (nFK) wird aus der Summe der Mittelporen und engen Grobporen berechnet, die Feldkapazität (FK) stellt die Summe von nFK und Feinporen dar. Des weiteren wurde die Trockenrohddichte anhand der bei 105 °C getrockneten Stechzylinderproben bestimmt und die effektive Lagerungsdichte gemäß AG Boden (1996) aus Trockenrohddichte und Tongehalt nach Gleichung (12) abgeleitet:

$$L_d = \rho_t + 0,009 \times T \quad (12)$$

L_d = effektive Lagerungsdichte

ρ_t = Rohddichte trocken (g/m^3)

T = Tongehalt (Gew.-%)

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte nach DIN 19684-3 (2000), die der Korngröße nach DIN 19683-2 (1973) und die des Boden-pH-Wertes gemäß DIN 10390 (1997).

Alle Bodenproben waren sowohl im feldfrischen, als auch im aufbereiteten Zustand in dichtschießenden Polyethylenbeuteln verpackt und wurden im Kühlschrank bei +4 °C aufbewahrt.

3.3 Gewinnung der Wasserproben

3.3.1 Drainage- und Oberflächenwasser

Wasserproben wurden im Gelände ohne Zuhilfenahme weiterer Geräte in 500 ml Braunglasflaschen mit Polypropylendeckeln gefüllt und im Labor bei +4 °C im Kühlschrank gelagert.

3.3.2 Bodenwasser

Bodenwasser wurde mit Saugkerzen gewonnen. Bei diesem Verfahren wird ein poröser Körper aus Edelstahl, Glas, Keramik oder Kunststoff (Saugkerze) in ein Bohrloch eingebracht und über einen Schlauch mit einem Sammelgefäß verbunden. Durch das Anlegen von Unterdruck kann auf diese Weise Bodenwasser gewonnen werden.

In der Vergangenheit wurden derartige Systeme mehrfach zur Beprobung von Rüstungsaltsstandorten eingesetzt. In allen Fällen kamen Keramikkerzen zum Einsatz. Schumacher et al. (1993) installierten derartige Systeme in einer DNT/TNT-Fabrik des Zweiten Weltkrieges und konnten im Bodenwasser TNT sowie dessen Metabolite 2-ADNT, 4-ADNT und TNB nachweisen; eine spätere Veröffentlichung nennt weitere STV, die im Probenmaterial gefunden wurden (Gates et al. 1996). In der Kernzone des Standortes Hallschlag wurden 1996/97 mehrere Saugkerzenstationen betrieben und im Sickerwasser Nitroaromaten nachgewiesen (Preuß & Faßbender 1997). In Stadtallendorf/Hessen wurde Bodenwasser auf dem Gelände einer ehemaligen TNT-Fabrik mit Saugkerzen entnommen und über 1000 Bodenwasserproben auf ihren TNT- und ADNT-Gehalt untersucht (Preuß & Szöcs 1996; Szöcs 1999). Nach Warrelmann et al. (2000) wurden im Rahmen von Phytoremediationsversuchen am TNT-belasteten Standort „Werk Tanne“ nahe Clausthal-Zellerfeld ebenfalls Saugkerzensysteme installiert, um die Nitroaromatenbelastung des Sickerwassers während der Versuchsphase zu überwachen. Es konnte TNT und ADNT nachgewiesen werden (Koehler et al. 2001).

Saugkerzen wurden auch auf Flächen mit anderem Kontaminationsspektrum erprobt. Giese et al. (2003) diskutieren den Einsatz derartiger Systeme auf PAK- und MKW-belasteten Standorten. Perrin-Ganier et al. (1996) vergleichen die Bodenwasserentnahme mit Saugkerzen bzw. Drainagen im Rahmen des Pestizid-Monitorings auf einem Testfeld.

Um die Eignung unterschiedlicher Saugkerzenmaterialien zur Gewinnung STV-belasteter Wässer näher beschreiben zu können, wurden im Vorfeld dieser Arbeit Experimente mit Glas-, Keramik- und Kunststoffkerzen durchgeführt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften (Sorptionsvermögen, Porenweite). Es konnte gezeigt werden, daß Glaskerzen die geringsten Adsorptionsraten für Nitroaromaten aufweisen. Über längere Zeiträume betrachtet unterscheiden sich die Kerzenmaterialien hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens jedoch kaum voneinander, so daß einer Verwendung der kostengünstigeren Keramikkerzen nichts im Wege steht (Dehner et al. 2003).

Im Rahmen vorliegender Untersuchung wurden ähnliche Saugkerzensysteme wie in früheren Untersuchungen von Preuß & Faßbender (1997) und Szöcs (1999) eingesetzt. Die Keramikkerzen (Porenweite 1 µm) wurden mit Teflonkapillaren verbunden, die in 500 ml

Auffangflaschen aus Braunglas geführt wurden. Zur Stabilisierung der Konstruktion wurden die Kapillarschläuche durch Polyethylen-Gewebeschläuche geführt, die auf die Schäfte der Kerzen aufgeschoben und am anderen Ende über Y-Stücke und Silikonstopfen mit den Sammelgefäßen verbunden wurden. Durch Einbau eines Fahrradventils konnte mit Hilfe einer Handvakuumpumpe Unterdruck angelegt werden. In Abhängigkeit von Dichtigkeit des Systems und Bodenfeuchte konnte zum Zeitpunkt des Flaschenwechsels nicht immer an allen Saugkerzenstationen ein einheitliches Vakuum erreicht werden. Soweit möglich wurde ein Unterdruck um 500 mbar eingestellt. Die Bodenlösung kam nur mit Keramik, Teflon und Borosilikatglas in Berührung. Der Einbau von Schlauch und Kerze erfolgte in bis zu drei Tiefenstufen pro Standort. Bei der Tiefenpositionierung der Kerzen dienten feuchte Horizonte bzw. solche mit hydromorphen Merkmalen als Orientierungshilfe. Nach Einbringen der Kerze in das Bohrloch wurde dieses mit Bentonit verdämmt, um den Zufluß von Wasser aus höheren Schichten zu verhindern. Die Auffangflaschen wurden zum Schutz vor Witterungseinflüssen in 30 l Polyethylenfässern untergebracht.

3.4 Chemische Analytik

3.4.1 Analysenprogramm

Für die Extraktion und Analytik Sprengstoff-typischer Verbindungen in Boden- und Wasserproben stehen eine Reihe etablierter Verfahren zur Verfügung, die in nationalen und internationalen Normen und Studien dokumentiert sind.

Bodenproben werden häufig im Ultraschallbad mit Lösemitteln wie Acetonitril oder Methanol behandelt und die erhaltenen Extrakte mit GC oder HPLC analysiert (US EPA 1994; Walsh & Ranney 1999). Die Lösung und Anreicherung der Analyte kann aber auch nach anderen Verfahren wie z. B. Soxhlet- und Durchflußextraktion oder Ausschütteln erreicht werden, jedoch sind nicht alle Verfahren hinsichtlich ihrer Richtigkeit gleichwertig (HLFU 1998).

Zur STV-Analytik von Wasserproben hat sich die Festphasenextraktion (engl.: solid phase extraction = SPE) und die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit anschließender GC- oder HPLC-Bestimmung bewährt (DIN 38407-17 1999; DIN 38407-21 2001; Walsh & Ranney 1998). Gelegentlich werden auch andere Anreicherungstechniken wie etwa Aussalzextraktion beschrieben (US EPA 1994; Jenkins et al. 1995).

Die vorstehend genannten Verfahren eignen sich in erster Linie zur Bestimmung basischer und neutraler STV (Nitro-/Aminoaromaten, Nitramine, Nitratester). Polare STV sind oftmals aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit nicht GC-gängig und können daher nur mit HPLC unter Verwendung angesäuerter oder gepufferter Fließmittel bestimmt werden. Des weiteren

erfordern sie je nach Stärke ihres Dissoziationsgrades spezielle Extraktionsverfahren (Thorne & Jenkins 1995).

Für die Routineanalytik vorliegender Arbeit standen im wesentlichen zwei Geräte zur Verfügung: ein RP-HPLC-DAD-System zur Bestimmung organischer Schadstoffe sowie ein Graphitrohr-AAS zur Arsen- und Schwermetallanalytik. Hieraus ergab sich folgende Vorgehensweise bei der Untersuchung der Boden- und Wasserproben:

Die zuerst gewonnenen Proben wurden eingesetzt, um einen Überblick über die am Standort Hallschlag auftretenden Nitroaromaten und deren Konzentrationsbereich zu erhalten und die zuvor entwickelten Anreicherungs- und Trennmethode an realem Probenmaterial zu testen. Hierbei wurden zunächst die wichtigsten Aminonitrotoluole, Nitrobenzole und -toluole berücksichtigt. Soweit es die Probenmengen zuließen, wurde in den Wasserproben pH-Wert, Leitfähigkeit, sowie Chlorid- und Nitratgehalt mit entsprechenden Elektroden bestimmt. Nach Abschluß dieser Arbeiten wurde versucht, durch Hinzuziehen weiterer Bezugssubstanzen möglichst viele organische Probeninhaltsstoffe zu identifizieren. Hierbei wurde das Spektrum insbesondere um Nitroaniline und Nitronaphthaline erweitert. Schließlich standen die in Anhang 2 angeführten Substanzen zur Verfügung, jedoch konnten diese infolge des erwähnten schrittweisen Vorgehens nicht bei allen gewonnenen Proben berücksichtigt werden. Blei und Gesamtarsen wurden in ausgewählten Wasserproben bestimmt, um einen Eindruck von eventuellen Belastungsschwerpunkten zu gewinnen.

Versuchsweise wurden in einigen Wasserproben Nitrophenole und 2,4-Dinitrobenzoesäure und in Proben mit erhöhtem Gesamtarsengehalt Arsenorganika bestimmt.

3.4.2 Elementaranalytik

Arsen und Blei wurden in Wasserproben mit einem Graphitrohr-AAS 989 Solaar der Firma Unicam bestimmt. Die Wasserproben wurden mit 0,45 µm Nylon-Spritzenfilter filtriert und ohne weitere Vorbehandlung über einen Autosampler in das AAS aufgegeben. Zur Messung wurden Plattformrohre, Magnesium-Palladium-Modifier und folgende Bedingungen angewandt:

Arsen

Meßwellenlänge: 193,7 nm

Untergrundkorrektur: Deuteriumkorrektur

Injektionstemperatur: 20 °C

Wiederholmessungen: 3

Spaltbreite: 0,5 nm

Kalibrierbereich: 2-20 µg/l

Schritt	1	2	3	4
Temperatur (°C)	100	1200	2600	2700
Anstieg (°C/s)	10	150	0	0
Haltezeit (s)	30	20	3	3
Schutzgasfluß (ml/min)	200	200	0	300

Tab. 3: Temperaturprogramm zur Arsenbestimmung mit Graphitrohr-AAS

Blei

Meßwellenlänge: 217,0 nm

Untergrundkorrektur: Deuteriumkorrektur

Injektionstemperatur: 70 °C

Wiederholmessungen: 3

Spaltbreite: 0,5 nm

Kalibrierbereich: 2-10 µg/l

Schritt	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur (°C)	100	130	300	380	1000	1800	2100
Anstieg (°C/s)	10	10	20	50	150	0	0
Haltezeit (s)	5	10	10	5	5	5	5
Schutzgasfluß (ml/min)	200	200	200	200	200	0	300

Tab. 4: Temperaturprogramm zur Bleibestimmung mit Graphitrohr-AAS

3.4.3 Organische Analytik

Die Einzelstoff-Konzentrationen der zu bestimmenden Sprengstoff-typischen Verbindungen bewegten sich in den Wasserproben in einem Konzentrationsbereich < 1 µg/l bis 100 µg/l. Nach Dieter (1994) beträgt der toxikologisch gestützte Trinkwasser-Richtwert für TNT 1,0 µg/l. Um eine darunter liegende Bestimmungsgrenze zu erreichen, war eine Anreicherung der Analyte notwendig. Hierzu wurde die Festphasenextraktion (SPE) eingesetzt, da diese im Gegensatz zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mit geringen Lösemittelmengen auskommt und die schnelle gleichzeitige Bearbeitung größerer Probenzahlen erlaubt.

Bodenproben wurden im Ultraschallbad extrahiert, da diese Methode im Gegensatz zum Soxhletverfahren einen hohen Probendurchsatz ermöglicht und erheblich weniger Lösemittel erfordert. Es ist ein schonendes Verfahren, das eine Probenzersetzung weitgehend ausschließt, da bei Raumtemperatur und im Dunkeln gearbeitet werden kann. Die im Vergleich zur Soxhlet-Methode niedrige Extraktionstemperatur führt auch zu einer geringeren Matrixbelastung der Extrakte und damit zu weniger chromatographischen Interferenzen (Bausinger et al. 2004).

3.4.3.1 Extraktion der Bodenproben

Die Behandlung der Bodenproben erfolgte in Anlehnung an die US EPA Methode 8330 (1994), jedoch wurde die Extraktionszeit im Ultraschallbad von 18 h auf 2 h verkürzt. Zur Bestimmung der Nitroaromaten wurden die Bodenproben im Dunkeln mehrere Tage luftgetrocknet, gemörsert, der Feinboden <2 mm abgesiebt und diese Fraktion im Mörser homogenisiert. Die Fraktion >2 mm wurde verworfen. Von dem so vorbereiteten Feinboden wurden 2,0 g bzw. 2,5 g (exakt eingewogen) und 2,0 g wasserfreies Natriumsulfat zur Bindung eventueller Restfeuchte in einem 50 ml Schlickerlenmeyerkolben vermischt und mit 10 ml Methanol/Acetonitril 50:50 versetzt. Nach Verschließen mit Teflon-Griffbündhülsen und Schliffstopfen wurde 2 h im gekühlten Ultraschallbad bei ~20 °C extrahiert. Zur Klärung der Extrakte wurden anschließend 2,5 ml des Überstehenden mit 2,5 ml Calciumchloridlösung (c = 5 g/l) versetzt und 5 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Das Überstehende wurde über einen 0,45 µm Teflonspritzenfilter in ein Braunglasvial filtriert und anschließend ein Aliquot in die HPLC injiziert.

Zur Überprüfung der Extraktionseffizienz wurde Boden aus dem Botanischen Garten der Universität Mainz mit verschiedenen Nitroaromaten in einer Einzelstoffkonzentration von 20 mg/kg dotiert und gemäß der beschriebenen Extraktionsmethode behandelt. Bodencharakteristik und Dotierverfahren sind an anderer Stelle beschrieben (Bausinger et al. 2004).

3.4.3.2 Extraktion der Wasserproben

Die Probenvorbereitung erfolgte gemäß DIN 38407-21 (2001). Oberflächen-, Drainage- und Brunnenwasser wurden über einen bindemittelfreien Glasfaserfilter GF 30 (Schleicher & Schuell) mit einer Porenweite von 1-3 µm filtriert. Saugkerzenwasser wurden meist ohne

vorhergehende Filtration der Festphasenextraktion zugeführt (vgl. Kap. 5.1). Diese erfolgte mit einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer der Firma Macherey-Nagel (Düren) Typ Chromabond LV-HR-P 15 mL / 200 mg (15 ml Kartusche, 200 mg Adsorbens) nach zwei unterschiedlichen Verfahren. Methode SPE-1 diente der Extraktion neutraler und basischer Nitro- und Aminonitroaromaten, Methode SPE-2 der Anreicherung polarer Analyte.

Methode SPE-1

Die Säulen wurden zunächst mit 4,5 ml Methanol und dann mit 3 ml Acetonitril konditioniert, anschließend mit 15 ml Wasser gespült und die Proben mit einer Flußrate von 10-15 ml/min durchgesaugt. Danach wurde 1 h trockengesaugt. Zur Elution wurde 1 ml eines Acetonitril-Methanol-Gemisches (50:50) in die Säule gegeben und nach 5 min Einwirkzeit in 5 ml Meßzylinder abgelassen. Nach Absaugen wurde die Elution mit weiteren 1,5 ml des Lösemittelgemisches vervollständigt. Anschließend wurde scharf abgesaugt, das im Meßzylinder aufgefangene Eluat mit Wasser auf 4,0 ml aufgefüllt und der so gewonnene Extrakt mit HPLC gemessen.

Für alle am Standort quantifizierten Nitroaromaten wurden die Wiederfindungsraten bestimmt, indem 400 ml einer wässrigen Mischlösung der Einzelstoffe mit einer Konzentration von je 5 µg/l nach obiger Vorschrift behandelt wurden (Anreicherungsfaktor 100, drei Wiederholbestimmungen). Weiterhin wurden im Laufe des Meßzeitraumes die Wiederfindungsraten der eingesetzten SPE-Chargen ermittelt.

Methode SPE-2

In fünf Proben wurden versuchsweise polare STV (2,4-Dinitrobenzoesäure und Nitrophenole) bestimmt. Hierzu wurde ein zweites Verfahren SPE-2 erarbeitet, bei dem zunächst basische und neutrale Nitroverbindungen durch Ausschütteln mit Dichlormethan bei pH 10,0 entfernt wurden, um die in der Literatur beschriebenen chromatographischen Interferenzen zu vermeiden (Lewin et al. 1996). Zu diesem Zweck wurde die Wasserprobe mit 5 %iger Natronlauge auf pH 10,0 eingestellt, 2 min mit Dichlormethan ausgeschüttelt (15 ml pro 100 ml Probenvolumen) und nach Schichttrennung das Dichlormethan abgelassen und verworfen. Zur Entfernung von CH₂Cl₂-Resten wurde mit einer Eintauchfritte der Porosität P4 2 min Stickstoff durch die Probe geblasen. Nun wurde die Probe mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Traten hierbei stärkere Trübungen oder Fällungen auf, wurde durch einen Glasfaserfilter filtriert. Anschließend wurde die derart vorbehandelte Probenlösung gemäß Methode SPE-1 extrahiert.

Die Wiederfindungsraten der acht analysierten polaren Nitroverbindungen wurden bestimmt, indem 400 ml einer wässrigen Mischlösung mit einer Einzelstoffkonzentration von je 5 µg/l nach obiger Vorschrift behandelt wurden (Anreicherungsfaktor 100, drei Wiederholbestimmungen).

Die Effektivität der Dichlormethanextraktion wurde ebenfalls ermittelt. Hierzu wurde vom Probenahmepunkt Drainage 2 am 17.5.2002 eine 2,5 Liter Wasserprobe entnommen und je 400 ml nach Methode SPE-1, SPE-2 nach Extraktion mit 1 x 60 ml CH₂Cl₂ und SPE-2 nach Extraktion mit 2 x 60 ml CH₂Cl₂ behandelt. Von allen drei Extrakten wurden die Peakflächen > 0,1 mAU·min der identifizierten Inhaltsstoffe ausgewertet.

Für arsenorganische Verbindungen stand kein geeignetes Extraktionsverfahren zur Verfügung. Daher wurde zur Verbesserung der Bestimmungsgrenze das Injektionsvolumen auf 100 µl erhöht.

3.4.3.3 HPLC-Analytik

Nitroaromaten wurden mittels Reversed-Phase Hochleistungs-Flüssigchromatographie und UV-Detektion (RP-HPLC) gemäß DIN 38407-21 (2001) bestimmt. Es kam ein Diodenarraydetektor zum Einsatz, der die simultane Aufzeichnung von vier Wellenlängenkanälen und der UV/Vis-Spektren der eluierenden Substanzen im Wellenlängenbereich von 195-595 nm gestattete. Das HPLC-System der Firma Gynkotek (heute: Dionex, Idstein) bestand aus einer Pumpe M 480 mit Online-Entgaser Degasys DG-1310, Autosampler Gina 50, Diodenarraydetektor UVD 340 S und Säulenofen STH.

Die Stofftrennung erfolgte auf unterschiedlichen Säulenmaterialien der Firma Macherey-Nagel (Düren). In der Anfangsphase kam eine Säule vom Typ Nucleosil 120-5 C18 / 250 x 4 mm zum Einsatz. Die erzielte Trennung war jedoch nicht ausreichend, so daß ein anderes Säulenmaterial gewählt wurde (Nucleodur 100-3 C18 / 250 x 4 mm). Dieses wurde aufgrund deutlich verbesserter Trennleistung bis zum Abschluß der Untersuchungen beibehalten. Nitronaphthaline wurden auf einer Nucleosil-Säule 120-3 C18 / 250 x 4 mm getrennt. In allen Fällen wurden Vorsäulen 8 x 4 mm mit gleicher Füllung wie die Hauptsäule verwendet. Es wurden die in Tab. 5 angegebenen Gradientprogramme entwickelt. Bis März 2002 kam bei den ersten ~100 Wasserproben Methode 1 zum Einsatz, die dann durch Methode 2 ersetzt wurde. Die Methoden 3, 4 und 5 fanden nur an ausgewählten Wasserproben Verwendung.

Methode 1	alte Routinemethode
Zielsubstanzen	Aminonitrotoluole, Nitroaniline, -benzole und -toluole
Säule	Nucleosil 120-5 C18 / 250 x 4 mm
Fließmittel	A = Methanol, B = Wasser
Gradient	0-30 min.: 75-50 % B → 30-55 min.: 50 % B → 55-60 min.: 50-0 % B
Fluß	0,70 ml/min
Injektionsvolumen	50 µl
Säulentemperatur	20 °C
Meßwellenlängen	230 nm + UV/Vis-Spektren

Methode 2	verbesserte Routinemethode
Zielsubstanzen	Aminonitrotoluole, Nitroaniline, -benzole und -toluole
Säule	Nucleodur 100-3 C18 / 250 x 4 mm
Fließmittel	A = Methanol, B = Wasser
Gradient	0-10 min.: 60-50 % B → 10-35 min.: 50 % B → 35-80 min.: 50-15 % B
Fluß	0,40 ml/min
Injektionsvolumen	50 µl
Säulentemperatur	20 °C
Meßwellenlängen	230 nm + UV/Vis-Spektren

Methode 3	
Zielsubstanzen	Polare Nitroaromaten
Säule	Nucleodur 100-3 C18 / 250 x 4 mm
Fließmittel	A = Methanol, B = Wasser (beides angesäuert mit 100 µL Trifluoressigsäure pro Liter Fließmittel)
Gradient	0-60 min.: 50-10 % B
Fluß	0,40 ml/min
Injektionsvolumen	100 µl
Säulentemperatur	20 °C
Meßwellenlängen	254 nm, 270 nm, 315 nm + UV/Vis-Spektren

Methode 4	
Zielsubstanzen	Nitronaphthaline
Säule	Nucleosil 120-3 C18 / 250 x 4 mm
Fließmittel	A = Methanol, B = Wasser
Gradient	0-10 min.: 60-50 % B → 10-35 min.: 50 % B → 35-80 min.: 50-20 % B → 80-85 min.: 20-0% B → 85-90 min.: 0 % B
Fluß	0,45 ml/min
Injektionsvolumen	50 µl
Säulentemperatur	10 °C
Meßwellenlängen	230 nm + UV/Vis-Spektren

Methode 5	
Zielsubstanzen	Arsenorganische Verbindungen
Säule	Nucleodur 100-3 C18 / 250 x 4 mm
Fließmittel	A = Acetonitril, B = Wasser
Gradient	0-60 min.: 40-0 % B → 60-80 min.: 0 % B
Fluß	0,40 ml/min
Injektionsvolumen	100 µl
Säulentemperatur	20 °C
Meßwellenlängen	220 nm + UV/Vis-Spektren

Tab. 5: Kenndaten der entwickelten HPLC-Programme

Nach den in Kapitel 3.4.1 dargelegten einleitenden Untersuchungen zum vorhandenen Stoffspektrum organischer Kontaminanten wurde zunächst eine Liste von 13 Stoffen aufgestellt, die routinemäßig in den Boden- und Wasserproben bestimmt wurden (Tab. 6). Da diesen 13 Verbindungen im Folgenden besondere Bedeutung zukommt, werden sie als STV₁₃ bezeichnet.

13er-Liste		
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	3,5-Dinitroanilin	3-Nitroanilin
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	1,3-Dinitrobenzol	1,3,5-Trinitrobenzol
2-Amino-4-nitrotoluol	2,4-Dinitrotoluol	2,4,6-Trinitrotoluol
2-Amino-6-nitrotoluol	2,6-Dinitrotoluol	
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	2-Nitroanilin	
4er-Liste		
4-Amino-2-nitrotoluol	1,8-Dinitronaphthalin	
1,2-Dinitrobenzol	4-Nitroanilin	

Tab. 6: Liste der routinemäßig in Hallschlag bestimmten Nitroaromaten

Nach einiger Zeit wurde diese 13er-Liste um 4 weitere Nitroaromaten erweitert, die dann ebenfalls in die Routineanalytik einfließen (Tab. 6). Aufgrund teilweise ähnlicher Retentionszeiten war es nicht möglich, alle 17 Stoffe in einem einzigen chromatographischen Lauf zu trennen. Daher wurden zwei Kalibrationsmischungen bestehend aus der 13er- bzw. 4er-Liste eingesetzt. Da in keiner Probe alle 17 Verbindungen gleichzeitig vorhanden waren, gab es bei dieser Vorgehensweise keine chromatographischen Interferenzen zwischen den Analyten.

Die eingesetzten Vergleichssubstanzen wurden überwiegend kommerziell erworben, einige nicht erhältliche synthetisiert (siehe Anhang 2). Alle Lösemittel wurden aus dem Fachhandel bezogen und besaßen die Qualität „zur Analyse“ bzw. „HPLC Gradient Grade“.

3.4.3.4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Für die HPLC-Programme 2, 4 und 5 wurden die Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) nach der Kalibriergeradenmethode gemäß DIN 32645 (1994) ermittelt. Hierzu wurden 10-Punkt-Kalibrationen in äquidistanten Schritten mit Konzentrationen nahe der vermuteten NWG durchgeführt und aus den ermittelten Standardabweichungen (s) die Nachweisgrenze (NWG=4s) sowie die Bestimmungsgrenze

(BG=11s, k=3) für ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,01$ berechnet. Unter Berücksichtigung des Injektionsvolumens erhält man die absoluten Werte für NWG und BG in Nanogramm (ng). Zur Ermittlung von NWG und BG für die Gesamtverfahren (HPLC-Trennung + Extraktionsschritt) müssen die Anreicherungsfaktoren in die Rechnung einfließen. Hieraus können die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Bodenproben (mg/kg) und Wasserproben ($\mu\text{g/l}$) berechnet werden. Die Wiederfindungsraten fanden jedoch keinen Eingang in die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.

4) Ergebnisse

4.1. Boden- und Wasseranalytik

4.1.1 Extraktionsverfahren

Die Ultraschallextraktion des dotierten Bodens ergab die in Tab. 7 angeführten Wiederfindungsraten.

Substanz	Wiederfindung (%)	s (%)
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	83,3	0,2
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	73,9	0,3
1,2-Dinitrobenzol	88,9	0,4
1,3-Dinitrobenzol	82,5	0,5
2,4-Dinitrotoluol	88,6	0,7
2-Nitroanilin	80,7	0,3
3-Nitroanilin	29,5	0,3
1-Nitronaphthalin	90,4	0,4
2-Nitronaphthalin	80,5	0,6
1,3-Dinitronaphthalin	78,9	0,5
1,5-Dinitronaphthalin	91,3	1,3
1,8-Dinitronaphthalin	88,1	0,5
1,3,5-Trinitronaphthalin	76,8	0,7
1,3,8-Trinitronaphthalin	76,0	0,9
1,4,5-Trinitronaphthalin	58,9	0,7
1,3,5-Trinitrobenzol	70,1	0,4
2,4,6-Trinitrotoluol	64,9	0,4

Tab. 7: Wiederfindungsraten für dotierten Boden

Tab. 8 gibt die Wiederfindungsraten für die Festphasenextraktion nach Methode SPE-1 wieder. Angegeben sind die mittleren Wiederfindungsraten unterschiedlicher SPE-Chargen. Die Wiederfindungsraten für die Extraktion polarer Nitroaromaten nach Methode SPE-2 ist in Tab. 9 dargestellt (n=3).

Substanz	Wiederfindung (%)	s (%)	n
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	103	4	9
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	101	5	9
2-Amino-4-nitrotoluol	96	6	9
2-Amino-6-nitrotoluol	103	5	9
4-Amino-2-nitrotoluol	73	1	3
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	69	6	8
3,5-Dinitroanilin	100	1	3
1,2-Dinitrobenzol	104	2	3
1,3-Dinitrobenzol	99	8	9
1,3-Dinitronaphthalin	74	1	3
1,5-Dinitronaphthalin	61	2	3
1,8-Dinitronaphthalin	101	8	6
2,4-Dinitrotoluol	99	3	9
2,6-Dinitrotoluol	95	5	9
2-Naphthol	102	1	3
2-Nitroanilin	102	1	3
3-Nitroanilin	92	0	3
1-Nitronaphthalin	94	2	3
2-Nitronaphthalin	83	2	3
1,3,5-Trinitrobenzol	94	16	9
2,4,6-Trinitrotoluol	89	11	9

Tab. 8: Wiederfindungsraten für dotiertes Wasser, Extraktionsmethode SPE-1

Substanz	Wiederfindung (%)	s (%)	pKs	Temp. (°C)
2-Nitrophenol	90	4	7,23	25
3-Nitrophenol	92	3	8,36	25
4-Nitrophenol	93	4	7,15	25
2,4-Dinitrophenol	96	1	4,07	25
2,6-Dinitrophenol	95	1	k. A.	–
3,5-Dinitrophenol	97	0	k. A.	–
2,4,6-Trinitrophenol	8	1	0,42	24
2,4-Dinitrobenzoesäure	45	2	1,43	25

Tab. 9: Wiederfindungsraten für dotiertes Wasser, Extraktionsmethode SPE-2 (n=3); pKs-Werte nach Lide (2001)

Die Effizienz der diesem Schritt vorausgehenden Dichlormethanextraktion zur Abtrennung basischer und neutraler Nitroaromaten kann Tab. 10 entnommen werden. Die hier eingesetzte Probe von Drainage 2 enthielt insbesondere TNT und ADNT. Bereits nach einmaligem Ausschütteln konnten die Peakflächen aller Kontaminanten mit Ausnahme des ADNT auf einen Betrag kleiner 0,1 mAU·min (~BG) reduziert und damit nahezu vollständig abgetrennt werden.

Substanz	Peakfläche (mAU · min)	Peakfläche (mAU · min)	Abtrennung (%)	Peakfläche (mAU · min)	Abtrennung (%)
	ohne CCl ₂ H ₂	1 x CCl ₂ H ₂		2 x CCl ₂ H ₂	
1,3-DNB	0,9496	< 0,1000	100	< 0,1000	100
2-NA	0,1065	< 0,1000	100	< 0,1000	100
3,5-DNA	0,3937	< 0,1000	100	< 0,1000	100
2,4,6-TNT	17,9031	< 0,1000	100	< 0,1000	100
2,4-DNT	0,2284	< 0,1000	100	< 0,1000	100
2,6-DNT	0,1683	< 0,1000	100	< 0,1000	100
4-ADNT	11,1315	0,3641	97	0,1067	99
2-ADNT	5,7682	0,1241	98	< 0,1000	100

Tab. 10: Effizienz der Abtrennung basischer und neutraler Nitroaromaten mit Dichlormethan

4.1.2 Chromatographische Trennung

Die Trennung der Nitroaromaten auf der Nucleodur-Säule nach HPLC-Methode 2 ist in Abb. 5 dargestellt, Abb. 6 zeigt ein Chromatogramm der 8 Nitronaphthaline auf der Nucleosil-Säule.

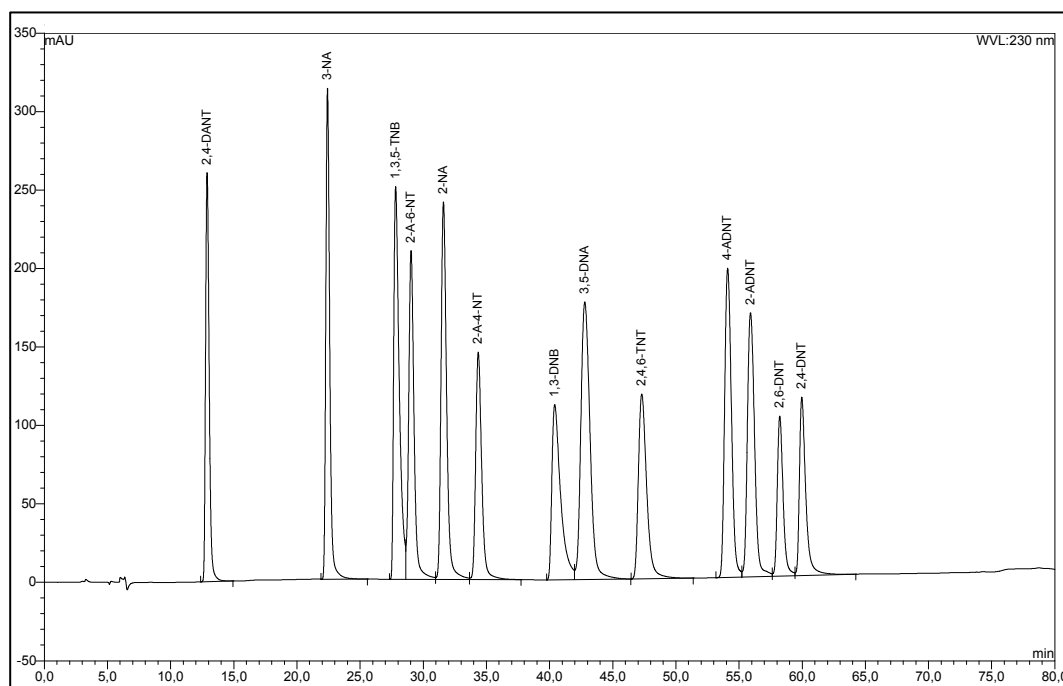


Abb. 5: HPLC-Methode 2: Chromatogramm der 13-Komponenten-Kalibrierlösung (c=10 mg/l je Komponente)

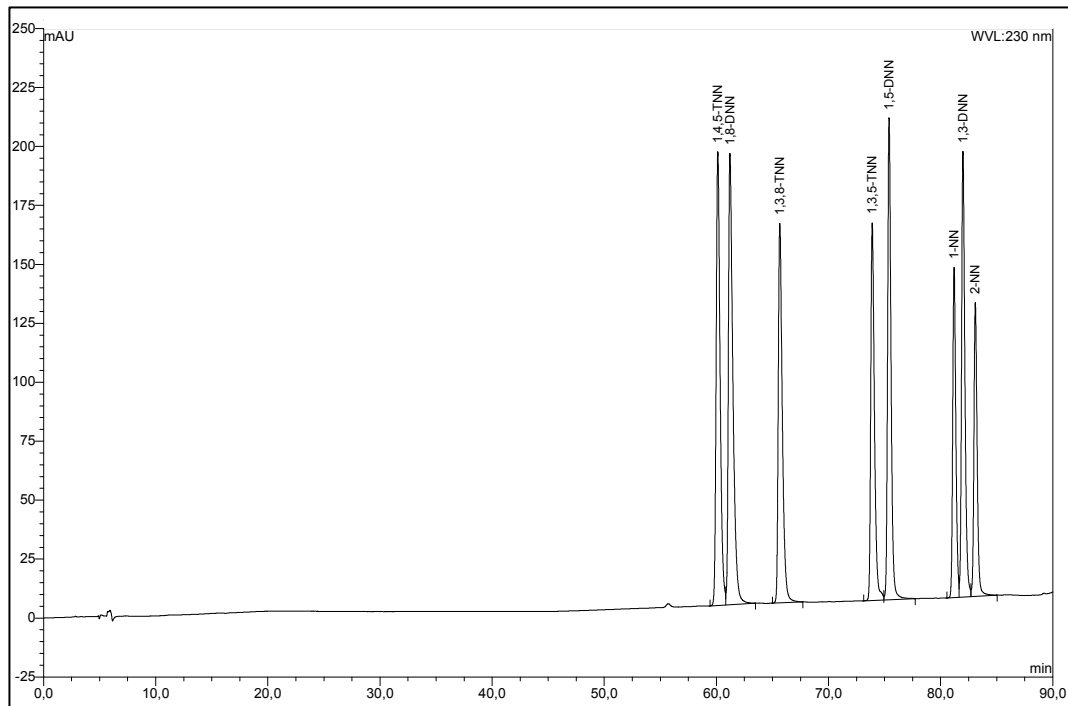


Abb. 6: HPLC-Methode 4: Chromatogramm der 8-Komponenten-Kalibrierlösung (c=10 mg/l je Komponente)

4.1.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen sind in Tab. 11 angegeben.

Injektionsvolumen	HPLC-Methode 2			HPLC-Methode 4			HPLC-Methode 5		
	50µl			50µl			100µl		
Substanz	NWG (ng)	NWG (µg/l)	BG (µg/l)	NWG	NWG (µg/l)	BG (µg/l)	NWG	NWG (µg/l)	BG (µg/l)
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	0,2	4,8	13,2	–	–	–	–	–	–
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	0,1	2,7	7,4	–	–	–	–	–	–
2-Amino-4-nitrotoluol	0,2	3,8	10,4	–	–	–	–	–	–
2-Amino-6-nitrotoluol	0,3	5,4	14,8	–	–	–	–	–	–
4-Amino-2-nitrotoluol	0,2	3,5	9,7	–	–	–	–	–	–
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	0,2	4,8	13,2	–	–	–	–	–	–
3,5-Dinitroanilin	0,3	5,5	15,2	–	–	–	–	–	–
1,2-Dinitrobenzol	0,2	4,7	13,0	–	–	–	–	–	–
1,3-Dinitrobenzol	0,2	3,7	10,2	–	–	–	–	–	–
1,3-Dinitronaphthalin	–	–	–	0,2	4,6	12,5	–	–	–
1,5-Dinitronaphthalin	–	–	–	0,3	5,8	16,0	–	–	–
1,8-Dinitronaphthalin	0,2	4,4	12,2	0,2	4,4	12,1	–	–	–
2,4-Dinitrotoluol	0,3	6,1	16,8	–	–	–	–	–	–
2,6-Dinitrotoluol	0,2	3,6	9,9	–	–	–	–	–	–
2-Nitroanilin	0,2	3,3	9,0	–	–	–	–	–	–
3-Nitroanilin	0,2	3,2	8,7	–	–	–	–	–	–
4-Nitroanilin	0,2	3,8	10,5	–	–	–	–	–	–
1-Nitronaphthalin	–	–	–	0,4	7,3	20,0	–	–	–
2-Nitronaphthalin	–	–	–	0,6	8,6	23,8	–	–	–
1,3,5-Trinitrobenzol	0,2	4,7	13,0	–	–	–	–	–	–
1,3,5-Trinitronaphthalin	–	–	–	0,3	6,2	17,2	–	–	–
1,3,8-Trinitronaphthalin	–	–	–	0,1	1,8	5,1	–	–	–
1,4,5-Trinitronaphthalin	–	–	–	0,1	3,0	8,2	–	–	–
2,4,6-Trinitrotoluol	0,3	6,4	17,5	–	–	–	–	–	–
Bis(diphenylarsin)oxid	–	–	–	–	–	–	0,3	3,5	9,6
9-Phenylarsfluoren	–	–	–	–	–	–	0,3	3,4	9,3
Triphenylarsin	–	–	–	–	–	–	0,4	3,8	10,4

Tab. 11: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Standardlösungen

Üblicherweise werden nur Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze quantifiziert. Zum Zwecke der Vereinheitlichung innerhalb der HPLC-Methoden wurde bei Methoden mit einem Injektionsvolumen von 50 µl als unterster Kalibrierstandard 25 µg/l gewählt, bei Methode 5 12,5 µg/l. Oberhalb dieser Konzentrationen wurden auch verwertbare UV/Vis-Spektren erhalten, die für die richtige Identifizierung der Analyte bedeutsam waren.

Unter Berücksichtigung der Anreicherungsfaktoren erhielt man für Nitroaromaten bei 100 ml Wasserprobe und einem Extrakt-Endvolumen von 4 ml eine Bestimmungsgrenze von 1,0 µg/l (Anreicherungsfaktor 25). Für Bodenproben ergab sich bei 2,0 g Einwaage und einem Extrakt-Endvolumen von 20 ml eine Bestimmungsgrenze von 250 µg/kg. Durch Erhöhung der Einwaage auf 2,5 g und Verdoppelung des Injektionsvolumens konnte die Bestimmungsgrenze bei Nitronaphthalinen auf 100 µg/kg gesenkt werden. Bei der Bodenextraktion lagen stets gleiche Anreicherungsfaktoren vor, für die Wasseraufarbeitung konnte dies nicht erreicht werden, da das verfügbare Probenvolumen während des Meßzeitraumes je nach Geländebeziehungen stark schwankte. In Abhängigkeit von der vorhandenen Probenmenge lag die Bestimmungsgrenze für Nitroaromaten in Wasser zwischen 0,25-2,00 µg/l, die durchschnittlich erreichte Bestimmungsgrenze betrug 0,5 µg/l.

4.2 Meßergebnisse

Alle im Folgenden angegebenen Konzentrationen organischer Substanzen in Wasserproben sind wiederfindungskorrigiert, d. h. die in den Tab. 8 und 9 aufgeführten Wiederfindungsraten wurden mit den Analysenrohdaten gemäß folgender Formel verrechnet:

$$c_{corr(x)} = c_{roh(x)} \times \frac{100}{WF_{(x)}} \quad (13)$$

$c_{corr(x)}$ = wiederfindungskorrigierte Konzentration (µg/l) des Analyten x in der Wasserprobe

$c_{roh(x)}$ = mit HPLC bestimmte Konzentration (µg/l) des Analyten x in der Wasserprobe

WF_x = Mittlere Wiederfindungsrate (%) des Analyten x nach Festphasenextraktion

Dieses Verfahren wurde nicht für Bodenproben angewandt, da deren Wiederfindungsraten zu stark von den Bodeneigenschaften und Dotierkonzentrationen abhängig sind. Hier wurde entgegen der in Tab. 7 angegebenen Daten eine Extraktionseffizienz von 100 % angenommen.

4.2.1 Kurzübersicht

Insgesamt wurden 20 Saugkerzenstationen mit 36 Saugkerzen in unterschiedlichen Tiefenbereichen installiert. Hiervon befanden sich 16 Probenahmestationen am Nord- und Südhang des Bergrückens (Ausbreitungszone) und 4 weitere im Bereich der abgedeckten Kernzone. Weiterhin wurden verschiedene Drainagen regelmäßig beprobt, stichprobenartig auch Bäche und Pfützen (zusammengefaßt als „Oberflächengewässer“) sowie zwei den Altstandort entwässernde Kanäle. Die Lage der Probenahmepunkte kann aus Karte 1 entnommen werden.

Einen Überblick über den Betriebszeitraum der einzelnen Meßpunkte, die Anzahl der dort gewonnenen Proben und die erhaltene Probenmenge gibt Anhang 3. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit 923 Wasserproben und 96 Bodenproben gewonnen. Letztere wurden während des Kerzeinbaus aus dem Material der Bohrlöcher und Rammkernsondierungen erhalten. Ergänzend wurden Oberflächenproben in der Kern- und Ausbreitungszone entnommen (Karte 2).

Primäres Analysenziel war die Ermittlung der Nitroaromatenkonzentration im gewonnenen Probenmaterial. Sie wurde in allen 96 Boden-, jedoch nur in 871 Wasserproben bestimmt, da teilweise die verfügbare Wassermenge für eine Analyse zu gering war. Am Meßpunkt A 2 der Abdeckung wurden 14 Wasserproben gewonnen, die aufgrund starker Belastung mit unbekanntem Kontaminanten nicht auf Nitroaromaten untersucht werden konnten.

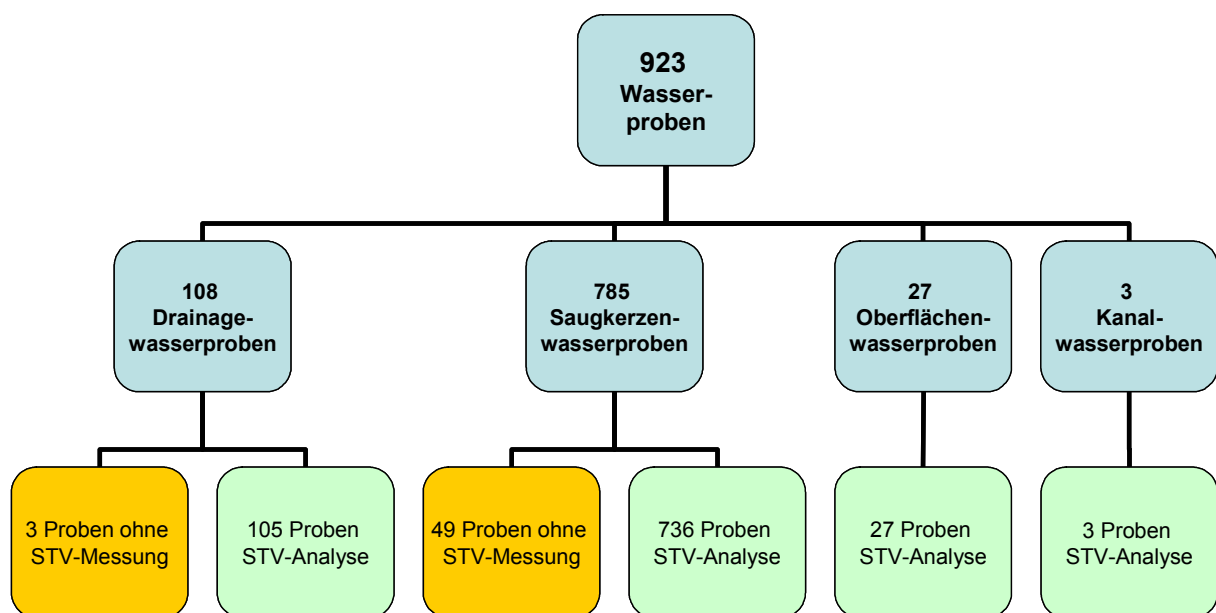


Abb. 7: Übersicht zu den gewonnenen Wasserproben

Die mittlere Konzentration und prozentuale Häufigkeit der Nitroaromaten in den untersuchten Wässern ist in den Abb. 8 und 9 wiedergegeben. Die Vergleichbarkeit der einzelnen Stoffe und Standorte wird dadurch erschwert, daß nicht alle 17 Analyte in allen 871 Wasserproben bzw. 96 Bodenproben gemessen wurden. Daher ist es notwendig, unter der Gesamtzahl der untersuchten Proben eine Auswahl zu treffen. In Abb. 8-9 wurden nur diejenigen Wasserproben berücksichtigt, für die vollständige Meßwerte zu den Verbindungen der STV₁₃-Liste vorliegen.

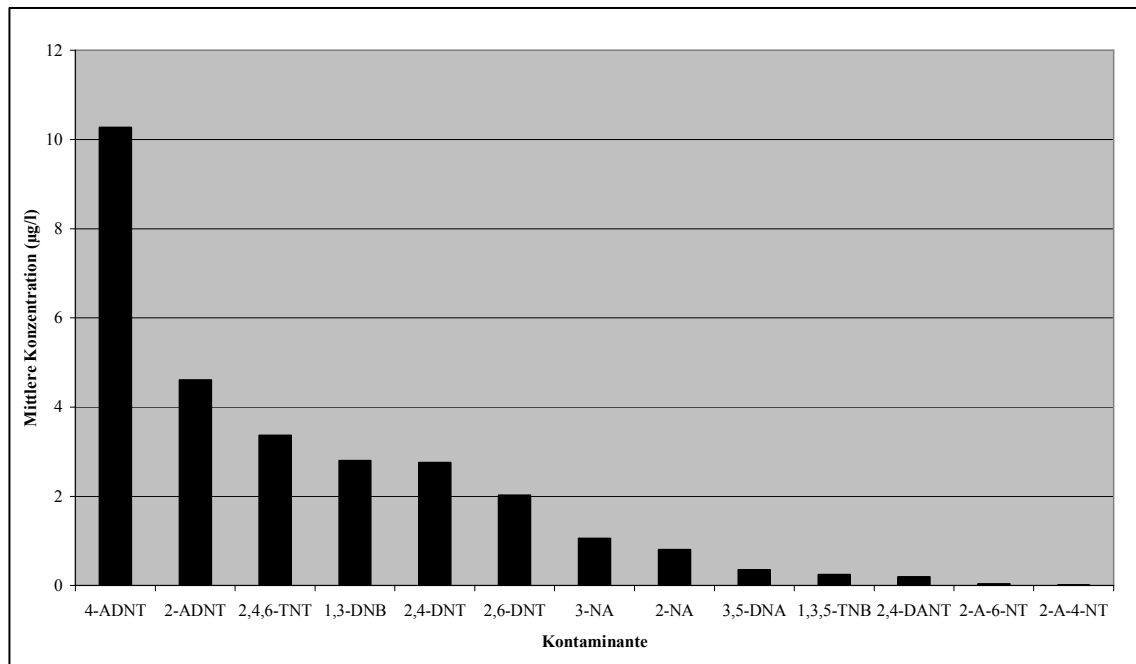


Abb. 8: Mittlere Konzentrationen der STV₁₃-Nitroaromaten in Sickerwässern des ehemaligen Werks Hallschlag (n=757)

Hinsichtlich der Nitroaromatensummen der Boden- und Wasserproben ergibt sich das in den folgenden Abbildungen dargestellte Bild. Hierbei konnten bei den Bodenproben nur 11 STV (STV₁₁) berücksichtigt werden (Abb. 10-11), da 3,5-DNA und 2-A-6-NT erst nach Abschluß der Bodenuntersuchungen in das Analysenprogramm aufgenommen wurden. Für die STV-Summen der Wasserproben gilt aber weiterhin die 13er-Liste (Abb. 12).

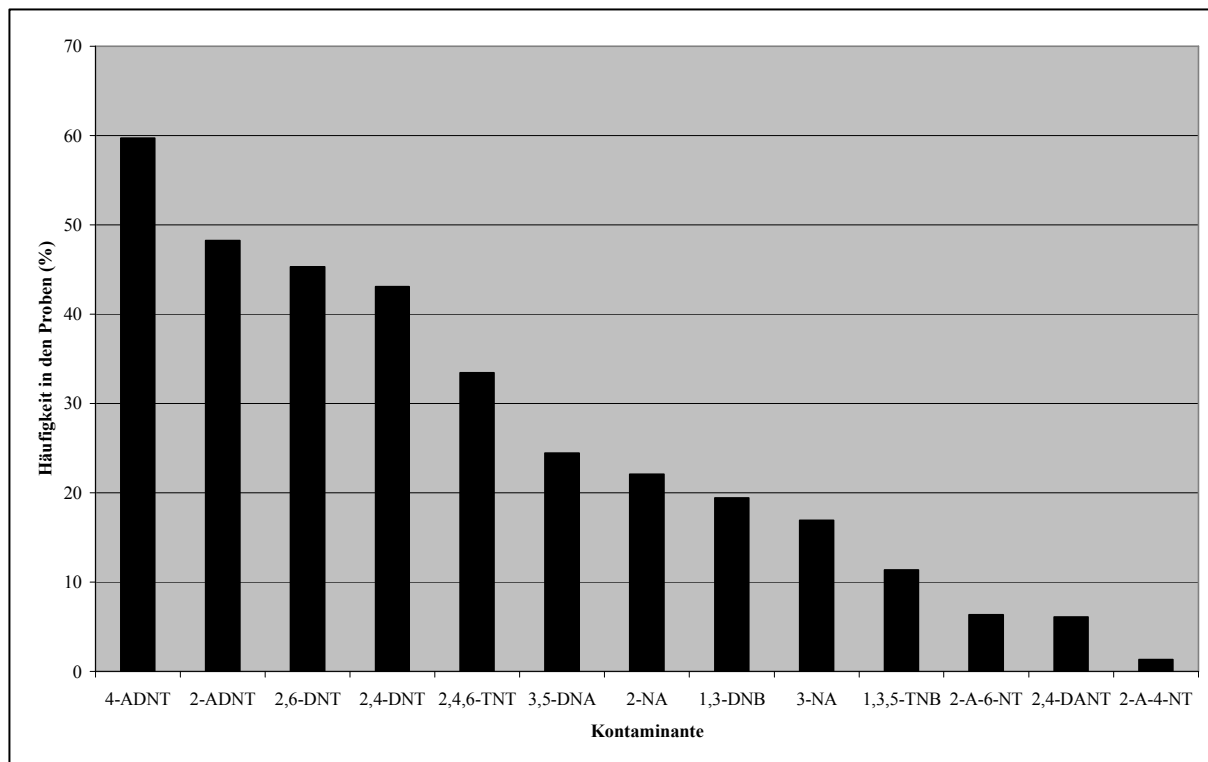


Abb. 9: Häufigkeit des Auftretens der STV₁₃-Nitroaromaten in Sickerwässern des ehemaligen Werks Hallschlag (n=757)

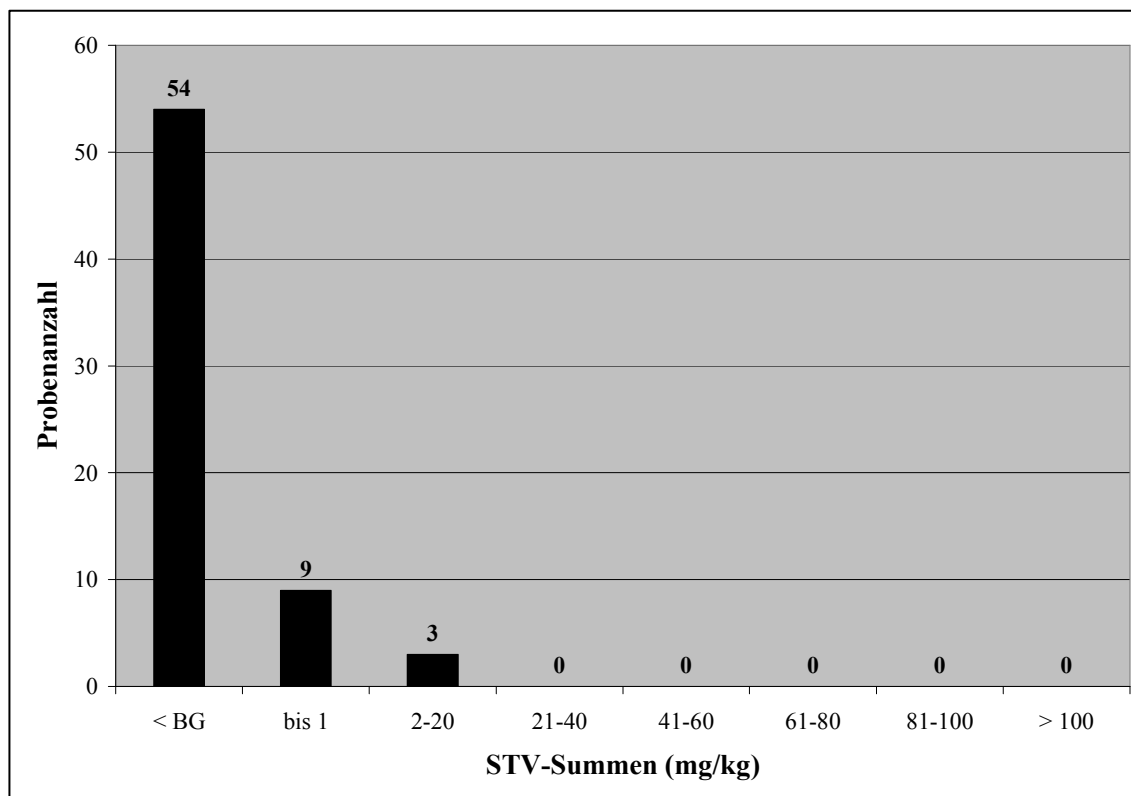


Abb. 10: Nitroaromatensummen (Σ STV₁₁) der Bodenproben der Ausbreitungszone (n=66)

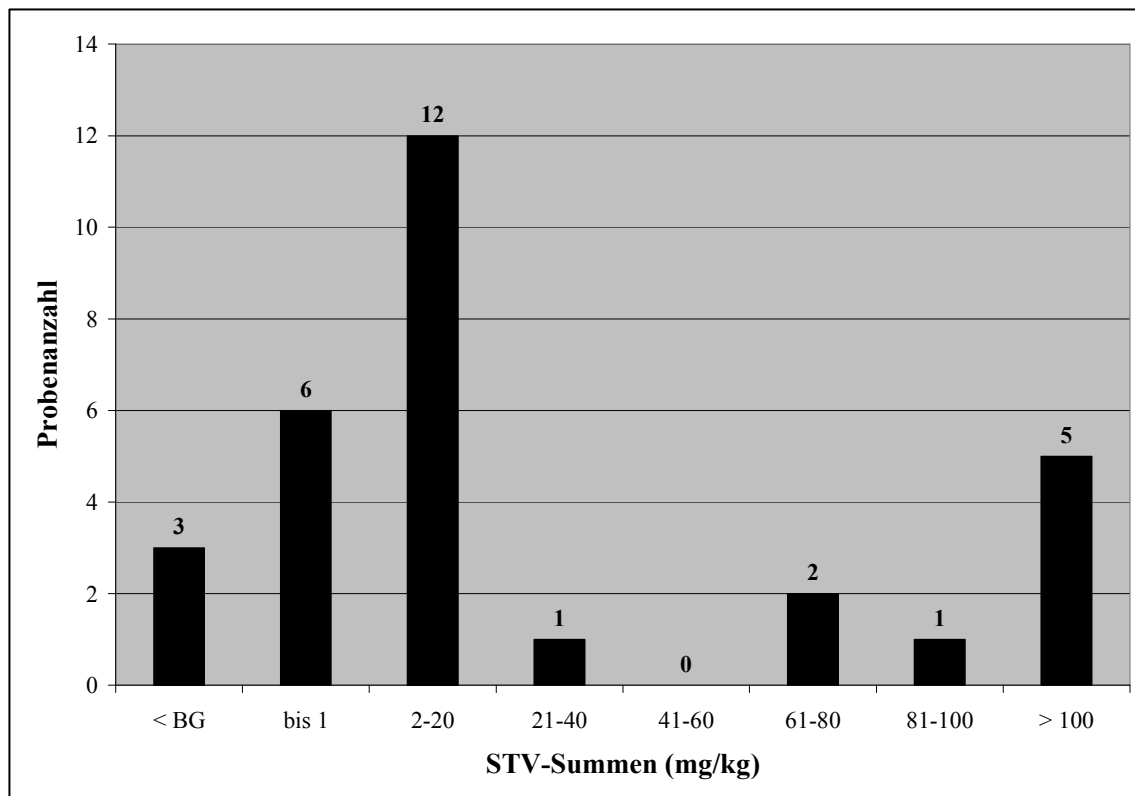


Abb. 11: Nitroaromatensummen (Σ STV₁₁) der Bodenproben der Kernzone (n=30)

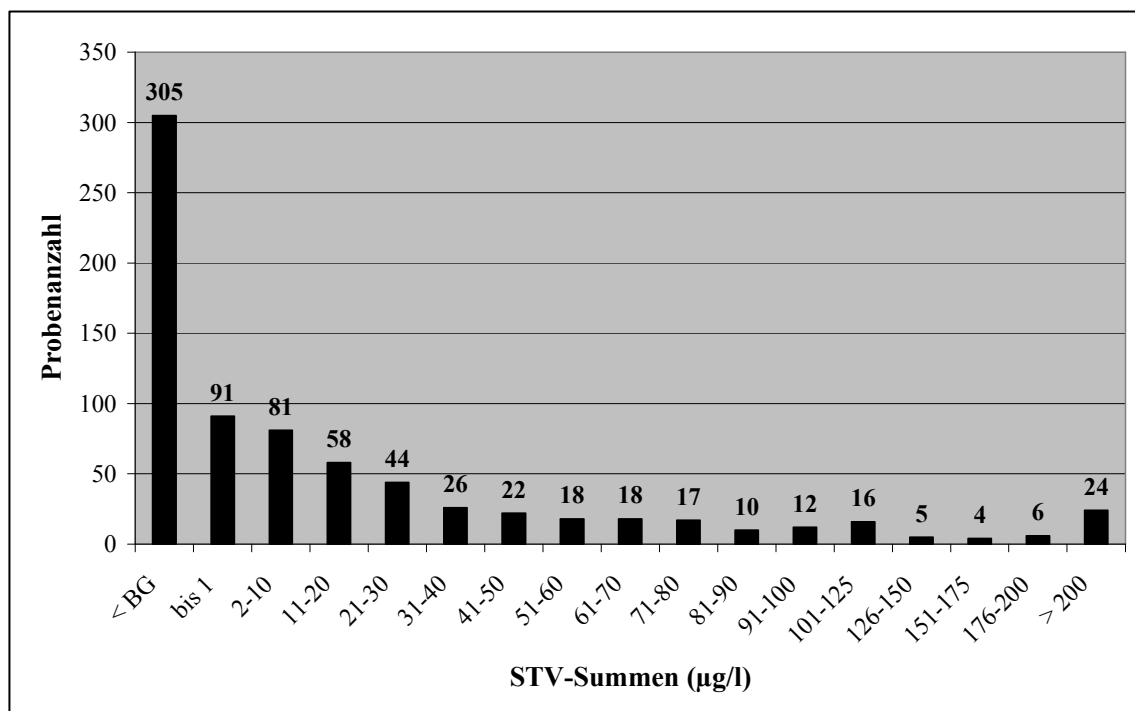


Abb. 12: Nitroaromatensummen (Σ STV₁₃) der Wasserproben (n=757)

4.2.2 Böden

Die während des Saugkerzeneinbaus erfolgten Profilaufnahmen sind in Anhang 8 dokumentiert. Meist wurden mehrere Bohrungen pro Punkt vorgenommen (mindestens eine pro Saugkerze). Aus den jeweils vollständigsten Bohrdaten jeden Punktes wurden die in Abb. 13-15 dargestellten Bodenprofile erstellt und die dort installierten Saugkerzen eingezeichnet. Vorherrschender Bodentyp des Untersuchungsgebietes ist die Braunerde. Sie findet sich in mehreren Profilen des Südhanges. Je nach Wasserangebot treten insbesondere am Nordhang auch Pseudogleye und die Übergangsformen Braunerde-Pseudogley und Pseudogley-Gley auf (Abb. 13-14). Am Nordhang beobachtete Stauhorizonte sind vermutlich als Mittellage der periglazialen Schuttdecken anzusehen. Die dort erbohrten Profile sind an einigen Bohrpunkten auf mehreren Ebenen wasserführend, die durch Stauhorizonte voneinander getrennt sind. Der an den Meßpunkten Nrd 2 und Nrd 3 in ca. 1 m Tiefe festgestellte wasserstauende Sd-Horizont führt zur Ausbildung eines schwebenden Grundwasserstockwerkes. Die Böden der abgedeckten Kernzone bestehen aus einer stellenweise mehr als 1,5 m mächtigen Auffüllung, die von begrabenen Ah- bzw. C-Horizonten unterlagert ist. An einigen Punkten sind in diese Auffüllung schwarze Horizonte zwischengeschaltet, die vermutlich Asche- oder Teerschichten darstellen (Abb. 15).

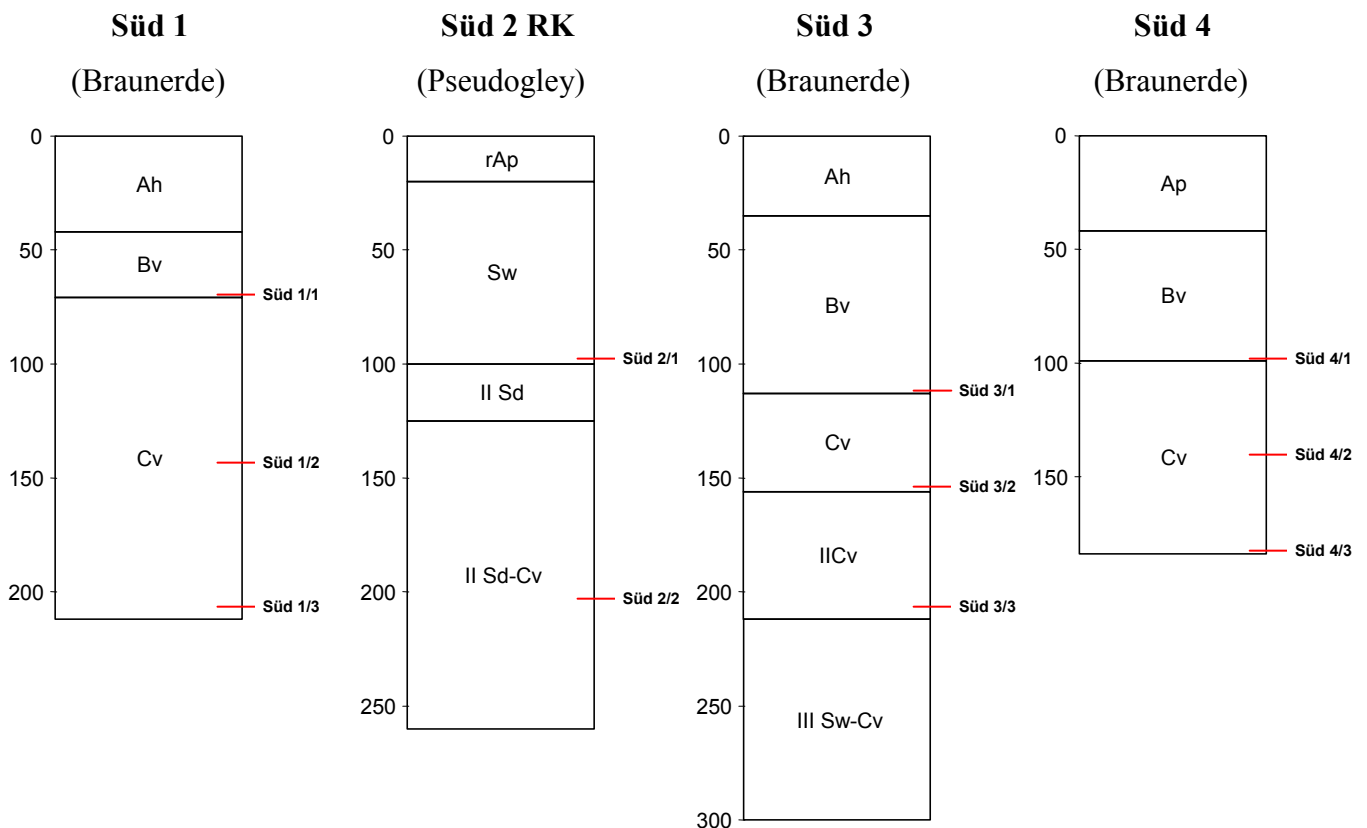


Abb. 13: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen des Südhanges

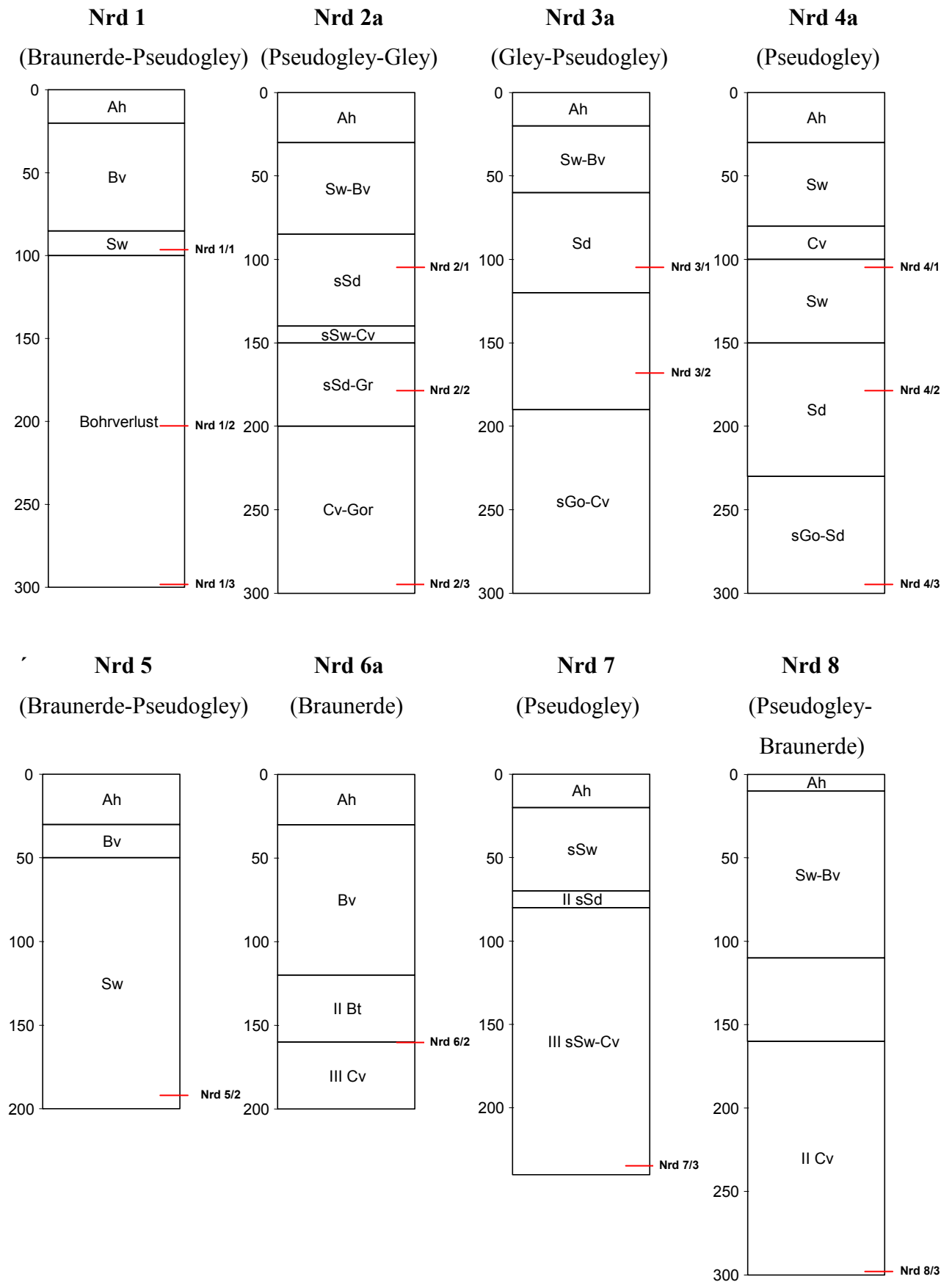


Abb. 14: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen des Nordhanges

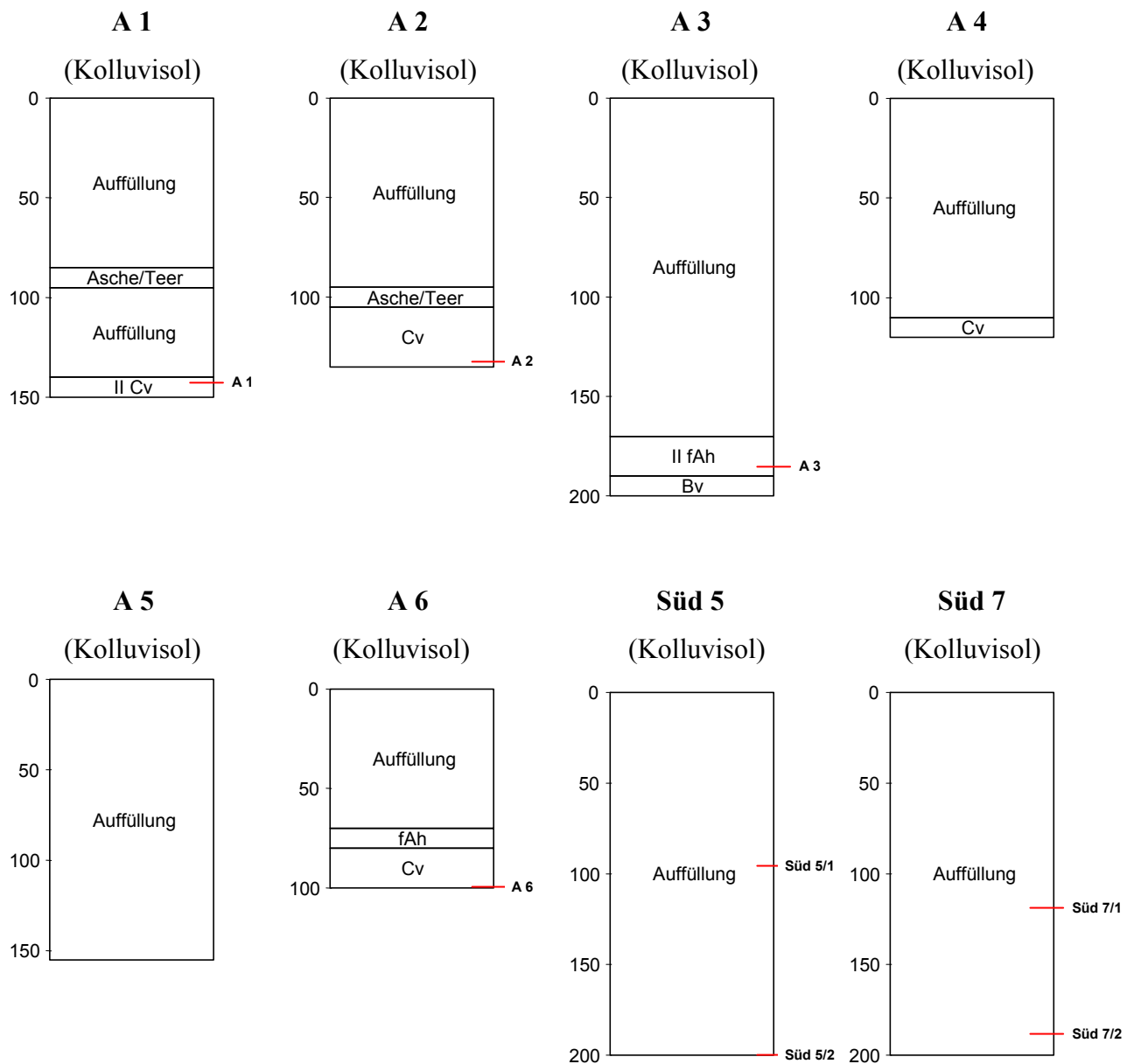


Abb. 15: Bodenprofile und Positionen der Saugkerzen der abgedeckten und geräumten Flächen

Der pH-Wert der Böden des Nordhanges bewegte sich zwischen 4,5 (stark sauer) und 5,5 (mittel sauer), am Südhang lag der Schwankungsbereich zwischen 4,3 (stark sauer) und 6,4 (schwach sauer). Der Boden-pH-Wert der abgedeckten Kernzone schwankte zwischen 4,8 (stark sauer) und 7,3 (sehr schwach alkalisch).

Die Untersuchung der Stechzylinderproben diente zur Bestimmung der nutzbaren Feldkapazität des effektiven Wurzelraumes (nFKWe). Von den 18 untersuchten ungestörten

Proben waren 16 Messungen auswertbar. Es wurde eine mittlere nutzbare Feldkapazität (nFK) von 18,2 Vol.-% ermittelt. Da die Stechzylinder bis zu 20 Vol.-% Grobboden enthielten, erhöhte sich die nFK für den zugrundeliegenden Feinboden auf 20,3 Vol.-% (Anhang 6). Unter Berücksichtigung des Feinporenanteils erhielt man für die Abdeckung eine mittlere Feldkapazität von 36,6 Vol.-%. Schwieriger gestaltete sich die Abschätzung der effektiven Durchwurzelungstiefe. Die zeitgleich mit den Stechzylinderproben entnommenen gestörten Bodenproben dienten der Ermittlung der Bodenart. Es zeigte sich, daß die Abdeckung eine relativ homogene Korngrößenverteilung aufweist. Vorwiegend trat schwach sandiger Lehm mit einem mittleren Glühverlust von 5,5 Gew.-% auf (Anhang 5). Gemäß AG Boden (1996) ist bei dieser Bodenart und der ermittelten geringen Trockenrohdichte (ρ_{t2} , siehe Anhang 6) mit einer mittleren effektiven Durchwurzelungstiefe von 12-14 dm zu rechnen. Da dies die tatsächliche Mächtigkeit der Abdeckung aber überschreiten dürfte, wurde mit einem Wert von 10 dm gerechnet. Hieraus ergab sich eine nFKWe von 203 mm. Die effektive Lagerungsdichte betrug nach Gleichung 10 im Mittel 1,56 und ist nach AG Boden (1994) als „gering“ einzustufen.

4.2.3 pH, Leitfähigkeit, Chlorid, Nitrat

Die gemessenen pH-Werte und Leitfähigkeiten sind in den Abb. 16 und 17 dargestellt. Die Wässer des Nordhanges zeigten meist eine niedrigere Leitfähigkeit als Proben des Südhanges und Drainagenwässer.

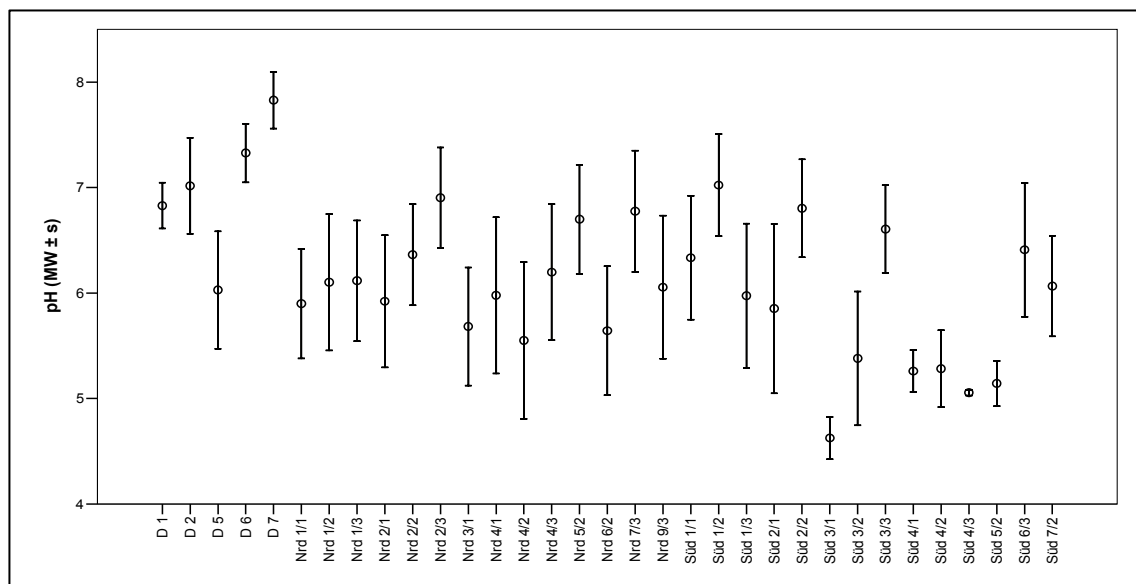


Abb. 16: Mittelwerte und Standardabweichungen der pH-Werte der Drainage- und Saugkerzenwässer

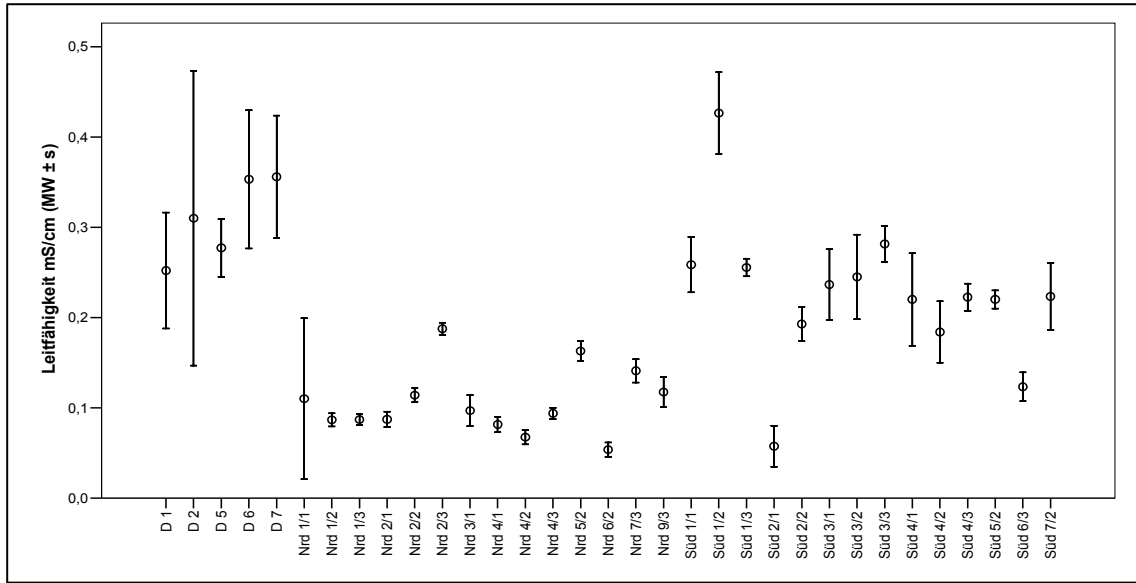


Abb. 17: Mittelwerte und Standardabweichungen der Leitfähigkeit der Drainage- und Saugkerzenwässer

Die Chloridkonzentrationen unterlagen nur an den südlich der Kreisstraße 81 gelegenen Meßpunkten stärkeren Schwankungen. Am Nordhang wurden niedrige Konzentrationen < 10 mg/l und geringe jährliche Variationen der Chloridkonzentrationen beobachtet (Abb. 18).

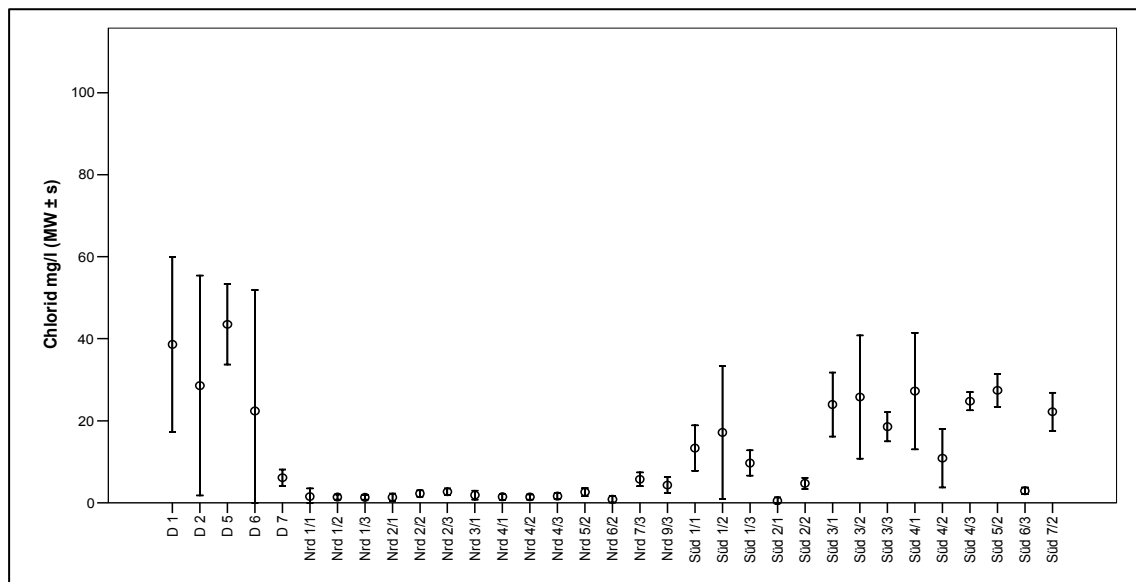


Abb. 18: Mittelwerte und Standardabweichungen der Chloridkonzentrationen der Drainage- und Saugkerzenwässer

Die Nitratkonzentrationen lagen meist unterhalb von 20 mg/l. Auf einigen als Viehweide genutzten Flächen traten zeitweilige Spitzen bis 239 mg/l auf (Abb. 19).

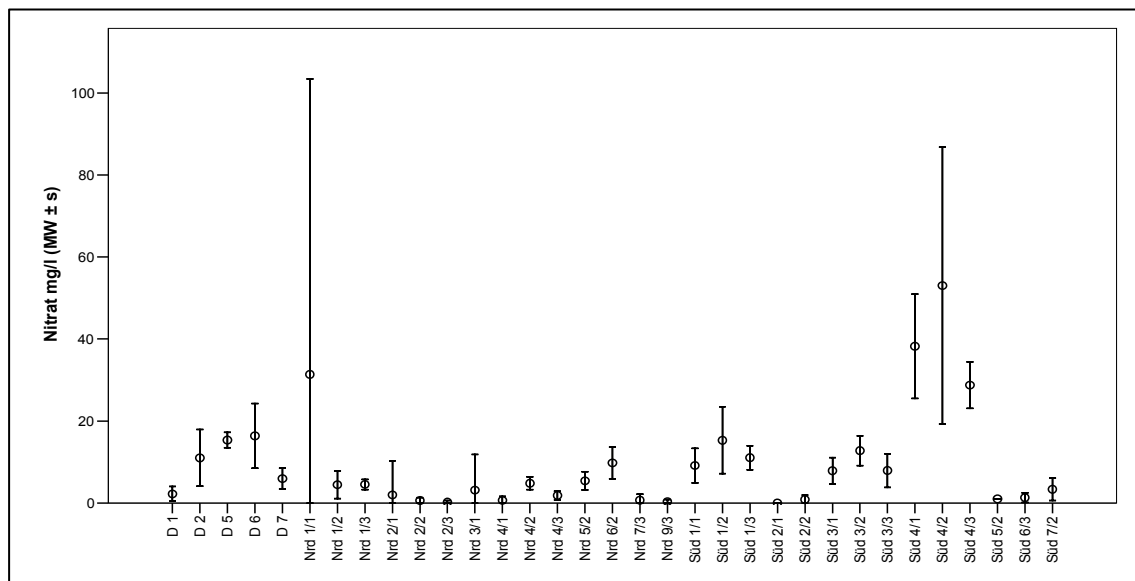


Abb. 19: Mittelwerte und Standardabweichungen der Nitratkonzentrationen der Drainage- und Saugkerzenwässer

4.2.4 Nitroaromatenbelastung der Kernzone

Alle Meßpunkte werden im folgenden Abschnitt bezüglich ihrer Lage am Altstandort und der gewonnenen Analysenergebnisse beschrieben. Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse der Boden- und Wasseranalytik sind tabellarisch in den Anhängen 5 und 6 wiedergegeben. Einige repräsentative Chromatogramme von acht kontaminierten Saugkerzenproben finden sich in Anhang 7. Für Meßpunkte an denen **mindestens fünf Wasserproben** gewonnen wurden, sind in den folgenden Abschnitten die Konzentrationsverläufe in Diagrammen wiedergegeben. Hierbei wurden nur Nitroaromaten berücksichtigt, deren **mittlere Konzentration** $\geq 1,0 \mu\text{g/l}$ betrug oder **mindestens einmal** $5,0 \mu\text{g/l}$ erreichte. Weiterhin wurden von allen Nitroaromaten die statistischen Kennwerte *minimale*, *maximale* und *mittlere Konzentration* sowie *Median* und *Standardabweichung* berechnet. Die STV-Summen der nun folgenden Tabellen beinhalten die Summen aller in den Proben quantifizierten Nitroaromaten.

4.2.4.1 Sickerwasser

Auf der Abdeckung wurden sechs Bohrungen niedergebracht (A 1 bis A 6). Aufgrund der Feuchteverhältnisse konnten nur an vier dieser Punkte Saugkerzenstationen installiert werden

(A 1, A 2, A 3, A 6). Infolge der Schadstoffbelastung des unter der Abdeckung befindlichen Bodenmaterials wurde mit den zuständigen Behörden vereinbart, pro Meßpunkt nur eine Kerze an der Grenze Abdeckung/alte Oberfläche zu plazieren. Diese Grenze konnte jedoch im Bohrstockprofil nicht immer eindeutig erkannt werden, so daß möglicherweise einige Kerzen in der Abdeckung installiert wurden.

Am Punkt A 1 konnte keine Kontamination im Sickerwasser nachgewiesen werden, nur in einer Probe wurden 0,6 µg/l 4-ADNT gemessen. Die Wasserproben der Kerze A 2 waren stets von schwarzer Farbe und wiesen einen johannisbeerähnlichen Geruch auf. Im HPLC-Chromatogramm zeigten sich zahlreiche ausgeprägte Peaks, von denen jedoch keiner identifiziert werden konnte. Vermutlich wurde die Kerze in einem Horizont mit Verbrennungs- oder Teerrückständen plaziert. A 3 enthielt in einigen Proben ADNT, 2,4-DANT und 2,4-DNT, A 6 lieferte in der ersten Probe mit 315 µg/l die höchste STV-Sickerwasserkonzentration dieser Untersuchung. Innerhalb von zwei Monaten fiel dieser Wert auf rund 1/10 des Ursprungswertes ab. In qualitativer Hinsicht ist die Belastung dieses Standortes insbesondere auf TNT und ADNT zurückzuführen. Am Probenahmepunkt A 6 konnten infolge zu geringer Wasserführung nur drei Proben gewonnen und daher der Jahresgang der Stoffkonzentrationen nicht weiter verfolgt werden.

A 3	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	Σ STV
N	11	11	11	11	11
Mittelwert	0,3	1,1	0,2	0,2	1,8
Median	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
Standardabweichung	0,7	1,9	0,6	0,3	2,9
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	1,9	4,9	2,0	0,9	7,5

A 6	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	3-NA	Σ STV
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mittelwert	72,9	15,7	28,3	0,6	0,7	0,4	3,0	0,5	0,2	122,3
Median	9,3	6,3	18,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,3
Standardabweichung	118,3	17,8	22,1	1,0	1,3	0,7	5,2	0,8	0,4	167,4
Minimum	0,0	4,5	12,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	17,2
Maximum	209,3	36,2	53,6	1,7	2,2	1,2	9,0	1,4	0,7	315,3

Tab. 12: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers (µg/l) der Meßpunkte A 3 und A 6

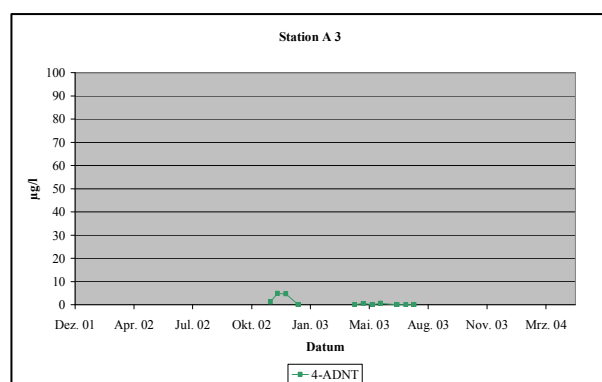


Abb. 20: Ganglinie der STV-Belastung des Sickerwassers des Meßpunktes A 3

Die Nitroaromatensummen der Bohrstockproben erreichten Werte bis 129,2 mg/kg (Bohrung A 5). Die höchsten STV-Konzentrationen wurden meist nicht im untersten Horizont gemessen. Der genannte Höchstwert von 129,2 mg/kg trat an Punkt A 5 in den obersten 50 cm der Abdeckung auf. In qualitativer Hinsicht dominieren TNT, ADNT und DNT.

4.2.4.2 Kanäle

Die Entwässerung der Kernzone erfolgt in erster Linie über die Rigole. Diese wurde nicht beprobt. Weiterhin existieren zwei Kanäle, die ebenfalls von Wasser der Kernzone gespeist werden. Die am Nordhang in Richtung Rügelbach verlaufende Leitung war zu Beginn der Untersuchung an ihrem unteren Ende gebrochen, so daß Wasser austrat und oberflächlich abfloß. An dieser Stelle wurde direkt aus der beschädigten Leitung einmalig eine Probe entnommen (Meßpunkt „LN“, Karte 1). Darin konnten TNT, ADNT und 2,4-DNT mit einer STV-Summe von 70 µg/l nachgewiesen werden. Am Südhang existiert auf Höhe eines Bauernhofes ein nitroaromatenführender Kanal (Meßpunkt „HK“, Karte 1). Er wurde im Februar/März 2002 zweifach beprobt und ergab STV-Summen von 228 bzw. 275 µg/l. Auch hier lag der Schwerpunkt der Belastung auf TNT und ADNT. Nach Bekanntwerden der Belastung wurde er an das Rigolensystem angeschlossen.

4.2.4.3 Oberflächenwässer

Die erste am Standort entnommene Probe stammte aus einer rötlichen Pfütze der nicht abgedeckten Kernzone. Mit einer STV-Summe von fast 19 mg/l wies sie um mehrere Größenordnungen höhere STV-Gehalte auf, als alle übrigen im Laufe der Untersuchung gewonnenen Wasserproben. Die Belastung wurde durch TNT und ADNT hervorgerufen.

In der Folgezeit wurden vier weitere Wasserproben aus Pfützen der abgedeckten Kernzone nahe der bewuchsfreien Stellen auf Nitroaromaten untersucht. Ähnlich wie bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Bodenproben traten auch bei diesen Wasserproben kleinräumig starke Unterschiede in der STV-Belastung auf. Neben nahezu unbelasteten Wässern wurden einige Meter entfernt STV-Summen bis zu 225 µg/l gemessen. Die Befunde sind fast ausschließlich auf TNT und dessen Reduktionsprodukte zurückzuführen.

4.2.4.4 Oberflächenbodenproben

An einigen Stellen der abgedeckten Kernzone konnte mit Hilfe des STV-Schnelltestes eine lokale, oberflächliche Nitroaromatenkontamination nachgewiesen werden. Diese Punkte zeigten teilweise Bewuchsstörungen. Exaktere Aussagen über die Nitroaromatenbelastung

wurden durch die HPLC-Untersuchung von Bodenproben aus den bewuchsfreien Zonen (B1 - B3, B5 - B6) und deren grasbedeckten Randbereichen (B4, B7) gewonnen. Die STV-Summen der zwei grasbewachsenen Böden lagen bei 4 bzw. 10 mg/kg, die der fünf bewuchsfreien Bereiche zwischen 67 und 325 mg/kg. Die dominierende Kontaminante war TNT, gefolgt von einem breiten Spektrum weiterer Sprengstoff-typischer Verbindungen einschließlich Trinitronaphthalinen.

4.2.5 Nitroaromatenbelastung der Ausbreitungszone

Die mittleren Nitroaromatensummen der Drainagen und Saugkerzen der Ausbreitungszone sind in Abb. 21 dargestellt. Berücksichtigt wurden hierbei nur Proben, für die vollständige Meßwerte der 13er-Liste vorlagen.

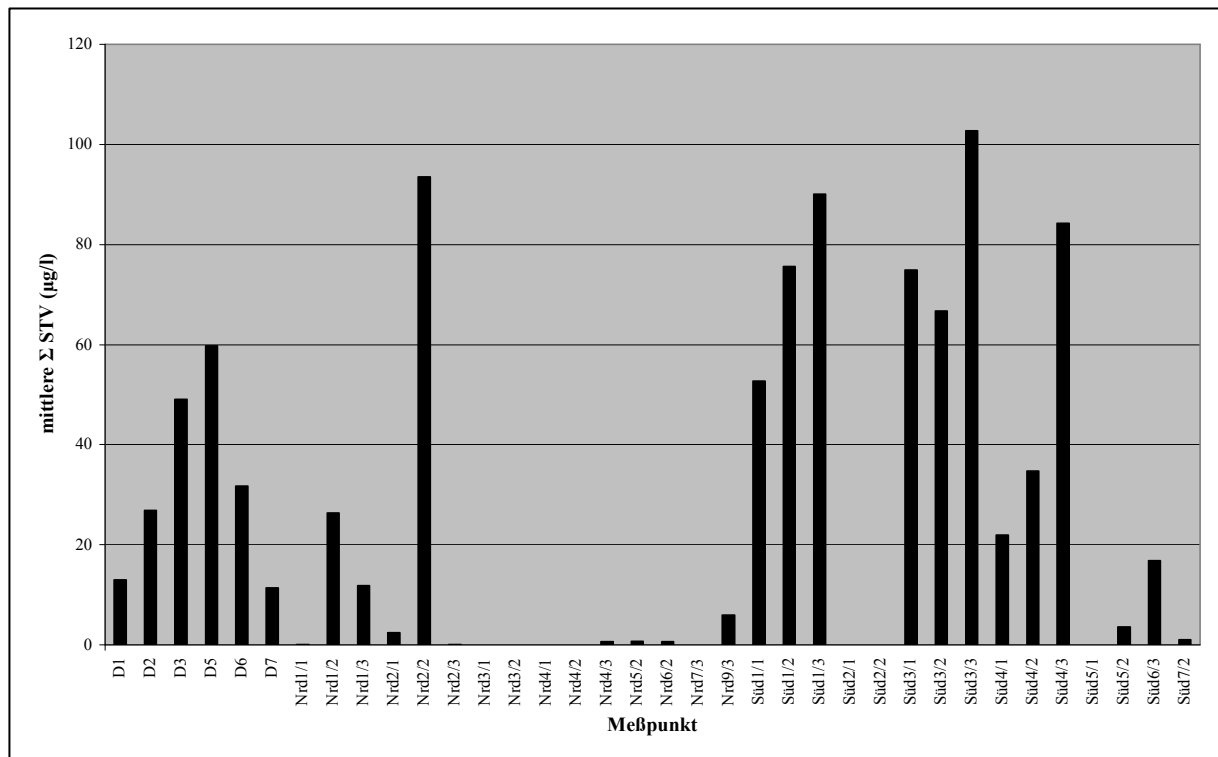


Abb. 21: Mittlere Nitroaromatensummen (Σ STV₁₃) der Drainagen- und Saugkerzenwässer der Ausbreitungszone (n=718)

4.2.5.1 Drainagen

Alle untersuchten Drainagen befinden sich am Südhang westlich der Aktivkohleanlage. Am Nordhang sind keine Drainagen bekannt. In der Anfangsphase der Untersuchung wurden die oberhalb von Teich 3 an einer Böschung gelegenen Drainagen 4 und 5 beprobt. Es wurden

ADNT, DNT und TNT identifiziert und STV-Summen bis zu 66 µg/l gefunden. Im Frühjahr 2002 wurde das Relief in diesem Bereich verändert und die Drainagen zerstört.

Ab diesem Zeitpunkt wurde der Meßpunkt Drainage 6 unterhalb einer Stallung und der Meßpunkt Drainage 7 östlich des Damms von Teich 2 regelmäßig beprobt. Für beide Beprobungspunkte liegen zweijährige Meßreihen vor. Drainage 7 besaß eine erheblich größere Schüttung als Drainage 6. Bei Drainage 6 traten STV-Summen zwischen 5,7-73,2 µg/l auf, bei Drainage 7 wurde ein Schwankungsbereich zwischen 1,4-88,5 µg/l beobachtet. Hauptkontaminanten waren ADNT, sowie TNT, DNT und 2,4-DANT. Drainage 7 wies einen relativ gleichmäßigen Jahresgang der STV-Konzentrationen mit einem Konzentrationsmaximum im Oktober 2002 auf. Demgegenüber zeigte Drainage 6 insbesondere bei den ADNT größere Konzentrationsschwankungen.

Drainage 1	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	3,5-DNA	1,3-DNB	2-NA	Σ STV
N	5	5	5	5	5	3	5	2	5
Mittelwert	0,8	4,9	9,7	0,1	0,2	0,1	0,3	0,5	16,2
Median	0,0	4,8	8,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	15,7
Standardabweichung	1,1	0,4	3,2	0,3	0,5	0,1	0,4	0,0	3,3
Minimum	0,0	4,4	6,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	12,5
Maximum	2,0	5,3	14,2	0,6	1,1	0,1	0,9	0,5	19,6

Drainage 2	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	3,5-DNA	1,3-DNB	1,8-DNN	Σ STV
N	7	7	7	7	7	7	7	2	7
Mittelwert	13,7	4,2	7,9	0,4	0,2	0,1	0,3	2,6	27,6
Median	12,2	4,8	8,4	0,4	0,0	0,0	0,0	2,6	32,1
Standardabweichung	7,5	1,2	2,8	0,4	0,3	0,2	0,5	1,0	10,3
Minimum	3,7	2,5	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	13,5
Maximum	23,0	5,2	12,3	1,0	0,7	0,5	1,0	3,3	39,0

Drainage 3	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	3,5-DNA	1,2-DNB	1,3-DNB	1,8-DNN	Σ STV
N	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Mittelwert	19,9	7,1	19,4	1,2	0,1	0,7	1,2	1,3	51,0
Median	21,3	7,2	18,7	1,1	0,0	0,9	1,2	1,2	52,2
Standardabweichung	3,5	0,9	3,9	0,2	0,2	0,7	0,4	0,2	3,6
Minimum	16,0	6,2	15,9	1,1	0,0	0,0	0,8	1,2	46,9
Maximum	22,5	8,0	23,6	1,4	0,4	1,3	1,5	1,5	53,9

Drainage 4	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	Σ STV
N	3	3	3	3	3	3
Mittelwert	12,7	12,4	19,0	2,3	4,0	50,4
Median	11,9	13,5	20,0	2,5	3,6	52,7
Standardabweichung	2,4	2,5	3,6	0,6	0,9	8,3
Minimum	10,8	9,5	15,0	1,6	3,4	41,2
Maximum	15,4	14,0	22,0	2,9	5,0	57,4

Drainage 5	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	Σ STV
N	7	7	7	7	7	7	2	7
Mittelwert	7,8	13,0	21,6	1,4	2,5	0,2	0,7	46,6
Median	8,6	15,1	24,0	1,7	2,8	0,0	0,7	53,7
Standardabweichung	2,1	6,1	11,4	1,1	1,9	0,3	0,2	19,2
Minimum	3,2	2,6	3,3	0,0	0,0	0,0	0,6	17,8
Maximum	9,1	17,7	33,3	2,8	5,2	0,7	0,8	66,4

Drainage 6	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-4-NT	2-A-6-NT	3,5-DNA	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	Σ STV
N	38	38	38	38	38	38	38	38	37	32	38	37	38
Mittelwert	0,7	7,1	19,0	1,6	0,2	2,3	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	0,1	31,6
Median	0,0	7,5	19,9	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	31,3
Standardabweichung	1,7	3,8	9,0	3,8	0,4	1,7	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	14,3
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,7
Maximum	7,3	14,9	36,9	17,4	1,2	7,2	0,7	1,2	0,9	1,2	0,7	0,7	73,2

Drainage 7	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-4-NT	2-A-6-NT	3,5-DNA	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	Σ STV
N	37	37	37	37	37	37	37	37	35	29	37	35	37
Mittelwert	2,1	2,6	5,1	0,1	0,2	1,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	11,3
Median	0,8	2,0	4,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7
Standardabweichung	6,0	2,3	4,1	0,3	0,9	1,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	14,4
Minimum	0,0	0,4	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4
Maximum	36,6	13,6	23,1	1,2	5,2	6,0	0,7	1,3	0,9	0,8	0,9	0,5	88,5

Tab. 13: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers (µg/l) der Drainagen 1-7

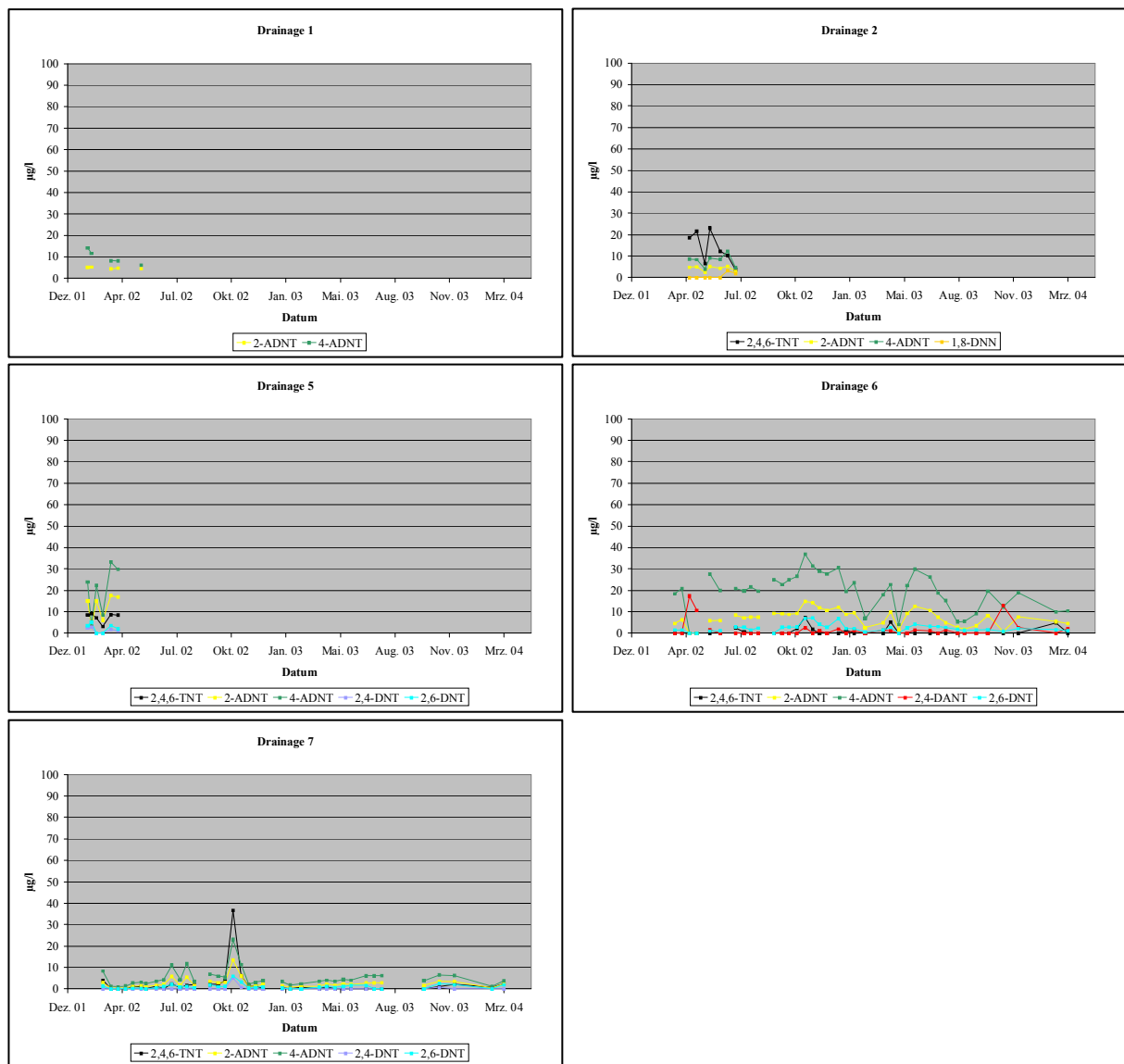


Abb. 22: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Drainage 1,2,5,6 und 7

Vor der Rekultivierung der Fläche oberhalb der Aktivkohleanlage konnte ein von der Schonung nördlich der Kreisstraße 81 kommendes Drainagerohr beprobt werden (Drainage 2). Kennzeichnend waren STV-Summen um 30 µg/l, mit einem Schwerpunkt auf den Kontaminanten TNT, ADNT und geringen Mengen 1,8-DNN. Nach den Entmunitierungsmaßnahmen auf dieser Fläche wurde das Rohr in Richtung Aktivkohleanlage weitergeführt und mündete westlich von dieser als „Drainage 3“. An diesem Meßpunkt wurden STV-Summen um 50 µg/l gemessen, die STV-Zusammensetzung entspricht Drainage 2. Vor der Rekultivierung wurde eine zentral im Acker liegende Drainage beprobt (Drainage 1); hier wurden STV-Summen um 10-20 µg/l beobachtet.

4.2.5.2 Sickerwasser des Nordhanges

Station Nrd 1:

Dieser Meßpunkt lag auf einer Wiese, die zeitweilig als Weide genutzt wurde. Die Beprobung erfolgte mit drei Kerzen in Tiefen von 100, 200 und 300 cm. Die Wässer der obersten Kerze enthielten nur STV-Spuren $\leq 1,5 \mu\text{g/l}$. Nrd 1/2 und Nrd 1/3 ergaben Belastungen durch 1,3-DNB, 2,4-DNT und NA, es wurden STV-Summen bis zu $54,8 \mu\text{g/l}$ gemessen. 4-Nitroanilin wurde nur an diesem Punkt und der südlich gelegenen Station Nrd 2 detektiert. Größere Schwankungen in den Ganglinien der Nitroaromatenkonzentrationen wurden insbesondere bei 1,3-DNB beobachtet. In einer Probe von Nrd 1/3 wurde 2,4-Dinitrobenzoesäure sowie 2-Nitrophenol nachgewiesen (Tab. 15). Die zeitweilig bei Nrd 1/1 deutlich erhöhten Nitratkonzentrationen (Maximum: 239 mg/l) können auf die Landwirtschaft zurückgeführt werden.

Der Boden dieses Meßpunktes enthielt 1,3-DNB und TNT, die Summe beider Nitroaromaten erreichte $1,5 \text{ mg/kg}$.

Nrd 1/2	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	4-A-2-NT	1,3-DNB	2-NA	3-NA	4-NA	Σ STV
N	34	34	34	34	26	34	32	32	17	34
Mittelwert	0,0	0,2	6,6	0,5	1,0	14,3	1,4	3,1	0,4	26,8
Median	0,0	0,0	6,9	0,0	1,2	14,0	1,5	3,3	0,4	26,0
Standardabweichung	0,1	0,3	2,5	1,4	0,7	7,7	1,0	1,5	0,4	11,5
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,6
Maximum	0,5	0,7	10,6	8,2	2,1	27,6	3,0	5,2	1,1	48,2

Nrd 1/3	2,4,6-TNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	3-NA	Σ STV
N	33	33	33	33	24	33	30	30	33
Mittelwert	0,0	0,2	2,3	0,6	0,5	8,9	0,8	1,3	14,2
Median	0,0	0,0	2,3	0,6	0,3	7,0	0,9	1,2	12,7
Standardabweichung	0,1	0,3	0,7	0,4	0,5	8,5	0,4	0,5	8,6
Minimum	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2
Maximum	0,7	0,7	3,8	1,4	1,5	49,9	1,4	2,9	54,8

Tab. 14: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Nrd 1/2 und Nrd 1/3

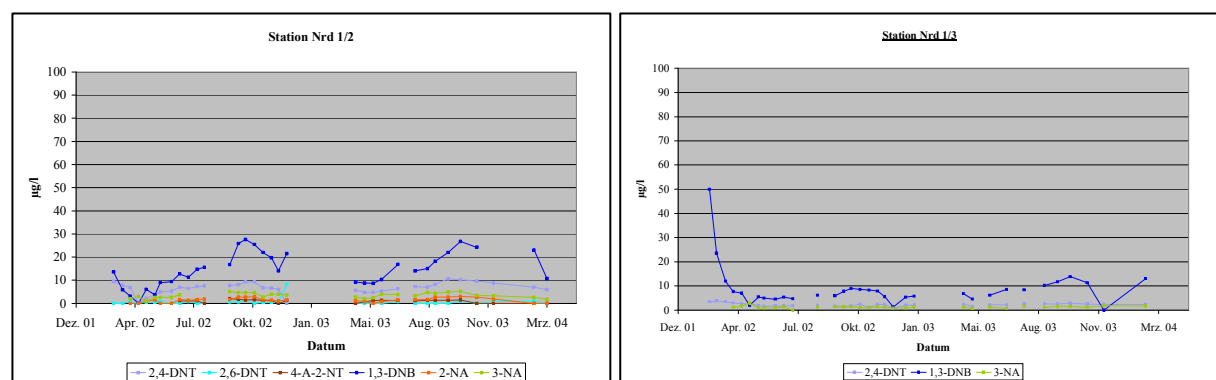


Abb. 23: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Nrd 1/2 und Nrd 1/3

Probe	Datum	2,4-DNBS	2,6-DNP	4-NP	3-NP	2,4-DNP	2-NP	3,5-DNP	2,4,6-TNP
Süd 1/3	23.08.02	6,6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Süd 3/3	23.08.02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nrd 1/3	23.08.02	1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,1	n.n.	n.n.
Nrd 2/2	23.08.02	5,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nrd 2/3	23.08.02	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,3	n.n.	n.n.

Tab. 15: Ergebnisse der Untersuchung auf polare Nitroaromaten ($\mu\text{g/l}$)

Station Nrd 2:

Nrd 2 lag an der gleichen Wasserabzugsbahn wie Nrd 1, jedoch näher an der Kernzone. Die Fläche wurde als Wiese und Weide genutzt. Die mit drei Kerzen ausgebaute Station lieferte in der 2-Meter-Tiefenstufe die höchste Sickerwasserbelastung des Nordhanges und stand mit einer mittleren STV-Summe von $98,6 \mu\text{g/l}$ insgesamt an zweiter Stelle aller Saugkerzen. Es dominierten 1,2- und 1,3-DNB sowie die korrespondierenden Nitroaniline 2-NA und 3-NA; auch traten ADNT, DNT und deren Metabolite auf. Die Konzentrationen der DNB und NA variierten in weiten Bereichen, zeitweilig fielen sie unter die Bestimmungsgrenze. In zwei Wasserproben aus den Niveaus Nrd 2/2 bzw. Nrd 2/3 wurden die polaren Verbindungen 2,4-DNBS und 2-NP nachgewiesen (Tab. 15). Nrd 2/2 enthielt mehrfach Spuren von Nitrobenzol in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze, die nicht quantifiziert wurden. In der 1-Meter-Tiefenstufe wurden STV-Summen bis $7,2 \mu\text{g/l}$ und in der 3-Meter-Tiefenstufe STV-Summen bis $1,9 \mu\text{g/l}$ gemessen.

Die Bodenproben waren mit 1,3-DNB, 2,4-DNT und NA belastet, die STV-Summe erreichte Werte bis $3,4 \text{ mg/kg}$.

Nrd 2/1	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-6-NT	4-A-2-NT	2-NA	3-NA	4-NA	Σ STV
N	35	35	35	35	35	26	32	35	16	35
Mittelwert	0,2	0,6	1,1	0,2	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	2,5
Median	0,0	0,6	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2
Standardabweichung	0,3	0,5	0,6	0,3	0,1	0,4	0,3	0,1	0,1	1,7
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	1,0	1,8	2,2	1,1	0,4	1,0	0,8	0,4	0,4	7,2

Nrd 2/2	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-6-NT	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	3-NA	4-NA	Σ STV
N	30	30	30	21	30	27	24	11	30
Mittelwert	2,4	4,6	0,1	7,7	47,6	20,2	25,4	0,0	98,6
Median	2,5	5,1	0,0	7,6	44,2	19,0	20,4	0,0	95,9
Standardabweichung	0,8	2,0	0,2	3,4	30,1	5,2	17,3	0,1	42,3
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,6	0,0	0,0	21,0
Maximum	3,9	8,9	0,8	14,0	94,8	32,6	50,7	0,4	189,7

Tab. 16: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Nrd 2/1 und Nrd 2/2

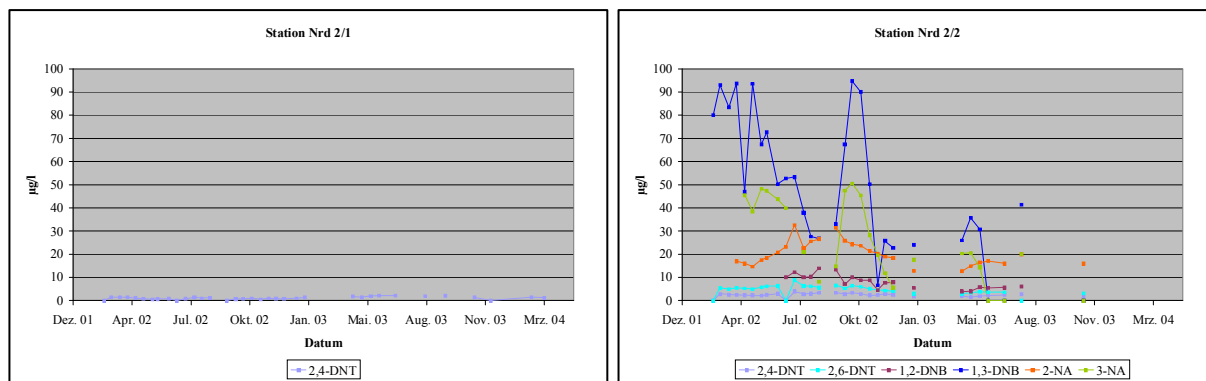


Abb. 24: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Nrd 2/1 und Nrd 2/2

Station Nrd 3 / Nrd 4 / Nrd 5 / Nrd 6 / Nrd 7 / Nrd 8:

Die höchste an diesen sechs Meßpunkten im Sickerwasser gemessene STV-Summe betrug 4,3 µg/l (Nrd 6/2). Die Sickerwasserbelastung ging auf ADNT, DNT und 1,8-DNN zurück. In den Wässern von Kerze Nrd 3/1 wurde einmalig 1,8 µg/l 1,8-DNN gefunden. In den Wasserproben der Punkte Nrd 3/2, Nrd 4/1 und Nrd 4/2 konnten, ebenso wie in allen Bodenproben dieser sechs Standorte, keine Sprengstoff-typischen Verbindungen nachgewiesen werden.

Nrd 4/3	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	Σ STV
N	20	20	20	20
Mittelwert	0,0	0,2	0,4	0,6
Median	0,0	0,0	0,0	0,0
Standardabweichung	0,1	0,3	0,5	0,8
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	0,4	0,9	1,2	2,1

Nrd 5/2	2-ADNT	4-ADNT	1,8-DNN	Σ STV
N	31	31	23	31
Mittelwert	0,1	0,5	0,1	0,6
Median	0,0	0,7	0,0	0,7
Standardabweichung	0,2	0,4	0,2	0,5
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	0,5	1,2	1,2	1,6

Nrd 6/2	2-ADNT	4-ADNT	Σ STV
N	20	20	20
Mittelwert	0,0	0,8	0,8
Median	0,0	0,7	0,7
Standardabweichung	0,2	0,8	0,9
Minimum	0,0	0,0	0,0
Maximum	0,7	3,6	4,3

Tab. 17: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers (µg/l) der Meßpunkte Nrd 4/3, Nrd 5/2 und Nrd 6/2

Station Nrd 9:

Nrd 9 befand sich am Grenzzaun zwischen Kern- und Ausbreitungszone. Die dort in 3 Meter Tiefe installierte Kerze lieferte mit DNT und ANT belastete Wässer. Die maximale STV-Summe betrug 11,6 µg/l.

Infolge Bohrverlust konnten während des Kerzeinbaus keine Bodenproben gewonnen werden.

Nrd 9/3	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-6-NT	4-A-2-NT	Σ STV
N	18	18	18	18	18
Mittelwert	0,4	4,9	0,6	0,3	6,3
Median	0,0	4,0	0,7	0,0	5,9
Standardabweichung	0,8	2,6	0,4	0,4	2,8
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	2,8	9,8	1,4	1,0	11,6

Tab. 18: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) des Meßpunktes Nrd 9/3

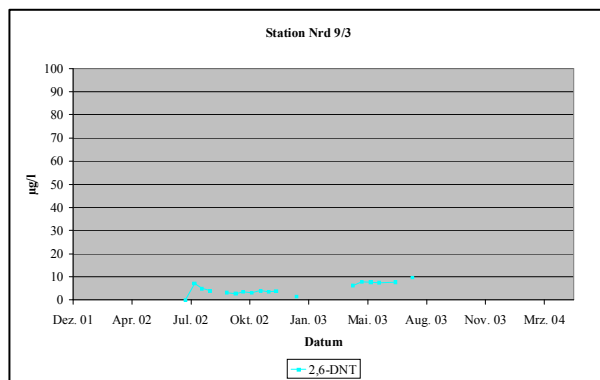


Abb. 25: STV-Konzentrationsverlauf am Meßpunkt Nrd 9/3

4.2.5.3 Sickerwasser des Südhanges

Station Süd 1:

Diese Station befand sich östlich eines Bauernhofes in einem schmalen Waldstreifen südlich der Kreisstraße 81. Sie beinhaltete 3 Kerzen auf Niveaus von 70, 140 und 210 cm Tiefe. Während die tiefstgelegene Kerze Süd 1/3 regelmäßig Wasser lieferte, konnte dieses bei den darüberliegenden Kerzen nur sporadisch gewonnen werden. Die Belastung der zwei oberen Tiefenstufen wurde vor allem durch TNT, ADNT und 2,6-DNT hervorgerufen. Dies kehrte sich in 210 cm Tiefe um, hier war insbesondere DNT, sowie ferner 1,3-DNB, ADNT und TNT von Bedeutung. Insgesamt gehörte der Standort zu den höchstbelasteten der vorliegenden Meßkampagne, die mittlere STV-Summe stieg mit zunehmender Tiefe an (Tab. 19). Die Ganglinien der Nitroaromaten verliefen weitgehend parallel zueinander, lediglich der Jahresgang von TNT zeigte insbesondere in der zweiten Tiefenstufen eine davon abweichende Variation.

Die STV-Konzentration des Bodens lag unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Süd 1/1	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	1,2-DNB	2-NA	Σ STV
N	29	29	29	29	29	29	21	15	21	29
Mittelwert	14,9	9,3	30,5	0,5	2,4	0,0	0,4	0,1	0,1	58,0
Median	15,2	9,3	30,5	0,0	2,3	0,0	0,3	0,0	0,0	57,2
Standardabweichung	11,1	1,3	4,3	0,6	0,8	0,1	0,3	0,5	0,2	13,7
Minimum	0,0	6,7	20,4	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,1
Maximum	40,1	11,8	39,8	2,6	4,4	0,6	0,8	1,9	0,5	89,6

Süd 1/2	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-4-NT	2-A-6-NT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	1,8-DNN	Σ STV
N	28	28	28	28	28	28	28	25	23	22	28	23	22	28
Mittelwert	33,0	12,4	28,1	0,4	3,8	0,1	0,1	0,2	0,8	1,0	0,2	0,2	0,0	80,0
Median	30,1	11,8	27,6	0,0	3,3	0,0	0,0	0,0	0,9	0,3	0,0	0,0	0,0	73,2
Standardabweichung	18,8	3,5	3,8	1,2	2,9	0,5	0,3	0,5	0,4	1,2	0,4	0,4	0,1	27,7
Minimum	4,2	7,6	19,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	42,0
Maximum	71,0	20,1	38,2	4,7	10,8	2,4	1,5	1,5	1,4	3,2	1,5	1,0	0,6	135,3

Süd 1/3	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-4-NT	2-A-6-NT	4-A-2-NT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	1,2-DNB	1,3-DNB	2-NA	3-NA	Σ STV
N	42	42	42	42	42	42	42	28	42	34	28	42	34	34	42
Mittelwert	5,3	2,8	9,2	45,0	18,8	0,1	0,1	1,5	0,1	0,1	0,9	11,5	0,5	1,1	95,7
Median	3,6	2,5	8,9	43,6	18,3	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	1,1	11,0	0,7	1,1	93,8
Standardabweichung	6,3	1,1	2,0	8,8	4,1	0,2	0,2	0,6	0,4	0,2	0,8	4,7	0,4	0,4	18,8
Minimum	0,0	0,0	2,7	31,0	12,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	68,0
Maximum	30,7	6,1	15,8	67,8	29,1	0,8	0,8	3,4	1,5	0,5	2,6	25,5	1,1	2,1	157,7

Tab. 19: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 1/1, Süd 1/2 und Süd 1/3

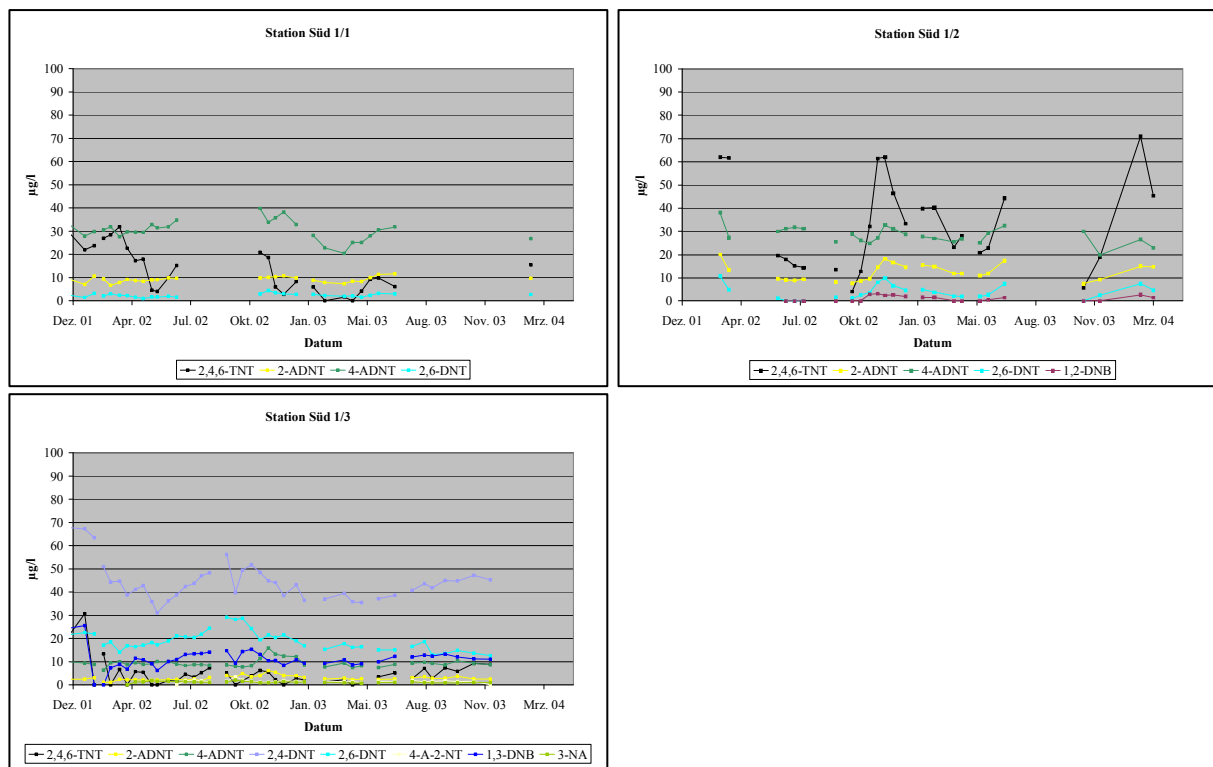


Abb. 26: Ganglinien der STV-Belastung des Sickerwassers der Meßpunkte Süd 1/1, Süd 1/2 und Süd 1/3

Fünf Wasserproben wurden auf polare Nitroaromaten untersucht. In einer Probe der Kerze Süd 1/3 konnte 2,4-Dinitrobenzoesäure identifiziert werden (Tab. 15).

Station Süd 2:

Dieser Meßpunkt befand sich unterhalb einer Stallung auf einer Viehweide. Die von März bis Dezember 2002 in 100 und 200 cm Tiefe gewonnenen Proben zeigten keine STV-Belastung. Auch in den Bodenproben konnte keine Nitroaromatenbelastung nachgewiesen werden.

Station Süd 3:

Die Saugkerzenstation Süd 3 wurde in der Nähe des östlichen Bauernhofs installiert. Sie enthielt drei ausgebaute Niveaus in 110, 160 und 210 cm Tiefe. Der Beprobungspunkt lag über einem Abwasserkanal, der sich unter dem westlich des Hofes verlaufenden Feldweg befindet. An Schadstoffen wurden festgestellt: 2-ADNT und 4-ADNT, TNB, TNT, DNT, DNA, NA und ANT. Die Belastung lag in der Summe auf einem hohen Niveau, Süd 3/3 zeigte mit 102,7 µg/l die höchste mittlere STV-Summe aller Saugkerzen. Die Ganglinien der obersten und untersten Tiefenstufe verliefen weitgehend parallel zueinander, im mittleren Kerzenniveau waren jedoch ausgeprägte zeitliche Variationen bei ADNT und TNT erkennbar. Im Rahmen der Bodenanalytik wurde eine TNT-Belastung des Ah-Horizontes von 0,6 mg/kg ermittelt.

Süd 3/1	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	2-NA	Σ STV
N	38	38	38	38	38	38	33	33	38
Mittelwert	6,3	17,5	41,9	1,7	4,0	2,9	2,3	0,2	76,4
Median	6,2	17,1	43,0	1,6	4,2	2,7	2,4	0,0	75,2
Standardabweichung	2,6	5,6	8,2	1,0	2,7	0,8	0,8	0,3	16,3
Minimum	0,0	9,0	20,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	34,6
Maximum	15,1	44,0	66,2	3,6	10,0	4,7	3,9	0,8	129,2

Süd 3/2	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-6-NT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	2-NA	Σ STV
N	36	36	36	36	36	36	36	36	31	31	36
Mittelwert	7,1	16,0	39,6	0,0	0,7	2,4	0,0	1,8	2,4	0,0	69,7
Median	4,4	16,9	38,3	0,0	0,0	2,6	0,0	1,5	2,3	0,0	72,8
Standardabweichung	6,3	5,8	16,9	0,2	0,9	1,8	0,1	1,9	1,0	0,1	26,7
Minimum	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	20,2
Maximum	21,7	25,2	75,6	1,0	3,3	6,3	0,5	7,0	4,2	0,7	112,8

Süd 3/3	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	2,6-DNT	2-A-6-NT	4-A-2-NT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	1,3-DNB	2-NA	3-NA	Σ STV
N	21	21	21	21	21	21	21	18	21	21	21	21	21	21
Mittelwert	2,5	25,7	60,1	1,0	2,8	4,6	0,3	0,0	2,0	2,6	0,3	0,7	0,2	102,7
Median	2,9	28,4	71,1	0,0	2,8	4,7	0,0	0,0	2,6	2,7	0,0	0,6	0,0	123,8
Standardabweichung	1,4	6,4	18,9	1,3	1,1	2,5	0,4	0,1	1,2	0,6	0,6	0,7	0,4	32,0
Minimum	0,0	15,6	30,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	58,4
Maximum	3,9	36,2	81,5	4,8	6,1	8,9	1,0	0,5	3,6	3,5	1,9	1,9	1,4	141,1

Tab. 20: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers (µg/l) der Meßpunkte Süd 3/1, Süd 3/2 und Süd 3/3

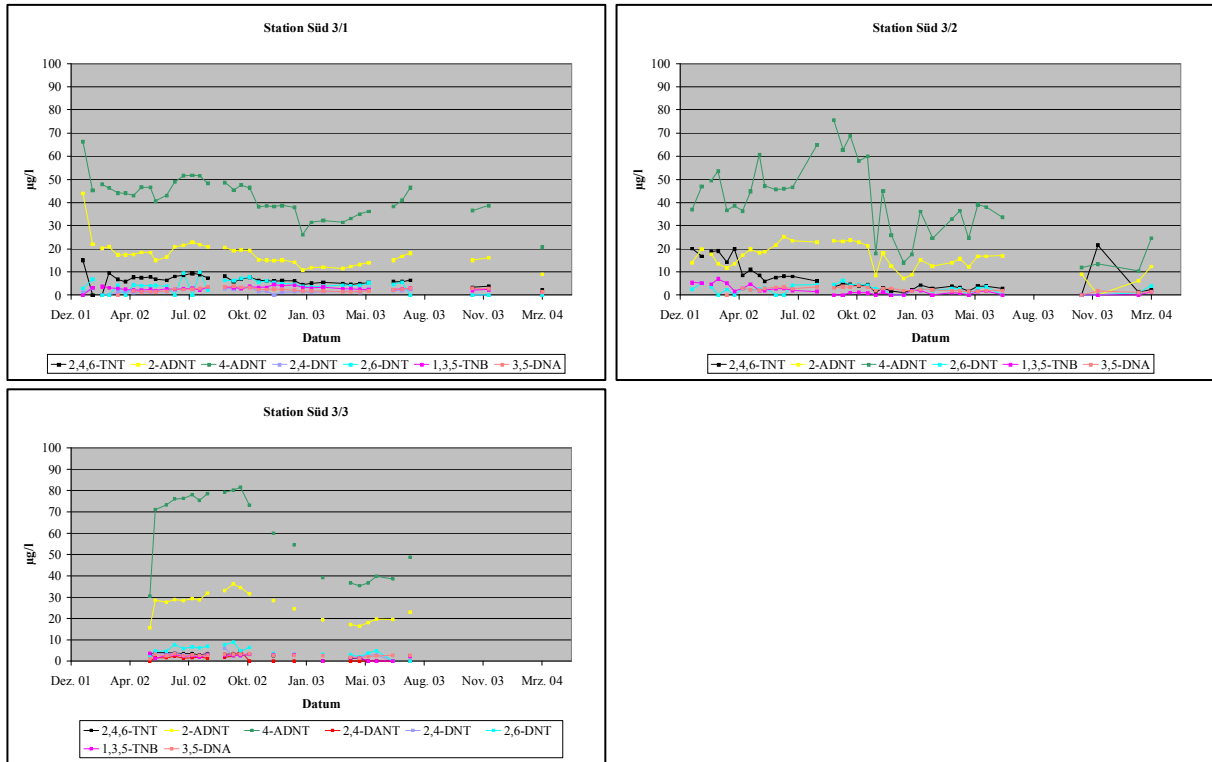


Abb. 27: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Süd 3/1, Süd 3/2 und Süd 3/3

Station Süd 4:

Auf dieser Fläche wurden in 100, 140 und 180 cm Tiefe drei Kerzen eingebaut. In den Wasserproben traten TNT und ADNT auf, weiterhin wurden DNT, TNB und DNA gemessen. Die STV-Summen nahmen mit der Tiefe deutlich zu. Interessant ist, daß nur an diesem Standort stets nahezu gleiche Konzentrationen von 2-ADNT und 4-ADNT gemessen wurden, bei allen übrigen Proben trat 4-ADNT immer deutlich bevorzugt auf.

In den Bodenproben waren keine Nitroaromaten nachweisbar.

Süd 4/1	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	3,5-DNA	Σ STV
N	32	32	32	32	32	28	32
Mittelwert	0,5	9,1	9,8	1,0	0,9	0,1	21,4
Median	0,0	9,2	9,7	1,2	0,7	0,0	21,5
Standardabweichung	1,4	2,6	2,4	0,8	1,1	0,2	6,5
Minimum	0,0	4,6	5,5	0,0	0,0	0,0	11,3
Maximum	7,6	12,9	14,6	2,8	3,6	0,7	33,1

Süd 4/2	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	Σ STV
N	39	39	39	39	39	39	33	39
Mittelwert	10,4	11,2	13,6	1,0	1,1	0,1	0,3	37,6
Median	9,8	11,2	13,2	1,1	0,8	0,0	0,1	38,5
Standardabweichung	6,6	5,1	7,0	0,9	1,2	0,3	0,4	20,1
Minimum	1,7	3,6	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	8,5
Maximum	30,3	28,1	36,4	3,3	4,3	1,3	1,1	103,4

Süd 4/3	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	1,3,5-TNB	3,5-DNA	Σ STV
N	8	8	8	8	8	8	6	8
Mittelwert	20,7	24,1	31,2	1,4	2,9	0,4	0,4	80,9
Median	20,3	23,8	31,6	1,4	2,8	0,0	0,4	78,2
Standardabweichung	5,3	3,9	5,3	1,1	1,6	0,8	0,4	14,8
Minimum	14,8	17,5	24,0	0,0	0,0	0,0	0,0	64,1
Maximum	27,8	30,1	39,3	2,8	5,5	1,9	0,9	106,9

Tab. 21: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) der Meßpunkte Süd 4/1, Süd 4/2 und Süd 4/3

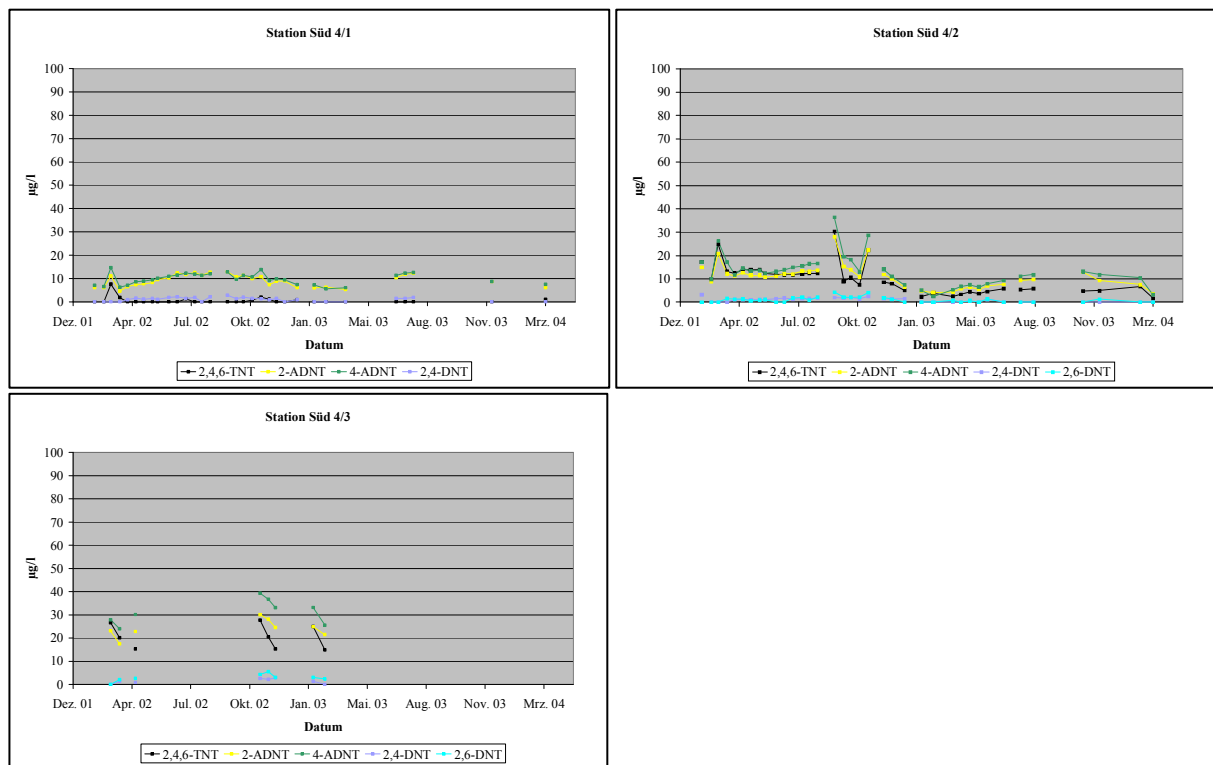


Abb. 28: STV-Konzentrationsverläufe an den Meßpunkten Süd 4/1, Süd 4/2 und Süd 4/3

Station Süd 5 / Süd 7:

Auf der Fläche nordwestlich der Aktivkohleanlage wurden zwei Kerzen mit der Bezeichnung Süd 5 installiert (100 und 200 cm Tiefe). Zu diesem Zeitpunkt befand sich die Fläche in frisch geräumtem Zustand und wies aufgrund der damit verbundenen Erdbewegungen eine sehr unregelmäßige Oberfläche auf. In der Folgezeit wurde sie planiert und begrünt. Hierdurch wurde der Meßpunkt Süd 5 zerstört, so daß in räumlicher Nähe zum alten Meßpunkt eine

neue Station Süd 7 errichtet werden mußte. Durch die Räummaßnahme wurde die ursprüngliche Bodenstruktur vollständig zerstört, der neu aufgebraachte Boden stellte bis in eine Tiefe von mehr als 2 m unter GOK eine Auffüllung des gesiebten Originalmaterials dar. Die in beiden Stationen gewonnenen Bodenlösungen waren nur gering mit STV belastet. Es trat in erster Linie ADNT auf, die maximal gemessene STV-Summe betrug 6,7 µg/l. Die untersuchten Bodenproben enthielten TNT-Konzentrationen < 1 mg/kg, andere STV wurden nicht nachgewiesen.

Süd 5/2	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	3,5-DNA	3-NA	1,8-DNN	Σ STV
N	6	6	6	6	6	1	6
Mittelwert	0,9	2,1	0,2	0,3	0,2	0,9	3,7
Median	0,9	2,6	0,0	0,1	0,0	0,9	4,3
Standardabweichung	0,3	1,7	0,4	0,3	0,3		2,2
Minimum	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,7
Maximum	1,3	3,8	0,9	0,8	0,7	0,9	6,7

Süd 7/2	2-ADNT	4-ADNT	3,5-DNA	Σ STV
N	7	7	7	7
Mittelwert	0,1	0,8	0,1	1,0
Median	0,0	0,9	0,0	0,9
Standardabweichung	0,3	0,6	0,2	0,8
Minimum	0,0	0,0	0,0	0,0
Maximum	0,7	1,5	0,6	1,9

Tab. 22: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers (µg/l) der Meßpunkte Süd 5/2 und Süd 7/2

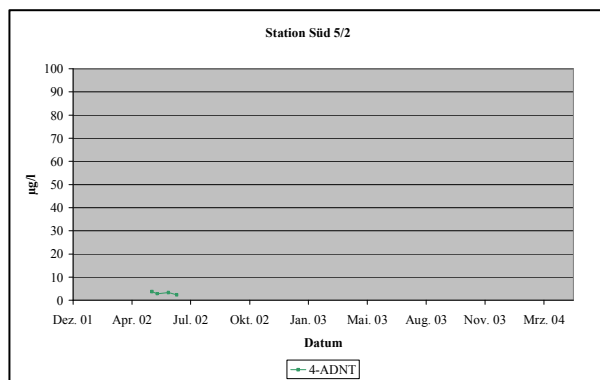


Abb. 29: STV-Konzentrationsverlauf am Meßpunkt Süd 5/2

Station Süd 6:

Diese Station befand sich nördlich der Kreisstraße 81 in einer Nadelwaldschonung. Es wurde eine Kerze in 250 cm Tiefe installiert. Sie lieferte mit TNT, ADNT, 2,4-DANT und 1,8-DNN belastete Wässer mit STV-Summen bis 46,0 µg/l, temporär traten auch 1,3-DNB, 2,4-DNT und deren Reduktionsprodukte auf. Eine Besonderheit stellte 1,8-Dinitronaphthalin (1,8-DNN) dar, das überwiegend in Wasserproben dieser Saugkerze gefunden wurde. Insgesamt bot der Meßpunkt sowohl in qualitativer als auch quantitativer Sicht ein recht uneinheitliches Bild.

Die Bodenproben enthielten im Sd-Cv-Horizont 0,6 mg/kg TNT, weitere STV wurden nicht gefunden.

Süd 6/3	2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DANT	2,4-DNT	4-A-2-NT	1,3-DNB	3-NA	1,8-DNN	Σ STV
N	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
Mittelwert	7,3	0,5	4,4	2,6	0,9	0,0	1,1	0,1	1,6	18,4
Median	4,4	0,7	4,2	2,5	1,0	0,0	0,0	0,0	1,4	16,1
Standardabweichung	8,7	0,5	1,5	2,5	0,9	0,2	2,3	0,2	0,8	10,5
Minimum	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,6
Maximum	33,3	1,3	7,8	8,1	2,6	0,8	10,2	1,0	3,4	46,0

Tab. 23: Kennwerte der STV-Belastung des Sickerwassers ($\mu\text{g/l}$) des Meßpunktes Süd 6/3

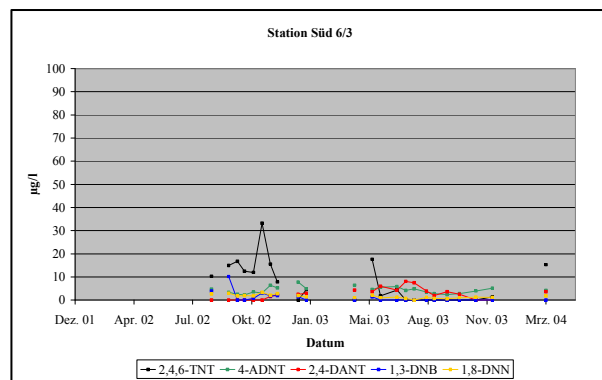


Abb. 30: STV-Konzentrationsverläufe am Meßpunkt Süd 6/3

4.2.5.4 Oberflächenwässer

Vor der Rekultivierung des vorgenannten Ackers wurden südlich der Kreisstraße 81 sechs Proben von Oberflächenwasser (Pfützen) untersucht (Lage: 10 m südwestlich Drainage 2). Es konnte eine Belastung durch ADNT, 1,3-DNB und Nitroaniline ermittelt werden, die STV-Summe erreichte maximal 28,2 $\mu\text{g/l}$.

Der Rügelbach wurde zweimal beprobt und wies einmalig eine Konzentration von 0,3 $\mu\text{g/l}$ 4-ADNT auf. Beim Seifenbach muß zwischen dem Auslauf der Aktivkohleanlage und der Umleitung entlang von Teich 3 unterschieden werden. Zwei Proben wiesen unterhalb der Aktivkohleanlage eine STV-Summe von 35 bzw. 70 $\mu\text{g/l}$ auf, Hauptkontaminanten waren TNT, ADNT und 2,6-DNT. Im gleichen Zeitraum betrug die STV-Summe der Bachumleitung 2 $\mu\text{g/l}$ bzw. lag unterhalb der Bestimmungsgrenze. Teich 3 zeigte in den zwei entnommenen Wasserproben STV-Gehalte $< 10 \mu\text{g/l}$, nachgewiesen wurden TNT und ADNT.

Am Nordhang befinden sich mehrere Vernässungszonen, die durch den schwebenden Grundwasserleiter gespeist werden. Im Feuchtgebiet oberhalb des Meßpunktes Nrd 5 konnten geringe Mengen ADNT (4,1 $\mu\text{g/l}$) nachgewiesen werden. Weitere nordöstlich von Punkt Nrd 7 genommene Proben enthielten keine Nitroaromaten. Ein privat genutzter Brunnen westlich der Straße K 80 zeigte keine Nitroaromatenbelastung (Karte 1).

Interessant ist die Untersuchung einer weit im Nordwesten vom Standort befindlichen Quellzone (R=2528950, H=5578750). Diese wurde im Jahr 2002 zweimal beprobt und in einem Fall eine ADNT-Konzentration von 2,5 µg/l gefunden.

4.2.5.5 Oberflächenbodenproben

In der Ausbreitungszone wurden am Südhang östlich des Bauernhofes vier Bodenproben (B 8 - B 11) nahe der beprobten Pfützen entnommen (Karte 2). Die STV-Summe erreichte maximal 9,8 mg/kg, Hauptkontaminanten waren ADNT, 1,3-DNB, TNB und TNT.

4.2.6 Arsen und Blei

Es wurden 181 Wasserproben mit Graphitrohr-AAS auf ihren Gesamtarsengehalt untersucht (vgl. Abb. 31). Bei 106 Proben (=58,6 %) lag die Arsenkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2 µg/l, bei 41 Proben (=22,6 %) < 10 µg/l, 27 Proben (=14,9 %) erreichten Werte bis 100 µg/l und 7 Proben (=3,9 %) Maximalgehalte bis zu 189 µg/l. Alle Arsenkonzentrationen > 10 µg/l entfielen auf Saugkerzenstationen, Drainagen und Pfützen auf der Fläche zwischen Aktivkohleanlage und Kreisstraße 81 (Tab. 24).

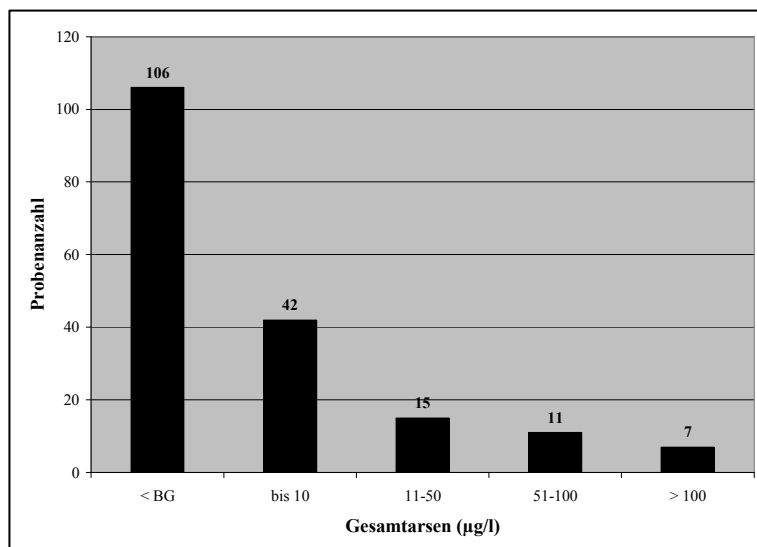


Abb. 31: Gesamtarsengehalte aller untersuchten Wasserproben (n=181)

Bezeichnung	N	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median	Standard- abweichung
Drainage 1	4	19,8	30,6	25,5	25,7	4,5
Drainage 2	4	3,8	23,4	10,4	7,3	9,1
Drainage 3	2	17,3	20,1	18,7	18,7	2,0
Pfütze 1, 3-6	5	3,1	188,9	91,7	88,4	67,4
Süd 5/1	8	28,9	174,6	102,8	74,7	56,0
Süd 5/2	6	7,0	9,4	8,5	8,5	0,9
Süd 7/1	2	85,4	95,7	90,6	90,6	7,3
Süd 7/2	12	30,7	132,0	61,0	50,1	28,6

Tab. 24: Arsenkonzentrationen in Wasserproben der Ackerfläche nordwestlich der Aktivkohleanlage

Mangels einer geeigneten Anreicherungstechnik gelang es im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht, organische Arsenverbindungen nachzuweisen, die erzielte Bestimmungsgrenze von 10 µg/l war nicht ausreichend.

Blei wurde in 22 Wasserproben bestimmt. Abgesehen von einer Ausnahme (11,2 µg/l in Probe Süd 3/1 vom 27.02.2002) lagen die Bleikonzentrationen in den Wasserproben unterhalb von 10 µg/l.

4.3 Klimatologisch-hydrologische Berechnungen

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels sind übersichtsartig in Anhang 9 dargestellt.

4.3.1 Luftfeuchte und Temperatur

Die in Hallschlag gemessenen Boden- und Lufttemperaturen sind in Abb. 32 dargestellt.

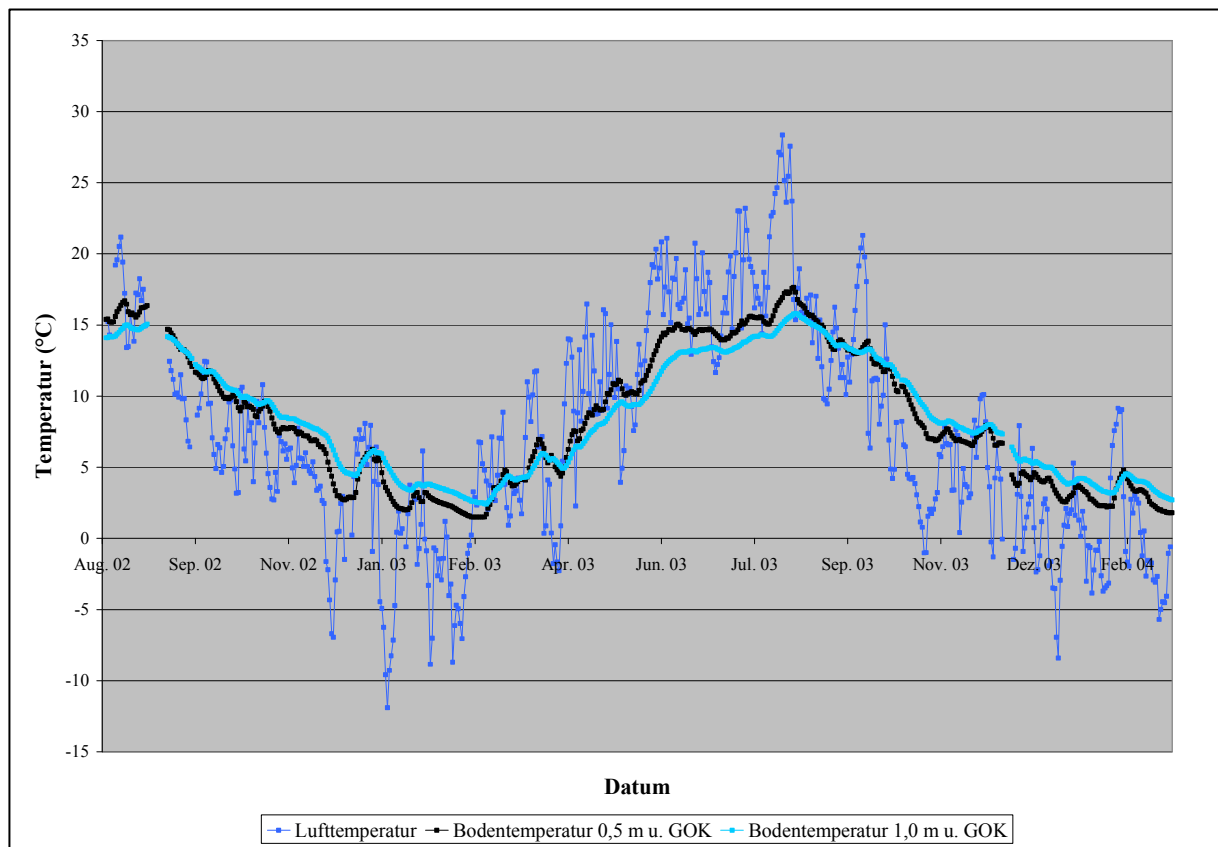


Abb. 32: Ganglinien der Tagesmittel von Boden- und Lufttemperatur an der Klimastation Hallschlag im Zeitraum 11.08.2002 bis 03.03.2004

Für das Jahr 2003 wurden für Hallschlag aus den verfügbaren 355 Tagesmittelwerten folgende Jahresmittel berechnet:

Mittlere relative Feuchte: 78 %

Mittlere Lufttemperatur: 8,5 °C

Ziel war es nun, basierend auf den verfügbaren Daten von Hallschlag und Schneifelforsthaus eine 51-jährige Meßreihe für das Untersuchungsgebiet Hallschlag zu berechnen. Hierzu wurden Regressionsfunktionen für Temperatur und Feuchte beider Klimastationen im

Arbeitszeitraum der Klimastation in Hallschlag (11.08.2002 bis 03.03.2004) ermittelt. Zwei dieser Regressionsfunktionen sind in Abb. 33 graphisch dargestellt, die zugrunde liegenden Gleichungen sind für alle 6 Variablen in Tab. 25 angegeben. Hierbei stellen die Werte von Schneifelforsthaus die X-Variable und die abzuleitenden Hallschlag-Werte die Y-Variable dar.

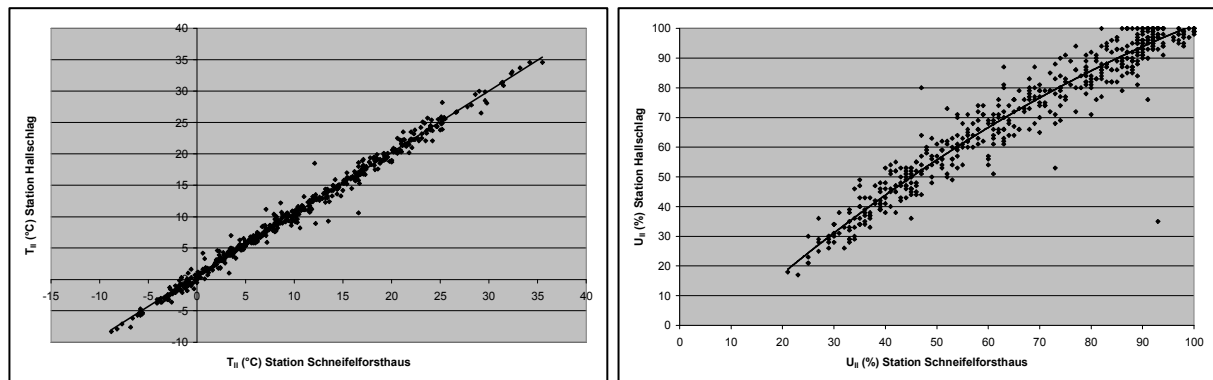


Abb. 33: Korrelation meteorologischer Größen der Klimastationen Hallschlag und Schneifelforsthaus. Links: Lineare Regression von T_{II} ($^{\circ}\text{C}$) / Rechts: Polynomische Regression von U_{II} (%)

Parameter	Einheit	Gefundene Regressionsfunktion	r^2
Lufttemperatur um 7.30 (T_I)	$^{\circ}\text{C}$	$y = 1,0467x + 0,3822$	0,9850
Lufttemperatur um 14.30 (T_{II})	$^{\circ}\text{C}$	$y = 0,9807x + 0,6235$	0,9896
Lufttemperatur um 21.30 (T_{III})	$^{\circ}\text{C}$	$y = 0,9996x + 0,4393$	0,9888
Relative Feuchte um 7.30 (U_I)	%	$y = -0,0012x^2 + 1,2699x - 10,227$	0,8622
Relative Feuchte um 14.30 (U_{II})	%	$y = -0,0046x^2 + 1,5958x - 12,627$	0,9352
Relative Feuchte um 21.30 (U_{III})	%	$y = -0,0005x^2 + 1,1212x - 3,1193$	0,8745

Tab. 25: Regressionsfunktionen zur Ableitung von Lufttemperatur und Luftfeuchte für Hallschlag aus den Klimadaten von Schneifelforsthaus

Mit Hilfe dieser Funktionen konnten aus den Schneifelforsthaus-Daten die notwendigen Temperatur- und Feuchtwerte für Hallschlag als 51-Jahresreihe abgeleitet werden. Diese flossen gemeinsam mit den Niederschlagsdaten in die Berechnung der klimatischen Wasserbilanz ein.

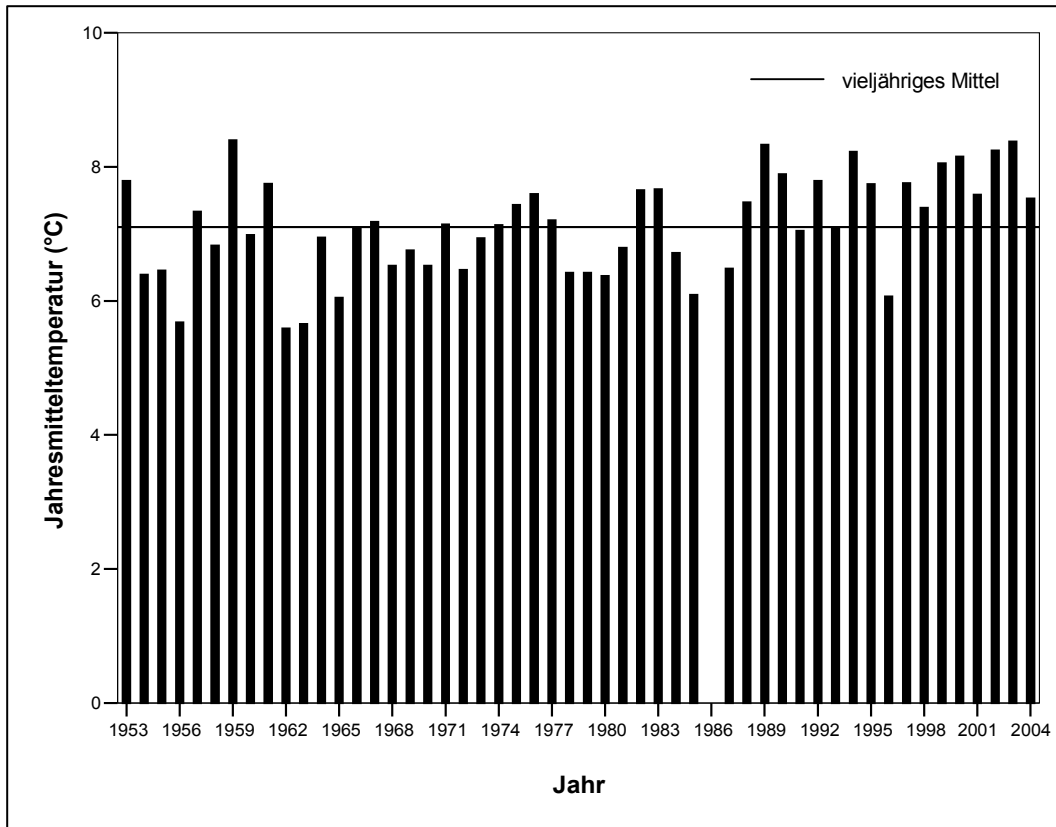


Abb. 34: Abgeleitete Jahresmitteltemperatur für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004

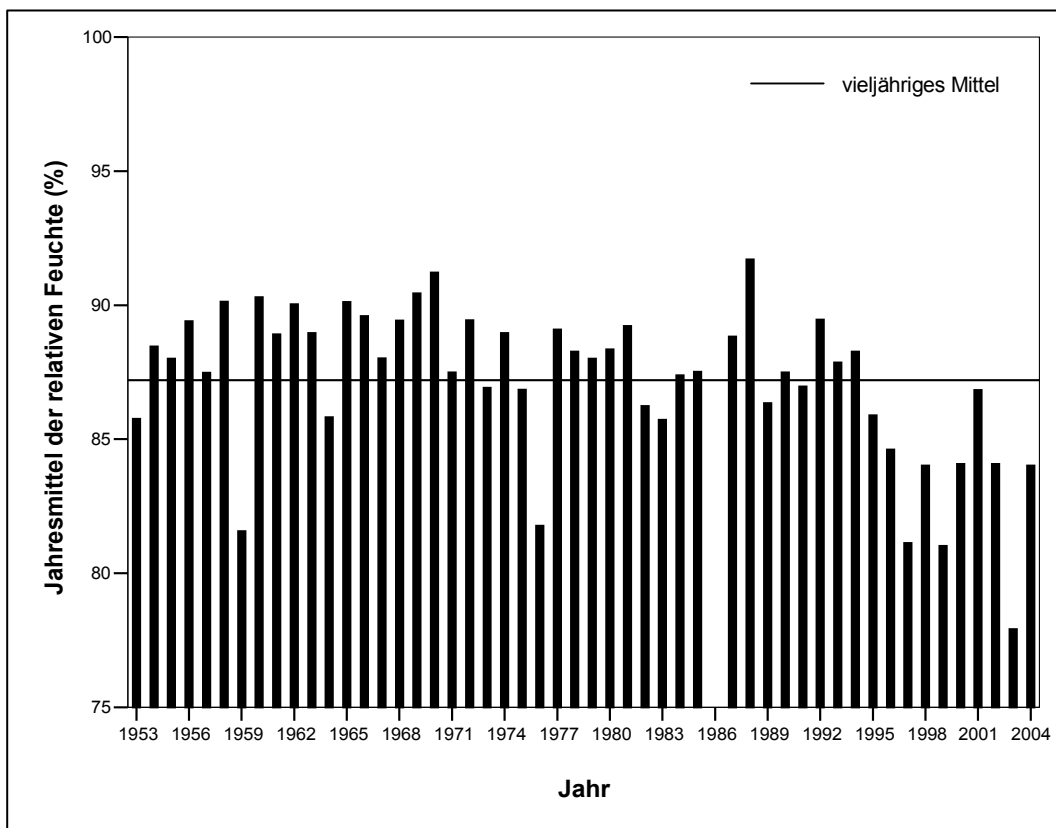


Abb. 35: Abgeleitete Jahresmittel der relativen Feuchte für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004

4.3.2 Niederschlag

Die in Hallschlag gemessenen Niederschlagswerte waren zu lückenhaft, um Eingang in diese Untersuchung finden zu können. Daher mußte ein anderer Weg zur Ableitung der Niederschlagswerte eingeschlagen werden. Es wurde die Abhängigkeit des Jahresniederschlages von der Höhe ü. NN dreier Eifel-Klimastationen untersucht und mit einer Regressionsgleichung beschrieben (Abb. 36). In die Berechnung flossen die in Tab. 1 angegebenen mittleren Jahresniederschlagssummen der Jahre 1987-2000 der DWD-Stationen Daun, Hersdorf-Weißenseifen und Schneifelforsthaus ein (DWD 1989-2003).

Es zeigte sich, daß gemäß der gefundenen Regressionsfunktion für die Station Hallschlag (611 m ü. NN) 7,5 % niedrigere Niederschläge als für Schneifelforsthaus (657 m ü. NN) zu erwarten sind. Daher wurden aus den Tagesniederschlagssummen für Schneifelforsthaus durch Abzug von 7,5 % Tagesniederschlagssummen für Hallschlag generiert.

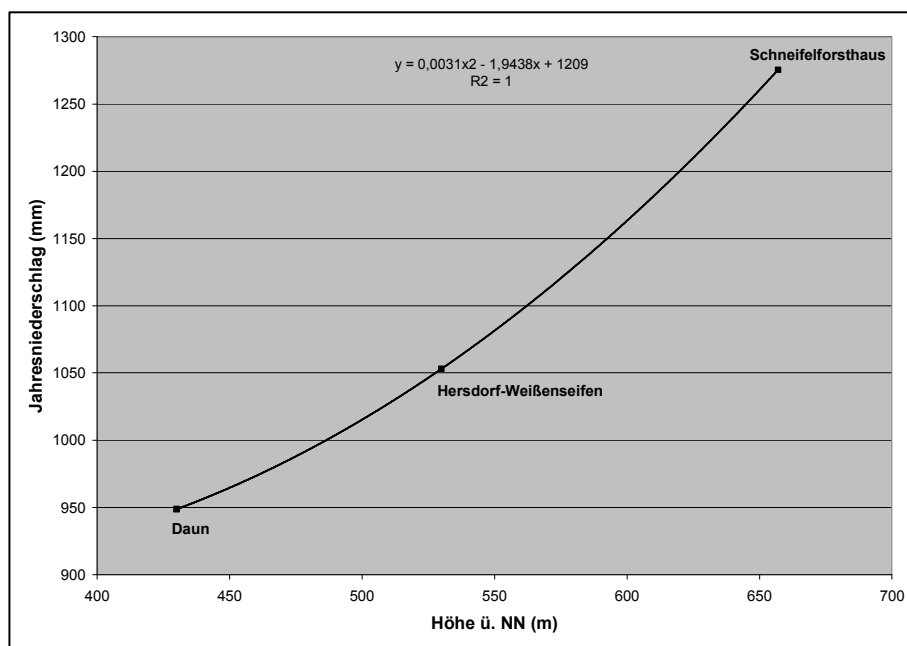


Abb. 36: Abhängigkeit des Niederschlages (mm) von der Höhenlage (m. ü. NN) (polynomische Regression)

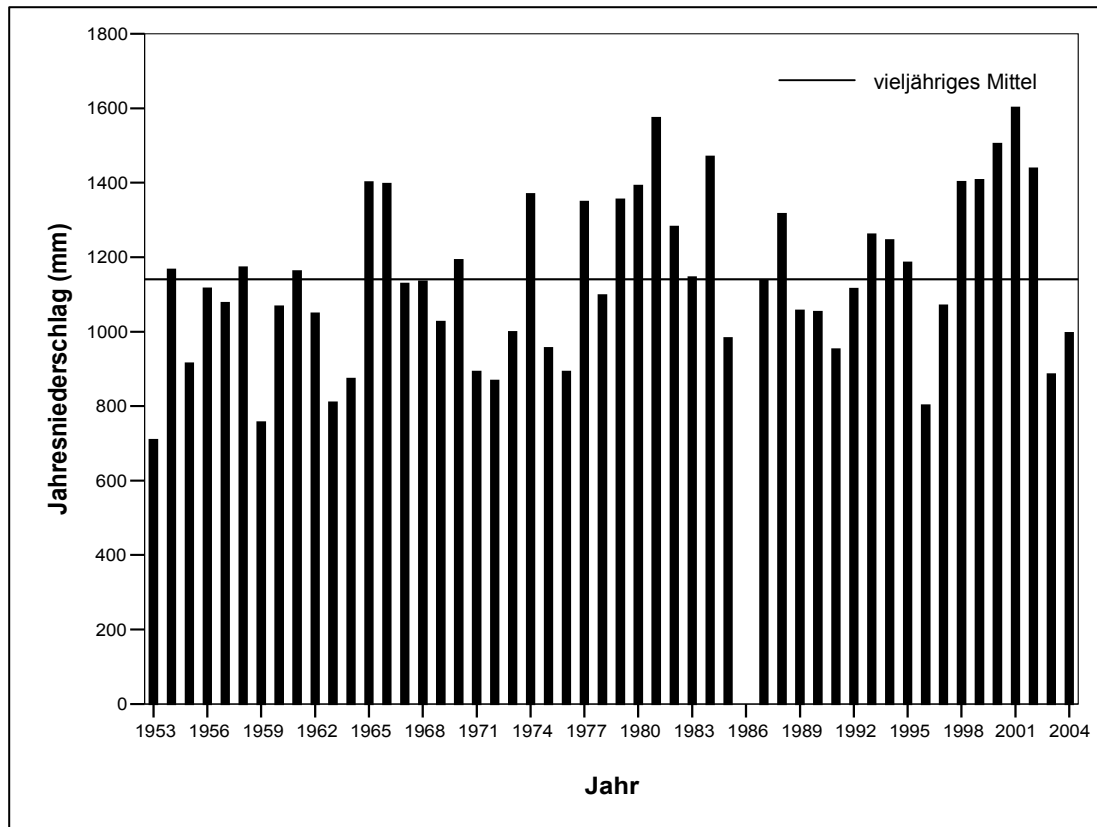


Abb. 37: Abgeleitete Jahresniederschlagssummen für Hallschlag im Zeitraum 1953-2004

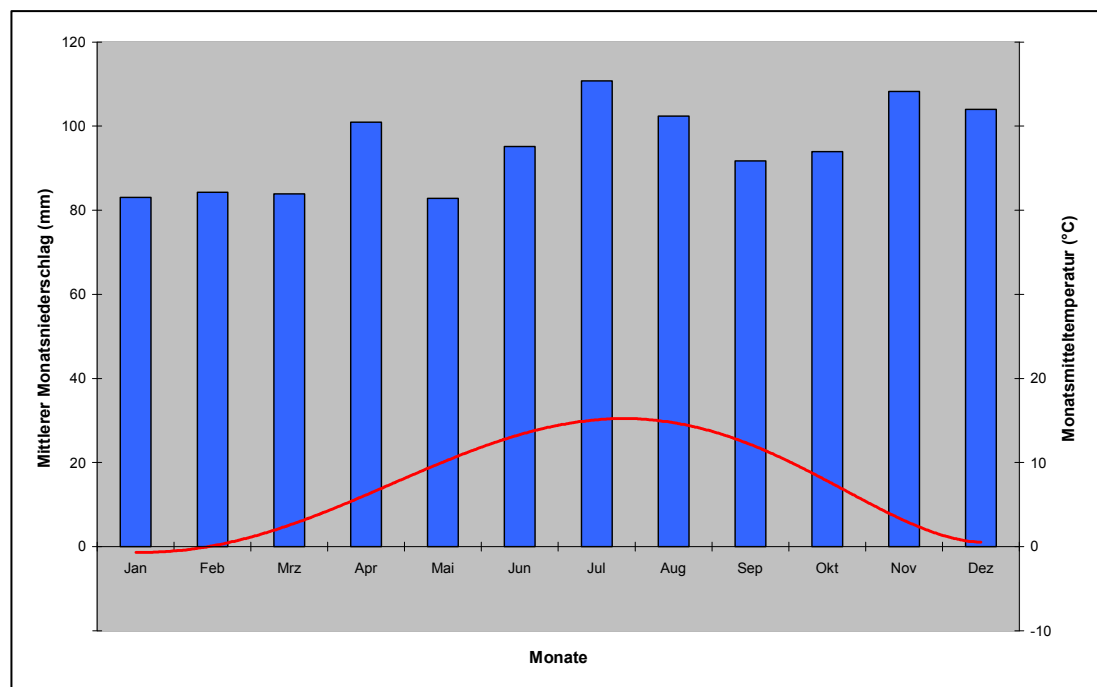


Abb. 38: Klimadiagramm für den Standort Hallschlag (abgeleitet aus DWD-Daten der Station Schneifelforsthaus des Zeitraumes 1953-2004)

4.3.3 Klimatische Wasserbilanz

Die Berechnung der 51-Jahresreihe der potentiellen Evapotranspiration nach Haude erfolgte gemäß Gleichung (8) für die Klimastationen Hallschlag und Schneifelforsthaus. Die erhaltenen Tageswerte der Verdunstung wurden zu Jahressummen zusammengefaßt. Im nächsten Schritt konnte als Differenz von Jahresniederschlagssummen und $ET_{p_{Haude}}$ die klimatische Wasserbilanz ermittelt werden.

Die Berechnung der potentiellen Evapotranspiration nach Haude für einen grasbewachsenen Standort ergab im Mittel der Jahre 1953-2004 für Schneifelforsthaus eine Jahresverdunstung von 417 mm bei 1234 mm Jahresniederschlag und für Hallschlag eine Jahresverdunstung von 368 mm bei 1141 mm Niederschlag. Entsprechend fällt die Wasserbilanz für Hallschlag im Jahresmittel um 44 mm niedriger aus als für Schneifelforsthaus (Abb. 39).

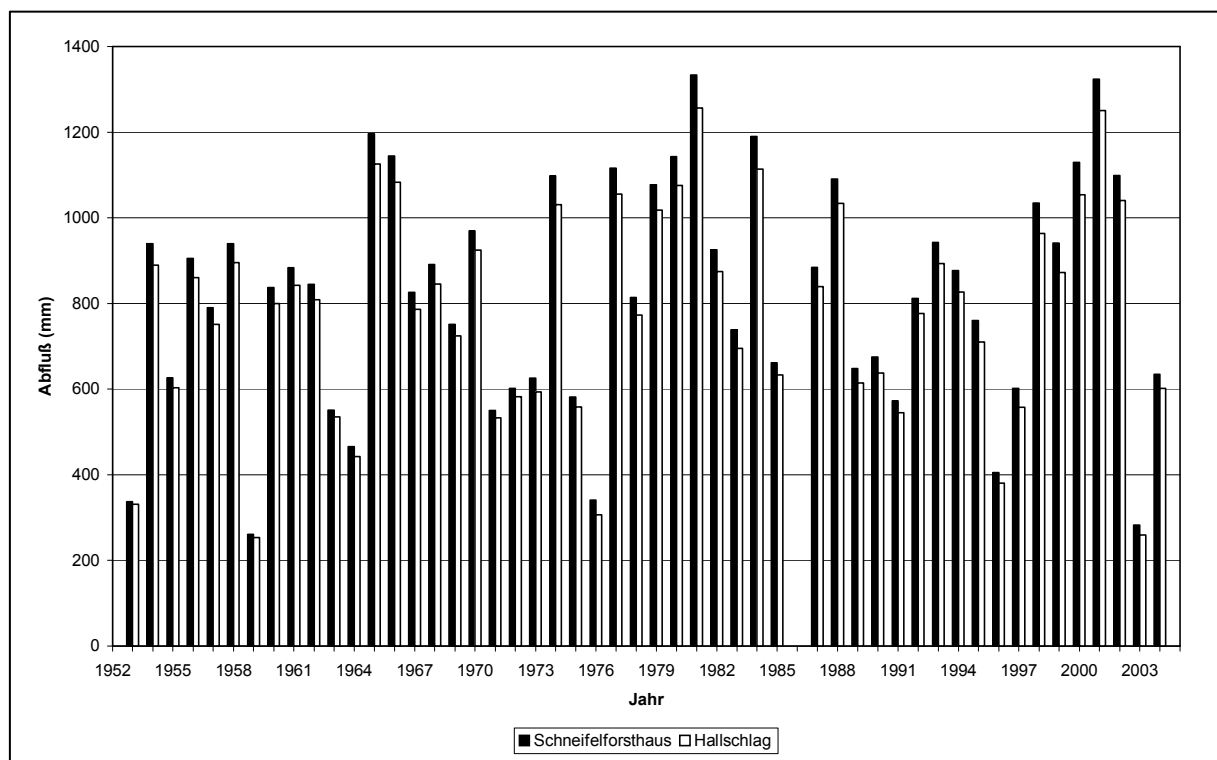


Abb. 39: Klimatische Wasserbilanz (Grasfläche) für die Standorte Schneifelforsthaus und Hallschlag im Zeitraum 1953-2004

Berechnet man nun ergänzend die Verdunstung für Waldbestände, kommt man nach dem Verfahren von Elling et al. (1990) in Hallschlag zu den in Tab. 26 dargestellten Mittelwerten der Jahre 1953-2004 für Transpiration/Bodeninterzeption und Interzeptionsverdunstung.

	Jan	Feb	Mrz	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez	Σ
Transpiration Buchen	0,2	0,0	3,3	13,0	44,0	56,7	76,7	62,6	26,3	8,6	0,3	0,0	291,6
Transpiration Fichten	1,5	1,5	11,4	45,4	74,5	68,8	74,3	60,2	30,9	11,2	2,1	0,9	382,8
Interzeption Buchen	6,7	12,0	10,7	8,9	20,3	24,9	24,3	21,4	22,0	14,1	8,0	6,8	180,0
Interzeption Fichten	7,0	15,0	26,7	28,6	38,1	34,6	33,5	31,5	29,9	24,0	9,8	7,8	286,7

Tab. 26: Mittlere Monats- und Jahressummen (mm) der Transpiration und Interzeption von Buchen und Fichten für den Standort Hallschlag im Zeitraum 1953-2004

Der für Hallschlag berechnete und in Abb. 40 dargestellte Abfluß für Buchen- und Fichtenwald wird erhalten, indem von der Jahresniederschlagssumme die Jahressumme der Transpiration und Interzeption subtrahiert wird. Er beträgt im Zeitraum 1953-2004 im Mittel für niedrigen Grasbewuchs 774 l/m²·a, für Buchenwald 670 l/m²·a und für Fichtenwald 472 l/m²·a (Anhang 9).

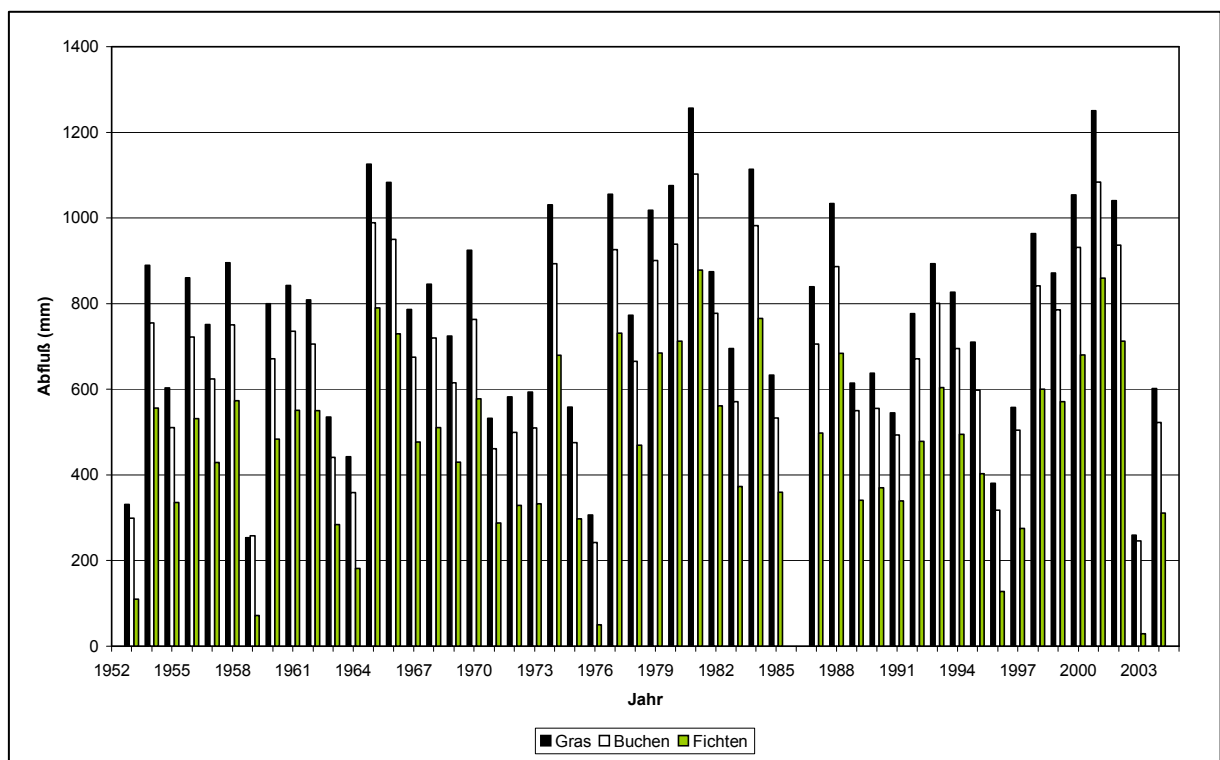


Abb. 40: Klimatische Wasserbilanz für den Standort Hallschlag für eine Grasfläche, Buchen- und Fichtenwald im Zeitraum 1953-2004

4.3.4 Abschätzung des Oberflächenabflusses der Kernzone

Eine quantitative Gliederung des Gesamtabflusses in A_o , A_z und A_g konnte anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht vollzogen werden. Aus diesem Grund wurde eine

Abschätzung des oberirdischen Abflusses A_o vorgenommen. Nach Preuß & Eitelberg (1998) veranschlagen Kamps et al. für A_o 8-13 % des Jahresniederschlages, Trischler & Partner 15 %. Daher wurde der Oberflächenabfluß im Folgenden mit 10 % entsprechend 106 mm im hydrologischen Jahr 2004 veranschlagt.

4.3.5 Stoffaustrag über die Rigole

4.3.5.1 Rigolen-Abflußmengen

Der Landesbetrieb Liegenschafts- und Baubetreuung in Trier stellte freundlicherweise Datenmaterial zu Durchflußmengen und Schadstoffbelastungen der Rigolenwässer zur Verfügung. Für den Zeitraum 30.07.2002-28.10.2004 lagen lückenhaft folgende Angaben vor:

- Tageswerte des mittleren Durchflusses des Gesamtstrangs der Rigole (l/s)
- Tageswerte des mittleren Durchflusses des Nordstrangs der Rigole (l/s)
- Sporadische Angaben zur Nitroaromatenbelastung am Einlauf der Aktivkohleanlage (mg/l bzw. µg/l)

Das verfügbare Datenmaterial der Abflußmengen der Rigole ist nach Umrechnung in m^3/d in Abb. 41 dargestellt. Man erkennt, daß mehrere ausgeprägte Spitzen $> 1.000 m^3/d$ auftreten, die auf Oberflächenabfluß nach Starkregenereignissen zurückzuführen sind.

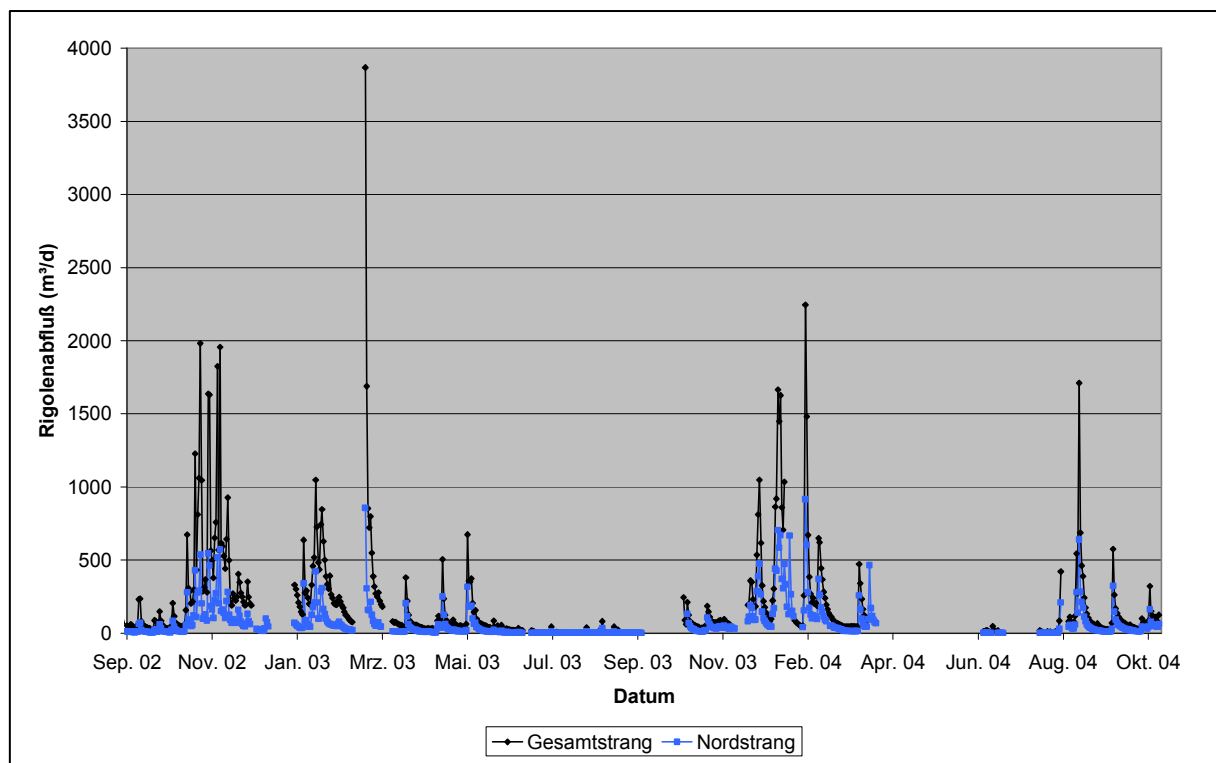


Abb. 41: Gemessene Ganglinien des Rigolenabflusses (m³/d)

Aufgrund der Lückenhaftigkeit des Datensatzes konnte die Abflußmenge pro Jahr nicht direkt berechnet werden. Daher sollte ähnlich wie im Fall der Klimadaten versucht werden, über Regressionsgleichungen die abhängige Variable „Rigolenabfluß“ durch geeignete unabhängige Variablen zu erklären und fehlende Werte zu prognostizieren. Hierzu wurden die aus den in Abb. 41 dargestellten Tagesabflüssen berechneten Monatsabflüsse der Rigole mit den entsprechenden Monatsniederschlägen korreliert (Abb. 42 links). Im Zeitraum 08/2002 - 09/2004 lagen für insgesamt 12 Monate vollständige Abflußwerte des Gesamtstrangs vor (siehe Tab. 27). Diese wurden mit den jeweiligen für Hallschlag kalkulierten Monatsniederschlägen in Bezug gesetzt und mittels einer polynomischen Funktion beschrieben ($r^2 = 0,8046$). In einen zweiten Versuch fand statt des Niederschlags der im vorigen Kapitel für Hallschlag berechnete Gebietsabfluß (=klimatische Wasserbilanz für Grasflächen) als erklärende Variable Eingang in das Regressionsmodell (Abb. 42 rechts). Mit der gefundenen Exponentialfunktion konnte über 91 % der Varianz des Rigolenabflusses mit Hilfe der Wasserbilanz erklärt werden ($r^2 = 0,911$).

Der in beiden Diagrammen von Abb. 42 erkennbare Ausreißer (9.962 m³ Rigolenabfluß im Februar 2004) kann durch die Schneeschmelze erklärt werden.

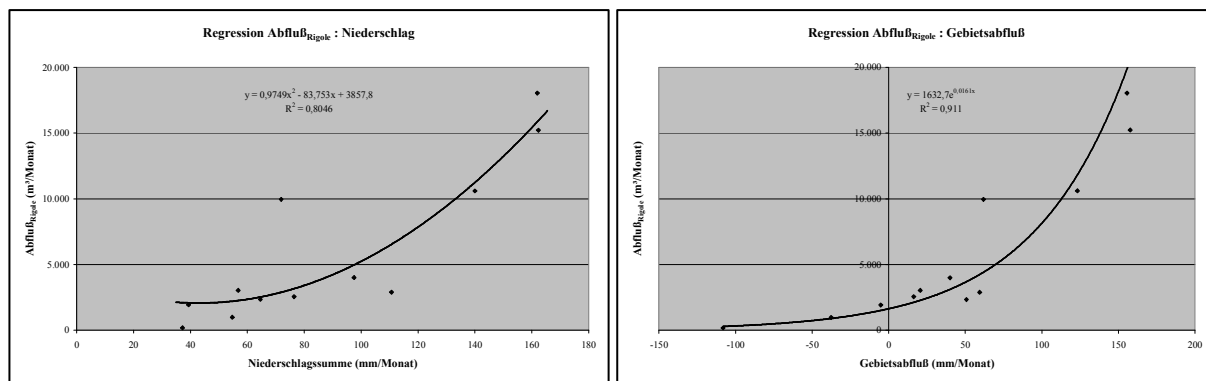


Abb. 42: Links: Polynomische Regressionsfunktion von Rigolenabfluß und Niederschlag, rechts: Exponentielle Funktion bestehend aus Rigolenabfluß und Gebietsabfluß

Der Vergleich zwischen gemessenem und mit Hilfe der Exponentialfunktion berechnetem Abfluß zeigt, daß über längere Zeiträume eine gute Prognose des zu erwartenden Rigolenabflusses möglich ist, in kürzeren Zeitintervallen jedoch größere Abweichungen zu den tatsächlichen Werten auftreten zu erwarten sind (Tab. 27).

Monat	Abfluß (m³/Monat)	
	gemessen	berechnet
Aug. 02	2.882	4.249
Sep. 02	1.922	1.500
Okt. 02	10.600	11.864
Nov. 02	18.052	19.980
Apr. 03	2.547	2.123
Mai. 03	3.993	3.108
Jun. 03	979	891
Aug. 03	169	286
Nov. 03	2.336	3.695
Jan. 04	15.231	20.672
Feb. 04	9.962	4.425
Sep. 04	3.027	2.275
Σ	71.700	75.068

Tab. 27: Vergleich von gemessenem und prognostiziertem Rigolenabfluß

Wendet man dieses Schätzverfahren auf das hydrologische Jahr 2004 (11/2003-10/2004) an, ergeben sich für den Gesamtstrang der Rigole die in Abb. 43 dargestellten Monatsabflüsse. Sie entsprechen einem Rigolenabfluß von $7,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ bzw. $65.477 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$. Hiervon entfallen ca. 1/3 auf den Nordstrang und 2/3 auf den Südstrang.

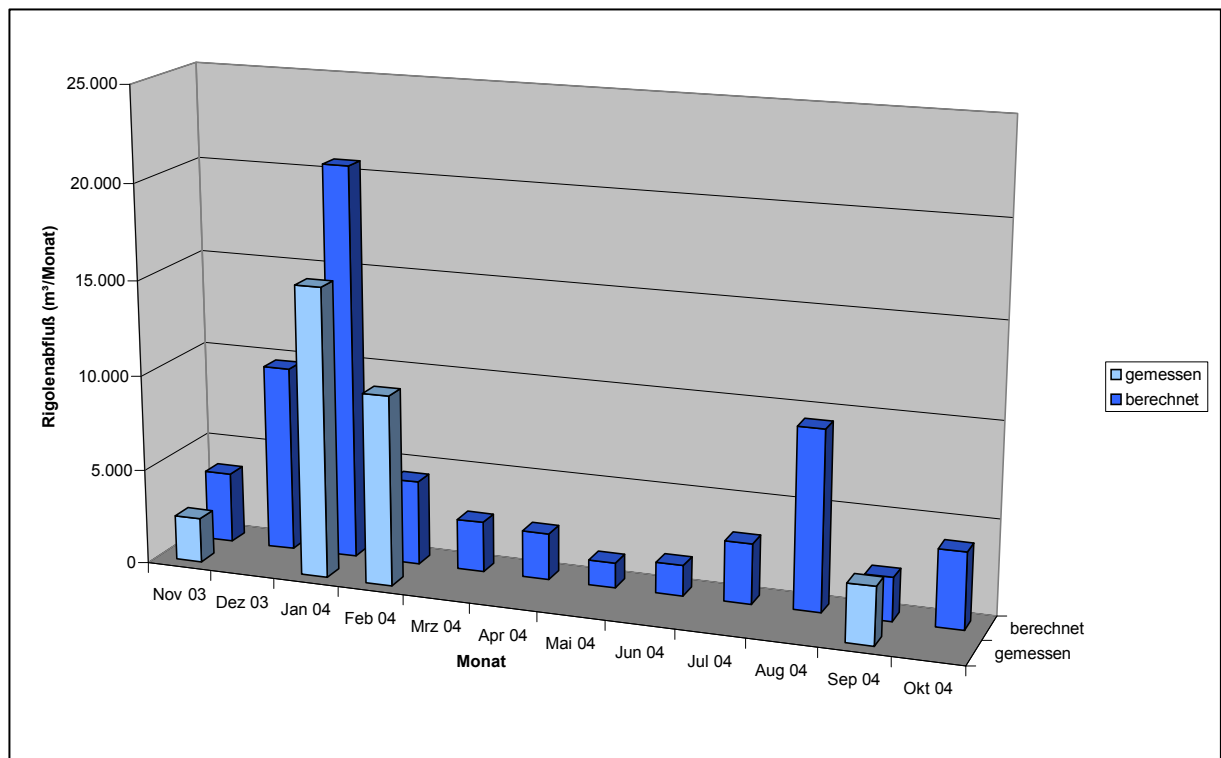


Abb. 43: Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten monatlichen Abflußmengen des Rigolen-Gesamtstranges im hydrologischen Jahr 2004

Die von der Rigole entwässerte Fläche der Kernzone beläuft sich auf 13 ha. Setzt man diese Fläche mit der berechneten Abflußmenge in Bezug, erhält man den von der Rigole erfaßten Abfluß in Höhe von $504 \text{ l/m}^2\cdot\text{a}$. Dies entspricht 77,7 % der nach Haude für eine Grasfläche an diesem Standort zu erwartenden Abflußmenge von $649 \text{ l/m}^2\cdot\text{a}$. Geht man davon aus, daß der auf der Hochfläche anfallende Oberflächenabfluß über Kanalsysteme ebenfalls von der Rigole abgefangen wird, würden die verbleibenden 22,3 % dem Grundwasser zuströmen bzw. als Zwischenabfluß in die tiefer gelegene Ausbreitungszone gelangen.

4.3.5.2 Berechnung der STV-Frachten

Zur Berechnung von Schadstofffrachten der Rigolenwässer lagen insgesamt 14 STV-Messungen vom Einlauf der Aktivkohleanlage für den Zeitraum 10.10.2003-10.9.2004 vor (Analytik: Firma Tauber, persönliche Mitteilung von Hr. Reinert und Hr. Dr. Seidel, Tab. 28).

Probendatum	2,4,6-TNT	2,4-DNT	1,3-DNB	2-ADNT	DANT
10.10.2003	10	< 10	< 10	20	n.b.
30.10.2003	10	< 10	< 10	30	n.b.
02.11.2003	< 10	< 10	< 10	20	n.b.
29.11.2003	20	< 10	10	10	n.b.
02.12.2003	20	< 10	10	20	n.b.
31.12.2003	10	< 10	10	10	n.b.
01.01.2004	10	< 10	< 10	20	n.b.
26.02.2004	20	< 10	< 10	20	n.b.
13.03.2004	300	< 10	10	20	n.b.
04.05.2004	20	< 10	10	30	n.b.
17.06.2004	18	< 5	5	7	< 5
15.07.2004	16	< 5	< 5	6	< 5
28.08.2004	15	< 5	5	6	< 5
10.09.2004	19	< 5	5	8	< 5

Tab. 28: STV-Konzentrationen ($\mu\text{g/l}$) am Einlauf der Aktivkohleanlage

Die STV-Konzentrationen des Zuflußwassers bewegten sich mit Ausnahme eines TNT-Ausreißers (13.3.2004: 300 $\mu\text{g/l}$) stets in Konzentrationsbereichen nahe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens von 5-10 $\mu\text{g/l}$.

Zur Berechnung der STV-Fracht des Rigolenwassers wurden aus den in Tab. 28 angeführten Meßergebnissen durch lineare Interpolation Tageswerte und aus diesen mittlere Monatskonzentrationen des Zulaufwassers der Aktivkohleanlage gebildet. Im September und Oktober 2004 fand der letzte vorhandene Meßwert vom 10.9.2004 Eingang in die Berechnung der Frachten. In Verbindung mit den zuvor kalkulierten Durchflußmengen ergeben sich so Monatsfrachten nitroaromatischer Verbindungen. Für das hydrologische Jahr 2004 wurden die in Tab. 29 aufgeführten Werte berechnet. Der Ausreißer vom März 2004 (300 $\mu\text{g/l}$) floß nicht in die Berechnung ein.

Datum	Durchfluß m³/Monat	STV-Konzentrationen (µg/l)			Frachten (g/Zeiteinheit)			
		2,4,6-TNT	1,3-DNB	2-ADNT	2,4,6-TNT	1,3-DNB	2-ADNT	STV-Σ
Nov. 03	3.695	10	5	15	36	20	55	110
Dez. 03	9.755	15	10	15	148	98	147	392
Jan. 04	20.672	13	0	20	262	0	413	676
Feb. 04	4.425	18	0	20	80	0	89	168
Mrz. 04	2.648	20	3	22	53	8	58	119
Apr. 04	2.445	20	8	27	49	20	66	134
Mai. 04	1.326	19	9	24	25	12	32	69
Jun. 04	1.611	18	5	10	29	8	16	52
Jul. 04	3.170	16	1	6	51	3	19	73
Aug. 04	9.445	15	3	6	145	31	57	233
Sep. 04	2.275	19	5	8	43	12	18	73
Okt. 04	4.009	19	5	8	76	21	32	129
Tages-Ø	179				2,7	0,6	2,7	6
Monats-Ø	5.456	17	5	15	83	19	83	186
Jahres-Σ	65.477				997	230	1.002	2.229

Tab. 29: Berechnung der STV-Frachten für die Gesamtrigole im hydrologischen Jahr 2004

Es ist zu beachten, daß nicht alle am Standort relevanten Nitroaromaten analytisch im Rigolenwasser erfaßt wurden. Insbesondere 4-ADNT wurde nicht berücksichtigt und muß als wesentliche Kontaminante in die Berechnung der Frachten einfließen. Geht man davon aus, daß das Konzentrationsverhältnis von 2-ADNT zu 4-ADNT im Mittel bei rund 1:2,5 liegt (vgl. Kap. 5.3.2.3), kann ausgehend von einer 2-ADNT-Jahresfracht von 1 kg eine 4-ADNT-Jahresfracht von rund 2,5 kg angenommen werden. Somit erhält man eine Rigolen-Jahresfracht dieser vier Nitroaromaten von rund 4,7 kg/a. Geht man weiterhin davon aus, daß der von der Rigole erfaßte Oberflächenabfluß in Höhe von 106 l/m²·a im hydrologischen Jahr 2004 mangels Kontakt zu kontaminiertem Boden nicht mit Nitroaromaten belastet ist, muß die STV-Fracht von 4,7 kg/a im von der Rigole gefaßten Sickerwasser in Höhe von 398 l/m²·a enthalten sein. Da anzunehmen ist, daß das von der Rigole nicht erfaßte Sickerwasser in Höhe von 145 l/m²·a die gleiche STV-Konzentration aufweist, kann man den Gesamtaustrag dieser vier Nitroaromaten aus der Kernzone abschätzen (Tab. 30). Die ausgetragene Summe von 2,4,6-TNT, 1,3-DNB, 2-ADNT und 4-ADNT beträgt demnach für das hydrologische Jahr 2004 rund 6,5 kg. Hierzu muß noch eine unbekannte Menge DNT sowie anderer Nitroaromaten, z. B. Nitronaphthaline und polare Nitroaromaten, addiert werden, um zur mobilisierten Gesamtmenge an Sprengstoff-typischen Verbindungen zu gelangen. Mangels zuverlässiger Messungen des Rigolenwassers ist dieser letzte Schritt aber anhand der vorliegenden Daten nicht zu vollziehen.

Stoff	STV-Austrag (kg/a)		Summe
	von Rigole erfaßt	von Rigole nicht erfaßt	
2-ADNT	1,0	0,4	1,4
4-ADNT	2,5	0,9	3,4
1,3-DNB	0,2	0,1	0,3
2,4,6-TNT	1,0	0,4	1,4
Summe	4,7	1,7	6,5

Tab. 30: STV-Austragsbilanz der Kernzone (13 ha) im hydrologischen Jahr 2004

Setzt man die so berechneten Einzelstoffausträge mit der Größe des Einzugsgebietes der Rigole von 13 ha in Bezug, so ergibt sich für das hydrologische Jahr 2004 der mittlere Austrag pro Flächeneinheit ($\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{a}$). Unter Berücksichtigung der Sickerwassermenge von $543 \text{ l}/\text{m}^2\cdot\text{a}$ ergibt sich die mittlere Konzentration dieser vier Nitroaromaten im Sickerwasser der Kernzone (Tab. 31). Tab. 32 stellt diesen Werten die Mittel der gemessenen Konzentrationen der vier Stoffe in den Drainagen- und Saugkerzenproben (ohne die Kerzen A1, A2, A3, A6) gegenüber.

Stoff	Mittlerer Austrag	Mittlere Konzentration
	$\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{a}$	$\mu\text{g}/\text{l}$
2-ADNT	10,5	19,4
4-ADNT	26,3	48,5
1,3-DNB	2,4	4,4
2,4,6-TNT	10,5	19,3
Summe	49,7	91,6

Tab. 31: Mittlerer STV-Austrag aus dem Einzugsgebiet der Rigole und mittlere STV-Konzentration des dort gebildeten Sickerwassers im hydrologischen Jahr 2004

Stoff	Mittlere Konzentration Drainagen	Mittlere Konzentration Saugkerzen	Mittel
	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$	$\mu\text{g}/\text{l}$
2-ADNT	7,3	9,2	7,9
4-ADNT	14,5	19,2	8,6
1,3-DNB	0,3	6,0	17,6
2,4,6-TNT	8,2	7,7	4,1
Summe	30,4	42,1	38,2

Tab. 32: Mittlere gemessene STV-Konzentrationen in den Drainagen- und Saugkerzenwässern der Ausbreitungszone im Zeitraum 12/2001-03/2004

5) Diskussion

5.1 Bewertung der Saugkerzensysteme

Wie bei jeder Probenahme kann auch bei der Gewinnung von Bodenwasser mit Saugkerzen das Probenmaterial eine Veränderung erfahren. Art und Ausmaß der Veränderungen ist abhängig von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Kerzenmaterialien und den Standzeiten der Probenlösungen in den Sammelflaschen. Einige in dieser Untersuchung beobachteten Effekte sollen nun diskutiert werden.

Die eingesetzten Keramiksaugkerzen besaßen eine Porenweite von 1 µm und die gewonnene Bodenlösung war in den ersten Monaten des Saugkerzenbetriebes stets klar. Nach rund halbjähriger Betriebszeit zeigten sich bei einigen Proben des Nordhanges starke Verunreinigungen im Chromatogramm, die teilweise eine Quantifizierung der Analyte unmöglich machten. Die Fehlersuche ergab, daß die Filtration dieser Proben einen beigen Rückstand lieferte und die derart geklärten Wässer in der Mehrzahl der Fälle keine HPLC-Störungen mehr verursachten. Möglicherweise wird dieses Phänomen dadurch bedingt, daß Mikroorganismen im Laufe der Zeit durch die Kerzen wachsen und während der zweiwöchigen Standzeit der Proben im Gelände Stoffwechselprodukte oder Zellsubstanz in diese entlassen, die während der Festphasenextraktion teilweise mitextrahiert werden und auf diese Weise eine erhöhte Matrixbelastung der Extrakte hervorrufen. Weiterhin enthielten einige Wasserproben (insbesondere Drainage 6 und Nrd 7/3) Fällungen rostfarbener Produkte. Vermutlich handelte es sich um Eisenoxide, die erst in den Sammelflaschen durch Oxidation von gelöstem Fe(II) zu ungelöstem Fe(III) gebildet wurden. Diese Ausfällungen führten ebenso wie die zuvor beschriebenen beigen Produkte zu einer Verstopfung der SPE-Hülsen. Das Problem konnte gelöst werden, indem die Saugkerzenwässer Nrd 1/1-1/3, Nrd 2/1-2/3 und Nrd 7/3 vor dem Extraktionsschritt filtriert wurden.

Da die Probenflaschen im Durchschnitt nur alle zwei Wochen gewechselt wurden, ist ein Ab- und Umbau von Probeninhaltsstoffen nicht auszuschließen. Insbesondere ist eine mikrobielle bzw. chemische Reduktion einiger Nitroaromaten durch gelöstes Fe(II) denkbar. Letztlich kann dies zu verminderten Konzentrationen der ursprünglichen Nitroaromaten (TNT, DNT, DNB) und erhöhten Werten der korrespondierenden Metabolite (ADNT, DANT, ANT, NA) führen. Die mehrfach im Wasser von Drainage 6 gemessenen hohen Konzentrationen von 2,4-DANT könnten in Verbindung mit der erwähnten Fällung rostfarbener Produkte auf eine Reduktion von TNT/ADNT durch gelöstes Fe(II) zurückzuführen sein.

Eine weitere Beeinflussung der Probenlösung ist durch Adsorptionsprozesse innerhalb des Saugkerzensystems möglich. Je nach Kerzenmaterial und Analyt können die mit Saugkerzen geförderten Wässer in der Anlaufphase Minderbefunde aufweisen. Nach einer gewissen Zeit tritt jedoch eine Sättigung des Kerzenmaterials ein, so daß ab diesem Zeitpunkt die gewonnene Bodenlösung die Verhältnisse am Standort zuverlässig widerspiegelt (Dehner et al. 2003). In vorliegender Untersuchung wurde beobachtet, daß weitere, vermutlich auf den Einbau der Kerzen im Gelände zurückgehende Effekte, eine Rolle spielen. So fiel an der Kerze Nrd 1/3 nach fünf Beprobungszyklen bzw. einer Durchflußmenge von ca. 2 Litern die 1,3-DNB-Konzentration auf 1/7 des Anfangswertes ab, dessen hohes Startniveau während der weiteren Meßphase nicht mehr erreicht wurde. Als Ursache wird eine Kontaminationsverschleppung aus höherliegenden Bodenschichten während des Kerzeneinbaus vermutet (Abb. 23).

Einen gegenteiligen Effekt erkennt man bei Kerze Süd 3/3 (Abb. 27). Nach der Erstbeprobung bzw. 0,45 Liter Probenmenge ist ein deutlicher Anstieg der ADNT-Konzentrationen erkennbar. Eine mögliche Ursache hierfür ist der Zustrom weniger kontaminierten Wassers während der Kerzeninstallation und damit eine Verdünnung des horizonttypischen Bodenwassers.

Derartige Gänge in der Startphase der Meßreihen wurden auch bei anderen Kerzen beobachtet. Mit Saugkerzen ausgerüstete Meßstellen sollten über einen längeren Zeitraum beprobt werden, um deutliche Minder- oder Überbefunde erkennen zu können. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch von anderen Autoren für DOC und Schwermetallkonzentrationen im Sickerwasser gemacht (Blum et al. 2005).

5.2 Bewertung der Analysenverfahren

5.2.1 Extraktion

In Abschnitt D.1.1 wurden die Wiederfindungsraten für einige in Hallschlag auftretende Nitroaromaten anhand eines dotierten Bodens bestimmt. Hierbei konnten mit Ausnahme von 3-Nitroanilin (30 %) und TNT (65 %) 70-90 % der zudosierten Substanzmenge mit dem Ultraschallextraktionsverfahren erfaßt werden. Es ist zu berücksichtigen, daß die Wiederfindungsraten von Nitroaromaten in Böden nicht nur von den Eigenschaften des eingesetzten Bodenmaterials (Humus- und Tongehalt), sondern auch vom verwendeten Dotierverfahren und der Dotierkonzentration abhängig sind (Walsh & Ranney 1999;

Bausinger et al. 2004). Daher dürfen diese Ergebnisse nicht zwangsläufig auf Böden aus Hallschlag übertragen werden. Jedoch kann die Präzision des Extraktionsverfahrens beschrieben und die Extraktionsmethode für den eingesetzten Boden optimiert werden. Wie Tab. 7 entnommen werden kann, liegen die absoluten Standardabweichungen (s) der Wiederfindungsraten bei allen geprüften Nitroaromaten unterhalb von 1 %, so daß die Wiederholpräzision des Verfahrens hoch ist.

Die Wiederfindungsraten der Festphasenextraktion bewegten sich zwischen 80-105 %, lediglich einige Aminonitrotoluole und Nitronaphthaline erreichten nur Werte von 60-80 %. Die absolute Standardabweichung betrug bis zu 16 %, jedoch traf dies nur auf Messungen zu, bei denen Wiederfindungsraten unterschiedlicher SPE-Chargen zusammengefaßt wurden. Innerhalb einer Charge überstieg s bei keinem Analyten 5 %.

Bei der Berechnung der wiederfindungskorrigierten Analysendaten konnten den einzelnen Wasseranalysen rückwirkend nicht die zugehörigen SPE-Chargen zugeordnet werden, so daß die in Tab. 8 angegebenen mittleren Wiederfindungsraten aller SPE-Chargen gebildet und mit den Analysenrohdaten verrechnet werden mußten. Dies führte insbesondere bei 1,3-DNB, 1,8-DNN, TNB und TNT zu etwas größeren Fehlern, als dies bei einer chargenweisen Berücksichtigung der Wiederfindungsraten der Fall gewesen wäre.

Die Ursache für die niedrigen Wiederfindungen von 2,4-Dinitrobenzoesäure und Pikrinsäure (Tab. 9) ist in deren niedrigen pKs-Werten und somit ihrem ausgeprägt sauren Charakter zu suchen und wurde auch von anderen Autoren beschrieben. Eine Ansäuerung der Wasserprobe zur Verbesserung der Extraktionseffizienz ist aufgrund des hohen Protolysegrades dieser Stoffe nicht ausreichend, teilweise hat sich eine Natriumchloridzugabe zur Probe bewährt (Spiegel 1998). Dies wurde nicht weiter verfolgt.

5.2.2 HPLC-Trennung

Die entwickelten HPLC-Methoden auf Basis von 3 µm-Säulenmaterial waren in der Mehrzahl der Fälle geeignet, die Zielsubstanzen ohne störende chromatographische Interferenzen zu trennen. Gelegentlich kam es insbesondere bei 1,3-DNB und DNT zu Überlagerungen mit Matrixkomponenten. Weiterhin traten bei einigen Stoffen Überlagerungen durch Isomere auf, so daß eine Quantifizierung erschwert oder unmöglich wurde. Dies konnte bei 1,2-DNB/1,3-DNB und DNT beobachtet werden. Einige Wasserproben der Stationen Süd 1 und Süd 3

enthielten auch geringe Mengen 2,3-DNT, 3,4-DNT und 3,5-DNT (Anhang 2), eine Trennung dieser Isomere von 2,4-DNT und 2,6-DNT gelang jedoch nicht befriedigend.

5.3 Schadstoffbelastung

5.3.1 Ursprung der Schadstoffe

Wie bereits in Kap. 2.2 ausgeführt, sind in Hallschlag als Primärkontaminanten der Sprengstoffproduktion und Verarbeitung gemäß der Standorthistorie Trinitrotoluol, Dinitrotoluol, Pikrinsäure, Dinitrobenzol, Nitrobenzol sowie eventuelle Isomere anzusehen. Die Delaborierung kann zu einem Eintrag weiterer Substanzen, wie z. B. Nitronaphthalinen und arsenorganischen Verbindungen, geführt haben. Als Sekundärkontaminanten sind die aus diesen Stoffen gebildeten Metabolite aufzufassen, wobei chemische, mikrobielle und photochemische Prozesse die Metabolisierung bewirken können. Der dominierende Prozeß bei Nitroaromaten ist die Reduktion der Nitrogruppen, wobei aus 2,4,6-Trinitrotoluol die am Standort häufig gefundenen Aminodinitrotoluole und seltener Diaminonitrotoluole gebildet werden (Abb. 44), während Dinitrobenzole zu den entsprechenden Nitroanilinen (Abb. 45) sowie 1,3,5-Trinitrobenzol zu 3,5-Dinitroanilin und Dinitrotoluole zu Aminonitrotoluolen reduziert werden. 1,3,5-Trinitrobenzol kann sowohl Nebenprodukt der TNT-Herstellung sein, als auch photolytisch aus TNT gebildet werden. Die Herkunft des 2-Naphthols ist unbekannt.

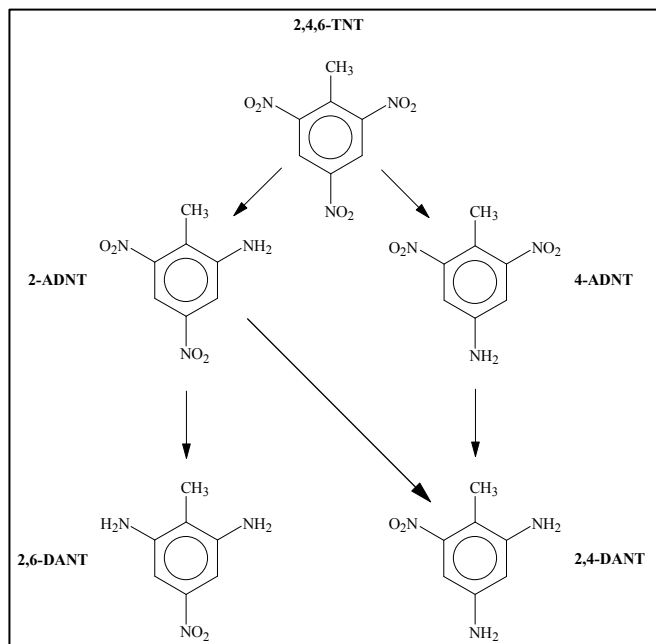


Abb. 44: Bildung von ADNT und DANT durch Reduktion von 2,4,6-TNT

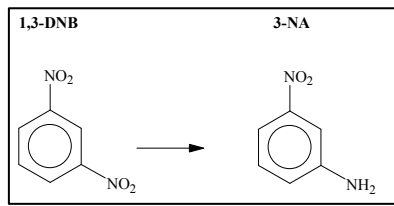


Abb. 45: Bildung von 3-NA durch Reduktion von 1,3-DNB

Der Ursprung des Arsens ist in der Vernichtung von Kampfstoffmunition zu suchen. Stoffliche Reste dieser Vorgänge sollen sich noch unter der heutigen Kreisstraße 81 befinden. Dort wurden in den 1990er Jahren mehrere LKW-Ladungen Clark-belasteter Erde geborgen und entsorgt. Dies würde die erhöhten Arsenkonzentrationen im Sickerwasser der südlich davon gelegenen Meßpunkte Drainage 1-3 sowie Süd 5 und Süd 7 erklären. Eine weitere Quelle für Arsen könnten Rauchentwickler gewesen sein, da sie teilweise elementares Arsen enthielten (Thieme 1998; Preuß & Eitelberg 1999).

Temporär erhöhte Chlorid- und Nitratkonzentrationen in einigen Wasserproben sind auf die landwirtschaftliche Nutzung der Hangbereiche zurückzuführen. Die insbesondere in Drainagen gemessenen, für den Standort vergleichsweise hohen pH-Werte im Bereich von pH 7-8, können durch Bauschutt in der Kernzone erklärt werden.

Als Entstehungsgebiet des STV-kontaminierten Sickerwassers kommt nur die Kernzone der Altlast in Frage. Angesichts der geringen Nitroaromatengehalte der Böden der Ausbreitungszone kann die Nitroaromatenbelastung des Sickerwassers ursächlich nicht auf diese zurückgeführt werden. Das gelegentlich geäußerte Argument, der Nitroaromatengehalt des Sickerwassers bzw. Bodens der Ausbreitungszone stamme von vereinzelt anzutreffender verstreuter Munition ist nicht stichhaltig, da in dieser die Sprengstoffe weitgehend umhüllt sind bzw. die infolge Korrosion freiliegende Sprengstoffoberfläche zu klein ist, um derartige STV-Konzentrationen hervorzurufen. Vielmehr wäre zu vermuten, daß die Passage kontaminierten Sickerwassers durch die Ausbreitungszone infolge Adsorptionseffekten eine Bodenbelastung erst hervorruft. Dieses Filterprinzip wurde im ehemaligen Rieselfeld des Altstandortes genutzt, um Produktionsabwässer zu reinigen.

Untermauert wird dies durch die Studien von Preuß & Szöcs (1996) und Szöcs (1999). Diese leiteten aus der Untersuchung von Bodenproben und Sickerwässern für 2,4,6-TNT eine

Beziehung zwischen Boden- und Sickerwasserkonzentration ab. Mit Hilfe der gefundenen Funktion können bei gegebener Bodenbelastung die zu erwartenden Sickerwasserkonzentrationen von 2,4,6-TNT prognostiziert werden. Wendet man dies auf die Ausbreitungszone von Hallschlag an, stellt man fest, daß die TNT-Konzentration in den Bodenhorizonten, in denen die Saugkerzen eingebaut waren, nur einmalig oberhalb der Nachweisgrenze von 0,25 mg/kg lag. An der Station Süd 6/3 wurden 0,6 mg/kg TNT im Einbauhorizont der Saugkerze gemessen. Hieraus berechnet sich nach Szöcs (1999) eine TNT-Lösungskonzentration von 0,5 µg/l. Tatsächlich wurden aber am Punkt Süd 6/3 TNT-Konzentrationen bis zu 33,3 µg/l gemessen (Tab. 23).

Betrachtet man alle 714 Saugkerzenproben der Ausbreitungszone, gelangt man zu Abb. 46. 247 Sickerwasserproben wiesen TNT-Konzentrationen über 1 µg/l auf, die TNT-Bodenkonzentration der Kerzenhorizonte lag jedoch abgesehen von erwähnter Ausnahme am Punkt Süd 6 unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,25 mg/kg. Aus einer Bodenkonzentration von 0,25 mg/kg würde eine maximale Sickerwasserkonzentration von 0,2 µg/l resultieren. Da diese aber teilweise um zwei Größenordnungen überschritten wird, kann die STV-Lösungsfracht des Sickerwassers der Ausbreitungszone nicht aus den geringen STV-Gehalten der dortigen Böden stammen.

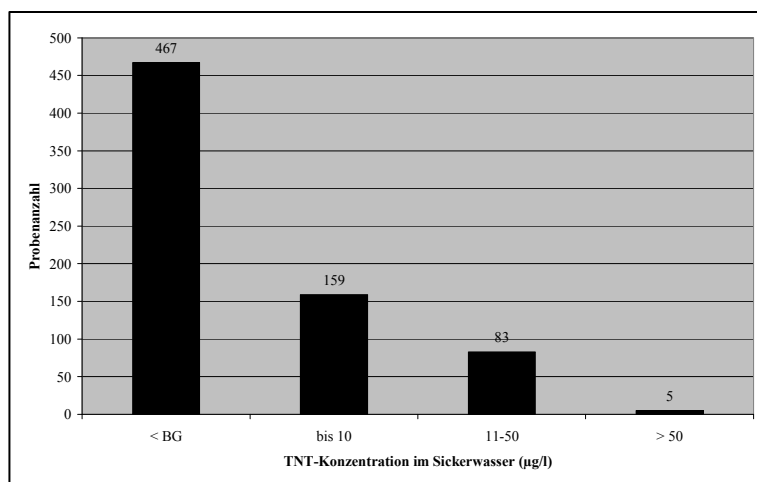


Abb. 46: TNT-Konzentrationen in Saugkerzenwässern der Ausbreitungszone

5.3.2 Variabilität der Nitroaromatenkonzentrationen im Sickerwasser

5.3.2.1 Zeitliche Variabilität

Die Ganglinien der Nitroaromatenkonzentrationen im Sickerwasser zeigten bei einigen Saugkerzen im Jahresverlauf relativ geringe Schwankungen (z. B. Süd 3/1, Süd 1/3, Drainage

7), andere wiesen sehr unregelmäßige Jahrgänge auf (z. B. Süd 3/2, Nrd 2/2, Drainage 6). An einigen Meßpunkten konnten ausgeprägte Konzentrationsspitzen beobachtet werden. So bewegte sich die STV-Summe von Drainage 7 im Mittel zwischen 1-15 µg/l, jedoch trat im Oktober 2002 einmalig ein Maximum mit 89 µg/l auf. Bei der Saugkerze Nrd 2/2 schwankten insbesondere 1,3-DNB und 3-NA in weiten Bereichen, zeitweise traten Konzentrationen um 90 µg/l bzw. 50 µg/l auf, um dann in kurzer Zeit in Bereiche unterhalb von 1 µg/l abzufallen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für TNT und DNT mehrfach beobachtet.

Als Erklärungsvariablen für die zeitlichen Variationen der Stoffkonzentrationen kommen Parameter in Betracht, die ebenfalls jahrszeitlichen Schwankungen unterliegen, wie Bodenfeuchte- und -temperatur sowie Niederschlag. Mit diesen verknüpft ist die mikrobielle Bodenaktivität. Sie wird durch feucht-warme Verhältnisse gefördert, während sie unter trocken-kalten Bedingungen abnimmt bzw. ganz zum Erliegen kommt (Bijayalaxmi Devi & Yadava 2006). Auch die Temperatur des Bodenwassers kann Einfluß auf die Mobilisierung von Stoffen ausüben, da in der Regel eine positive Korrelation zwischen Lösemitteltemperatur und Löslichkeit eines Stoffes besteht. Abb. 47 veranschaulicht dies für 2,4-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol.

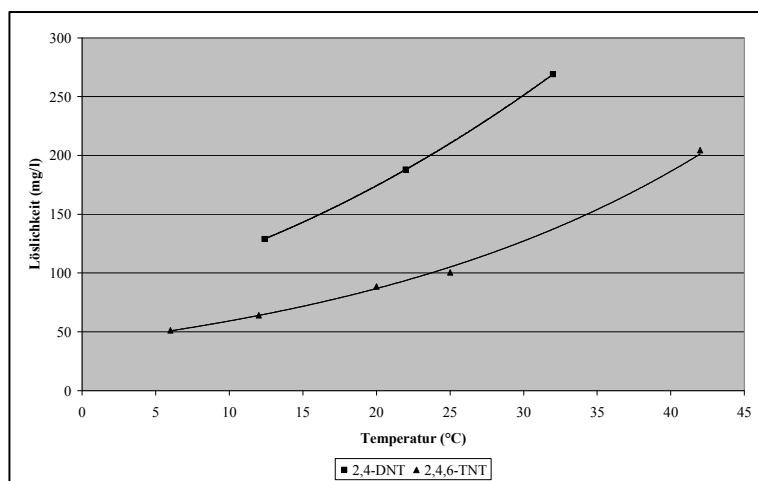


Abb. 47: Temperaturabhängige Wasserlöslichkeit von 2,4-DNT und 2,4,6-TNT (nach Ro et al. 1996; Phelan & Barnett 2001)

Die Interpretation der in Hallschlag festgestellten Ganglinien der Nitroaromatenkonzentrationen gestaltet sich nicht einfach. Erschwert werden Erklärungsversuche durch das recht uneinheitliche Bild, das die einzelnen Meßstationen bieten; allgemeine Tendenzen sind nur bedingt auszumachen. Abb. 48 stellt den jahreszeitlichen Verlauf der Bodentemperatur in

1 m Tiefe den Sickerwasserkonzentrationen der ebenfalls in 1 m Tiefe installierten Kerzen Süd 3/1 und Süd 4/1 gegenüber. Insbesondere bei ADNT ist ein ähnlicher Verlauf der Ganglinien von Bodentemperaturen und Nitroaromatenkonzentration erkennbar. Dies kann mit Hilfe von Korrelationskoeffizienten statistisch belegt werden. Tab. 33 gibt die Pearson-Koeffizienten der STV-Konzentrationen und mittleren Bodentemperatur wieder, die am jeweiligen Beprobungstag an den Kerzen Süd 3/1 und Süd 4/1 gemessen wurde. Signifikante Korrelationen bestehen am Punkt Süd 3/1 für TNT, 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DNT, 3,5-DNA und die STV-Summe, an Punkt 4/1 sind diese für 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DNT, 2,6-DNT und die STV-Summe, nicht aber für TNT und 3,5-DNA, nachweisbar. Erklärt werden kann dieser positive Zusammenhang einerseits mit einer höheren Wasserlöslichkeit und einer schnelleren Auflösung von Stoffpartikeln bei höheren Bodentemperaturen, wengleich die Böden der Meßpunkte Süd 3 und Süd 4 keine Kontaminationen aufweisen. Da aber in der Kernzone belastetes Bodenmaterial im Einflußbereich jahreszeitlicher Bodentemperaturschwankungen vorliegt (z. B. Kontaminationen in der Abdeckung), kann sich dieser Prozeß auch auf die Sickerwasserbelastungen in der Ausbreitzzone auswirken. Andererseits wird die Bildung von Metaboliten wie z. B. ADNT durch eine erhöhte mikrobielle Aktivität in einem wärmeren Bodenmilieu begünstigt. Für Saugkerzenproben aus größeren Tiefen konnte die Bodentemperatur nicht als erklärende Variable hinzugezogen werden, da dort keine Messung der Bodentemperatur erfolgte. Da die Amplituden der Bodentemperatur mit zunehmender Tiefe immer flacher verlaufen, bis sie schließlich die Jahresmitteltemperatur der Luft widerspiegeln, ist jedoch ohnehin zu erwarten, daß sie ab einer bestimmten Tiefe nicht mehr sinnvoll als erklärende Variable eingesetzt werden können.

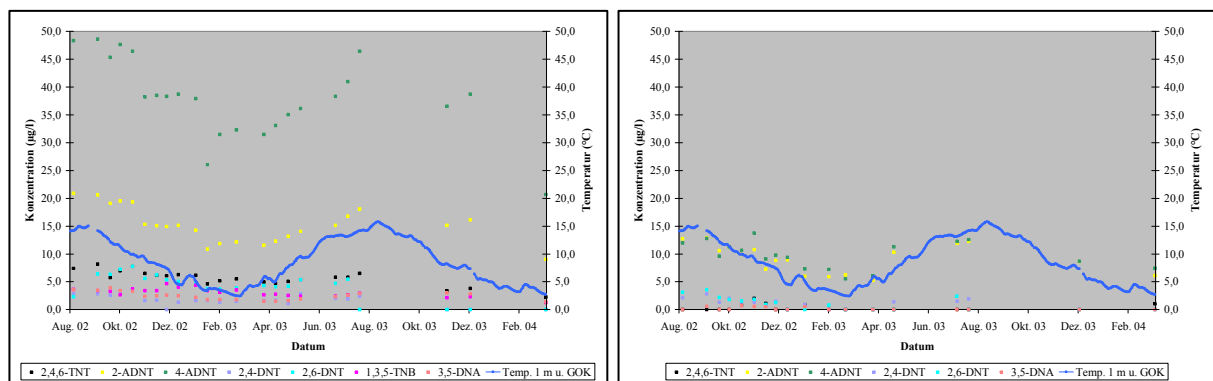


Abb. 48: Ganglinien der STV-Konzentrationen und Bodentemperatur an den Stationen Süd 3/1 (links) und Süd 4/1 (rechts)

Süd 3/1		2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	1,3,5-TNB	2,4-DNT	2,6-DNT	3,5-DNA	S STV
Bodentemp. 1 m	Korrelation nach Pearson	0,595**	0,847**	0,830**	-0,008	0,577**	0,202	0,733**	0,775**
	Signifikanz (1-seitig)	0,001	0,000	0,000	0,486	0,002	0,178	0,000	0,000
	N	23	23	23	23	23	23	23	23

Süd 4/1		2,4,6-TNT	2-ADNT	4-ADNT	2,4-DNT	2,6-DNT	3,5-DNA	S STV
Bodentemp. 1 m	Korrelation nach Pearson	-0,163	0,902**	0,813**	0,867**	0,741**	0,165	0,885**
	Signifikanz (1-seitig)	0,259	0,000	0,000	0,000	0,000	0,256	0,000
	N	18	18	18	18	18	18	18

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (1-seitig) signifikant.

Tab. 33: Pearson-Koeffizienten für Bodentemperatur und STV-Konzentration der Meßstationen Süd 3/1 und Süd 4/1

Da Wasser das wichtigste Transportmedium in Böden darstellt, ist dessen Angebot für den Stofftransport von Bedeutung. Szöcs (1999) konnte für Stadtallendorf eine Beziehung zwischen Niederschlag und TNT-Konzentration im Sickerwasser aufzeigen. Die Untersuchung dieses Zusammenhangs wird dadurch erschwert, daß sich die Variablen Niederschlag bzw. Abfluß und STV-Sickerwasserkonzentration zeitlich kaum parallelisieren lassen. Einerseits ist nicht genau bekannt, welchen Zeitraum des zweiwöchentlichen Beprobungsintervalls die mit Saugkerzen gewonnenen Sickerwasserproben repräsentieren. Andererseits handelt es sich beim unterirdischen Abfluß um einen zum Niederschlagsereignis zeitlich verzögerten Vorgang. Setzt man die Tageswerte der klimatischen Wasserbilanz für eine Grasfläche graphisch in Bezug zu den Nitroaromaten-Summenkonzentrationen im Sickerwasser, stellt man zudem fest, daß nicht alle Meßpunkte im Jahresverlauf die gleiche Variation zeigen. Exemplarisch ist dies in Abb. 49 für zwei Saugkerzen dargestellt.

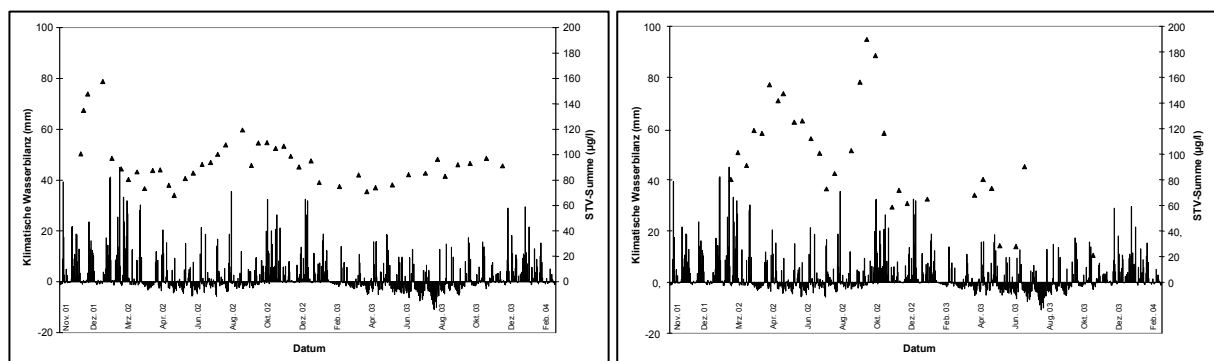


Abb. 49: Ganglinien der Tageswerte der klimatischen Wasserbilanz und den STV-Summen der Meßpunkte Süd 1/3 (links) und Nrd 2/2 (rechts)

Kerze Süd 1/3 weist im Frühjahr 2002 ein Minimum der STV-Konzentration im Sickerwasser auf, im gleichen Zeitraum ist bei Kerze 2/2 ein Maximum zu beobachten. Da das Wasserangebot in einer bestimmten Bodenschicht nicht nur von Niederschlag und Verdunstung, sondern von weiteren Variablen wie Tiefenstufe, Feldkapazität des Bodens und Bewuchs abhängig ist, lassen sich in Hallschlag für einzelne Saugkerzen keine allgemeingültigen Ergebnisse aus dem Vergleich von Wasserbilanz und STV-Konzentrationen im Sickerwasser ableiten.

Bei einigen Meßpunkten ist aufgrund der Länge der Meßreihe ein Vergleich der Sickerwasserkonzentrationen der Jahre 2002 und 2003 möglich. Hierzu wurden für diese Jahre die mittleren STV-Summen, bestehend aus den Verbindungen 2,4,6-TNT, 2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DANT, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2-A-4-NT, 2-A-6-NT und 1,3,5-TNB, gebildet und einander gegenübergestellt (Tab. 34, n=Anzahl der in die Mittelwertbildung eingeflossenen Proben). Die Analysenwerte liegen für diese Stoffe lückenlos vor, so daß eine Vergleichbarkeit der STV-Summen gewährleistet ist. Man stellt fest, daß die Mittelwerte des Jahres 2003 stets geringer ausfallen, als die des Vorjahres; sie erreichen nur 43-90 % der Werte von 2002. Die klimatische Wasserbilanz für eine Grasfläche betrug in Hallschlag im Jahr 2002 aufgrund der hohen Niederschläge (N=1431 mm, ETp=398 mm) 1032 mm, im Jahr 2003 infolge geringer Niederschläge und eines sehr heißen Sommers (N=881 mm, ETp=626 mm) nur 255 mm. Einem um 75 % reduzierten Abfluß im Jahr 2003 stehen im Mittel dieser neun Meßpunkte um 28 % reduzierte Nitroaromatenkonzentrationen im Sickerwasser gegenüber. Weiterhin fällt auf, daß im Jahr 2003 eine geringere Probenzahl gewonnen werden konnte, was in erster Linie auf die Trockenheit und hohen Temperaturen der Monate Juli-September zurückzuführen ist.

Meßpunkt	MW Σ STV 2002	n	MW Σ STV 2003	n	Differenz 2003:2002
	$\mu\text{g/l}$		$\mu\text{g/l}$		%
Süd 1/1	61,2	16	44,1	9	-27,9
Süd 1/2	78,7	13	70,9	10	-9,9
Süd 1/3	83,4	24	72,6	15	-13,0
Süd 3/1	82,2	24	62,6	13	-23,8
Süd 3/2	82,9	22	45,7	12	-44,8
Süd 4/1	22,6	23	18,4	8	-18,5
Süd 4/2	47,2	22	20,3	13	-57,0
Drainage 6	35,2	18	28,1	18	-20,1
Drainage 7	13,5	21	8,0	14	-40,5

Tab. 34: Vergleich der mittleren Konzentrationssummen von neun Nitroaromaten im Sickerwasser in den Jahren 2002 und 2003

Es kann somit festgestellt werden, daß in trocken-heißen Jahren einerseits die Konzentrationen Sprengstoff-typischer Verbindungen im Sickerwasser zurückgehen und andererseits auch die absolute Austragsmenge infolge verminderten Abflusses reduziert wird.

5.3.2.2 Räumliche Differenzierung

Neben dieser zeitlichen Variation der STV-Konzentrationen trat an einigen Meßstationen ein tiefendifferenzierter Stofftransport auf. Eine Tiefendifferenzierung der im Sickerwasser gelösten Substanzen kann qualitativer oder quantitativer Natur sein. Ein Beispiel für qualitative Differenzierung war an Station Süd 1 zu beobachten. In den Bodenwässern der oberen Bodenschichten bis 140 cm u. GOK dominierten TNT und ADNT, bei der Tiefenstufe von 210 cm kehrte sich das Bild um und es traten hohe DNT-Konzentrationen auf, während die erstgenannten Verbindungen nur noch von untergeordneter Bedeutung waren. Demgegenüber wiesen die Punkte Süd 3 und Süd 4 in allen 3 Tiefenstufen ein recht einheitliches Bild auf, es dominierten stets ADNT.

Ausgeprägte quantitative Konzentrationsunterschiede wurden bei Nrd 1 und 2 beobachtet. Hier standen in geringer vertikaler Entfernung hochbelastete Bodenwässer solchen mit STV-Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze gegenüber. Ursache hierfür ist der dort in geringer Tiefe von ca. 1 m über wasserstauenden Schichten ausgebildete schwebende Grundwasserleiter. Dieser wird aus Niederschlagswasser gespeist, das im Laufe seiner Bodenpassage nahezu keinen Kontakt zu kontaminiertem Bodenmaterial hat, anderenfalls wären in den Sickerwasserproben der Kerzen Nrd 1/1, Nrd 2/1 und Nrd 3/1 höhere Nitroaromatenbelastungen nachweisbar. Diese zeigen sich erst in der in ca. 2 m Tiefe befindlichen wasserführenden Ebene. Das dort abfließende Wasser muß daher aus der Kernzone stammen und transportiert insbesondere Dinitrobenzole und Nitroaniline. Di- und Trinitrotoluole treten trotz vorhandener Bodenbelastungen in der Kernzone in den Wässern des Nordhangs nur in untergeordneten Konzentrationen auf, der Grund hierfür ist unbekannt. Ob die qualitative Differenzierung an Punkt Süd 1 ebenfalls durch einen schwebenden Grundwasserleiter hervorgerufen wird, kann derzeit nicht geklärt werden, da im Bohrprofil dieses Standpunktes kein Stauhorizont ermittelt wurde. Es ist aber anzunehmen, das das dort in verschiedenen Tiefen abfließende Wasser aus zwei unterschiedlichen Entstehungsgebieten stammt, da anderenfalls die ausgeprägten Unterschiede im Nitroaromatenspektrum nicht zu erklären sind.

Am Südhang war bei den Stationen Süd 1, Süd 3 und Süd 4 mit zunehmender Tiefe eine Erhöhung der Sickerwasserbelastung durch Nitroaromaten nachweisbar. Eine quantitative

Zunahme der STV-Konzentrationen in der Tiefe konnte auch Szöcs (1999) in Stadallendorf beobachten. Als Ursache wurden längere Befeuchtungsphasen und damit erhöhte Stofffreisetzung in der Tiefe und Verdünnungseffekte durch unbelasteten Niederschlag in oberflächennahen Bereichen vermutet.

5.3.2.3 Stoffverhältnisse

Nun sollen die Konzentrationsverhältnisse betrachtet werden, in denen Primärkontaminanten und daraus gebildete Metabolite zueinander stehen. Zunächst wird das Verhältnis von TNT und seinen Reduktionsprodukten 2-ADNT und 4-ADNT anhand von Dreistoffdiagrammen untersucht. In Abb. 50 fanden diejenigen Meßpunkte Eingang, von denen mindestens 10 Meßwerte der drei Kontaminanten oberhalb der Bestimmungsgrenze vorlagen. Jahreszeitlich ist das Verhältnis beider Stoffe an den einzelnen Stationen weitgehend konstant. Vergleicht man jedoch die Meßpunkte untereinander, fällt auf, das die Stoffverhältnisse in recht weiten Bereichen schwanken. Während an den meisten Beprobungspunkten 4-ADNT deutlich überwiegt (2-ADNT:4-ADNT \sim 1:2 bis 1:4), nähern sich die Konzentrationen beider Stoffe in den Wässern von Meßpunkt Süd 4 einander an (2-ADNT:4-ADNT \sim 1:1). Die in den Dreiecksdiagrammen grün eingezeichneten Höhen trennen den unteren Bereich der Dreiecke mit ≥ 50 % 4-ADNT-Anteil vom oberen Bereich mit ≤ 50 % 4-ADNT. Somit überwiegt bei den in den unteren Bereich fallenden Dreistoffmischungen stets 4-ADNT gegenüber 2-ADNT, unabhängig von TNT-Gehalt der Proben. Noch deutlicher kommen die Unterschiede zwischen Süd 4 und den anderen Beprobungspunkten zum Ausdruck, wenn man die ADNT-Konzentrationen aller Wasserproben in einem Koordinatensystem darstellt (Abb. 51). Die Werteverteilung kann mit zwei linearen Funktionen beschrieben werden.

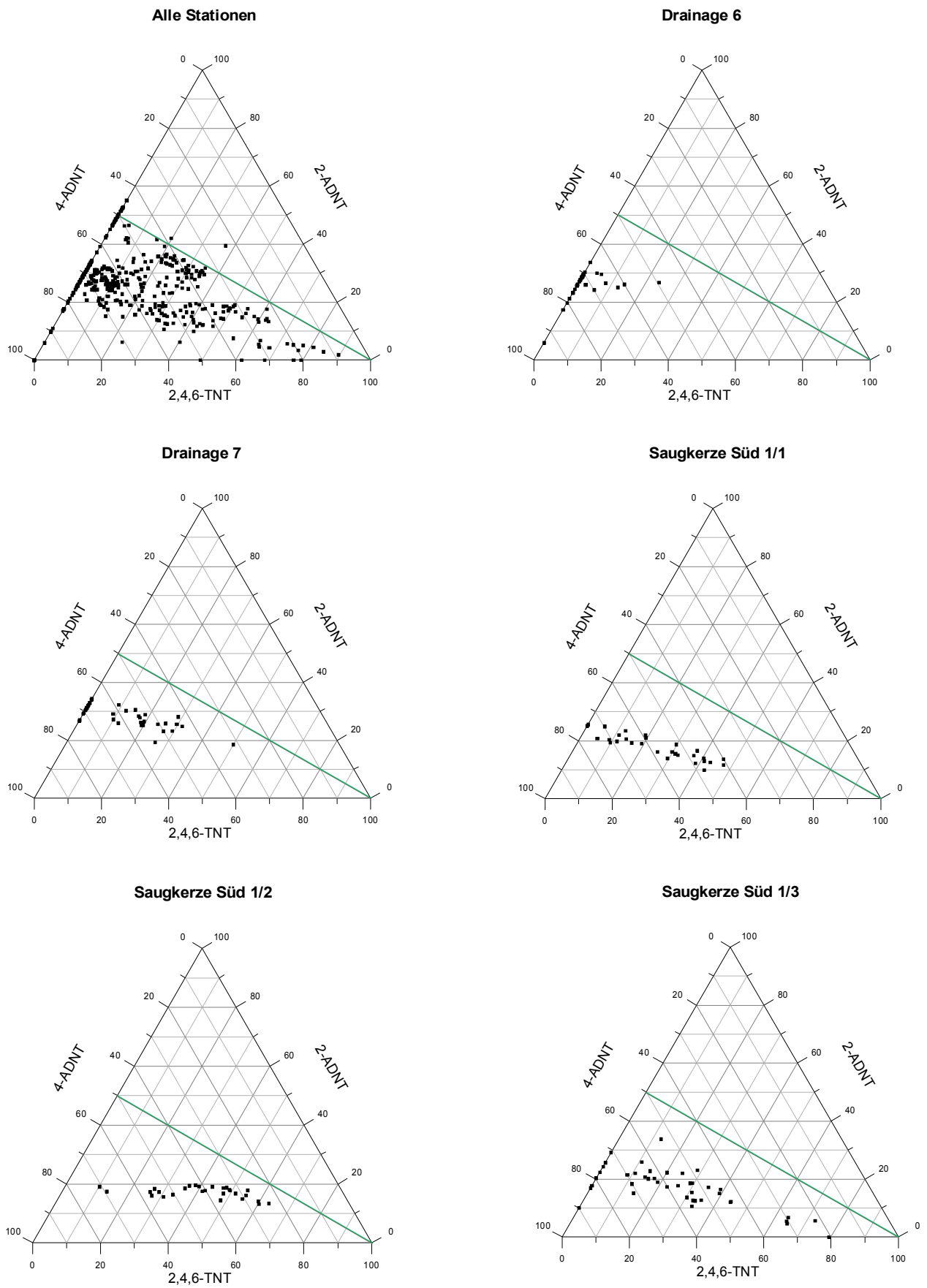


Abb. 50: Prozentuale Verhältnisse von TNT, 2-ADNT und 4-ADNT an unterschiedlichen Meßpunkten in Hallschlag

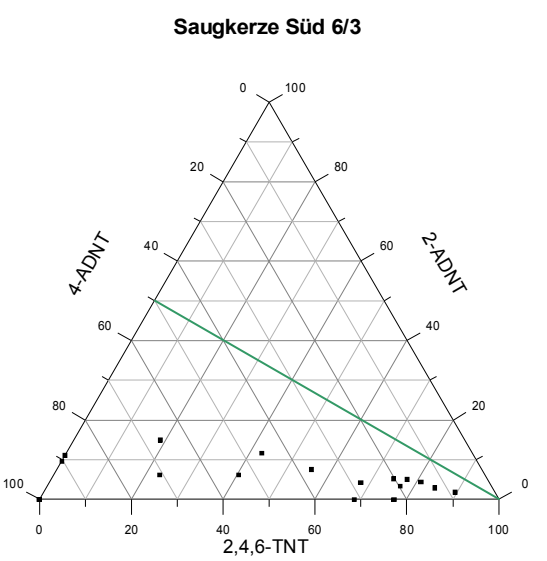
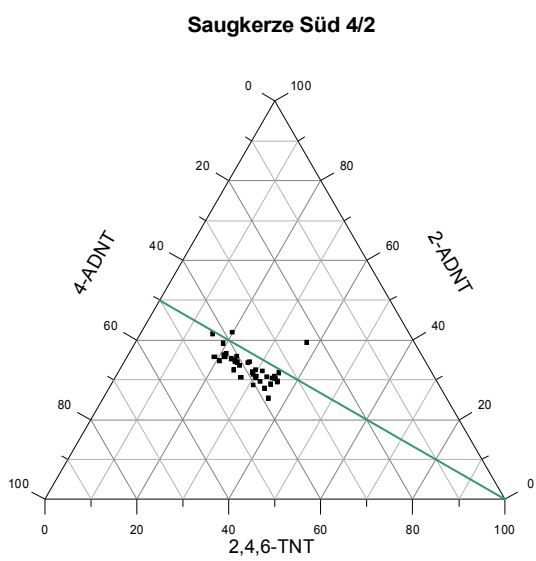
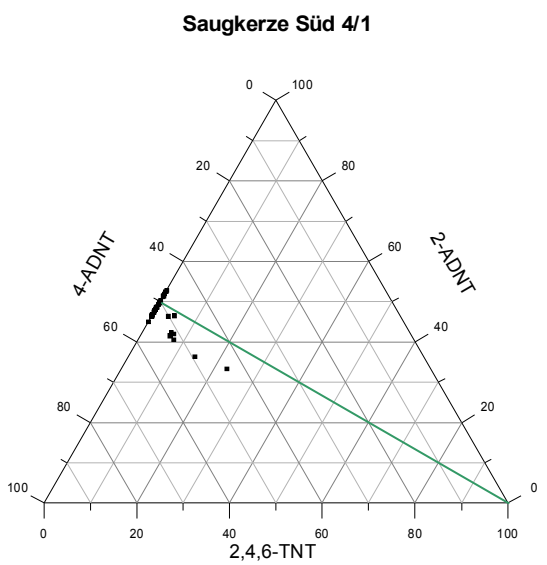
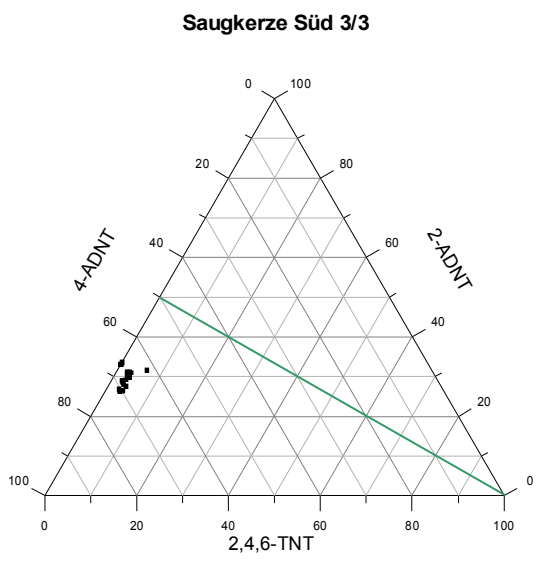
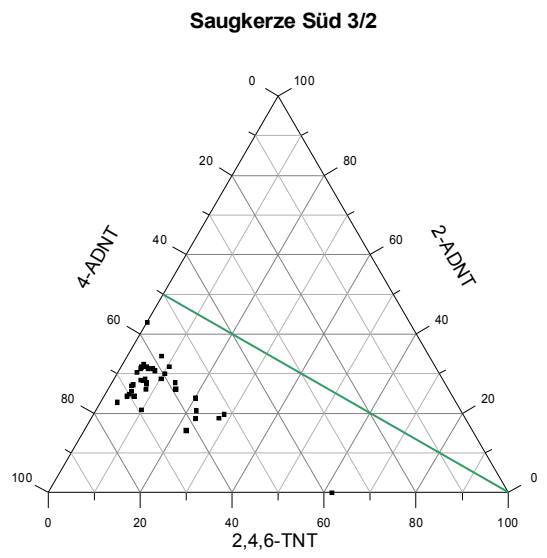
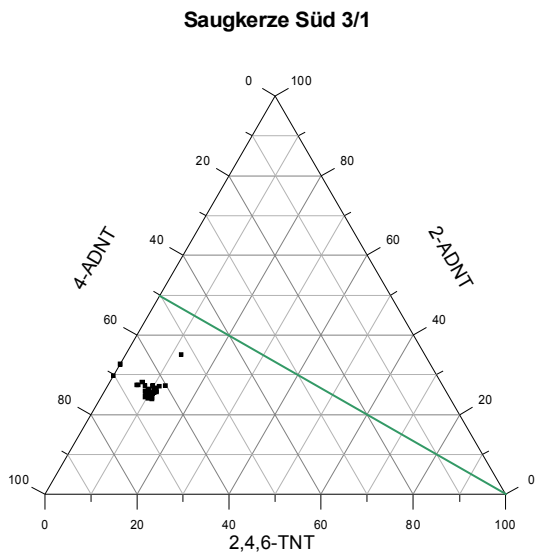


Abb. 50: Fortsetzung

Nach theoretischen Überlegungen wird bei der Reduktion von TNT bevorzugt 4-ADNT gebildet (Huang & Leszczynski 2002). Dies deckt sich mit Labor- und Freilanduntersuchungen. In den jeweiligen Medien (Boden, Wasser, Pflanzenteile, mikrobiell behandelte Testlösungen) überstieg die Konzentration des 4-ADNT die des 2-ADNT (Schumacher et al. 1993; Hawari et al. 1998; Szöcs 1999; Nepovim et al. 2005). Es gibt jedoch auch gegenteilige Befunde. Nach Görge et al. (1995) überwog in Pflanzenteilen das ortho-Produkt und nach Hofstetter et al. (1999) wird bei der chemischen Reduktion von TNT durch Fe(II) ebenfalls bevorzugt 2-ADNT gebildet. Es ist daher anzunehmen, daß die Bildung bestimmter Reduktionsprodukte von der Art des Reduktionsmittels und dem Milieu abhängig ist, in dem die Reaktion erfolgt. Das unterschiedliche Bildungsverhältnis der zwei isomeren Aminodinitrotoluole in Hallschlag kann möglicherweise durch abweichende biologische und chemische Rahmenbedingungen am Punkt Süd 4 erklärt werden. Einen Hinweis stellen die niedrigen pH-Werte der Wässer dieser Meßstelle dar.

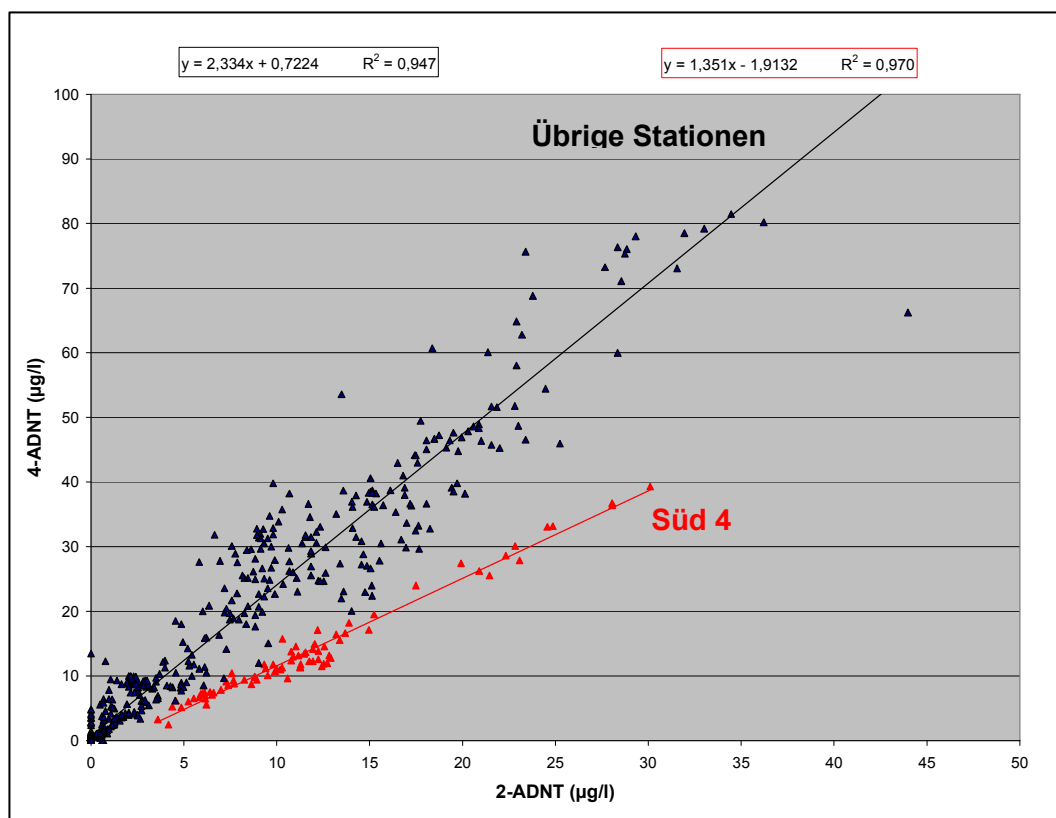


Abb. 51: Lineare Regression der ADNT-Konzentrationen in Wasserproben

Weiterhin kann den Dreiecksdiagrammen von Abb. 50 entnommen werden, daß nur in sehr wenigen Proben TNT im Wasser nachgewiesen wurde, ohne das gleichzeitig auch ADNT auftrat. Im Gegenzug wurde jedoch in vielen Wasserproben ADNT gefunden, während TNT

unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Somit scheinen die Aminodinitrotoluole eine höhere Reichweite als ihre Muttersubstanz 2,4,6-TNT zu besitzen.

Vergleicht man diese Befunde mit den in Stadtallendorf gewonnenen Daten von Szöcs (1999), fällt bei Betrachtung seines Gesamtdatensatzes (Abb. 52) auf, daß einerseits auch hier eine starke Streuung der Stoffverhältnisse zu beobachten ist, andererseits aber auch deutliche Häufungen zugunsten hoher TNT-Anteile und eine ausgeprägtere Überschreitung der grünen ADNT-Isomerenlinie zu beobachten ist.

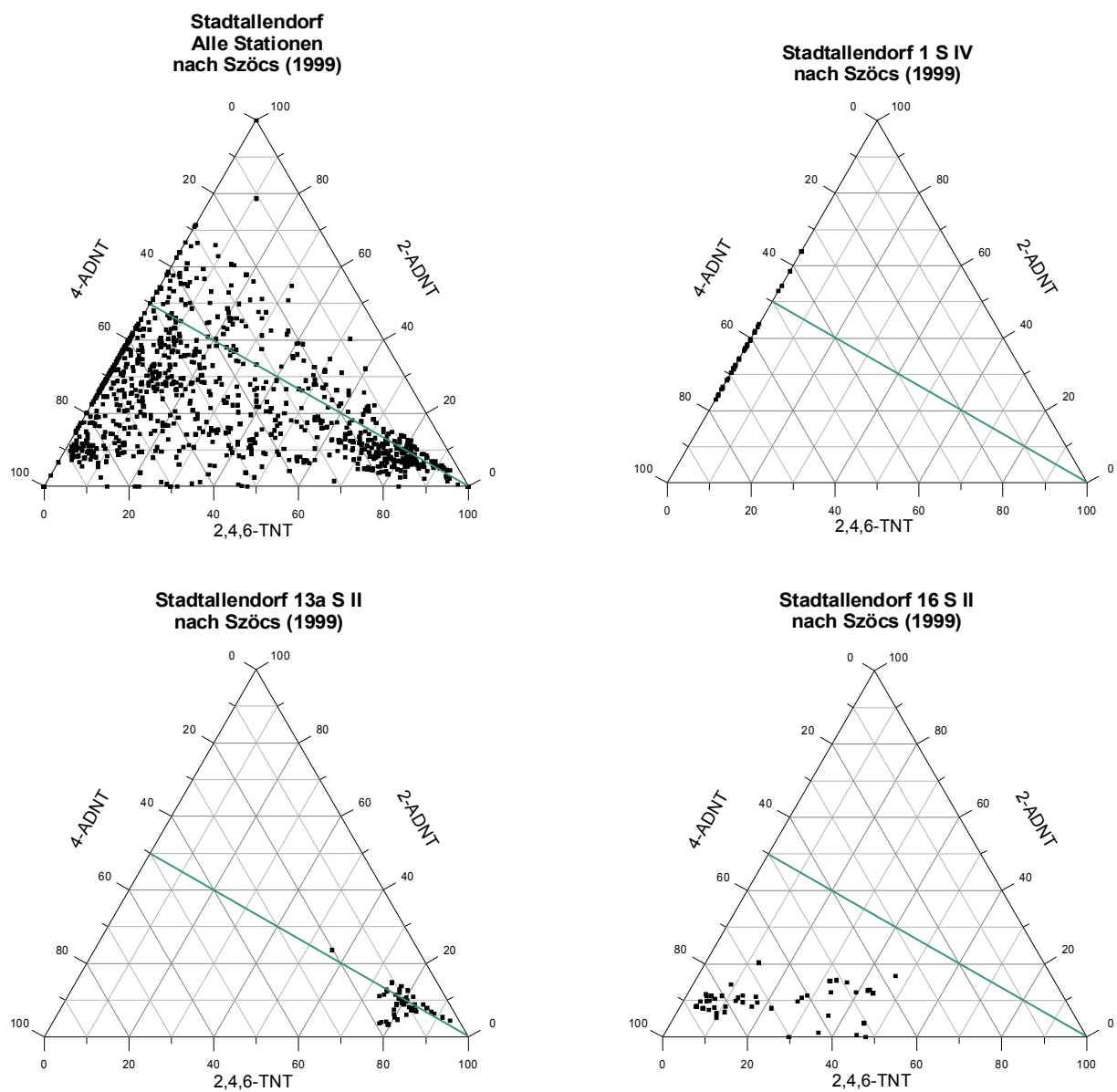


Abb. 52: Prozentuale Verhältnisse von TNT, 2-ADNT und 4-ADNT an unterschiedlichen Meßpunkten in Stadtallendorf (Daten aus Szöcs 1999)

Die am Meßpunkt 13a SII von Szöcs (1999) beobachtete Werteverteilung kann damit erklärt werden, daß im Oberboden dieses Standortes hohe TNT-Konzentrationen (32.336 mg/kg) und verglichen hiermit niedrige ADNT-Summen (3.651 mg/kg) auftreten. Hieraus könnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß hohe prozentuale TNT-Anteile im Sickerwasser insbesondere im näheren Umfeld von TNT-Belastungen des Bodens auftreten, da dort zum einen ein ausreichendes TNT-Reservoir vorhanden ist und andererseits die mikrobielle Aktivität und damit TNT-Reduktion zu Aminodinitrotoluolen gehemmt wird. Eine Hemmung der mikrobiellen Aktivität und damit auch der TNT-Metabolisierung durch erhöhte TNT-Bodenkonzentrationen konnte von Bradley & Chapelle (1995) belegt werden. Das aber hohe TNT-Belastungen des Bodens nicht zwangsläufig zu einer Verschiebung der TNT-ADNT-Stoffverhältnisse in der Bodenlösung in Richtung TNT führen, zeigt Punkt 16 S II in Stadtallendorf. Dort treten trotz ähnlichen Bodenbelastungen (TNT: 11.063 mg/kg; ADNT-Summe: 217 mg/kg) wie an Punkt 13a S II erhebliche ADNT-Anteile im Sickerwasser auf. Demgegenüber wurde in Kerze 1 S IV an einem Standort mit nur sehr geringer TNT-Kontamination im Boden (1-2 mg/kg) ausschließlich ADNT im Sickerwasser festgestellt.

Vergleicht man diese Befunde mit Hallschlag, stellt man fest, daß dort die höchsten TNT-Anteile im Dreistoffgemisch TNT-2-ADNT-4-ADNT an Punkt Süd 6 auftreten (Abb. 50). Dieser liegt in der Kernzone im Umfeld einer erhöhten TNT-Bodenbelastung (Karte 3), während alle Saugkerzen der Ausbreitungszone in nahezu unbelastetem Bodenmaterial installiert wurden (Abb. 10). Zusammenfassend kann aus den Daten von Hallschlag und Stadtallendorf die Tendenz abgeleitet werden, daß mit zunehmender Entfernung vom Kontaminationsherd die Konzentration der Primärkontaminante TNT im Sickerwasser zugunsten der sekundär gebildeten Aminodinitrotoluole zurückgeht.

Völlig andere Beobachtungen wurden bei Dinitrotoluolen gemacht. Trotz teilweise deutlicher DNT-Konzentrationen im Sickerwasser traten die zugehörigen Metabolite (Aminonitrotoluole) stets nur in geringen Konzentrationen auf. Der Grund hierfür ist unklar, da einerseits DNT relativ leicht zu ANT reduziert werden kann und einige der ANT-Isomere infolge nur langsamer Folgemetabolisierung eine erhöhte Persistenz erwarten lassen (Noguera & Freedmann 1996).

Betrachtet man nun die Sickerwasserkonzentrationen der Dinitrobenzole und der daraus reaktiv gebildeten Nitroanilinen, so bemerkt man auch hier eine Auffälligkeit. Trotz vergleichsweise geringer Konzentrationen von 1,2-DNB wurden in DNB-haltigen Sickerwässern überproportional hohe Werte des Reduktionsproduktes 2-NA gefunden. Dies kommt besonders deutlich bei der Kerze Nrd 2/2 zum Ausdruck (Abb. 53). Erklärt werden kann dies einerseits durch eine leichtere Reduzierbarkeit des ortho-Isomeren gegenüber dem meta-Produkt und weiterhin durch die relativ schlechte biologische Abbaubarkeit von 2-NA. Nach Saupe (1999) nimmt die aerobe mikrobielle Abbaubarkeit von Nitroanilinen in der Reihenfolge 4-Nitroanilin > 3-Nitroanilin > 2-Nitroanilin ab, so daß eine relative Anreicherung von 2-NA in der Bodenlösung denkbar ist.

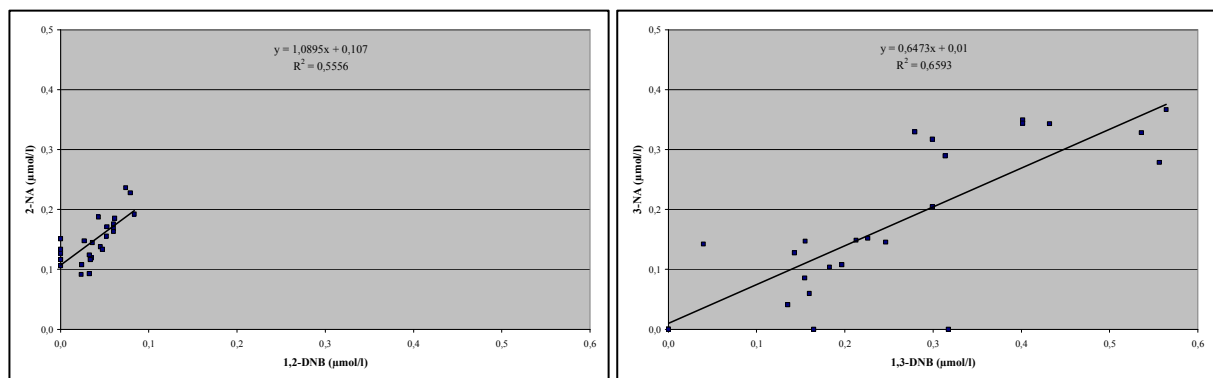


Abb. 53: Korrelation von Dinitrobenzolen und korrespondierenden Nitroanilinen am Meßpunkt Nrd 2/2

Das Auftreten bestimmter Nitroaromaten im Sickerwasser wird auch durch das Sorptionsverhalten des durchströmten Bodens beeinflusst. Insbesondere Humus und Tonminerale spielen als Sorbentien eine Rolle. Die Bindungsstärke organischer Stoffe an der Bodenmatrix kann mit dem Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_D -Wert) beschrieben werden. Dieser wurde von Haderlein et al. (1996) für eine Reihe Sprengstoff-typischer Verbindungen und unterschiedliche Tonminerale bestimmt. Die in Anhang 1 zitierten Werte gelten für Montmorillonit. Insbesondere TNB und TNT, aber auch 2,4-DNT, 1,3-DNB und 2-ADNT besitzen eine hohe Affinität zu Tonmineralen. Demgegenüber werden 1,2-DNB, 2,6-DNT, 4-ADNT und Nitroaniline nur schwach gebunden. Studien zur Sorption nitroaromatischer Verbindungen an Huminsäure ergeben teilweise ein anderes Bild. Demzufolge nimmt die Bindungsstärke in der Reihenfolge 2,6-DANT > 2-ADNT > TNT zu (Li et al. 1997). Letztlich kann die stoffspezifische Ausprägung der Variablen *Abbaubarkeit*, *Sorption* und *Wasserlöslichkeit* zu einer räumlich-stofflichen Differenzierung der

Schadstoffahne führen. Substanzen mit hoher Wasserlöslichkeit und geringer Sorption werden schneller transportiert als solche mit gegenteiligen Eigenschaften. Derartige Chromatographieeffekte sind z. B. für PAKs bekannt (Bachmann 1988). Ein solcher kann für Hallschlag anhand der gewonnenen Daten nicht belegt werden, da keine ausreichenden Daten zur Sickerwasserbelastung der Kernzone vorliegen.

5.3.3 Abflußmodell

Die Berechnung der potentiellen Verdunstung zeigt, daß der derzeitige Grasbewuchs der Abdeckung zu hohen Abflüssen führt und diese unter Laubwald um rund 100 mm und unter Nadelwald um rund 300 mm pro Jahr vermindert wären. Aufgrund des Laubfalls im Herbst ist die jährliche potentielle Evapotranspiration von Laubwäldern niedriger, als für Nadelwälder. Infolge der hohen Interzeptionsverluste insbesondere bei Nadelwald liegt die Gesamtverdunstung von Waldbeständen deutlich über derjenigen von niedrigwüchsiger Vegetation wie Gras oder Buschland. Im Mittel der Jahre 1953-2004 hätte in Hallschlag der Jahresabfluß eines Fichtenstandortes nur 61 % des Wertes einer grasbewachsenen Fläche erreicht. Besonders markant ist die hohe Verdunstungskapazität von Nadelwaldbeständen in trocken-heißen Extremjahren wie 1959, 1976 und 2003. In diesen Jahren wird der Niederschlag von der Verdunstung nahezu kompensiert und eine Sickerwasserbildung weitgehend vermieden. Unter Laubwald stellt sich dies anders dar. Der Abfluß erreicht im vieljährigen Mittel 87 % des Wertes einer Grasfläche und nähert sich in den erwähnten Extremjahren derjenigen von Grasflächen deutlich an.

Wendet man die berechneten Niederschlags-, Verdunstungs- und Abflußdaten auf den Standort an, gelangt man zu dem in Abb. 54 dargestellten Modell. Im hydrologischen Jahr 2004 steht in Hallschlag einem Jahresniederschlag von 1058 mm eine potentielle Evapotranspiration nach Haude von 409 mm gegenüber. Diese wurde für eine Fläche mit niedrigem Grasbewuchs berechnet, was der derzeitigen Situation der Abdeckung gerecht wird. Hieraus folgt, daß 649 mm für den Abfluß zur Verfügung stehen. Weiterhin wird angenommen, daß der mit 10 % (106 mm) veranschlagte oberirdische Abfluß über die Kanalisation vollständig der Rigole zugeführt wird. Die Pegelmessungen der Rigole ergeben für den genannten Zeitabschnitt einen Abfluß von 504 mm, wovon 36 % (=181 mm) auf den Nordstrang und 64 % (=323 mm) auf den Südstrang entfallen. Subtrahiert man von diesen 504 mm den Oberflächenabfluß in Höhe von 106 mm, fängt die Rigole 398 mm des unterirdischen Abflusses auf. Dies entspricht rund 73 % des unterirdischen Abflusses im hydrologischen Jahr 2004. Somit bleiben 145 mm Sickerwasser, die nicht über die Rigole

abgeführt werden und an den Hängen und Drainagen wieder austreten bzw. zur Grundwasserneubildung beitragen.

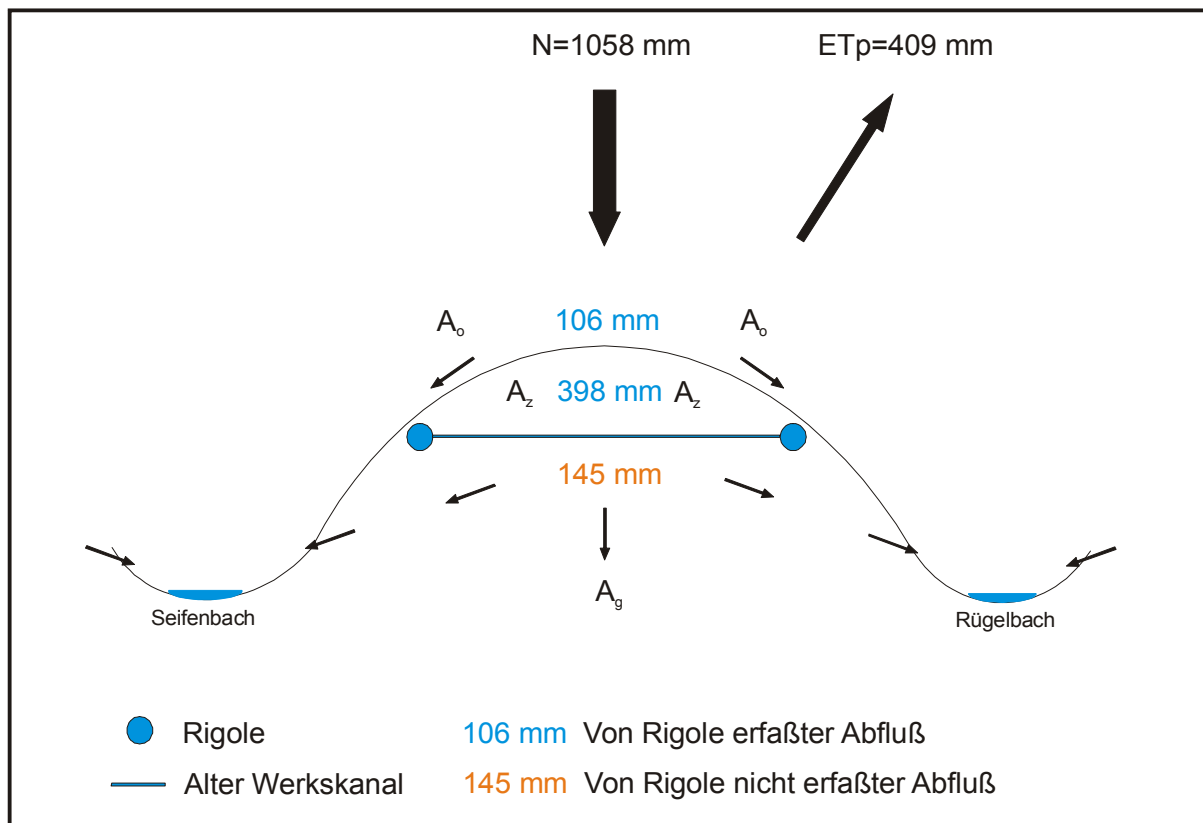


Abb. 54: Abflußmodell der Kernzone für das hydrologische Jahr 2004

5.3.4 Schadstoffverfrachtung

Wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, liegt in der Kernzone eine mehr oder weniger flächenhafte Belastung des Bodens mit unterschiedlichen Nitroaromaten vor. Diese Belastung ist für TNT, DNT und DNB in den Karten 3-5 des Anhangs dargestellt. Die Untersuchung der roten Pfütze vor Abdeckung des Kernbereichs sowie die Studie von Preuß & Faßbender (1997) belegen, daß auf der alten Oberfläche der Kernzone lokal hochbelastete Wässer mit Nitroaromatengehalten im mg/l-Bereich gebildet werden. Ein Teil dieses kontaminierten Sickerwassers gelangt über die Rigole zur Aktivkohleanlage. Der STV-belastete, nicht von der Rigole aufgefangene Anteil von 145 mm fließt a) in den Deckschichten hangabwärts und tritt insbesondere am Südhang an Drainagen und Quellzonen auf Höhe des Seifenbachs wieder aus, b) gelangt entlang von tektonisch bedingten Klüften und Störungen in den tieferen Untergrund und trägt zur Grundwasserneubildung bei. Gemäß dem Verlauf der in den Karten 3-5 des Anhangs dargestellten Störungen ist anzunehmen, daß das nördlich der Wasserscheide

gebildete Sickerwasser in nordöstliche Richtung gelenkt wird. Dies würde auch zur Erklärung beitragen, weshalb in den Saugkerzenwässern des Nordhangs in der Regel keine bzw. nur sehr geringe STV-Belastungen nachgewiesen wurden, obwohl der Boden der Kernzone auch nördlich der Wasserscheide sprengstoffbelastet ist.

Das Auftreten nitroaromatenbelasteten Zwischenabflusses an den Hangbereichen konnte im Rahmen dieser Arbeit eindeutig nachgewiesen werden. Über einen Zeitraum von 27 Monaten wurden in der Ausbreitzzone des Standortes 714 Bodenwasserproben mit Saugkerzen gewonnen und auf Nitroaromaten untersucht. 508 Proben (=70,6 %) wiesen STV-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen auf. Es wurden STV-Summen bis 190 µg/l beobachtet. Im gleichen Zeitraum wurden 108 Wasserproben von Drainagen am Südhang entnommen und ebenfalls auf STV untersucht. Ohne Ausnahme waren alle Drainagewässer mit Sprengstoffen und ihren Metaboliten belastet. Die mittlere gemessene Summe der vier Nitroaromaten TNT, 2-ADNT, 4-ADNT und 1,3-DNB betrug in der Ausbreitzzone 38,2 µg/l. Demgegenüber wurde aus den Abfluß- und STV-Belastungsdaten der Rigolenwässer als mittlere Nitroaromatensumme dieser vier Stoffe in der Kernzone ein Wert von 92 µg/l berechnet. Abb. 55 stellt die prognostizierten, in Tab. 31 genannten, Sickerwasserkonzentrationen der vier Nitroaromaten den im Rahmen dieser Arbeit tatsächlich gemessenen, in Tab. 32 aufgeführten, Konzentrationen gegenüber. Man erkennt, daß bei 1,3-DNB Prognose und gemessenes Mittel sehr gut übereinstimmen. Die Prognosen der drei übrigen Verbindungen fallen jedoch rund doppelt so hoch aus, wie die tatsächlich gemessenen Sickerwasserkonzentrationen.

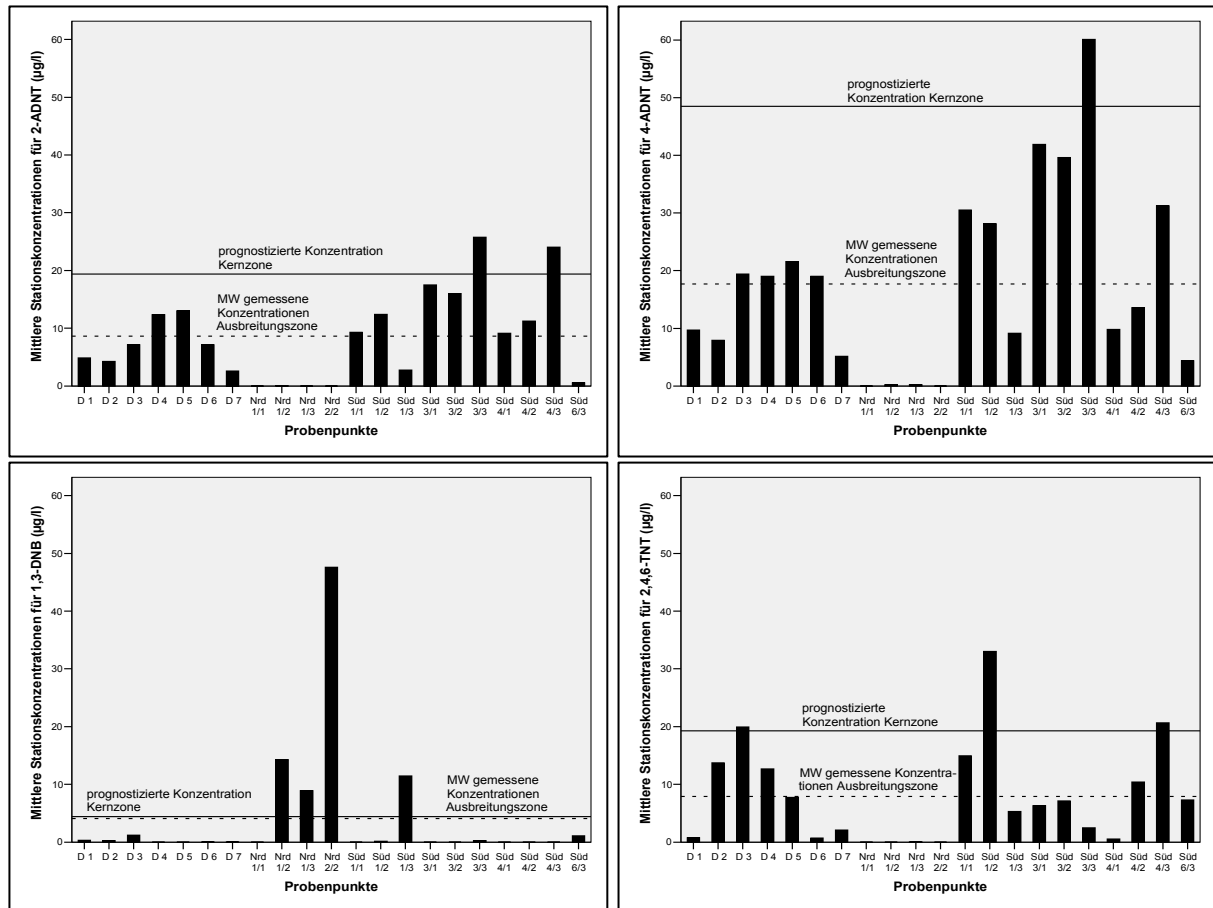


Abb. 55: Vergleich von prognostizierter STV-Sickerwasserkonzentration der Kernzone und gemessenen STV-Sickerwasserkonzentrationen in der Ausbreitungszone (Stationsmittel)

Um dies zu erklären, muß berücksichtigt werden, daß beide Bestimmungsverfahren (Saugkerzenbeprobung und Rigolenberechnungen) einen Schwachpunkt aufweisen. Zum einen besitzen die mit Saugkerzen gewonnenen Proben offenbar für die Untersuchungsfläche nur eine geringe Repräsentativität. Dies belegt die ausgesprochene räumliche Differenzierung der STV-Konzentrationen in den Saugkerzenproben. Daher ist es wahrscheinlich, daß eine andere Positionierung der Kerzen im Gelände zu einem anderen Konzentrationsmittel geführt hätte. Es ist aber nicht anzunehmen, daß dies drastisch von den gefundenen Werten abweichen würde, da die Summenmittel der vier in Abb. 55 eingeflossenen Nitroaromaten der Drainagen (30,4 $\mu\text{g/l}$) und Saugkerzen (42,1 $\mu\text{g/l}$) gut übereinstimmen. Da die Drainagen aber aufgrund ihres viel größeren Einzugsgebietes verglichen mit einer Saugkerze eine höhere Repräsentativität des gewonnenen Sickerwassers gewährleisten, kommt ihnen bei der Bewertung der mittleren gemessenen STV-Sickerwasserkonzentrationen eine wichtige Rolle zu. Der Schwachpunkt der Berechnung der Rigolenfrachten sind die STV-Analysen des

Rigolenwassers. Da nur wenige Meßwerte vorliegen und diese sich noch dazu nahe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens bewegen, sind größere Fehler wahrscheinlich. Gemäß dieser Ausführungen kann die Divergenz von gemessenen und prognostizierten STV-Konzentrationen im Sickerwasser des Altstandortes zum Teil auf die begrenzte Zahl und Repräsentativität der Daten zurückgeführt werden.

Wesentlich für die in Abb. 55 dargestellten Daten ist jedoch, daß sich die STV-Prognose auf das Sickerwasser der Kernzone bezieht, während die Drainage- und Saugkerzenwässer mit Ausnahme der Station Süd 6/3 ausschließlich in der Ausbreitungszone jenseits des Einzugsgebietes der Rigole gewonnen wurden. Somit ist es verständlich, daß aufgrund von Verdünnungseffekten durch Zustrom unbelasteten Sickerwassers, Sorptionseffekten an Ton- und Humuspartikeln und Metabolisierungsreaktionen die gemessenen Stoffkonzentrationen niedriger ausfallen als gemäß Prognose zu erwarten gewesen wäre.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die prognostizierten und gemessenen Konzentrationen durch zwei voneinander unabhängige Verfahren gewonnen wurden und die Diskrepanz der Ergebnisse gemäß voriger Ausführungen erklärt werden kann. In jedem Fall ist anzunehmen, daß beide Werte größenordnungsmäßig die tatsächlichen STV-Lösungskonzentrationen im Übergangsbereich von Kern- und Ausbreitungszone richtig widerspiegeln.

Basierend auf der STV-Rigolenprognose wurde für das hydrologische Jahr 2004 eine in der Kernzone des Standortes Hallschlag mobilisierten Nitroaromatenmenge von rund 6,5 kg bezogen auf die vier genannten Verbindungen berechnet. Angesichts dieses nicht unbeträchtlichen Stoffaustrags aus der Altlastfläche stellt sich die Frage, weshalb es in früheren Untersuchungen nicht gelang, Nitroaromaten im Grundwasser und den Vorflutern nachzuweisen. Vermutlich ist hierfür der mit dem Zustrom unbelasteten Wassers verbundene Verdünnungseffekt verantwortlich, der sowohl im Grundwasser, als auch bei Seifen- und Rügelbach eine Rolle spielt. Die kontinuierliche Verdünnung mit unkontaminiertem Wasser führt dazu, daß die STV-Konzentrationen bereits in geringer Entfernung vom Standort in Größenordnungen kleiner 1 µg/l und damit in den Bereich der Nachweisgrenze abfallen. Da eine Beprobung des Sickerwassers in der Ausbreitungszone erstmals im Rahmen dieser Arbeit erfolgte, wurde der Kontaminationsaustrag aus der Kernzone auch erstmals bewiesen.

Berücksichtigt man weiterhin, daß alleine im Rahmen der Standortsicherung bis 05/2006 eine Sprengstoffmenge von 5,1 t geborgen wurde, ist davon auszugehen, daß im nicht gereinigten Boden der Kernzone noch ein erhebliches Sprengstoffinventar im Tonnen-Maßstab vorhanden ist. Bei einem momentanen geschätzten jährlichen Stoffaustrag von 6,5 kg muß die zunächst für 50 Jahre projektierte Sickerwasserreinigung mit Hilfe der Aktivkohleanlage auf nicht bestimmte Zeit aufrecht erhalten werden. Vor diesem Hintergrund wäre es sowohl aus ökologischer, als auch ökonomischer Sicht vermutlich sinnvoller gewesen, zumindest die Belastungsschwerpunkte zu entfernen. In Verbindung mit einer verdunstungsfördernden Baumvegetation auf der Hochfläche hätte infolge reduzierten STV-Austrags und der natürlichen Verdünnungsprozesse eine Sickerwasserreinigung möglicherweise entfallen können.

5.3.5 Bewertung der gemessenen Stoffkonzentrationen

In den Böden der Ausbreitungszone wurden überwiegend Nitroaromatensummen unterhalb von 10 mg/kg gemessen. Nur bei drei Proben wurde der Bodenvorsorgewert nach Köppler et al. (1999) überschritten (vgl. Anhang 1). Dies war bei Nrd 1/2 und Nrd 2/5 für TNT und bei B 8 für 1,3-DNB, TNT sowie die STV-Summe festzustellen. Im Gegensatz hierzu wurden bei den Böden der Kernzone Nitroaromatensummen bis zu 325 mg/kg gemessen. Dominierende Kontaminante war TNT gefolgt von den ADNT und 2,4-DNT. Bei rund einem Drittel der untersuchten Bodenproben der Kernzone wurden die Bodenvorsorgewerte bei einer oder mehreren Kontaminanten überschritten.

In den 871 untersuchten Wasserproben wird der toxikologisch gestützte Trinkwasser-Richtwert von 10 µg/l für die STV-Summe nach Dieter (1994) in 47 % der Fälle überschritten. Bezogen auf Einzelstoffe tritt eine Überschreitung dieses Richtwertes bei 2-NA, 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2,4-DNT und TNT auf. Ob diese Grenzwertüberschreitungen auch in größerer Entfernung vom Altstandort noch nachzuweisen sind, ist fraglich. Diese Frage kann nur durch ein längerfristiges Monitoring von Seifen- und Rügelbach geklärt werden.

Für Arsen und Blei gilt nach der Trinkwasserverordnung aus dem Jahr 2001 für Trinkwasser ein Grenzwert von je 10 µg/l. Dieser wurde auf der Fläche oberhalb der Aktivkohleanlage für Arsen in mehreren Wasserproben überschritten. Der Trinkwassergrenzwert für Blei wurde nur einmalig überschritten. Dies kann dadurch erklärt werden, daß infolge der meist schwach

sauren bis schwach basischen pH-Werte der Drainage- und Saugkerzenwässer eine stärkere Mobilisierung von Blei am Standort nicht zu erwarten ist. Schwermetalle werden erst unterhalb bestimmter Grenz-pH-Werte in größerem Umfang mobilisiert. Dieser beträgt nach Blume & Brümmer (1987) für Blei pH 4,0 und wird in den untersuchten Wässern nicht und in den Böden nur einmalig unterschritten (Probe B 10). Die höchste gemessene Bleikonzentration von 11,2 µg/l entfällt auf die Wasserprobe mit dem niedrigsten gemessenen pH-Wert von 4,3 (Station Süd 3/1).

6) Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war die Untersuchung der räumlichen, zeitlichen und stofflichen Variabilität der Nitroaromatenkonzentration im Sickerwasser des Rüstungsaltsstandortes Hallschlag. Der Schwerpunkt der Betrachtung lag auf der ungesättigten Zone im Ausbreitungsbereich der Schadstoffe, da dieser als Bindeglied zwischen Schadensherd und Grundwasser bzw. Vorflutern besondere Bedeutung zukommt.

Die Untersuchung zeigte, daß trotz einer flächenhaften Nitroaromatenbelastung des Bergrückens keine zusammenhängende Front von kontaminiertem Zwischenabfluß an den Hangbereichen nachweisbar ist. Am Nordhang erfolgt in Tiefen von 2-3 m an einigen Punkten ein linienhafter Austrag von Schadstoffen entlang bevorzugter Wasserwegsamkeiten. Darüber hat sich infolge von Stauhorizonten in geringer Tiefe ein schwebender Grundwasserleiter ausgebildet, der nicht oder nur schwach kontaminiertes Wasser führt. Demgegenüber kann am Südhang von einer flächigen Ausbreitung der Schadstoffe gesprochen werden, jedoch ist auch hier eine Differenzierung der Schadstoffahne erkennbar. Es konnte gezeigt werden, daß an mehreren Meßpunkten in den obersten drei Metern der Deckschichten mit zunehmender Tiefe die Nitroaromatenkonzentration in der Bodenlösung ansteigt und teilweise eine sehr deutliche Änderung der Nitroaromatenzusammensetzung des Zwischenabflusses auftritt. Dies kann nicht alleine durch Verdünnungseffekte infolge von Zufluß unbelasteten Sickerwassers erklärt werden. Vielmehr ist davon auszugehen, daß auch hier in den Deckschichten mehrere, durch Stauhorizonte getrennte Wasserleiter existieren. Die dort fließenden Wässer weisen an einigen Meßpunkten aufgrund unterschiedlicher Entstehungsgebiete und Kontakt zu Bodenmaterial unterschiedlichen Belastungsgrades einen deutlich abweichenden Chemismus auf.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß an einigen Meßpunkten die Konzentration Sprengstofftypischer Verbindungen im Sickerwasser statistisch signifikant von der Bodentemperatur beeinflusst wird. Niedrige Bodentemperaturen setzen die Wasserlöslichkeit der Nitroaromaten herab und reduzieren die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses. Dies führte in Hallschlag an einigen Meßstationen von Januar bis März zu Konzentrationsminima und von Juli bis September zu Konzentrationsmaxima.

Die Auswertung der Abfluß- und Belastungsdaten der die Altlastkernzone umschließenden Rigole führte zu einem einfachen Modell, mit dessen Hilfe die mittlere Summenkonzentration von 2,4,6-Trinitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol, 4-Amino-2,6-dinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol des in der Kernzone anfallenden Sickerwassers berechnet werden konnte. Sie betrug im hydrologischen Jahr 2004 rund 92 µg/l. In Verbindung mit den Rigolenabflußdaten konnte für das hydrologische Jahr 2004 eine am Standort mobilisierten Nitroaromatenmenge von 6,5 kg bezogen auf die Summe dieser vier Stoffe ermittelt werden. Die berechnete mittlere Konzentration Sprengstoff-typischer Verbindungen im Sickerwasser der Kernzone steht mit den im Rahmen dieser Arbeit an den Hangbereichen tatsächlich gemessenen Nitroaromatengehalten des Zwischenabflusses in Einklang. Es zeigte sich, daß dort die mittlere Summenkonzentration der vier genannten Verbindungen im Zeitraum 12/2001-03/2004 38 µg/l beträgt. Die Differenz kann durch Verdünnungs-, Sorptions- und Metabolisierungsverluste während des Transportes der Stoffe in der Ausbreitungszone erklärt werden. Diese offenbar schnelle Abnahme der Nitroaromatenkonzentrationen mit zunehmender Entfernung von Kontaminationsherd erklärt, daß in der Vergangenheit trotz der hohen Nitroaromatenbelastung von Boden und Wasser in der Kernzone in Grund- und Oberflächenwasser im Umfeld des Standortes keine Sprengstoff-typischen Verbindungen nachgewiesen werden konnten.

Vergleicht man die Nitroaromatenkonzentrationen des Sickerwassers der klimatisch sehr unterschiedlichen Jahre 2002 und 2003, stellt man fest, daß die mittlere Sickerwasserbelastung von neun Meßpunkten im überdurchschnittlich trocken-heißen Jahr 2003 gegenüber dem Jahr 2002 reduziert ist. Auch die absolute Menge der mobilisierten Nitroaromaten wird in trocken-heißen Jahren infolge des reduzierten Abflusses deutlich geringer ausfallen, als in feucht-kühlen Jahren. Im vieljährigen Mittel sind jedoch nur moderate, klimatisch beeinflusste Schwankungen der Nitroaromatenkonzentration im Sickerwasser zu erwarten.

Eine generelle Verminderung der Fracht Sprengstoff-typischer Verbindungen von der Altlastfläche hätte durch die Anpflanzung verdunstungsfördernder Vegetation erreicht werden können. Besonders effektiv wäre eine Aufforstung mit Nadelwald gewesen. In Verbindung mit einer Sanierung der Belastungsschwerpunkte der Kernzone wäre diese Variante möglicherweise eine kostengünstigere und umweltschonendere Alternative zum Sicherungsverfahren mit Ringleitung und Aktivkohleanlage gewesen.

7) Quellenverzeichnis

- Achard, C.; Jaoui, M.; Schwing, M. et al. (1996): Aqueous solubilities of phenol derivatives by conductivity measurements. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 504-507.
- Achtnich, C.; Sieglén, U., Knackmuss, H. J. et al. (1999): Irreversible binding of biologically reduced 2,4,6-trinitrotoluene to soil. *Environmental Toxicology & Chemistry* 18, 2416-2423.
- AG Boden (1996): Bodenkundliche Kartieranleitung. Stuttgart: Schweizerbart.
- Bachmann, G. (1988): Bodenschutz. Berlin: Erich Schmidt Verlag.
- Bausinger, T. (2000): Rüstungsaltlasten des Ersten Weltkrieges: organische und anorganische Schadstoffe in Böden im Raum Ieper / Belgien. unveröff. Diplomarbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Bausinger, T.; Dehner, U.; Preuß, J. (2004): Determination of mono-, di- and trinitronaphthalenes in soil samples contaminated by explosives. *Chemosphere* 57, 821-829.
- Bausinger, T.; Preuß, J. (2005): Environmental remnants of the First World War: soil contamination of a burning ground for arsenical ammunition. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 74: 1045-1052.
- Bayman, P.; Radkar, G. V. (1997): Transformation and tolerance of TNT (2,4,6-trinitrotoluene) by fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation* 39, 45-53.
- Bijayalaxmi Devi, N.; Yadava, P. S. (2006): Seasonal dynamics in soil microbial biomass C, N and P in a mixed-oak forest ecosystem of Manipur, North-east India. *Applied Soil Ecology* 31: 220-227.
- Blicke F. F., Cataline E. L. (1938): Tertiary arsines and arsine oxides. *The Journal of the American Chemical Society* 60, 419-422.
- Blicke, F. F.; Smith, F. D. (1929): The action of aromatic grignard reagents on arsenic trioxide. *The Journal of the American Chemical Society* 51, 1558-1565.
- Blum, U.; Rupprecht, M.; Sinner, H. U. (2005): Konzentration von Schwermetallen in Bodenlösungen aus bayerischen Wäldern. *UWSF Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 17: 208-217.
- Blume, H. P.; Brümmer, G. (1987): Prognose des Verhaltens von Schwermetallen in Böden mit einfachen Feldmethoden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 53, 111-117.
- Böhm, H. (1964): Eine Klimakarte der Rheinlande. *Erdkunde* 18: 202-206.
- Boopathy, R.; Manning, J.; Kulpa, C. F. (1998): Biotransformation of explosives by anaerobic consortia in liquid culture and in soil slurry. *International Biodeterioration & Biodegradation* 41, 67-74.
- Bradley, P. M.; Chapelle, F. H. (1995): Factors affecting microbial 2,4,6-trinitrotoluene mineralization in contaminated soil. *Environmental Science & Technology* 29: 802-806.
- Bruns-Nagel, D.; Schmidt, T. C.; Drzyzga, O. et al. (1999): Identification of oxidized TNT metabolites in soil samples of a former ammunition plant. *ESPR Environmental Science & Pollution Research* 6, 7-10.

- Burlinson, N. E. (1980): Fate of TNT in an aquatic environment: photodecomposition vs biotransformation. NSWC TR 79-445. Dahlgren u.a.: Naval Surface Weapons Center.
- Büscher, H. (1932): Grün- und Gelbkreuz. Leipzig: Barth.
- Choi, H.; Corapcioglu, M. Y. (1997): Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids. *Journal of Contaminant Hydrology* 25, 299-324.
- Claus, A.; Halberstadt, W. (1880): Metaparadinitrobenzoësäure durch Nitrieren von Paranitrobenzoësäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 13, 815-817.
- Collie, S. L.; Donnelly, K. C.; Bae, B. H. et al. (1995): Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in an aerobic reactor. *Chemosphere* 31, 3025-3032.
- Daun, G.; Lenke, H.; Reuss, M. et al. (1998): Biological treatment of TNT-contaminated soil. 1. Anaerobic cometabolic reduction and interaction of TNT and metabolites with soil components. *Environmental Science & Technology* 32, 1956-1963.
- Dehner, U.; Bausinger, T.; Preuß, J. (2003): Adsorption von Nitroaromaten an unterschiedlichen Saugkerzenmaterialien. *Altlasten Spektrum* 6, 295-299.
- Dehner, U.; Preuß, J.; Bausinger, T. (2004): Erkundung des Gefährdungspotentials von Rüstungsaltsstandorten am Beispiel des ehemaligen Werkes Reinsdorf bei Lutherstadt Wittenberg. Unveröff. Projektbericht Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Desvergnès, M. L. (1925): Sur quelques propriétés physiques des dérivés nitrés. *Le Moniteur Scientifique Quesneville* 15 (5. Serie), 149-158.
- Desvergnès, L. (1926): Sur quelques propriétés physiques des nitronaphthalenes. *Le Moniteur Scientifique Quesneville* 16 (5. Serie), 73-80.
- Deutsche Forschungsgemeinschaft (2005). MAK- und BAT-Werte-Liste 2005. Weinheim: Wiley-VCH.
- Dey, S.; Godbole, S. H. (1986): Biotransformation of m-dinitrobenzene by *Candida pulcherrima*. *Indian Journal of Experimental Biology* 24, 29-33.
- Dibbern, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan und Terbutylazin im Boden und Grundwasser. *Berichte - Reports, Geologisch-Paläontologisches Institut Universität Kiel* 49.
- Dieter, H. H. (1994): Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstoff-typischen Verbindungen und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser. *WaBoLu-Hefte* 7.
- DIN 10390 (1997): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des pH-Wertes.
- DIN 11274 (2001): Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Wasserrückhaltevermögens - Laborverfahren.
- DIN 19683-2 (1973): Bestimmung der Korngrößenzusammensetzung nach Vorbehandlung mit Natriumpyrophosphat.
- DIN 19684-3 (2000): Bodenuntersuchungsverfahren im Landwirtschaftlichen Wasserbau - Chemische Laboruntersuchungen - Teil 3: Bestimmung des Glührückstandes und des Glührückstandes.
- DIN 19685 (1979): Klimatologische Standortuntersuchung im Landwirtschaftlichen Wasserbau. Ermittlung der meteorologischen Größen.

- DIN 19685 (1997): Klimatologische Standortuntersuchung.
- DIN 32645 (1994): Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze - Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN 38407-17 (1999): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F), Teil 17: Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen mittels Gaschromatographie.
- DIN 38407-21 (2001): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F), Teil 21: Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mittels UV-Detektion.
- Dommermuth, H.; Trampf, W. (1992): Die Verdunstung in der Bundesrepublik Deutschland Zeitraum 1951-1980, Teil III. Offenbach: Deutscher Wetterdienst.
- Drzyzga, O.; Bruns-Nagel, D.; Gorontzy, T. et al. (1999): Anaerobic incorporation of the radiolabeled explosive TNT and metabolites into the organic soil matrix of contaminated soil after different treatment procedures. *Chemosphere* 38, 2081-2095.
- Duff, J. C.; Bills, E. J. (1931): The solubility of picric acid in mixed solvents. Part I. Water-alcohol and water-acetone mixtures. *Journal of the Chemical Society*, 1196-1201.
- DVWK (1996): Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen. DVWK Merkblätter 238/1996.
- DWD Deutscher Wetterdienst (1989-2003): Deutsches Meteorologisches Jahrbuch, Jahrgänge 1987-2000. Offenbach.
- Elling, W.; Häckel, H.; Ohmayer, G. (1990): Schätzung der aktuell nutzbaren Wasserspeicherung (ANWS) des Wurzelraums von Waldbeständen mit Hilfe eines Simulationsmodells. *Forstwissenschaftliches Centralblatt* 109, 210-219.
- Faßbender, A. (1995): Historisch-genetische Rekonstruktion der ehemaligen Sprengstoff- und Munitionsfabrik bei Hallschlag (Eifel) zum Zwecke einer geoökologischen Voruntersuchung. unveröff. Diplomarbeit Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Fierz-David, H. E.; Blangey, L. (1946): Grundlegende Operationen der Farbenchemie. Wien: Springer.
- Franke, S.; Koehler, F.; Zaddach, H. (1994): Chemie der Kampfstoffe, Umwandlung und Vernichtung. Teil 1: Chemie der Kampfstoffe. Munster u.a.: Gesellschaft für Kampfmittelbeseitigung Dr. Koehler mbH.
- Gates, P. M.; Furlong, E. T.; Dorsey, T. F. et al. (1996): Determination of nitroaromatic explosives and their degradation products in unsaturated-zone water samples by high-performance liquid chromatography with photodiode-array, mass spectrometric, and tandem mass spectrometric detection. *Trends in Analytical Chemistry* 15, 319-325.
- Giese, R.; Swaboda, D.; Schmalz, L. (2003): Überwachung der Migration von PAK und MKW in der ungesättigten Bodenzone mit Saugkerzen. *Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie* 56: 213-224.
- Godejohann, M.; Preiss, A.; Levsen, K. et al. (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.

- Görge, E.; Brandt, S.; Werner, D. (1995): Aufnahme von 2,4,6-Trinitrotoluol in Pflanzen - Freilandversuche auf dem Gelände einer ehemaligen Sprengstoffabrik in Stadtallendorf. *UWSF - Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 7: 139-148.
- Gronemeier & Partner (1993): Beweissichernde Feststellung der geologischen, hydrogeologischen und hydrochemischen Gegebenheiten auf dem Gelände der ehemaligen Munitionsfabrik Espagit AG bei Hallschlag. Kiel.
- Haas, R.; Schmidt, T. C.; Steinbach, K. et al. (1998): Chromatographic determination of phenylarsenic compounds. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 361: 313-318.
- Haas, R. (1999a): Gutachten über das Gefährdungspotential für das Gebiet des Landkreises Euskirchen durch Emissionen aus der Rüstungsalzlast Kehr. Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Dr. Rainer Haas, Marburg, 6.2.1999.
- Haas, R. (1999b): Bericht über die Untersuchung von 3 Wasser- und Sedimentproben aus dem Kronenburger See auf rüstungsspezifische Rückstände. Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung, Dr. Rainer Haas, Marburg, 18.1.1999.
- Haas, R.; Krippendorf, A.; Löw, E. v. (2003): Bodenkontaminationen in Rüstungsalzlasten aus dem Ersten Weltkrieg. *UWSF Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 15, 69-70.
- Haderlein, S. B.; Weissmahr, K. W.; Schwarzenbach, R. P. (1996): Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environmental Science & Technology* 30: 612-622.
- Hallas, L. E.; Alexander, M. (1983): Microbial transformation of nitroaromatic compounds in sewage effluent. *Applied & Environmental Microbiology* 45, 1234-1241.
- Haïdour, A.; Ramos, J. L. (1996): Identification of products resulting from the biological reduction of 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, and 2,6-dinitrotoluene by *Pseudomonas* sp. *Environmental Science & Technology* 30, 2365-2370.
- Haude, W. (1954): Zur praktischen Bestimmung der aktuellen und potentiellen Evaporation und Evapotranspiration. *Mitteilungen des Deutschen Wetterdienstes* 8. Bad Kissingen.
- Haude, W. (1955): Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise. *Mitteilungen des Deutschen Wetterdienstes* 11. Bad Kissingen.
- Hawari, J.; Halasz, A.; Paquet, L. et al. (1998): Characterisation of metabolites in the biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene with anaerobic sludge: role of triaminotoluene. *Applied & Environmental Microbiology* 64, 2200-2206.
- Hawari, J.; Halasz, A.; Beaudet, S. et al. (1999): Biotransformation of 2,4,6-trinitrotoluene with *Phanerochaete chrysosporium* in agitated cultures at pH 4.5. *Applied & Environmental Microbiology* 65, 2977-2986.
- Hawari, J.; Beaudet, S.; Halasz, A. et al. (2000): Microbial degradation of explosives: biotransformation versus mineralization. *Applied Microbiology & Biotechnology* 54, 605-618.
- Heiss, G.; Knackmuss, H. J. (2002): Bioelimination of trinitroaromatic compounds: immobilization versus mineralization. *Current Opinion in Microbiology* 5, 282-287.
- HIM ASG Projektleitung Stadtallendorf (2001): Rüstungsalzstandort Stadtallendorf - Dokumentation der Arbeiten 1999/2000. Aachen: Klenkes.

- HLFU Hessische Landesanstalt für Umwelt (1998): Abschlußbericht Methodenvergleich Rüstungsaltpasten. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz Heft 251. Wiesbaden: Hessische Landesanstalt für Umwelt.
- HMULF Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten (2000): MOSAL Abschlußbericht - Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des TNT-Sanierungsprojektes Stadtallendorf / Hessen.
- Hodgson, H. H.; Ward, E. R.; Whitehurst, J. S. (1945): The preferential reduction of nitro-groups in polynitro-compounds. Part II. The preparation of 3:6-dinitro-1:8-naphthylenediamine from 1:3:6:8-tetranitronaphthalene. *Journal of the Chemical Society*, 454-455.
- Hofstetter, T. B.; Heijman, C. G.; Haderlein, S. B. et al. (1999): Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions. *Environmental Science & Technology* 33: 1479-1487.
- Holleman, M. A. F. (1902): Sur la préparation des dinitrophénols et des dinitranisols, et sur quelques-unes de leurs propriétés physiques. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* 21, 432-447.
- Hölting, B. (1996): Hydrogeologie. Stuttgart: Enke.
- Huang, M. J.; Leszczynski, J. (2002): The mechanism of radical-anion reduction of 2,4,6-trinitrotoluene: a theoretical insight. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 592: 105-113.
- Hughes, J. B.; Shanks, J.; Vanderford, M. et al. (1997): Transformation of TNT by aquatic plants and plant tissue cultures. *Environmental Science & Technology* 31, 266-271.
- Jenkins, T. F.; Thorne, P. G.; Myers et al. (1995): Evaluation of clean solid phases for extraction of nitroaromatics and nitramines from water. Special Report 95-22. Hanover: U.S. Army CRREL.
- Kamps; Frohse; Haubold et al. (o. J.): Prognostizierte Oberfläche des Sandsteines der Folge 1 Klerfschichten. Unveröff. Lageplan im Maßstab 1:5.000.
- Kerndorff, H.; Schleyer, R.; Dieter, H. H. (1993): Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen. Standardisierte Methoden und Maßstäbe. *WaBoLu-Hefte* 1.
- Koehler, H.; Frische, T.; Dobner, I. et al. (2001): Erprobung und Erfolgskontrolle eines Phytoremediationsverfahrens zur Sanierung Sprengstoff-kontaminierter Böden. Teil II: Ergebnisse eines Freilandexperimentes. *UWSF Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 13, 291-300.
- Köppler, J.; Thieme, J.; Fengler, S. et al. (1999): Systematische Untersuchung eines Rüstungsaltpastverdachtsstandortes - Ein Praxisleitfaden. UBA-Text 37/99. Berlin: Umweltbundesamt.
- Landesvermessungsamt Rheinland-Pfalz (1979): Topographische Karte 1:25000, Blatt 5604, Hallschlag.
- Landesvermessungsamt Rheinland-Pfalz (1995): Topographische Karte 1:50000, Blatt L5704, Prüm.
- Lang, P. S.; Ching, W.-K.; Willberg, D. M. et al. (1998): Oxidative degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by ozone in an electrohydraulic discharge reactor. *Environmental Science & Technology* 32, 3142-3148.

- 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. *Journal of Chromatography A* 730, 161-167.
- Li, A. Z.; Marx, K. A.; Walker, J. et al. (1997): Trinitrotoluene and metabolites binding to humic acid. *Environmental Science & Technology* 31: 584-589.
- Lide, D. R. (2001): Handbook of chemistry and physics, 82nd edition, 2001-2002. Boca Raton u.a.: CRC Press.
- Livingston, A. E. (1920): Mercury fulminate as a skin irritant. *Hygienic Laboratory Bulletin* 126, 203-211.
- Lobry de Bruyn, M. C. A. (1894): Etude comparative des trois dinitrobenzenes. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 13, 101-147.
- LWA Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen (1989): Leitfaden zur Grundwasseruntersuchung bei Altablagerungen und Altstandorten. LWA-Materialien 7/89. Düsseldorf: Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen.
- Martinetz, D.; Rippen, G. (1996): Handbuch Rüstungsaltslasten. Landsberg: Ecomed.
- McCarthy, J. F.; Zachara, J. M. (1989): Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science & Technology* 23, 496-502.
- McCormick, N. G.; Feeherry, F. E.; Levinson, H. S. (1976): Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds. *Applied & Environmental Microbiology* 31, 949-958.
- McCormick, N. G.; Cornell, J. H.; Kaplan, A. M. (1978): Identification of biotransformation products from 2,4-dinitrotoluene. *Applied & Environmental Microbiology* 35, 945-948.
- Meyer, W. (1996): Geologie der Eifel. Stuttgart: Schweizerbart.
- Ministry of Munitions (1917): Health of the munition worker. London: HMSO.
- Ministry of Munitions and Department of Scientific and Industrial Research (1920): Technical Records of Explosives Supply 1915-1918. No. 2: Manufacture of trinitrotoluene (TNT). London: HMSO.
- Miska, H.; Stoffel, M. (1996): Reinigung sprengstoff- und schwermetallbelasteter Böden am Beispiel der Rüstungsaltslast in Hallschlag - Ergebnisse von Demonstrationsversuchen aufgrund einer europaweiten Ausschreibung. In: Brandt, A.; Beudt, J.; Bousonville, R. (1996): Rüstungsaltslasten - Untersuchung, Probenahme und Sanierung. Heidelberg: Springer, 173-186.
- Mitchell, W. R.; Dennis, W. H.; Burrows, E. P. (1982): Microbial interactions with several munitions compounds: 1,3-dinitrobenzene, 1,3,5-trinitrobenzene, and 3,5-dinitroaniline. Technical report 8201. Fort Detrick, Frederick: US Army Medical Bioengineering Research and Development Laboratory.
- Monteith, J. L. (1965): Evaporation and environment. *Symposia of the Society for Experimental Biology* 19: 205-234.
- Nahen, M.; Bahnemann, D.; Dillert, R. et al. (1997): Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110, 191-199.
- Nepovim, A.; Hebner, A.; Soudek, P. et al. (2005): Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene by selected helophytes. *Chemosphere* 60: 1454-1461.

- Nishino, S. F.; Spain, J. C.; Lenke, H. et al. (1999): Mineralization of 2,4- and 2,6-dinitrotoluene in soil slurries. *Environmental Science & Technology* 33, 1060-1064.
- Noguera, D. R.; Freedman, D. L. (1996): Reduction and acetylation of 2,4-dinitrotoluene by a *Pseudomonas aeruginosa* strain. *Applied & Environmental Microbiology* 62: 2257-2263.
- Oh, B. T.; Shea, P. J.; Drijber, R. A. et al. (2003): TNT biotransformation and detoxification by a *Pseudomonas aeruginosa* strain. *Biodegradation* 14, 309-319.
- Page, H. J.; Heasman, B. R. (1923): Preparation of 2:3, 2:5, and 3:4-dinitrotoluenes. *Journal of the Chemical Society* 123, 3235-3242.
- Parrish, F. W. (1977): Fungal transformation of 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene. *Applied & Environmental Microbiology* 34, 232-233.
- Penman, H. L. (1956): Estimating evaporation. *Transactions American Geophysical Union* 37: 43-50.
- Perrin-Ganier, C.; Portal, J. M.; Benoît, M. et al. (1996): Monitoring isoproturon leaching in the field by drainage and porous cup sampling. *Chemosphere* 32: 2043-2048.
- PGBU Planungsgesellschaft Boden & Umwelt mbH (1990): Ehemalige Sprengstofffabrik Espagit AG - Historisch-deskriptive Untersuchung zur Eingrenzung potentiell kontaminierter Bereiche. Kassel.
- Phatak, P. V.; Gaikar, V. G. (1996): Solubilities of o- and p-chlorobenzoic acids and o- and p-nitroanilines in N,N-dimethylformamide + water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41, 1052-1054.
- Phelan, J. M.; Barnett, J. L. (2001): Solubility of 2,4-dinitrotoluene and 2,4,6-trinitrotoluene in water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 46, 375-376.
- Preuß, J.; Eitelberg, F. (1999): Hallschlag. *Mainzer Geographische Studien* 45.
- Preuß, J.; Eitelberg, F. (1998): Fachliche Stellungnahme (Diskussionsgrundlage) zu Gutachten zu Hallschlag. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, unveröff.
- Preuß, J.; Faßbender, A. (1997): Bericht zum Forschungsprojekt Hallschlag 1997. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, unveröff.
- Preuß, J.; Haas, R. (1987): Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampf- und Nebelstofferzeugung im ehemaligen Deutschen Reich. *Geographische Rundschau* 39, 578-584.
- Preuß, J.; Szöcs, A. (1996): Abschlußbericht zum F & E - Vorhaben „Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des Rüstungsaltsstandortes Stadtallendorf“. Mainz (unveröff. Bericht).
- Rajan, J.; Valli, K.; Perkins, R. et al. (1996): Mineralization of 2,4,6-trinitrophenol (picric acid): characterization and phylogenetic identification of microbial strains. *Journal of Industrial Microbiology* 16, 319-324.
- Richter, E. (1994): Aromatische Amine. In: Marquardt, H.; Schäfer, S. G. (Hrsg.) (1994): Lehrbuch der Toxikologie. Mannheim u. a.: BI Wissenschaftsverlag.
- Riesbeck, F.; Koehler, P. (1996): Rüstungsaltslast Hallschlag - Teil II - Problemstellungen und Lösungsansätze zur Sicherung und Sanierung des Standorts. In: Brandt, A.; Beudt, J.; Bousonville, R. (1996): Rüstungsaltslasten - Untersuchung, Probenahme und Sanierung. Heidelberg: Springer, 187-191.

- Ro, K. S.; Venugopal, A.; Adrian, D. D. et al. (1996): Solubility of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in water. *Journal of Chemical & Engineering Data* 41: 758-761.
- Saupe, A. (1999): High-rate biodegradation of 3- and 4-nitroaniline. *Chemosphere* 39: 2325-2346.
- Schereschewsky, J. W. (1918): Trinitrotoluol: practical points in its safe handling. Washington, D.C.: GPO.
- Schneider, U.; Weingran, C.; Wolf, M. (1996): Einstieg in die Bodensanierung an den hessischen Rüstungsaltsstandorten. *TerraTech* 2, 40-43.
- Schmidt, T. C.; Steinbach, K.; Löw, E. v. et al. (1998): Highly polar metabolites of nitroaromatic compounds in ammunition wastewater. *Chemosphere* 37, 1079-1090.
- 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 & Bioanalytical Chemistry* 378, 926-931.
- Schoene, K.; Bruckert, H. J.; Steinhanses, J. (1995): Analytik Kampfstoff-kontaminierter Rüstungsaltslasten. Berlin: Erich Schmidt.
- Schoenmuth, B. W.; Pestemer, W. (2004): Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 1: Literature overview and research concept. *ESPR Environmental Science & Pollution Research* 11, 273-278.
- Schrödter, H. (1985): Verdunstung. Berlin u. a.: Springer.
- Schumacher, J. G.; Sutley, S. J.; Cathcart, J. D. (1993): Geochemical data for the Weldon Spring training area and vicinity property, St. Charles County, Missouri, 1990-92. U.S. Geological Survey Open-file report 93-153. Rolla.
- Semmel, A. (1964): Junge Schuttdecken in hessischen Mittelgebirgen. *Notizblatt des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung zu Wiesbaden* 92, 275-285.
- Semmel, A. (1994): Zur umweltgeologischen Bedeutung von Hangsedimenten in deutschen Mittelgebirgen. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* 145, 225-232.
- Sheremata, T. W.; Hawari, J. (2000): Cyclodextrins for desorption and solubilization of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites from soil. *Environmental Science & Technology* 34, 3462-3468.
- Spanggard, R. J.; Gibson, B. W.; Keck, R. G. et al. (1982): Effluent analysis of wastewater generated in the manufacture of 2,4,6-trinitrotoluene. *Environmental Science & Technology* 16, 229-232.
- Spanggard, R. J.; Spain, J. C.; Nishino, S. F. et al. (1991): Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by a *pseudomonas* sp. *Applied & Environmental Microbiology* 57, 3200-3205.
- Spiegel, K. (1998): Kontamination von Grundwasser durch Rüstungsaltslasten - Entwicklung analytischer Methoden und Bewertung der Belastung am Beispiel einer ehemaligen Sprengstofffabrik. Geesthacht: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.
- SSUL Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landentwicklung (1997): Simulation von Grundwasserströmungs- und transportprozessen im Rahmen der Altlastenbearbeitung. Dresden: Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landentwicklung.
- Synowietz, C.; Schäfer, K. (1984): Chemikerkalender. Berlin u.a.: Springer.

- Szöcs, A. (1999): Geoökologische Systemanalyse und Bestimmung der Nitroaromaten-Mobilität auf dem großflächigen Rüstungsaltsstandort Stadtallendorf bei Marburg. Göttingen: Cuvillier.
- Talmage, S. S.; Opresko, D. M.; Maxwell, C. J. et al. (1999): Nitroaromatic munition compounds: environmental effects and screening values. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology* 161, 1-156.
- Tharakan, J. P.; Gordon, J. A. (1999): Cometabolic biotransformation of trinitrotoluene (TNT) supported by aromatic and non-aromatic cosubstrates. *Chemosphere* 38, 1323-1330.
- Thieme, J.; Haas, R.; Kopecz, P. (1996): Bestandsaufnahme von Rüstungsaltslastverdachtsstandorten in der Bundesrepublik Deutschland. Band 1: Bericht. UBA-Text 25/96. Berlin: Umweltbundesamt.
- Thieme, J. (1998): Umweltrelevante und technische Aspekte der Zerlegung von Munition und Waffen nach dem 1. Weltkrieg. UBA-Text 99/3. Berlin: Umweltbundesamt.
- Thorne, P. G.; Jenkins, T. F. (1995): Development of a field method for quantifying ammonium picrate and picric acid in soil and water. Special Report 95-20. Hanover: U.S. Army CRREL.
- Thurrow, K.; Stoll, N.; Thurrow, K. et al. (1997): Randbedingungen bei der Kampfstoffvernichtung - Dioxinentstehung. Rostock: Universität Rostock, Institut für Automatisierungstechnik.
- Track, T. (1997): Das Transportverhalten von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und 1,3-Dinitrobenzol (DNB) in der ungesättigten Bodenzone. Experimentelle Studien und Modelle. Diss. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Umweltbundesamt (1999): Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten. Berlin: Schmidt.
- Urbanski, T. (1985): Chemistry and technology of explosives. Bd. 1. Oxford u.a.: Pergamon.
- US EPA (1994): Method 8330 - Nitroaromatics and nitramines by high performance liquid chromatography (HPLC).
- Valli, K.; Brock, B. J.; Joshi, D. K. et al. (1992): Degradation of 2,4-dinitrotoluene by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied & Environmental Microbiology* 58, 221-228.
- Voegtlin, C.; Hooper, C. W.; Johnson, J. M. (1920): Trinitrotoluene poisoning - its nature, diagnosis, and prevention. *Hygienic Laboratory Bulletin* 126, 7-182.
- Vorbeck, C.; Lenke, H.; Fischer, P. et al. (1998): Initial reductive reactions in aerobic microbial metabolism of 2,4,6-trinitrotoluene. *Applied & Environmental Microbiology* 64, 246-252.
- Walsh, M. E.; Ranney, T. A. (1998): Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in water using SPE and GC-ECD. Special Report 98-2. Hanover: U.S. Army CRREL.
- Walsh, M. E.; Ranney, T. A. (1999): Determination of nitroaromatic, nitramine, and nitrate ester explosives in soil using GC-ECD. Special Report 99-12. Hanover: U.S. Army CRREL.

- Ward, E. R.; Johnson, C. D.; Day, L. A. (1959): Polynitronaphthalenes. Part II. A quantitative study of the nitration of 1- and 2-nitronaphthalene and of 1:5-dinitronaphthalene. *Journal of the Chemical Society*, 487-493.
- Warrelmann, J.; Koehler, H.; Frische, T. et al. (2000): Erprobung und Erfolgskontrolle eines Phytoremediationsverfahrens zur Sanierung Sprengstoff-kontaminierter Böden. Teil I: Konzeption und Einrichtung eines Freilandexperimentes. *UWSF Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 12, 351-357.
- Won, W. D.; Heckly, R. J.; Glover, D. J. et al. (1974): Metabolic disposition of 2,4,6-trinitrotoluene. *Applied Microbiology* 27, 513-516.
- Wyman, J. F.; Guard, H. E.; Won, W. D. et al. (1979): Conversion of 2,4,6-trinitrophenol to a mutagen by *pseudomonas aeruginosa*. *Applied & Environmental Microbiology* 37, 222-226.

Anhang

Anhang 1: Eigenschaften und Schwellenwerte der in Hallschlag gefundenen Schadstoffe

Anhang 2: Bezugsquellen der eingesetzten Standards und Identifizierung dieser Stoffe in den Probenmaterialien aus Hallschlag

Anhang 3: Beprobungszeiträume und Probenmengen der Meßstellen

Anhang 4: Ergebnisse der Bodenanalytik der Rammkernproben

Anhang 5: Ergebnisse der Bodenanalytik der Abdeckungsproben

Anhang 6: Ergebnisse der Bodenanalytik der Stechzylinderproben der Abdeckung

Anhang 7: HPLC-Chromatogramme typischer Bodenwasserextrakte ($\lambda=230$ nm)

Anhang 8: Beschreibungen der Bodenprofile

Anhang 9: Ergebnisübersicht zu den klimatologisch-hydrologischen Berechnungen für den Standort Hallschlag (611 m ü. NN)

Anhang 10: Gebäudeliste des Werkes Hallschlag (Preuß; Eitelberg 1999)

Anhang 1: Eigenschaften und Schwellenwerte der in Hallschlag gefundenen Schadstoffe

Quellen	CAS-Nr.	Wasserlöslichkeit (mg/l)	K _p -Wert (L/kg)	V-Wert mg/kg	P-Wert mg/kg	TWV-Wert µg/l	TWT-Wert µg/l	Eingreifwert µg/l	P-I mg/kg	P-II mg/kg	P-III mg/kg	P-IV mg/kg	Carcinogenität
		[1-9]	[10]	[11-12]					[13]				[14]
Aminonitrotoluole													
2-Amino-4-nitrotoluol	99-55-8	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	–	–	2
2-Amino-6-nitrotoluol	603-83-8	–	–	–	–	0,1	–	–	–	–	–	–	–
4-Amino-2-nitrotoluol	119-32-4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	35572-78-2	–	2900	1,0	–	0,1	–	–	20	40	100	200	–
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	19406-51-0	42 (25°C)	125	1,0	–	0,1	–	–	20	40	100	200	–
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	6629-29-4	1597 (25°C)	3,5	1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitroaniline													
2-Nitroanilin	88-74-4	1000 (30°C)	8,4	1,0	–	0,1	3,0	–	–	–	–	–	–
3-Nitroanilin	99-09-2	900 (25°C)	3,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
4-Nitroanilin	100-01-6	600 (25°C)	13,5	1,0	120	0,1	3,0	–	–	–	–	–	3 A
3,5-Dinitroanilin	618-87-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrobenzoesäuren													
2,4-Dinitrobenzoesäure	610-30-0	18490 (25°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrobenzole													
1,2-Dinitrobenzol	528-29-0	140 (Raumtemp.)	4,2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 B
1,3-Dinitrobenzol	99-65-0	525 (Raumtemp.)	4500	1,0	6	0,1	0,1	–	15	30	75	150	3 B
1,3,5-Trinitrobenzol	99-35-4	278 (15°C)	> 60000	1,0	–	0,1	0,1	–	–	–	–	–	–
Nitronaphthaline													
1-Nitronaphthalin	86-57-7	50 (18°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 B
1,5-Dinitronaphthalin	605-71-0	58 (12°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 B
1,8-Dinitronaphthalin	602-38-0	34 (15°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	3 B
1,3,5-Trinitronaphthalin	2243-94-9	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3,8-Trinitronaphthalin	2364-46-7	18 (15°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,4,5-Trinitronaphthalin	2243-95-0	40 (15°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrophenole													
2-Nitrophenol	88-75-5	1076 (15,6°C)	45	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Nitrotoluole													
2,4-Dinitrotoluol	121-14-2	188 (22°C)	7400	1,0	80	0,1	3,0	2	3	6	15	50	2
2,6-Dinitrotoluol	606-20-2	–	125	1,0	–	0,1	–	–	0,2	0,4	1	5	2
2,4,6-Trinitrotoluol	118-96-7	115 (23°C)	21500	1,0	20	0,1	1,0	10	20	40	100	200	3 B
Phenole													
2-Naphthol	135-19-3	570 (25°C)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ STV	–	–	–	5,0	–	0,5	10	–	–	–	–	–	–

Quellen zu Anhang 1:

- [1] Achard et al. (1996)
- [2] Claus & Halberstadt (1880)
- [3] Desvergues (1925)
- [4] Desvergues (1926)
- [5] Lobry de Bruyn (1894)
- [6] Phatak & Gaikar (1996).
- [7] Phelan & Barnett (2001)
- [8] Sheremata & Hawari (2000)
- [9] Synowietz & Schäfer (1984)
- [10] Haderlein et al. (1996)
- [11] Dieter (1994)
- [12] Köppler et al. (1999)
- [13] Umweltbundesamt (1999)
- [14] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2005)

Anhang 2: Bezugsquellen der eingesetzten Standards und Identifizierung dieser Stoffe in den Probenmaterialien aus Hallschlag

Substanz	Bezugsquelle	Identifikation in Hallschlag
Nitroaromaten		
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	Promochem	quantitativ bestimmt
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	Promochem	quantitativ bestimmt
2-Amino-4-nitrobenzoesäure	Ehrenstorfer	n.g.
2-Amino-3-nitrotoluol	Riedel-de Haen	n.g.
2-Amino-4-nitrotoluol	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
2-Amino-5-nitrotoluol	Fluka	n.g.
2-Amino-6-nitrotoluol	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
3-Amino-4-nitrotoluol	Aldrich	n.g.
4-Amino-2-nitrotoluol	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
4-Amino-3-nitrotoluol	Riedel-de Haen	n.g.
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	Promochem	quantitativ bestimmt
2,6-Diamino-4-nitrotoluol	Ehrenstorfer	nur qualitativ identifiziert
2,4-Diaminotoluol	Fluka	n.g.
2,6-Diaminotoluol	Riedel-de Haen	n.g.
3,5-Dinitroanilin	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
2,4-Dinitroanisol	Synthese (Holleman 1902)	n.g.
2,6-Dinitrobenzaldehyd	Aldrich	n.g.
2,4-Dinitrobenzoesäure	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
1,2-Dinitrobenzol	Aldrich	quantitativ bestimmt
1,3-Dinitrobenzol	Merck	quantitativ bestimmt
1,4-Dinitrobenzol	Aldrich	n.g.
1,3-Dinitronaphthalin	Aldrich	n.g.
1,5-Dinitronaphthalin	Aldrich	quantitativ bestimmt
1,8-Dinitronaphthalin	Aldrich	quantitativ bestimmt
4,6-Dinitro-o-cresol	Fluka	n.g.
2,4-Dinitrophenol	Merck	n.g.
2,6-Dinitrophenol	Riedel-de Haen	n.g.
3,5-Dinitrophenol	Ehrenstorfer	n.g.
2,3-Dinitrotoluol	Riedel-de Haen	nur qualitativ identifiziert
2,4-Dinitrotoluol	Merck	quantitativ bestimmt
2,5-Dinitrotoluol	Synthese (Page & Heasman 1923)	n.g.
2,6-Dinitrotoluol	Aldrich	quantitativ bestimmt
3,4-Dinitrotoluol	Aldrich	nur qualitativ identifiziert
3,5-Dinitrotoluol	Promochem	nur qualitativ identifiziert
2-Nitroanilin	Aldrich	quantitativ bestimmt
3-Nitroanilin	Merck	quantitativ bestimmt
4-Nitroanilin	Fluka	quantitativ bestimmt
Nitrobenzol	Fluka	nur qualitativ identifiziert
1-Nitronaphthalin	Aldrich	n.g.
2-Nitronaphthalin	ULTRA Scientific	n.g.
5-Nitro-o-cresol	Aldrich	n.g.
2-Nitrophenol	Riedel-de Haen	quantitativ bestimmt
3-Nitrophenol	Aldrich	n.g.
4-Nitrophenol	Fluka	nur qualitativ identifiziert
2-Nitrotoluol	Fluka	n.g.
3-Nitrotoluol	Fluka	n.g.
4-Nitrotoluol	Fluka	n.g.
1,2-Phenylendiamin	Fluka	n.g.
1,3-Phenylendiamin	Aldrich	n.g.
1,4-Phenylendiamin	Aldrich	n.g.
Pikraminsäure	Synthese (Fierz-David & Blangey 1946)	n.g.
Pikrinsäure	Fluka	n.g.
Tetryl	Dynamit Nobel	n.g.
1,3,5-Trinitrobenzol	Supelco	quantitativ bestimmt
1,3,5-Trinitronaphthalin	Synthese (Ward et al. 1959)	quantitativ bestimmt
1,3,8-Trinitronaphthalin	Synthese (Hodgson et al. 1945)	quantitativ bestimmt
1,4,5-Trinitronaphthalin	Synthese (Ward et al. 1959)	quantitativ bestimmt
2,3,4-Trinitrotoluol	Promochem	n.g.
2,4,5-Trinitrotoluol	Promochem	n.g.
2,4,6-Trinitrotoluol	Dynamit Nobel	quantitativ bestimmt
Arsenorganika		
Bis[diphenylarsin]oxid	Synthese (Blicke & Smith 1929)	n.g.
Phenylarsfluoren	Synthese (Blicke & Cataline 1938)	n.g.
Triphenylarsin	Aldrich	n.g.
Sonstige		
1-Naphthol	Fluka	n.g.
2-Naphthol	Merck	quantitativ bestimmt

n.g.=nicht gefunden

Anhang 3: Beprobungszeiträume und Probenmengen der Meßstellen

Station	Erstprobe	Letztprobe	Probenzahl	Probenmenge (l)
Drainage 1	30.01.2002	08.05.2002	5	—
Drainage 2	27.03.2002	04.07.2002	7	—
Drainage 3	24.10.2002	18.12.2002	3	—
Drainage 4	07.12.2001	06.02.2002	3	—
Drainage 5	07.12.2001	27.03.2002	7	—
Drainage 6	14.03.2002	04.03.2004	39	—
Drainage 7	27.02.2002	04.03.2004	39	—
Drainagen, sonstige	30.01.2002	29.04.2003	5	—
Summe			108	—

Station	Erstprobe	Letztprobe	Probenzahl	Probenmenge (l)
A 1	22.11.2002	25.06.2003	7	1,1
A 2	22.11.2002	24.07.2003	14	3,2
A 3	22.11.2002	24.07.2003	11	2,9
A 6	26.02.2003	29.04.2003	3	0,5
Nrd 1/1	14.03.2002	04.03.2004	25	6,3
Nrd 1/2	27.02.2002	04.03.2004	34	11,3
Nrd 1/3	15.02.2002	11.02.2004	34	(11,2)
Nrd 2/1	15.02.2002	04.03.2004	36	(12,6)
Nrd 2/2	15.02.2002	06.11.2003	31	(7,2)
Nrd 2/3	17.05.2002	06.11.2003	25	7,2
Nrd 3/1	27.02.2002	04.12.2003	30	8,9
Nrd 3/2	14.03.2002	08.11.2002	8	1,0
Nrd 4/1	14.03.2002	24.07.2003	20	5,7
Nrd 4/2	15.02.2002	08.11.2002	19	(4,7)
Nrd 4/3	17.05.2002	06.11.2003	21	6,8
Nrd 5/2	27.02.2002	04.12.2003	32	11,2
Nrd 6/2	27.02.2002	18.12.2002	22	5,8
Nrd 7/3	04.07.2002	04.12.2003	24	8,0
Nrd 8/3	12.09.2002	14.05.2003	2	0,3
Nrd 9/3	04.07.2002	24.07.2003	19	7,0
Süd 1/1	07.12.2001	11.02.2004	29	(8,7)
Süd 1/2	07.12.2001	04.03.2004	29	(6,7)
Süd 1/3	07.12.2001	04.12.2003	43	(11,1)
Süd 2/1	27.03.2002	09.10.2002	13	3,1
Süd 2/2	14.03.2002	18.12.2002	21	6,5
Süd 3/1	14.01.2002	04.03.2004	39	(9,8)
Süd 3/2	14.01.2002	04.03.2004	37	(9,3)
Süd 3/3	08.05.2002	24.07.2003	23	(5,6)
Süd 4/1	30.01.2002	04.03.2004	33	(6,6)
Süd 4/2	12.12.2001	04.03.2004	40	(9,8)
Süd 4/3	27.02.2002	26.02.2003	8	1,7
Süd 5/1	27.03.2002	04.07.2002	8	1,0
Süd 5/2	10.04.2002	19.06.2002	6	1,6
Süd 6/3	14.08.2002	04.03.2004	25	7,4
Süd 7/1	26.06.2003	10.07.2003	2	0,1
Süd 7/2	04.12.2002	24.07.2003	12	2,9
Summe			785	(214,6)

Probenmengen in Klammern = Daten unvollständig

Anhang 4: Ergebnisse der Bodenanalytik der Rammkernproben

Probe	Horizont	UK	pH	Glühv.	Bodenart	T	fU	mU	gU	ffS	fS	mS	gS
		cm	(CaCl ₂)	%		%	%	%	%	%	%	%	%
Hae2 RK/1	Ap	20	5,2	10,6	Lu	28,1	12,0	19,2	19,8	5,5	3,9	5,6	6,0
Hae2 RK/2	Bv	70	4,3	1,5	Ls2	17,8	8,9	15,4	25,3	7,5	5,7	9,4	10,1
Hae2 RK/3	Sw-Bv	100	4,0	0,9	Uls	15,9	8,7	16,8	26,9	6,9	5,0	11,7	8,0
Hae2 RK/4	II Cv	105	4,0	1,0	Lu	26,3	10,9	16,7	23,6	5,4	3,3	5,3	8,4
Hae2 RK/5	II Cv-Sd	145	4,1	1,0	Lt2	25,7	10,0	16,0	18,8	4,6	3,0	10,0	12,0
Que2 RK/1	rAp	20	5,5	6,8	Lt2	29,0	11,3	15,0	17,0	9,3	7,6	6,7	4,0
Que2 RK/2	Sw	70	4,8	2,9	Lt2	30,1	12,1	14,9	19,1	8,4	7,0	6,5	1,9
Que2 RK/3	Sw	100	4,6	2,0	Lt2	26,4	10,0	11,1	14,3	11,8	7,9	11,4	7,1
Que2 RK/4	II Sd	125	5,9	1,4	Ls3	21,5	8,7	13,1	16,5	8,1	5,8	11,6	14,7
Que2 RK/5	II Sd-Cv	160	6,3	1,2	Ls3	22,3	8,2	12,5	11,0	6,6	5,5	13,9	19,9
Que2 RK/6	II Sd-Cv	200	5,7	1,0	Ls4	19,4	11,1	9,2	8,9	6,5	5,5	19,0	20,4
Que2 RK/7	II Sd-Cv	230	5,7	0,9	Ls3	19,9	10,4	9,7	12,2	5,6	4,5	15,2	22,5
Que2 RK/8	II Sd-Cv	260	5,9	0,9	Ls3	17,2	9,0	10,3	11,2	6,2	6,0	18,0	22,0

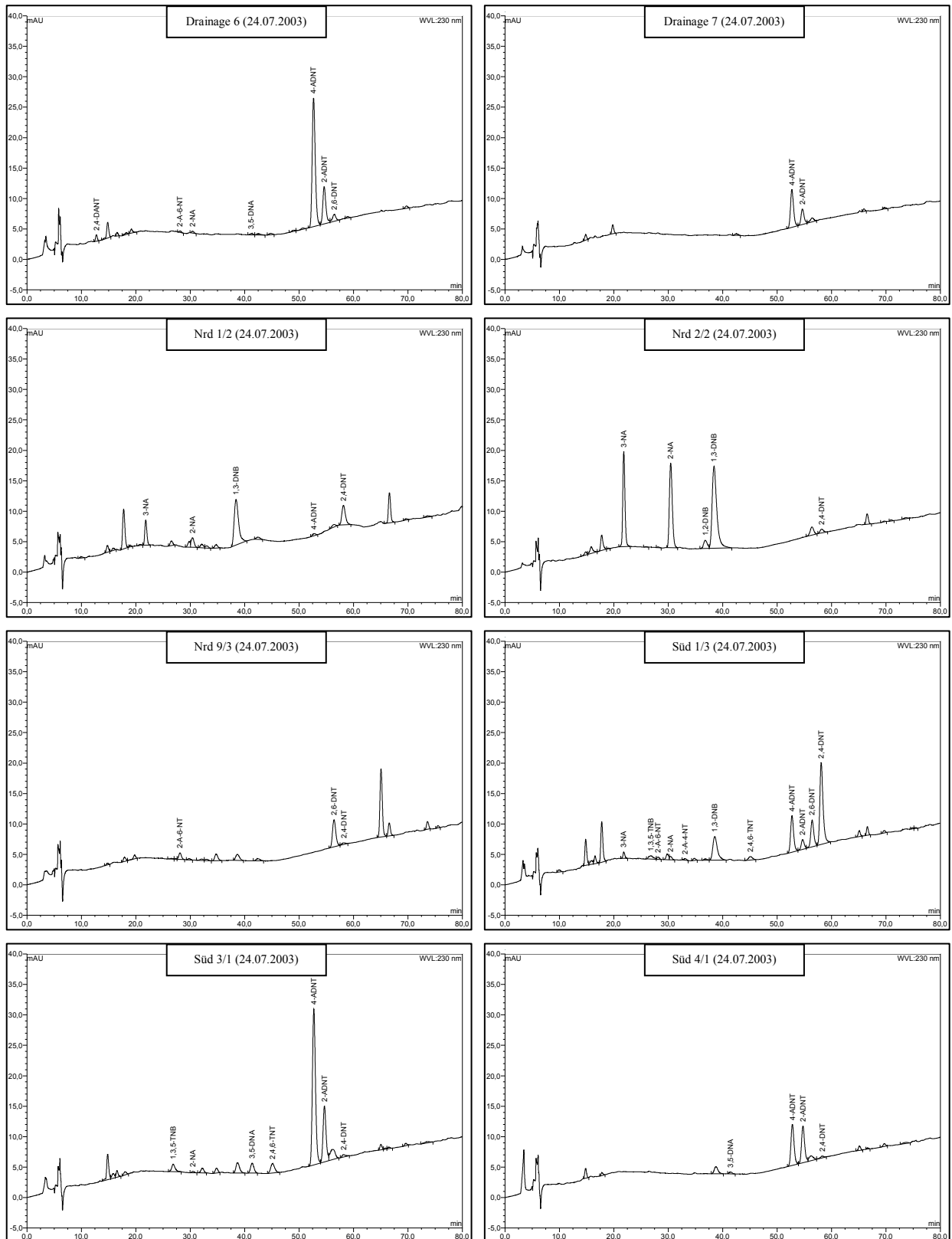
Anhang 5: Ergebnisse der Bodenanalytik der Abdeckungsproben

Standort	Datum	Rechtswert	Hochwert	STV-Schnelltest	pH (CaCl2)	Bodenart	T	fU	mU	gU	Σ U	ffS	fs	mS	gS	Σ S	Gesamt	Glühverlust	
							%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	26.03.2005	2529664	5578698	negativ	4,6	ls2	23,6	11,5	17,6	17,6	46,6	9,2	6,1	8,4	6,0	29,8	100,0	5,8	
2	26.03.2005	2529621	5578674	negativ	5,9	ls2	21,3	10,4	16,6	20,5	47,6	11,8	7,7	7,7	3,9	31,1	100,0	8,1	
3	26.03.2005	2529578	5578637	negativ	5,4	lt2	26,7	13,9	17,8	17,4	49,1	6,2	3,3	5,9	8,9	24,2	100,0	5,8	
4	26.03.2005	2529523	5578589	negativ	5,6	ls2	23,2	13,0	19,2	16,2	48,4	5,4	3,4	7,7	12,0	28,5	100,0	5,9	
5	26.03.2005	2529425	5578536	positiv	5,2	ls2	23,2	11,5	17,9	18,9	48,3	8,6	4,8	7,2	7,8	28,5	100,0	4,8	
6	26.03.2005	2529375	5578497	negativ	5,2	ls2	18,3	9,7	14,4	18,9	43,0	11,5	8,6	11,8	6,9	38,7	100,0	5,4	
7	26.03.2005	2529446	5578458	negativ	4,9	ls2	23,6	11,7	16,6	17,8	46,1	9,5	5,9	8,5	6,3	30,2	100,0	4,8	
8	26.03.2005	2529527	5578503	negativ	4,7	ls2	17,6	9,6	16,2	22,3	48,1	14,5	8,9	8,7	2,1	34,3	100,0	5,2	
9	26.03.2005	2529644	5578589	negativ	4,7	ls3	18,4	6,5	11,7	15,0	33,2	12,3	8,8	14,0	13,3	48,4	100,0	4,3	
10	26.03.2005	2529682	5578642	negativ	4,6	ls2	23,6	11,6	16,6	20,1	48,3	9,0	5,3	7,5	6,3	28,1	100,0	5,2	
MW							22,0	10,9	16,5	18,5	45,9	9,8	6,3	8,7	7,3	32,2	100,0	5,5	

Anhang 6: Ergebnisse der Bodenanalytik der Stechzylinderproben der Abdeckung

Stechzylinderproben		Feinbodenanteil											
Zylindernr.	Datum	Standort	Rechtswert	Hochwert	Entnahmetiefe [cm]	Rohdichte, tr. [g/cm ³]	FP [Vol.-%]	MP [Vol.-%]	enge GP [Vol.-%]	weite GP [Vol.-%]	Grobboden [Vol.-%]	Feinbodenanteil	enge GP [Vol.-%]
1	26.03.2005	1	2529664	5578698	5-10	1,44	14,9	18,4	1,7	12,9	11	16,8	20,6
2	26.03.2005	1	2529664	5578698	10-15	1,33	14,9	18,1	1,9	13,0	7	16,1	19,5
5	26.03.2005	3	2529578	5578637	5-10	1,35	14,9	16,2	1,5	15,3	13	17,2	18,6
6	26.03.2005	3	2529578	5578637	10-15	1,45	14,9	18,7	2,2	12,1	13	17,2	21,4
7	26.03.2005	4	2529523	5578589	5-10	1,25	14,9	16,1	1,8	15,1	13	17,2	18,4
8	26.03.2005	4	2529523	5578589	10-15	1,35	14,9	21,2	1,5	10,3	15	17,6	24,9
9	26.03.2005	5	2529425	5578536	10-15	1,40	14,9	12,8	1,7	18,5	16	17,8	15,2
10	26.03.2005	5	2529425	5578536	15-20	1,49	14,9	8,7	1,9	22,3	8	16,2	9,4
11	26.03.2005	6	2529375	5578497	5-10	1,31	14,9	13,8	2,5	16,7	10	16,6	15,3
13	26.03.2005	6	2529375	5578497	15-20	1,16	14,9	15,2	2,8	15,0	6	15,9	16,2
14	26.03.2005	7	2529446	5578458	10-15	1,43	14,9	15,6	2,3	15,2	10	16,6	17,3
15	26.03.2005	7	2529446	5578458	15-20	1,45	14,9	16,1	2,1	14,8	8	16,2	17,5
16	26.03.2005	8	2529527	5578503	5-10	1,32	14,9	19,1	2,7	11,2	1	15,1	19,3
17	26.03.2005	8	2529527	5578503	10-15	1,25	14,9	17,0	2,2	13,7	0	14,9	17,0
18	26.03.2005	9	2529644	5578589	5-10	1,42	11,6	13,9	2,1	18,8	20	14,5	17,4
19	26.03.2005	10	2529682	5578642	5-10	1,46	14,9	18,6	1,8	12,5	5	15,7	19,6
MW						1,37	14,7	16,2	2,0	14,8	10	16,3	18,0

Anhang 7: HPLC-Chromatogramme typischer Bodenwasserextrakte ($\lambda=230$ nm)



Anhang 8: Beschreibungen der Bodenprofile

Bohrpunkt	Rechtswert	Hochwert	UK (cm)	Horizont	Bodenart	Probe	Kerze	Bemerkung	Bodentyp
A 1	2529506	5578456	85			A 1/1		Abdeckung	Kolluvisol
			90			A 1/2		Abdeckung, schwarze Schicht (Asche oder Teer)	
			135			A 1/3		Abdeckung	
			140	II Cv		A 1/4	A 1	ehemalige Geländeoberfläche	
A 2	2529508	5578500	45			A 2/1		Abdeckung	Kolluvisol
			95			A 2/2		Abdeckung	
			105			A 2/3		Abdeckung, schwarze Schicht ähnlich A1	
			135	Cv		A 2/4	A 2	Grenze zur alten Oberfläche kaum erkennbar	
A 3	2529466	5578568	100			A 3/1		Abdeckung	Kolluvisol
			170			A 3/2		Abdeckung	
			190	II fAh		A 3/3	A 3	leicht rostfleckig	
			200	Bv		A 3/4		Abdeckung	
A 4	2529430	5578565	40			A 4/1		Abdeckung, rötlich	Kolluvisol
			80			A 4/2		Abdeckung, gelblich-rötlich, steinig	
			110			A 4/3		Abdeckung, gelblich-rötlich, steinig	
			120	Cv		A 4/4		grün-gelblich	
A 5	2529406	5578553	50			A 5/1		Abdeckung	Kolluvisol
			100			A 5/2		Abdeckung	
			155			A 5/3		Abdeckung	
A 6	2529391	5578542	35			A 6/1		Abdeckung	Kolluvisol
			70			A 6/2		Abdeckung	
			80	fAh		A 6/3			
			100	Cv		A 6/4	A 6		
Nrd 1	2529486	5578849	20	Ah	Lt2	Nrd 1/1			Braunerde-Pseudogley
			85	Bv	Lt2	Nrd 1/2			
			100	Sw	Lt2	Nrd 1/3			
			200				Nrd 1/1		
			200				Nrd 1/2	Bohrverlust durch Wassereinspülung	
			300				Nrd 1/3	Bohrverlust durch Wassereinspülung	
Nrd 2	2529495	5578761	35	Ah	Lu	Nrd 2/1		Profil aus Schrägbohrungen zusammengesetzt	Hanggley
			71	sGor-Sw	Lt2	Nrd 2/2			
			106	sGr	Lt2	Nrd 2/3	Nrd 2/1		
			141	sGr	Lu3	Nrd 2/4			
			177	sGr	Lt2	Nrd 2/5		sandige Lagen, bei 134 cm tonige Linse	
Nrd 2a	2529495	5578761	30	Ah	Lt2	Nrd 2/1		Senkrechthohlung	Pseudogley-Gley
			40	Sw-Bv	Lt2	Nrd 2/2			
			85	Sw-Bv	Lt2	Nrd 2/3			
			140	sSd	Lt3	Nrd 2/4		rötlich/braun marmoriert nach unten heller	
			150	sSw-Cv	Sl4	Nrd 2/5		Sandband, Fe/Mn-Konkretionen	
			200	sSd-Gr	Lt3	Nrd 2/6		humoses Material, fossiler Boden oder Wechsel in Klerfschicht	
			250	Cv-Gor	Lt3	Nrd 2/7			
			300	Cv-Gor	Lt3	Nrd 2/8	Nrd 2/3	grau-rot marmoriertes Material	

Anhang 8: Fortsetzung

Bohrpunkt	Rechtswert	Hochwert	UK (cm)	Horizont	Bodenart	Probe	Kerze	Bemerkung	Bodentyp
Nrd 3	2529424	5578733	28	Ah	Lt2	Nrd 3/1		vernässte Fläche, Profil zeichnet schlecht	Pseudogley
			71	sSw	Lt2	Nrd 3/2			
			106	sSw	Lt2	Nrd 3/3	Nrd 3/1		
			141	sSd-Go	Lt2	Nrd 3/4			
			177	II sSd-Go	Lt3	Nrd 3/5	Nrd 3/2		
Nrd 3a	2529424	5578733	20	Ah	Lu	Nrd 3b/1			Gley-Pseudogley
			60	Sw-Bv	Lu	Nrd 3b/2		hell-rötlich marmoriert	
			120	Sd	Tu2	Nrd 3b/3		Bohrverlust, Wasser	
			190						
			200	sGo-Cv	Lt2	Nrd 3b/4			
			300	sGo-Cv	Lt2	Nrd 3b/5			
Nrd 4	2529444	5578789	32	Ah	Lt2	Nrd 4/1			Pseudogley
			71	Bv-Sw	Lt2	Nrd 4/2		leicht marmoriert	
			106	Sw	Ls2	Nrd 4/3	Nrd 4/1	nach unten zunehmender Grusanteil	
			141	Sw	Ls3	Nrd 4/4		Wasser ab 106 cm	
			177	Sd-Cv	Lt3	Nrd 4/5	Nrd 4/2	rötlicher Verwitterungshorizont	
Nrd 4a	2529444	5578789	30	Ah	Lt2	Nrd 4/1			Pseudogley
			80	Sw	Lt2	Nrd 4/2		rötlich grau marmoriert	
			100	Cv	Ls2	Nrd 4/3		gelbe Sandlage	
			150	Sw	Ls2	Nrd 4/4		rötlich gelb	
			230	Sd	Lt3	Nrd 4/5		rötlich grau marmoriert	
			300	sGo-Sd	Lt3	Nrd 4/6	Nrd 4/3	grau-gelblich, Mn-Konkretionen, Wasser in Bohrung	
Nrd 5	2529583	5578821	30	Ah	Lt2	Nrd 5/1			Braunerde-Pseudogley
			50	Bv	Lt2	Nrd 5/2			
			100	Sw	Lt2	Nrd 5/3		Vernässung ab 70 cm	
			200	Sw	Lt2	Nrd 5/4	Nrd 5/2	100-160 cm Bohrverlust durch Wasser	
Nrd 6	2529721	5578914	30	Ah	Lt2	Nrd 6/1			Braunerde-Regosol
			100	Bv-Cv	Lt3	Nrd 6/2		Trennung zwischen Bv und Cv nur schwer möglich, da Profil schlecht zeichnet	
			200	Cv	Lt4	Nrd 6/3		Vernässung ab 160 cm	
Nrd 6a	2529721	5578914	30	Ah	Lu	Nrd 6b/1			Braunerde
			120	Bv	Lu	Nrd 6b/2			
			160	II Bt	Lt3	Nrd 6b/3	Nrd 6/2		
			200	III Cv	Lt2	Nrd 6b/4		trocken	
Nrd 7	2529199	5578570	20	Ah	Lu	Nrd 7/1			Pseudogley
			70	sSw	Ls2	Nrd 7/2			
			80	II sSd	Lt3	Nrd 7/3			
			115	III sSw-Cv	Lt3	Nrd 7/4		dunkelrot	
			160	III sSw-Cv	SI3	Nrd 7/5		schwach marmoriert	
			200	III sSw-Cv	SI3	Nrd 7/6		schwach marmoriert	
			240	III sSw-Cv	SI2	Nrd 7/7	Nrd 7/3	gelblich marmoriert, Wasser ab 220 cm gestört durch Viehtritt	
Nrd 8	2529319	5578616	10	Ah	Lu				Pseudogley-Braunerde
			75	Sw-Bv	Lu	Nrd 8/2			
			110	Sw-Bv	Lu	Nrd 8/3		schwache Rostfleckung	
			160					Bohrverlust	
			200	II Cv	Lt3	Nrd 8/4		Profil insgesamt sehr trocken aber mit hydromorphen Merkmalen	
			250	II Cv	Lt3	Nrd 8/5			
			300	II Cv	Lt3	Nrd 8/6	Nrd 8/3		

Anhang 8: Fortsetzung

Bohrpunkt	Rechtswert	Hochwert	UK (cm)	Horizont	Bodenart	Probe	Kerze	Bemerkung	Bodentyp
Süd 1	2529591	5578423	42	Ah	Lu	Süd 1/1		Oberboden gestört	Braunerde
			71	Bv	Lu	Süd 1/2	Süd 1/1		
			106	Cv	L2	Süd 1/3			
			141	Cv	L2	Süd 1/4	Süd 1/2		
			212	Cv	L2	Süd 1/5	Süd 1/3		
Süd 2	2529666	5578367	20	Ap	L2	Süd 2/1			Pseudogley
			60	Sw	Ls4	Süd 2/2			
			100	II Sw-Sd	L2	Süd 2/2a	Süd 2/1		
			120	II Sw-Sd	L2	Süd 2/3			
			180					Bohrverlust/Wassereintritt	
			200	III Cv	L2	Süd 2/4	Süd 2/2	Horizont zeichnet schlecht, keine Graufärbung	
Süd 2 RK	2529666	5578367	20	rAp	L2	Süd 2 RK/1		Bohrung 5 cm Durchmesser	Pseudogley
			70	Sw	L2	Süd 2 RK/2			
			100	Sw	L2	Süd 2 RK/3			
			125	II Sd	Ls3	Süd 2 RK/4			
			160	II Sd-Cv	Ls3	Süd 2 RK/5		Klerfschicht, Ton-/Siltstein	
			200	II Sd-Cv	Ls4	Süd 2 RK/6			
			230	II Sd-Cv	Ls3	Süd 2 RK/7			
			260	II Sd-Cv	Ls3	Süd 2 RK/8			
Süd 3	2529872	5578613	35	Ah	L2	Süd 3/1			Braunerde
			71	Bv	L2	Süd 3/2			
			113	Bv	L2	Süd 3/3	Süd 3/1	Wasser ab 1 m Tiefe	
			156	Cv	L2	Süd 3/4	Süd 3/2		
			212	II Cv	Ls	Süd 3/5	Süd 3/3	Sandsteinlage	
			300	III Sw-Cv	L2	Süd 3/6		Siltstein, Marmoriert mit tonigen Lagen	
Süd 4	2529786	5578537	42	Ap	Lu	Süd 4/1			Braunerde
			99	Bv	Lu	Süd 4/2	Süd 4/1	Wechselagerung rotes/helles Material	
			141	Cv	L2	Süd 4/3	Süd 4/2		
			184	Cv	L2	Süd 4/4	Süd 4/3	Wasser bei ca. 150 cm Tiefe	
Süd 4 RK	2529786	5578537	20	Ap	Lu	Süd 4 RK/1			Pseudogley-Braunerde
			70	Bv	Ls2	Süd 4 RK/2			
			100	Sw-Bv	Uls	Süd 4 RK/3		gräuliches Sand-Tonsteinmaterial, zertrümmertes Anstehendes	
			105	II Cv	Lu	Süd 4 RK/4			
			145	II Cv-Sd	L2	Süd 4 RK/5			
Süd 5			100		L2	Süd 5/1	Süd 5/1	infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung	Kolluvisol
			200		L2	Süd 5/2	Süd 5/2	infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung	Kolluvisol
Süd 6	2529875	5578735	100		L2	Süd 6/1			Kolluvisol
			200	Sd-Cv	L2	Süd 6/2			
			250	II Sd	L2	Süd 6/3	Süd 6/3	Saprolithrest ?	
Süd 7	2529934	5578693	60		L2	Süd 7/1		infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung	Kolluvisol
			120		L2	Süd 7/2	Süd 7/1	infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung	
			180		L2	Süd 7/3	Süd 7/2	infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung, Kerze bei 180 cm	
			200		L2	Süd 7/4		infolge Munitionsräumung stark umgeschichteter Boden mit Auffüllung	

Anhang 9: Ergebnisübersicht zu den klimatologisch-hydrologischen Berechnungen für den Standort Hallschlag (611 m ü. NN)

Zeitraum	Parameter	Berechnungsverfahren	Einheit	Wert
Mittel der Jahre 1953-2004	Jahresniederschlag	DIN 19685	l/m ² x a	1.141
	Jahresmitteltemperatur	DIN 19685	°C	7,1
	Jahresmittel relative Feuchte	DIN 19685	%	87
	Verdunstung (Gras)	Haude (DIN 19685)	l/m ² x a	368
	Verdunstung (Buchen)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	472
	Verdunstung (Fichten)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	669
	Abfluß (Gras)	Haude (DIN 19685)	l/m ² x a	774
	Abfluß (Buchen)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	670
	Abfluß (Fichten)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	472
Hydrologisches Jahr 2004 (11/2003-10/2004)	Jahresniederschlag	DIN 19685	l/m ² x a	1.058
	Jahresmitteltemperatur	DIN 19685	°C	8,0
	Jahresmittel relative Feuchte	DIN 19685	%	83
	Verdunstung (Gras)	Haude (DIN 19685)	l/m ² x a	409
	Verdunstung (Buchen)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	477
	Verdunstung (Fichten)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	693
	Abfluß (Gras)	Haude (DIN 19685)	l/m ² x a	649
	Abflußspende (Gras)	Haude (DIN 19685)	l/s x km ²	20,6
	Abfluß (Buchen)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	581
	Abflußspende (Buchen)	Elling et al. (1990)	l/s x km ²	18,4
	Abfluß (Fichten)	Elling et al. (1990)	l/m ² x a	365
	Abflußspende (Fichten)	Elling et al. (1990)	l/s x km ²	11,6
	Mittlerer Rigolenabfluß pro h		m ³ /h	7,5
	Mittlerer Rigolenabfluß pro a		m ³ /a	65.477
	Mittlerer Rigolenabfluß pro m ² x a		l/m ² x a	504
STV-Austrag Kernzone (2,4,6-TNT+1,3-DNB+2-ADNT+4-ADNT)		kg/a	6,5	

Anhang 10: Gebäudeliste des Werkes Hallschlag (Preuß; Eitelberg 1999)

Gebäudenummer nach Plan 1917/18	Gebäudefunktion nach „Handzeichnung“	Gebäudefunktion nach Fotos identifiziert	Gebäudefunktion nach sonstigen Planunterlagen	Gebäudefunktion nach schriftlichen Quellen
1	Wohlfahrtgebäude	unfertig		Rohbau
2	Hauptbüro			
o.Nr.	Wasserturm (1)			
3	Schlosserei			
4	Schreinerei			
5	Zentralkesselhaus	Feuerwache		Zentralkesselhaus für die Heizungsanlage
6	Magazin			
7	Fehlt			
8	Baubüro			
9	Laboratorium			
10	Dampfkesselhaus			Kesselhaus für die Dampfkessel
11	Schwefelsäureindampf- anlage			Schwefelsäureindampf- anlage
12	Denitrierung			
13	Maschinenhaus			
14				
15	-		Schornstein	
16	-	Kühlturm	Kühlturm	
17	-	Kühlturm	Kühlturm	
18	Säureeinstellung			
19	Nitrierhaus			
20	Säurestation		nicht gleich im Grundriß	
21	Nitrierhaus			
22	Waschhaus mit Schmelzhäuschen			
23				
24	Rektifizierung			Alkohol-Rückgewinnung
25	Lösehaus		Gebäude 25	
26	fehlt			
27	fehlt			
28	fehlt			
29	fehlt			
30	fehlt			
31				
32	Granatenlager			
33	Granatenlager			
34	Trockenschränkanlage			
35	Trockenanlage			
36	Pikrinlager			
37 / 11	Aufenthaltsraum für Männer der Pikrinabteilung			
38 (?)	Kesselhaus			
39	Pressehaus II			
40	Pressehaus I			
41	Lokomobilschuppen			
42	Transformatorienhaus			
43	Neue Schlosserwerkstatt			
44	Klebehaus			
45	Klebehaus			
46	Klebehaus			
47	-			
48 / 13	Aufenthaltsraum für Frauen der Pikrinabteilung			
49	Beamtenhaus VII (an der Straße nach Hallschlag)			
50	-			Entleerungsschuppen
50/1				Entleerungsschuppen
50/2				Entleerungsschuppen
50/3				Entleerungsschuppen

Anhang 10: Fortsetzung

Gebäudenummer	Gebäudefunktion	Gebäudefunktion	Gebäudefunktion	Gebäudefunktion
nach Plan 1917/18	nach „Handzeichnung“	nach Fotos identifiziert	nach sonstigen Planunterlagen	nach schriftlichen Quellen
51	Gießerei			Entleerungsschuppen
52	-	Lagerbunker (noch vorhanden)	Lagerbunker (2 Räume)	
53	-	kleines Becken (?) am unteren Teich des Seifenbaches	Viereck + Nr. 53 (u. U. Wasserpumpe)	
54	-	kleines Becken (?) am mittleren Teich des Seifenbaches (Teich No. 2)	Viereck + Nr. 54 (u. U. Wasserpumpe)	
55 / 5	Anstreicherei			
56	-			
57	Altes Lohnbüro			
58				
59				
60	Beamtenhaus 1			
61	Beamtenhaus 2			
62	Beamtenhaus 3 mit Schuppen			Stallanbau am Beamtenhaus
63	Beamtenhaus 4			
64	Beamtenhaus 5			
65	Beamtenhaus 6 mit Stallgebäude			Stallanbau am Beamtenhaus
66	Beamtenbaracke			
67 (?)	Alte Badeanstalt			
68 (a)	Mädchenheim			
68 (b)	Waschanstalt			
68 (c)	Zentralheizungsanlage			
69	Schuppen			
70	-	Kantine	Baracke (?)	
71	-		Baracke (?)	
72 / 9			Baracke (?)	
73 / 10	Arbeiterbaracke			
74				
75				
76				
77				
78				
79	Pförtnerhäuschen (an der Straße nach Hallschlag)			
80	-	Pförtnerhaus	kleines Gebäude	
81	Pförtnerhäuschen (an der Straße nach Roth)			
82	Wohngebäude (?) und Pförtnerhäuschen		an der Straße nach Krewinkel	
83				
84			kleines Gebäude bei 94	
85	Elektriker- und Bleilöterwerkstatt			
86		Munitionszerlegung	kleines Gebäude bei 51/50	
87				
88		Holzschuppen	Gebäude südlich 35	u.U. Nitrobenzollager
89				
90	Pikrinlagerhaus II			Pikrinlager
91	Granatenlager			Granatenhalle
92	Auftaugebäude			Auftaubassin
93	-			
94			großes Gebäude bei 55	

Anhang 10: Fortsetzung

Gebäudenummer	Gebäudfunktion	Gebäudfunktion	Gebäudfunktion	Gebäudfunktion
nach Plan 1917/18	nach „Handzeichnung“	nach Fotos identifiziert	nach sonstigen Planunterlagen	nach schriftlichen Quellen
95	-	Arbeiterbaracke	Baracke bei 70/71	
96 / 8	Arbeiterbaracke			
97				
98	Pressehaus 3			Pressenhaus
99				
100	-		großes quadratisches Gebäude bei 37	Kesselhaus II
101	-		Erweiterung von 13 Maschinenhaus	Anbau an das Maschinenhaus
102 / 102	Neue Massenspeisung			Massenspeiseraum
103	-		Geb. bei der neuen Massenspeisung	
104	Nebengebäude		Geb. bei der neuen Massenspeisung	
105				
106 / 7	Arbeiterbaracke			
107 / 107	Polizeiüberwachungsgebäude			
108	-		kleines rundes Gebäude	
109 / 112	Arbeiterbaracke			
110	-		Sprengstofflager bei 50	
111 / 6	Arbeiterbaracke			
o.Nr.	im Arbeiterlager (72, 73, 80, 96, 111) Abort zu Gebäude 111 Leichenhaus			
o.Nr.	Laboratorium (9) Nebengebäude			
o.Nr.	Schwefelsäureeindampfanlage (11) Säurestation (20) quadratisches Gebäude			
o.Nr.	Nitrierhaus (21) kleines Gebäude (u.U. Gerippe aus Beton = Wasserturm 2)			
o.Nr.	Waschhaus (22) 2 kleine Gebäude, eines davon ist das Schmelzhäuschen			
o.Nr.	südlich des Wasserturmes Sägewerk und Sägewerkskesselhaus (?)			
o.Nr.	Pikrinpresserei (39,40,98 und 44,45,46) Pikrinstampfhäuschen Abnahmegebäude Abort			Pikrinstampfhäuschen
o.Nr.	Werkstattbereich bei der Pikrinpresserei (41, 42 43) Kesselhaus Schlosserwerkstatt Meisterbude			
o.Nr.			Klärbecken (alt)	
o.Nr.		Brandplatz		
o.Nr.		Verbrennung		

Anhang 10: Fortsetzung

Gebäudennummer nach Plan 1917/18	Gebäudefunktion nach „Handzeichnung“	Gebäudefunktion nach Fotos identifiziert	Gebäudefunktion nach sonstigen Planunterlagen	Gebäudefunktion nach schriftlichen Quellen
o.Nr.		Brandplatz		
o.Nr.		Brandplatz		
o.Nr.		Pulververbrennung		
o.Nr.		Pulververbrennung		
o.Nr.		Pulververbrennung		
o.Nr.		Sprenggrube (Exotentrichter)		
o.Nr.		Sprenggrube		
o.Nr.		Sprenggrube		
o.Nr.		Sprenggrube		
o.Nr.		Kessellager für Benzol/Toluol		
o.Nr.				Klär-/Neutralisationsanlage (neu)
o.Nr.		Granatenlager		
o.Nr.		Granatenlager		
o.Nr.				Anlage zum Ausdüsen von Granaten – Tische
o.Nr.		Fläche zum Ausbrennen von Granaten		Fläche zum Ausbrennen von Granaten
Gebäude, die in den Akten genannt werden, aber bisher nicht identifiziert werden konnten				
				Montageschuppen
				Küche
				Vorratsbehälter für Nitrobenzol
				Lokomotivschuppen (neben Gebäude 3 oder neben Gebäude 24)
110 a				Sprengstofflager
				Trockenhaus für Dinitrobenzol

Kartenanhang

Karte 1: Lage der Wasserbeprobungspunkte


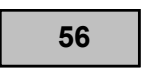

Karte 2: Lage der Bodenbeprobungspunkte

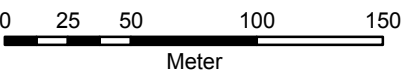
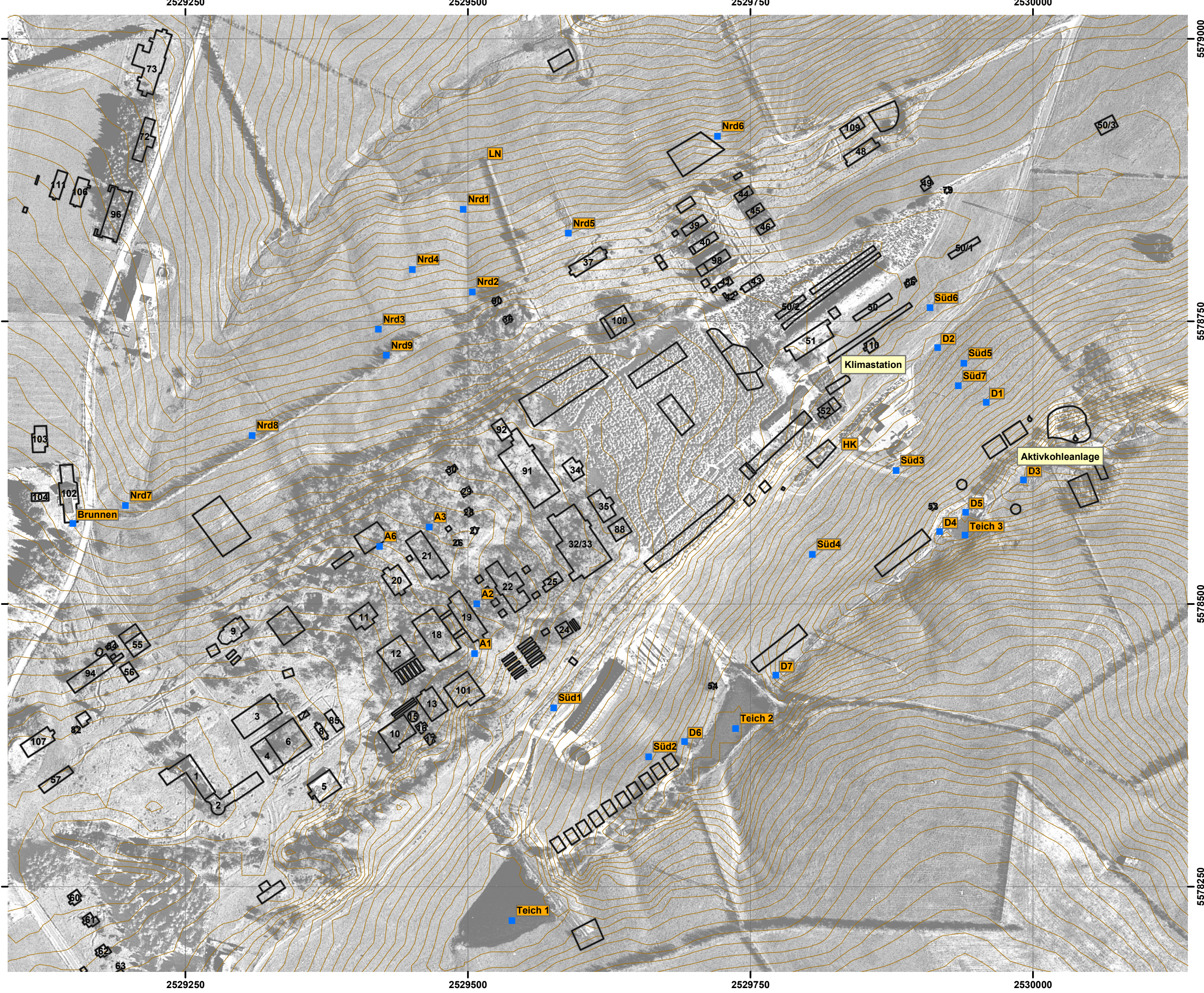
Karte 3: Belastung durch TNT und Metabolite

Karte 4: Belastung durch DNT und Metabolite

Karte 5: Belastung durch DNB und Metabolite


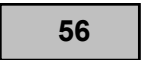

Karte 1: Lage der Wasser- beprobungspunkte

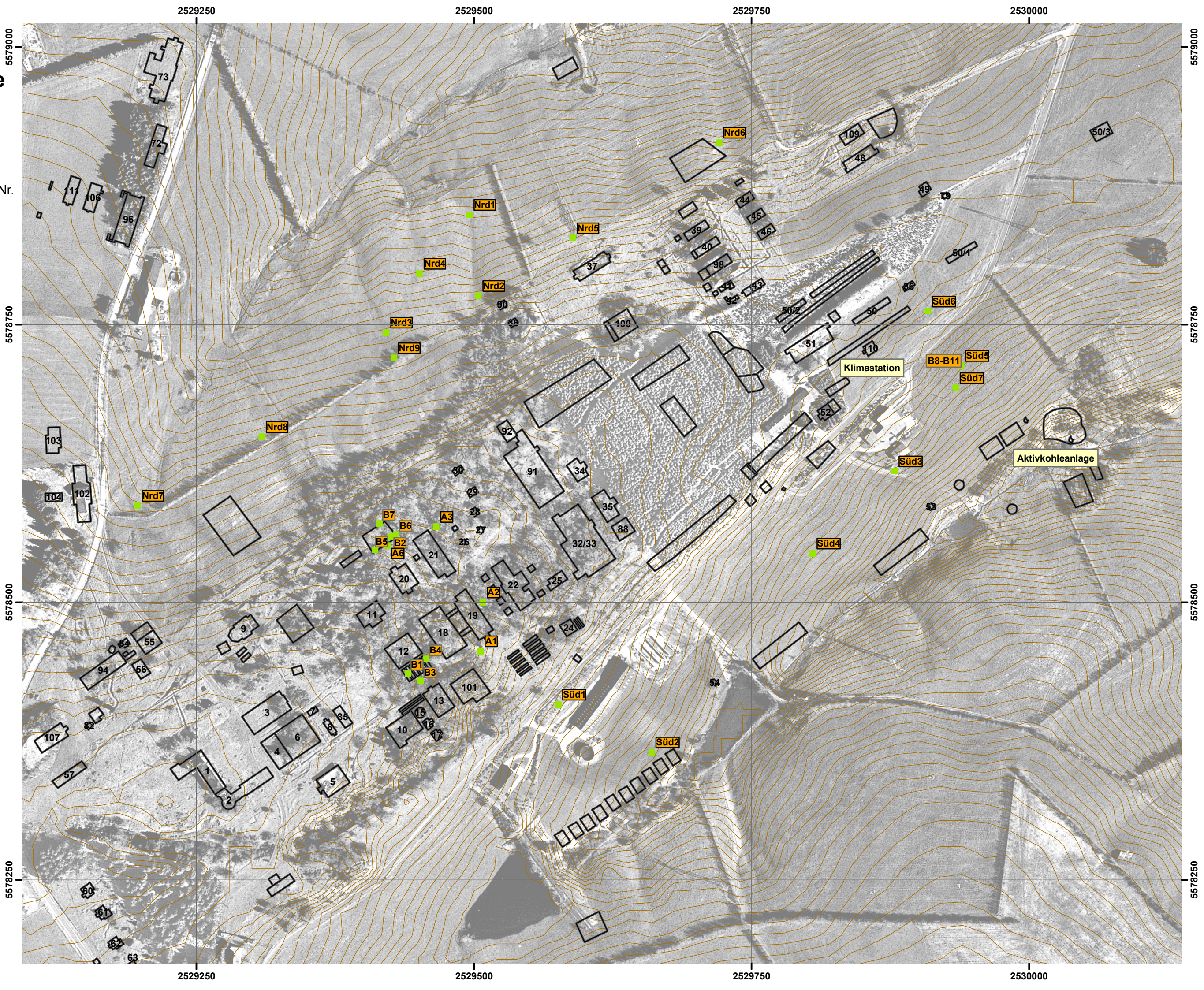
-  Beprobungspunkt
-  Gebäude mit Geb.-Nr.
-  1 m-Höhenlinie



Luftbildbestandsplan:
Preuß & Eitelberg (1999)

Karte 2: Lage der Boden- beprobungspunkte

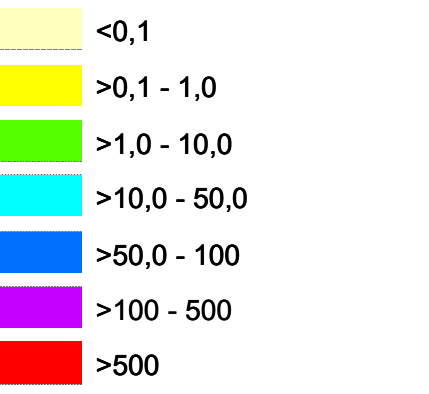
-  B6 Beprobungspunkt
-  56 Gebäude mit Geb.-Nr.
-  1 m-Höhenlinie



Karte 3: Belastung durch TNT und Metabolite

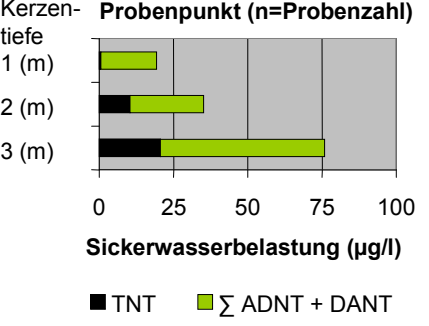
TNT-Belastung des Bodens (mg/kg)

(Analytik: Dr. W. Seidel)

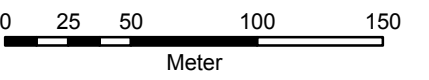


Sickerwasserbelastung (µg/l)

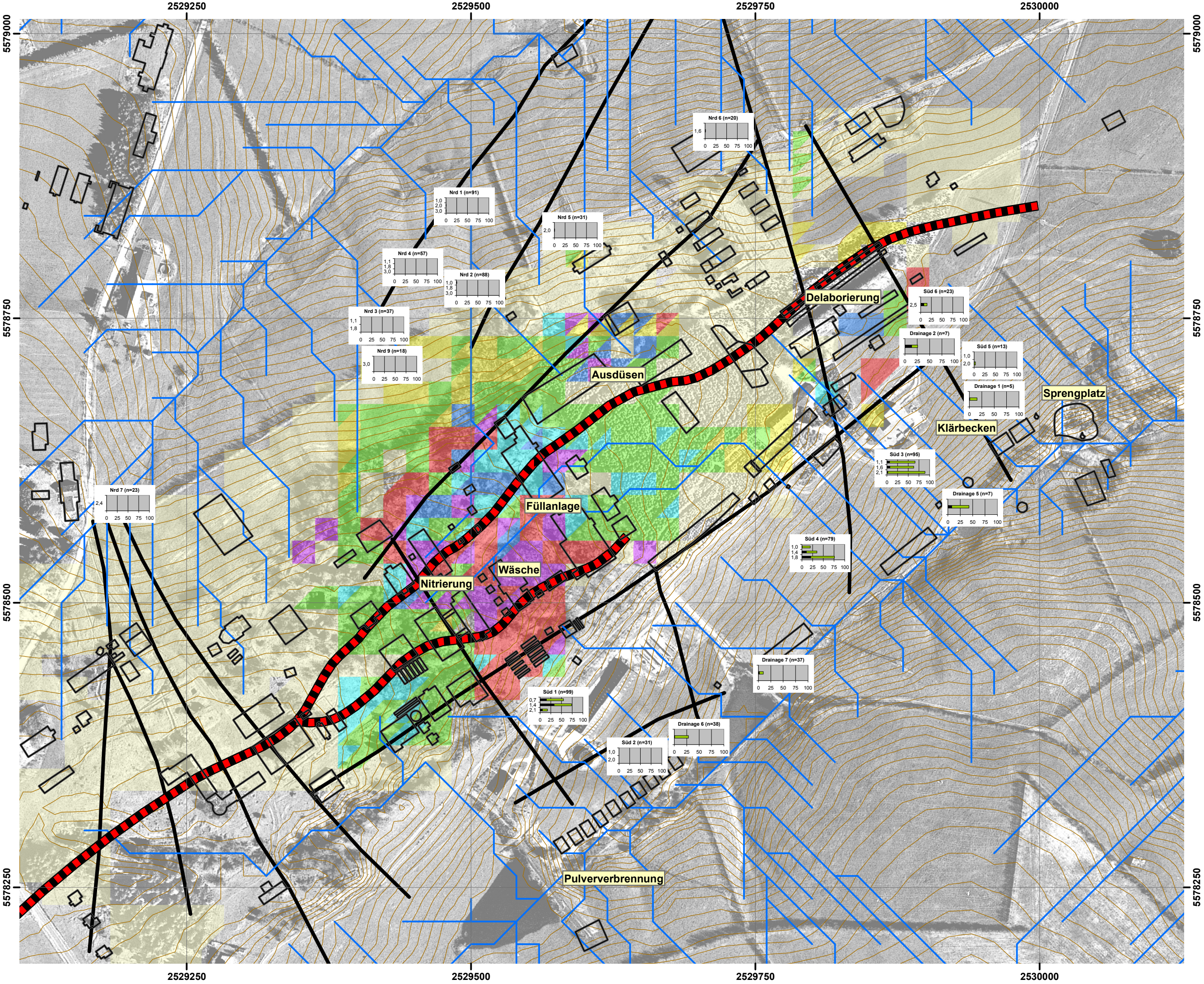
(Analytik: T. Bausinger)



- 1 m-Höhenlinie
- Potentielle Abflußlinien
- Störungen (nach Kamps et al. o. J.)
- Wasserscheide



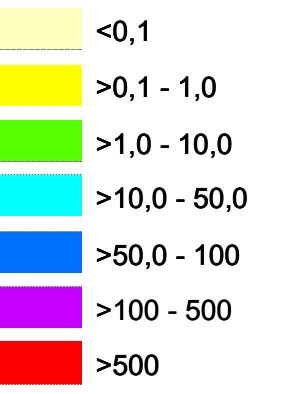
Luftbildbestandsplan: Preuß & Eitelberg (1999)



Karte 4: Belastung durch DNT und Metabolite

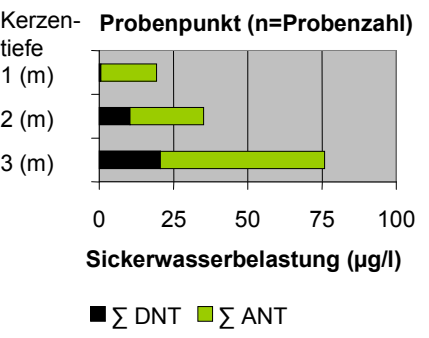
DNT-Belastung des Bodens (mg/kg)

(Analytik: Dr. W. Seidel)

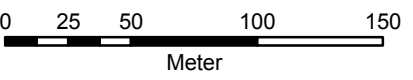


Sickerwasserbelastung (µg/l)

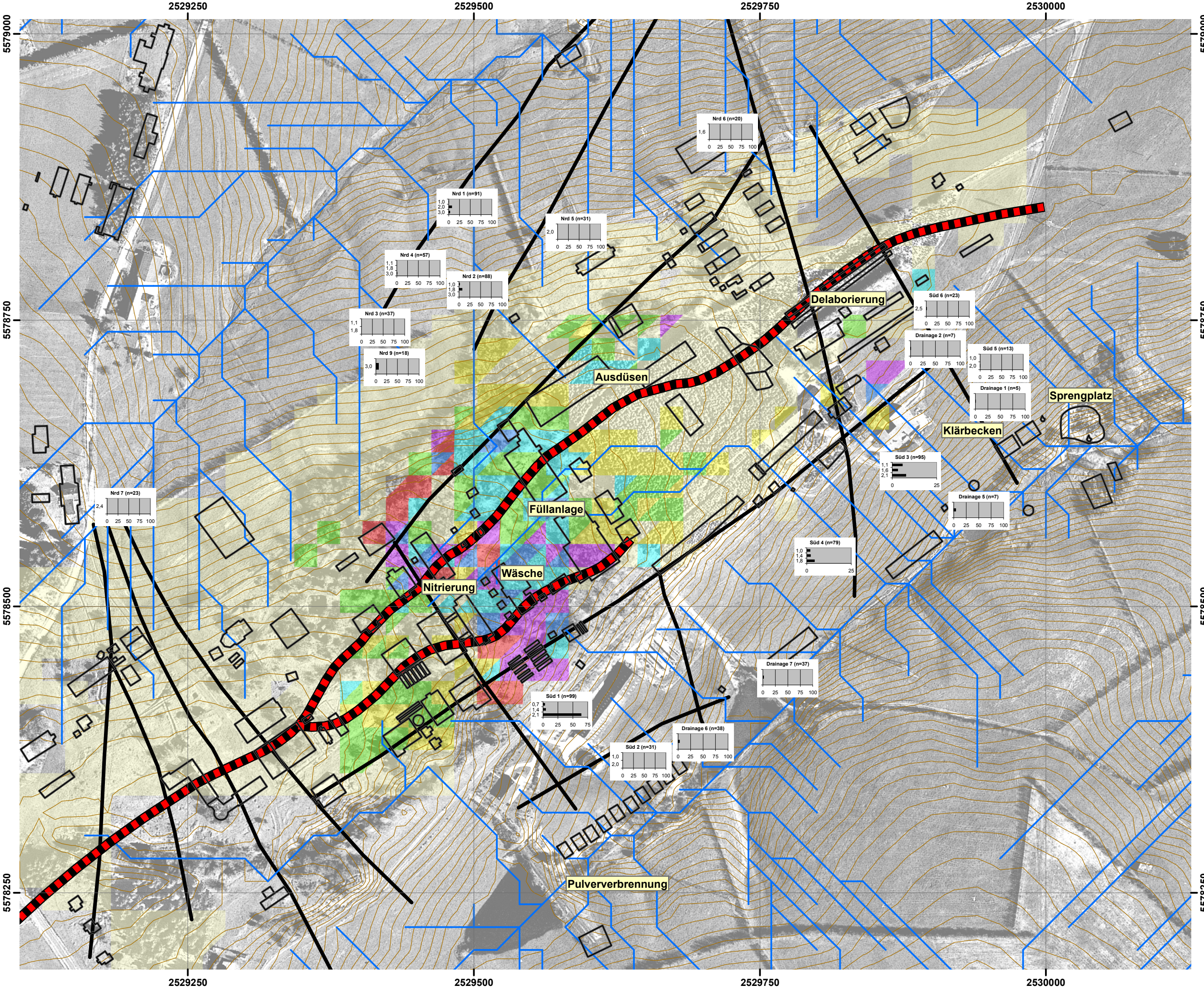
(Analytik: T. Bausinger)



- 1 m-Höhenlinie
- Potentielle Abflußlinien
- Störungen (nach Kamps et al. o. J.)
- Wasserscheide

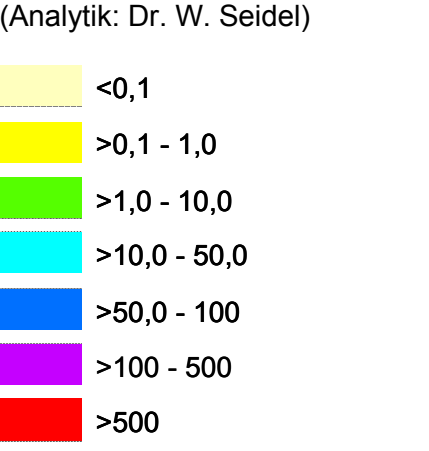


Luftbildbestandsplan: Preuß & Eitelberg (1999)

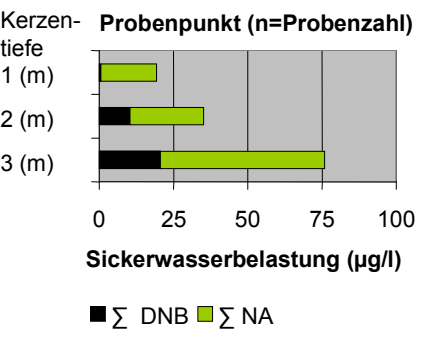


Karte 5: Belastung durch DNB und Metabolite

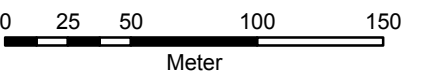
DNB-Belastung des Bodens (mg/kg)



Sickerwasserbelastung (µg/l)



- 1 m-Höhenlinie
- Potentielle Abflußlinien
- Störungen (nach Kamps et al. o. J.)
- Wasserscheide



Luftbildbestandsplan:
Preuß & Eitelberg (1999)

