



Fachinformation des LUGV
Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg
Nr. 20

Arbeitshilfe

**„Grundwasserkontaminationen mit sprengstoff-
typischen Verbindungen im Land Brandenburg“
Behandlung, Aufnahme-mechanismen,
Abbauverhalten
Stufe IA – Literaturrecherche**

Auftraggeber: Land Brandenburg, vertreten durch das
Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
Seeburger Chaussee 2, 14476 Potsdam OT Groß Glienicke

Ansprechpartner: Abteilung Technischer Umweltschutz
Referat Altlasten, Bodenschutz (T6)
Corinna Masuch
Dr. Sabine Hahn

Auftragnehmer: Industrieanlagenbetriebsgesellschaft mbH
Niederlassung Berlin
Alt Moabit 94
10559 Berlin



Projektleiter: Annette Joos

Bearbeitungsstand: 30.11.2012

Titelbild: © RP Leipzig / Umweltfachbereich; Brandplatz WASAG Elsnig, 2006

Inhalt

1	Veranlassung	6
2	Zielstellung und Aufgabe	7
3	Vorgehensweise	8
4	Grundlagen und derzeitiger Kenntnisstand STV	9
4.1	Begriffsbestimmung, Definition STV	9
4.2	Stoffgruppen.....	9
4.3	Herstellungsprozesse.....	11
4.4	Eigenschaften und Bewertungshilfen der Einzelstoffe	12
4.4.1	<i>Toxikologische Eigenschaften</i>	12
4.4.2	<i>Bewertungshilfen</i>	13
4.5	Transformationsmechanismen, Metabolite im GW	15
4.5.1	<i>Unpolare STV</i>	16
4.5.2	<i>Polare STV</i>	20
4.5.3	<i>Zusammenfassende Übersicht</i>	22
4.6	Analytik im Wasser.....	23
4.6.1	<i>Unbekanntes Spektrum</i>	23
4.6.2	<i>Unpolare STV</i>	23
4.6.3	<i>Polare STV</i>	23
4.6.4	<i>Unbekannte Komponenten</i>	23
4.6.5	<i>Probenaufbereitung</i>	24
4.6.6	<i>Zusammenfassung</i>	24
5	Rechercheergebnisse	25
5.1	Verwendete Quellen im Rahmen der Literaturrecherche	25
5.2	Zusammenstellung technischer Verfahren zur Entfernung von STV aus Grund- und Rohwasser	25
5.2.1	<i>Verfahren mit Standortbezug</i>	26
5.2.2	<i>Technische Ideen zur Sanierung von Wasser ohne Standortbezug</i>	27
5.3	Wirkungspfad Gießwasser-Boden-(Wild- und Nutz-)Pflanze-Mensch	28
5.4	Wirkungspfade Gießwasser-Boden-(Wild-, Nutz-)Pflanze-(Nutz-)Tier und Oberflächenwasser(Tränk-)-Nutztier	29
5.5	Erfahrungen mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung STV-kontaminierter Flächen – bundesweite Recherche.....	30
5.6	Erfahrungsstand der Bundesländer	31
6	Zusammenfassung	33
7	Defizite und Empfehlungen zur Defizitbehebung	34

8	Forschungsberichte	35
8.1	In-situ-Filterregeneration bei der TNT-Elimination aus Grundwasser: Anwendung des Verfahrens auf einen Faseraktivkohle-Adsorber	35
8.2	Verfahrensgrundlagen für die Reinigung von Hexogen/Hexyl-kontaminierten Grund- und Oberflächenwasser aus Rüstungsaltslasten mit Pilzen	35
8.3	Freiland-Dekontamination von TNT und ¹⁴ C-TNT-Aufnahme durch Gehölze.....	36
9	Abkürzungen	37
10	Literatur	38

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wesentliche mikrobielle Transformationswege des TNT in der ungesättigten Zone (Steinbach)	17
Abbildung 2: Lichtinduzierte Transformation von 2,4,6-TNT in Oberflächengewässern (Steinbach)	18
Abbildung 3: Metabolisierungswege des 2,4,6-TNT unter Einfluss von Licht (photochemisch) und von Mikroorganismen (mikrobiell) (Steinbach 2008).....	22

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Stoffgruppen der STV und deren Struktur (Zusammenstellung Joos 2012).....	10
Tabelle 2: TWL/GFS für sprengstofftypische Verbindungen	13
Tabelle 3: GOW für weitere sprengstofftypische Verbindungen.....	14
Tabelle 4: Ausgewählte Kontaminanten und deren wesentliche Transformationsprodukte in der gesättigten Zone und Oberflächengewässer (nach (Joos, Knackmuss et al. 2008)).....	15
Tabelle 5: Systematisierung der Analysemethoden für polare und unpolare STV in Boden und Wasser	24
Tabelle 6: Sanierungsverfahren mit Standortbezug (Joos).....	25
Tabelle 7: Technische Ideen ohne Standortbezug (Joos)	27

1 **Veranlassung**

Im Land Brandenburg existieren auf Grund ermittelter Belastungen des Grundwassers mit sprengstofftypischen Verbindungen (STV) durch ehemalige Rüstungsstandorte spezielle Probleme der Rüstungsaltslastenbearbeitung im Zusammenhang mit der Gewährleistung der Trinkwasserversorgung.

Aus den in den letzten Jahren auf Bund- und Länderebene erarbeiteten Leitfäden und Arbeitshilfen zum Thema STV gehen für die konkreten Fragestellungen keine ausreichenden Lösungsmöglichkeiten hervor.

Die IABG mbH wurde vom Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz Brandenburg (LUGV) mit Vertrag vom 01.07.2012 beauftragt, eine Arbeitshilfe „Grundwasserkontaminationen mit sprengstofftypischen Verbindungen (STV) im Land Brandenburg – Behandlung, Aufnahmemechanismen, Abbauverhalten“ zu erarbeiten.

Von Grundwasserbelastungen mit STV sind Einzugsgebiete von Wasserwerken betroffen, die die Versorgung mit Trinkwasser weiterhin gewährleisten müssen.

Es sollen technisch machbare und wirtschaftliche Lösungen an Hand der Fragestellungen

- nach einer zuverlässigen Analytik,
- nach der Leistungsfähigkeit der derzeit gängigen und praktizierten Trinkwasser-Aufbereitung über Wasseraktivkohle,
- nach deren prinzipiellen Eignung und dauerhaften Gewährleistung der Einhaltung der UBA-Leitwerte für Trinkwasser bezogen auf die einzelnen STV-Metaboliten
- nach leistungsfähigen und bezahlbaren Alternativen, z.B. durch Mikro-, Ultra- oder Nanofiltration
- sowie zur Beurteilung der Wirkpfade
 - Gießwasser-Boden-Pflanze (Wild- und Nutzpflanzen)-Mensch
 - Gießwasser-Boden-Pflanze-Nutztier
 - Boden-Nutztier bzw. Oberflächenwasser (Tränkwasser)-Nutztier
- nach bundesweiten Erfahrungen mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung auf STV-kontaminierten Flächen (Boden- und Grundwasserkontaminationen) hinsichtlich Empfehlungen oder Nutzungsbeschränkungen

abgeleitet werden:

Für die Arbeitshilfe wurde an Hand dieser

Aufgabenstellung die Abarbeitung in 3 Stufen abgeleitet, deren Ergebnisse weitgehend verallgemeinerungsfähig sein sollen.

Stufe IA: Literaturrecherche

Stufe IB: Erarbeitung vertiefender Grundlagen

Stufe II: Defizitanalyse und Fallrecherche (bezogen auf das jeweilige Schadstoffspektrum)

Stufe III: Erarbeitung einer Arbeitshilfe für die unteren Bodenschutzbehörden:

Teil I: Allgemeine Grundlagen

Teil II: Praktische Anwendung auf ehemalige Rüstungsstandorte im Land Brandenburg (bezogen auf das jeweilige Schadstoffspektrum) Handlungsanleitung

Gegenstand dieser Arbeitshilfe ist die Stufe IA – Literaturrecherche.

3 Vorgehensweise

Das Ergebnis der Literaturrecherche als Stufe IA der Arbeitshilfe gibt einen Überblick über die in den letzten 5 bis 10 Jahren gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen hinsichtlich der Stoffgruppe STV und der Sanierung von mit STV belasteten Wässern.

Damit ist die Recherche die Grundlage für die Stufen IB, II und III, die dann auf dem zusammengestellten Stand des Wissens und der Technik aufbauen können.

Folgerichtig gliedert sich der Bericht der Recherche in

1. Grundlagen und derzeitiger Kenntnisstand STV
2. Zusammenstellung technischer Verfahren zur Entfernung von STV aus Grund- und Rohwasser
3. Wirkungspfad Gießwasser-Boden-(Wild- und Nutz-)Pflanze-Mensch und Gießwasser-Boden-(Wild-, Nutz-)Pflanze-(Nutz-)Tier und Oberflächenwasser(Tränk-)Nutztier
4. Erfahrungen mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung STV-kontaminierter Flächen – bundesweite Recherche
5. Erfahrungsstand der Bundesländer

Im folgenden Kapitel wird ein sehr kurzer Überblick über die bislang vorliegenden Informationen zu STV gegeben. Weitere ausführliche Informationen über sprengstofftypische Verbindungen können dem Leitfaden „Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen“ (Joos, Knackmuss et al. 2008) und dem „Handbuch der Rüstungsaltslasten“ (Martinetz and Rippen 1996) entnommen werden.

4.1 Begriffsbestimmung, Definition STV

Innerhalb der Explosivstoffe umfassen die Sprengstoffe die größte Gruppe. Betrachtet man die Produktionsmengen der verschiedenen Sprengstoffe, wird deutlich, dass TNT und Hexogen mengenmäßig die bedeutendsten oder auch relevantesten Sprengstoffe sind.

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

Von den brisanten Sprengstoffen wurden im 1. und/oder im 2. Weltkrieg hauptsächlich 2,4,6-Trinitrotoluol, Hexogen, 2,4,6-Trinitrophenol und Ethylendiamindinitrat verwendet. Weitere Stoffe wurden während der Weltkriege nur im geringen Maßstab verwendet und spielten daher nur eine untergeordnete Bedeutung. Sie werden im Rahmen dieser Recherche nicht betrachtet.

Bei der Herstellung des TNT (vgl. Kapitel 4.3 Herstellungsprozesse) entstanden neben dem gewünschten Endprodukt TNT vie-

le Zwischen- und Nebenprodukte. Das TNT, seine Zwischen- und Nebenprodukte der Produktion sowie die durch Transformation entstandenen, zumeist aromatischen Nitroverbindungen, werden unter dem **Begriff sprengstofftypische Verbindungen (STV)** zusammengefasst.

Weiterführende Informationen zur Herstellung, Eigenschaften, Transformation und Analytischer Bestimmung sind in den nachfolgenden Kapiteln systematisch zusammengefasst.

4.2 Stoffgruppen

Sprengstoffe sind eine Gruppe der Explosivstoffe. Sie lassen sich weitestgehend als aromatische Nitroverbindungen zusammenfassen und in unpolare und polare Verbindungen unterteilen. Eine scharfe Trennung ist aufgrund des fließenden Übergangs bei den Eigenschaften nicht möglich.

Im „Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen“ wird vorgeschlagen, die Unterteilung in unpolare und polare STV nach der Extrahierbarkeit mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase vorzunehmen (Joos, Knackmuss et al. 2008).

Demnach werden zu den **unpolaren STV** TNT und weitere Nitrotoluole, Nitrobenzole, Aminonitrotoluole sowie nachrangig Methyamine und Diaminonitrotoluole gezählt.

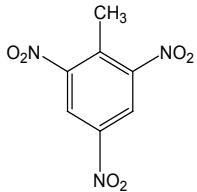
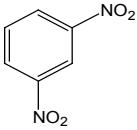
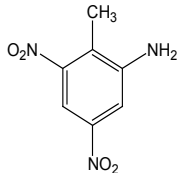
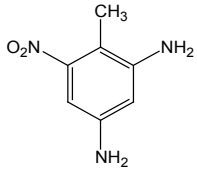
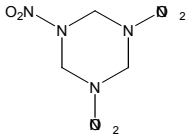
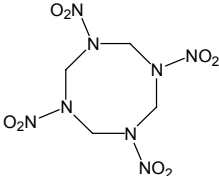
Gemäß der vorgenannten Definition werden die Stoffe als **polare STV** bezeichnet, die hauptsächlich saure polare Nitroverbindungen sind. Dazu zählen

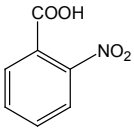
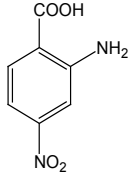
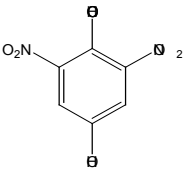
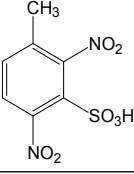
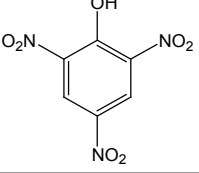
- Mono-, Di- und Trinitrobenzoesäuren,
- Aminonitro- und Aminodinitrobenzoesäuren,
- Hydroxynitro- und Hydroxydinitrobenzoesäuren,
- Dinitrotoluolsulfonsäuren sowie
- Mono-, Di- und Trinitrophenole.

Die Nitramine Hexogen und Oktogen sind als Grenzfälle zu betrachten, da unter den angegebenen verfahrenstechnischen Bedingungen mit Dichlormethan deutliche Anteile extrahierbar sind. Das Oktogen ist persistenter als Hexogen. Beide Verbindungen werden immer wieder in Boden und Grundwasser von Rüstungsalftlasten nachgewiesen.

In der nachfolgenden Tabelle werden für die benannten Stoffgruppen die Hauptvertreter sowie ihre Strukturformeln zusammengefasst.

Tabelle 1: Stoffgruppen der STV und deren Struktur (Zusammenstellung Joos 2012)

Stoffgruppe	Vertreter	Struktur
Unpolare STV		
Nitrotoluole	2,4,6-Trinitrotoluol	
Nitrobenzole	1,3-Dinitrobenzol	
Aminonitrotoluole	2-Amino-4,6-dinitrotoluol	
Diaminonitrotoluole	2,4-Diamino-6-nitrotoluol	
Nitramin Hexogen	1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexan	
Nitramin Oktogen	1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctan	

Stoffgruppe	Vertreter	Struktur
Polare STV		
Mono-, Di- und Trinitrobenzoesäuren,	2-Nitrobenzoesäure	
Aminonitro- und Aminodinitrobenzoesäuren	2-Amino-4-nitrobenzoesäure	
Hydroxynitro- und Hydroxydinitrobenzoesäuren	4-Hydroxy-2,6-dinitrobenzoesäure	
Dinitrotoluolsulfonsäuren	2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	
Mono-, Di- und Trinitrophenole Pikrinsäure	2,4,6-Trinitrophenol	

4.3 Herstellungsprozesse

In diesem Kapitel werden die Herstellungsprozesse für TNT und Hexogen ausführlicher dargestellt. Auf die während der Produktion anfallenden Nebenprodukte wird an den entsprechenden Stellen der Prozessbeschreibung eingegangen.

Unreines Trinitrotoluol wurde erstmals 1863 von J. Wilbrand synthetisiert. 1880 gelang P. Hepp die Herstellung der reinen Verbindung und schon vier Jahre später erfolgten erste Sprengversuche in der Hanauer Pulverfabrik. Mit der Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens der TNT-Herstellung durch C. Haeussermann (um 1900) stand einer umfangreichen Produktion von TNT-Sprengstoff nichts mehr im Wege.

TNT wird durch schrittweise Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure hergestellt. Zwischenprodukte sind zunächst 2- und 4-Nitrotoluol (2-NT und 4-NT) sowie 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol (2,4-DNT und 2,6-DNT). Als Nebenprodukte entstehen hauptsächlich 3-Nitrotoluol, 2,3- und 3,4-Dinitrotoluol sowie in geringeren Mengen 2,5-Dinitrotoluol und 3,5-Dinitrotoluol. Die Säure der Trinitrierung kann noch für die Dinitrierung verwendet werden, die Endsäuren der Mono- und Dinitrierung werden wieder aufbereitet.

Das so hergestellte technische TNT enthält ca. 95 % 2,4,6-Trinitrotoluol sowie die unsymmetrischen TNT-Isomere 2,4,5-Trinitrotoluol (ca. 3 %), 2,3,4-Trinitrotoluol (ca. 1,3 %)

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

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

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

4.4 Eigenschaften und Bewertungshilfen der Einzelstoffe

4.4.1 Toxikologische Eigenschaften

Obwohl die STV nicht zu den persistenten und stark sorbierenden Stoffen gehören, sind sie analytisch nur teilweise im Grund und Oberflächenwasser zu finden, was durch mehrere stoffliche Eigenschaften begründet wird. Die

Verteilung der STV im Boden ist historisch bedingt nicht homogen, was durch die Produktion unter Kriegsbedingungen, Delaborierungen, Demontage, Sprengungen und unkontrollierte Zerstörungen der Anlagen bedingt ist. Herkunftsbedingt liegen oft größere Schadstoffaggregate im Boden vor, wodurch die für Abbau- und Festlegungsreaktionen sowie den Transport verfügbaren Schadstoffanteile limitiert sind, was aber auf der anderen Seite dazu führt, dass ein geringer Schadstoffaustrag in Grund-, Schichten- und Sickerwässer über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

Wegen ihrer hohen Mobilität im Wasser und ihrer toxischen Eigenschaften stellen die polaren STV, als Bestandteil des Gesamtspektrums an STV, eine potentielle Gefahr für das abstromige Grund- und Oberflächenwasser dar.

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

In den letzten Jahren wurden in Boden und Grundwasser zunehmend polare sprengstofftypische Verbindungen wie Nitrophenole, Nitrobenzylalkohole, Nitrobenzoesäuren, Aminonitrobenzoesäuren und Nitrotoluolsulfonsäuren identifiziert. Eine toxikologische Bewertung dieser Verbindungen konnte in der Vergangenheit wegen der lückenhaften Datenlage nicht vorgenommen werden (Voß and Schneider 1998).

Aus diesem Grunde wurden sukzessiv mit Bekanntwerden dieser Verbindungen, toxikologische Kurzzeittests (Ames-Test, Chromosomenaberration) durchgeführt, um in einer ersten Phase ihr mögliches gentoxisches Potential zu erfassen (Grummt and Dieter 2002; Grummt and Wunderlich 2005; Grummt, Wunderlich et al. 2006; Grummt, Heinze et al. 2008). Danach sind die untersuchten Nitrophenole (NP) Nitrotoluolsulfonsäuren (NTSS), Aminobenzosäuren (ABS) und Monoaminomononitrobenzosäuren nicht gentoxisch. Für die 2,4-Dinitrobenzoesäure wurde die Gentoxizität nachgewiesen. Für die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure sowie 2A46DNBS und 4A26DNBS liegen Verdachtsmomente vor und es wird ein Folgetest empfohlen.

4.4.2 Bewertungshilfen

4.4.2.1 Gesundheitliche

Orientierungswerte (GOW)

Das Wissen um die toxikologischen Eigenschaften und das Verhalten in den Umwelt-

medien bedingt die Berücksichtigung der STV bei der Beurteilung von Grund-, Oberflächen- und Rohwasser. Die Bewertung ihrer Anwesenheit im Trinkwasser folgt deshalb dem Vorsorge-Konzept der gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) für „nicht bewertbare“ Stoffe des UBA (UBA 2003). Dieser GOW wird nur vorläufig vergeben. Es wurden bisher für eine Reihe von STV Geringfügigkeitsschwellen (GFS) bzw. gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) festgelegt (Dieter 1994; LAWA 2004; Wollin and Dieter 2005), die zur Bewertung herangezogen werden können.

4.4.2.2 **Trinkwasserleitwerte (TWL)**

Für 19 relevante trinkwassergefährdende Nitroverbindungen wurden **Trinkwasserleitwerte** (TWL) 2005 im Auftrag des Umweltbundesamtes abgeleitet (Wollin and Dieter 2005; UBA 2006). Dies erfolgte auf der Grundlage verbesserter tierexperimenteller Daten beziehungsweise eines ästhetisch / organolep-

Tabelle 2: TWL/GFS für sprengstofftypische Verbindungen

Stoff	Bewertungsgruppe	Trinkwasserleitwert /GFS (µg/l)
1,3,5-Trinitrobenzol	1	100
2,4,6-Trinitrophenol	1	0,2 ^{a)}
3-Nitrotoluol	1	10
4-Nitrotoluol	1	3
1,3-Dinitrobenzol	2	0,3
2,4,6-Trinitrotoluol	2	0,2
2,4-Dinitrotoluol	2	0,05
2,6-Dinitrotoluol	2	0,05
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2	0,2 ^{a)}
2-Nitrotoluol	2	1
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	2	0,2 ^{a)}
Hexyl	2	2 ^{a)}
Nitrobenzol	2	0,7
Tetryl	2	5
Hexogen	3	1
Nitropenta		10
Oktogen		175
(a) vorläufiger Wert)		

tischen Höchstwertes. Es handelt sich dabei um toxikologisch begründete, lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstwerte.

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

Die Zusammenfassung einzelner STV in **Bewertungsgruppen** orientiert sich an Stoffklassen und kanzerogener Wirkung (Dieter 2003; UBA 2003). In der Bewertungsgruppe 1 werden Stoffe ohne Berücksichtigung kanzerogener Wirkung und in Gruppe 2 mit Berücksichtigung kanzerogener Wirkungen erfasst (Bachmann, Oltmanns et al. 2007). Die Bewertungsgruppe 3 umfasst nur Hexogen

als einzigen nicht aromatischen Stoff. Weitere Stoffe, für die eine nur unzureichende Datengrundlage vorhanden war, wurden auf der Grundlage von Untersuchungen/Empfehlungen vom UBA (Dieter 1994; UBA 2003) den Bewertungsgruppen 4-6 zugeordnet. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist keiner der Stoffe der Gruppen 3 und 4 als gentoxisch zu bewerten. Stoffe der Gruppe 6 sind aufgrund von Strukturanalogien mit oder als Primärmetabolite gentoxischer Stoffe vorerst als gentoxisch zu bewerten.

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

Tabelle 3: GOW für weitere sprengstofftypische Verbindungen

Stoff	Bewertungsgruppe	Gesundheitliche Orientierungswerte (µg/l)
3-Nitrotoluolsulfonsäure-4	4	3
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	4	3
2,4-Dinitrotoluolsulfonsäure-5	4	3
2,6-Dinitrotoluolsulfonsäure-3	4	3
4-Amino-2-nitrotoluolsulfonsäure-3	4	3
2-Amino-4-nitrotoluolsulfonsäure-5	4	3
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	6	0,1
2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure	6	0,1
4-Amino-2,6-dinitrobenzoesäure	6	0,1
2,4-Dinitrobenzoesäure	6	0,1
2-Amino-6-nitrotoluol	6	0,1
4-Amino-6-nitrotoluol	6	0,1
2-Amino-4-nitrotoluol	6	0,1
2,4-Diamino-6-nitrotoluol	6	0,1
2,6-Diamino-4-nitrotoluol	6	0,1

4.4.2.3 Kombinationswirkung in Gemischen

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

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

C 1,2,3...n = Konzentration der 1.,2.,3.,...n. Komponente (µg/l)

Für den Wirkungspfad Wasser-Mensch bedeutet W = TWL / GFS bzw. GOW. Für einen Kombinationswert ≥ 1 besteht Handlungsbedarf.

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

4.5 Transformationsmechanismen, Metabolite im GW

Die polaren STV sind im Hinblick auf ihr Vorkommen und ihr Verhalten in der Umwelt wichtig, da sie sowohl als Nebenprodukt der Herstellung anfallen (Nitrotoluolsulfonsäuren NTSS und teilweise Nitrotoluolbenzoesäuren

Tabelle 4: Ausgewählte Kontaminanten und deren wesentliche Transformationsprodukte in der gesättigten Zone und Oberflächengewässer (nach (Joos, Knackmuss et al. 2008))

Zone	Stoff	Milieu- und Randbedingungen	Wesentliche Transformationsprodukte/ Metabolite
Gesättigt	RDX	Anoxisch	MXN, DNX
	TNBS	Anoxisch	ADNBS
	2,4,6-TNT	Oxisch und anoxisch	2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT
	MNT	Aerob	Mineralisierung
	MNT	Anaerob	Aminotoluole (in geringem Ausmaß weiter bis zur Mineralisierung unter anschließend aeroben Bedingungen)
	2,4-DNT und 2,6-DNT	Aerob und anaerob	2-A-4-NT und 4-A-2-NT 2-A-6-NT und 6-A-2-NT (in geringem Ausmaß weiter bis zur Mineralisierung unter aeroben Bedingungen)
Oberflächengewässer	TNT	Sonnenlicht	2-A-4,6-DNBS 5-amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzen 2,4,6-TNBS, 4-A-2,6-DNBS
	2,4-DNT 2-NT	Sonnenlicht	2,4-DNBS, 2-NBS 2-A-4-NBS verschiedene Azoxyverbindungen
	2,4-DNBS	Sonnenlicht	2-A-4-NBS 2,4-DNP

NTBS) als auch als Transformationsprodukte vorkommen.

Für die Bereiche gesättigte Zone und Oberflächenwasser wurden im Rahmen von Untersuchungen zur natürlichen Schadstoffminderung von STV für ausgewählte Stoffe die sich bildenden wesentlichen Transformationsprodukte systematisiert (Joos, Knackmuss et al. 2008). Diese Aufstellung hat qualitativen Charakter. Welche Transformationsprodukte hauptsächlich entstehen, ist zum einen von der Zusammensetzung des Schadstoffinventars und zum anderen von den Milieubedingungen abhängig und muss daher im Einzelfall für jeden Standort speziell ermittelt werden.

4.5.1 Unpolare STV

Nitroaromaten sind Raritäten unter den Naturstoffen. Mit zunehmender Zahl an Nitrogruppen erhöhen sich der Elektronen-Mangel am aromatischen System, der Fremdstoffcharakter und die biologische Persistenz.

Während die oxidative Transformation (**Stoffumwandlung**) erschwert ist, unterliegen die Aromaten mit hohem Nitrierungsgrad wie z.B. TNT vorwiegend reduktiven Transformationen. Aufgrund der enormen Anzahl an reduktiven Reaktionsmöglichkeiten entsteht eine große Vielfalt von Reduktionsprodukten, die nicht nur auf biologischem Weg sondern auch mit chemischen Reduktionsmitteln gebildet werden. Der Grad der biologischen Nitrogruppenreduktion und die Art und Menge der Reduktionsprodukte variiert mit der Aktivität der Mikroorganismen und dem verfügbaren organischen Kohlenstoff des Systems (Heiss and Knackmuss 2002).

Aufgrund des elektronenziehenden Effektes der drei Nitrogruppen ist die Oxidation der Methylgruppe am TNT erschwert. Die Nitrogruppen lassen sich jedoch recht leicht zu Aminogruppen reduzieren. Diese leichte Re-

duzierbarkeit von TNT zu **Aminonitrotoluolen** bedingt gleichzeitig den unvollständigen Abbau (mangelnde Mineralisierbarkeit). Die Produkte der Nitrogruppenreduktion reagieren weiter zu komplexen Folgeprodukten, die einerseits der Chemisorption an der organischen oder anorganischen Matrix unterliegen. Andererseits erschwert die irreversible Festlegung am Boden die Mineralisierung der Transformationsprodukte und bedingt damit deren hohe biologische Persistenz. Gleichzeitig ist jedoch diese Festlegung die Grundlage für eine wichtige Entgiftungsreaktion (**Humifizierung**).

Die Abbildung 1 zeigt die wesentlichen mikrobiellen Transformationswege von TNT.

Für eine Mineralisierung (**vollständiger Abbau zu CO₂, anorganischem Stickstoff und Wasser**) ist die Spaltung des aromatischen Rings erforderlich. Die Entaromatisierung und Ringöffnung erfordert entweder oxidative (hydroxylierende) (Nishino, Spain et al. 2000) oder hydrogenolytische (Heiss and Knackmuss 2002) Initialreaktionen durch aerobe Bakterien. So wurde beispielsweise beim Abbau der Dinitrotoluole die Bildung von Nitrit nachgewiesen. Der Nachweis der dabei entstehenden Zwischenprodukte gelang in natürlichen Versuchssystemen mit gesättigtem Boden und Wasser nicht (Spanggord, Spain, Nishino et al. 1991, Nishino, Paoli and Spain 2000).

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

Obwohl in den Oberflächenwässern aerobe Bedingungen herrschen, ist die mikrobielle Hauptreaktion die Reduktion einer Nitrogruppe zur Aminogruppe. Ursache ist das für diese Reduktion ausreichende Redoxpotential

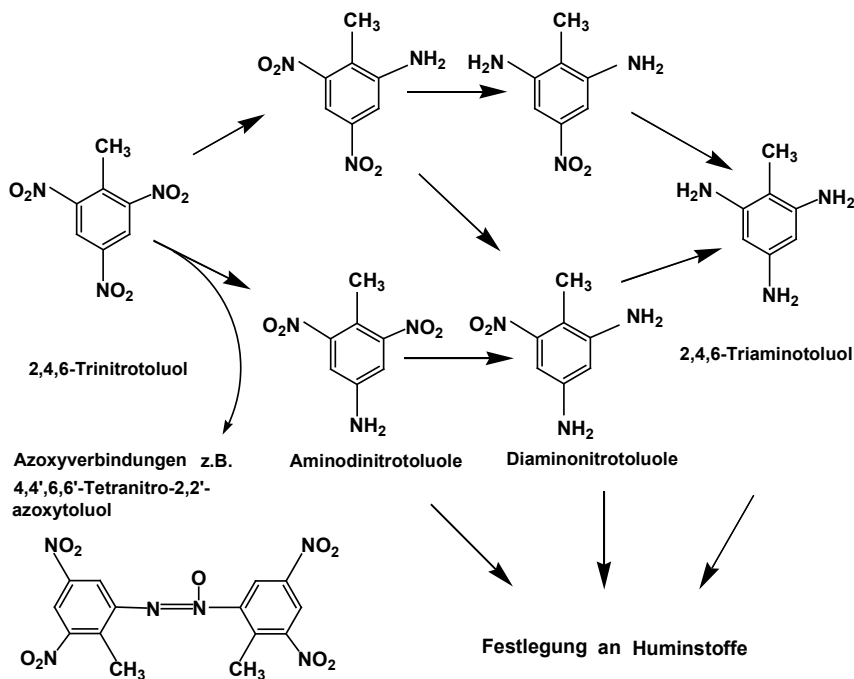


Abbildung 1: Wesentliche mikrobielle Transformationswege des TNT in der ungesättigten Zone (Steinbach)

des Oberflächengewässers. Die Reduktion einer zweiten Nitrogruppe erfordert stärker reduzierende Bedingungen und wird gelegentlich in Böden der gesättigten Zone mit hohem organischem Gehalt beobachtet. In den anaeroben Bereichen der gesättigten Zone ist eine irreversible Festlegung der Reduktionsprodukte an die Huminstoffmatrix möglich.

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

Daneben wird in geringeren Konzentrationen eine Vielzahl von weiteren Azoxyverbindungen gebildet, die zum Teil drei und vier aro-

matische Ringe enthalten. Die Nitrogruppen dieser photolytisch gebildeten Verbindungen können im weiteren Verlauf mikrobiell zu Aminogruppen reduziert werden. So entsteht z.B. aus dem 1,3,5-Trinitrobenzol recht schnell das 3,5-Dinitroanilin.

Die Mineralisierung von **Mononitroaromaten** ist ebenfalls unter natürlichen Bedingungen im Untergrund möglich, wobei je nach Bedingungen im umgebenden Milieu verschiedene Transformationswege ablaufen und somit zu jeweils anderen Transformationsprodukten führen.

Beim Abbau von 2-NT wird unter Freisetzung von Nitrit beispielsweise 3-Methylbrenzcatechin als Zwischenprodukt gebildet (Spain 1995), welches im weiteren einer Ringspaltung unterliegt. Für 4-NT ist ein anderer Abbaupfad beschrieben, der über die Oxidation der Methylgruppe abläuft (Spain 1995). Dabei werden als Zwischenprodukte 4-Nitrobenzal-

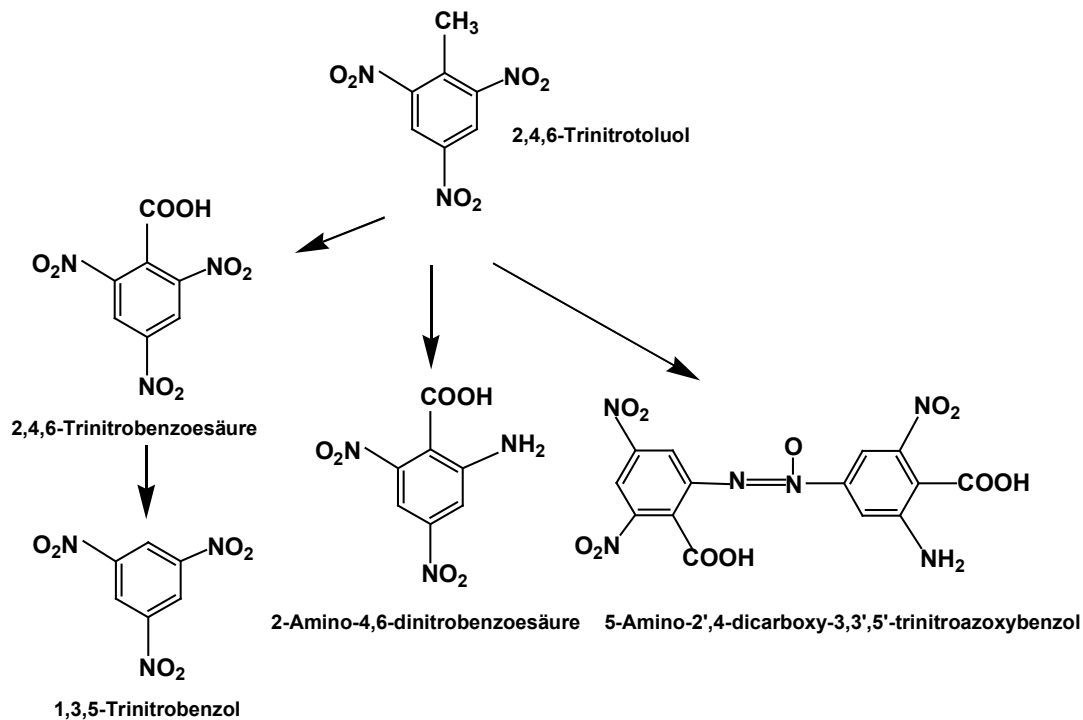


Abbildung 2: Lichtinduzierte Transformation von 2,4,6-TNT in Oberflächengewässern (Steinbach)

dehyd und 4-Nitrobenzoesäure gebildet, die weiter bis zu Protobrenzcatechin unter Freisetzung von Ammonium oxidiert werden. Das gebildete Protobrenzcatechin wird leicht über eine Ringspaltung vollständig abgebaut.

In natürlichen Versuchssystemen werden die Zwischenprodukte häufig nicht nachgewiesen, da der vollständige Abbau über eine Ringspaltung eine Akkumulation der Zwischenprodukte verhindert. In Batch-Versuchen zum Abbau von 2-NT im Grundwasser wurden jedoch 2-Nitrobenzylalkohol, sowie 2-Methyl-3-nitrobenzoesäure und 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure in Spuren nachgewiesen. Wesentlich besser nachweisbar ist in Batch-Versuchen mit Boden aus der gesättigten Zone und Grundwasser die Bildung von Nitrit oder Ammonium beim Abbau der MNT oder DNT. Je nach Milieu-Bedingungen (pH, Redoxpotential) werden beide Stickstoffverbindungen im Grundwasser in Nitrat umgewandelt.

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

Nitrobenzole treten als Nebenprodukte der Toluolnitrierung in Rüstungsaltslasten auf. Die enzymatischen Reaktionen beim mikrobiellen Abbau von Nitrobenzol sind gut untersucht und zusammengefasst (Spain 1995; Nishino, Spain et al. 2000). Für 1,3-DNB und 1,3,5-TNB sind nur wenige Veröffentli-

chungen bekannt, von denen sich nur eine mit der Aufklärung des Abbaumechanismus beschäftigt (Dickel and Knackmuss 1991). Demnach sind für die Nitrobenzole zwei Reaktionswege abzuleiten. Das ist zum einen die **Eliminierung der Nitrogruppen**, welche bei allen drei Nitrobenzolen möglich ist. Für Nitrobenzol führt der sich anschließende aerobe Reaktionsweg bis zur Mineralisierung. Für 1,3-DNB kann nur anhand des ermittelten Metaboliten geschlussfolgert werden, dass ebenfalls eine Dihydroxylierung zur Eliminierung der ersten Nitrogruppe führt (Dickel and Knackmuss 1991). Andererseits führt die **Reduktion der Nitrogruppen** durch Nitratreduktasen zur Bildung von Amino- und Aminonitroverbindungen. Zunächst können auch Nitrobenzole, vergleichbar zu den Nitrotoluolen, unter Anwesenheit einer primären C-Quelle als Elektronenakzeptor, zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert werden. Dann leitet die partielle Reduktion von NB zu Hydroxylaminobenzol durch Nitrobenzol-Nitratreduktase einen weiteren Abbauweg des NB ein, bei welchem Ammonium erst nach der Ringspaltung eliminiert wird.

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

Das Nitramin Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (**Hexogen bzw. RDX**) nimmt eine Stellung zwischen den polaren und weniger

polaren STV ein. Es wird jedoch den sogenannten unpolaren STV zugeordnet, da es nach Definition zu überwiegenderen Teilen bei pH 7 aus der wässrigen Phase extrahierbar ist. Es gilt als gering sorptiv, toxisch und persistent (Hawari 2000).

In der Praxis hat sich gezeigt, dass aufgrund des persistenten und mobilen Charakters das RDX über lange Zeit im Grundwasser nachweisbar ist. Unter natürlichen Bedingungen konnten Abbau und Transformation nur in nicht relevanten Größenordnungen nachgewiesen werden. Dennoch zeigen Laborversuche, dass unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. N-limitierenden Bedingungen, RDX abgebaut werden kann. Für die Möglichkeit einer Mineralisierung des RDX ist der erste Transformationsschritt, mit dem die stabile Ringstruktur des Moleküls aufgebrochen wird, ausschlaggebend. Die meisten der bisher identifizierten Transformationsprodukte sind instabiler als die Ausgangsstoffe.

Im Gegensatz zu TNT fehlt den zyklischen Nitraminen die durch den aromatischen 6-Ring bedingte Stabilität. Deshalb bewirkt bereits ein mikrobiologischer Angriff an der CH₂- oder Nitrogruppe die Abspaltung von Nitrit. Eine zusammenfassende Darstellung umfasst relevante biologische Transformationen des Hexogen (Hawari 2000).

Aktuelle Strategien zum **anaeroben Abbau** von RDX konzentrieren sich auf die mikrobielle Reduktion der Nitrogruppen am Ringsystem. Dies erfordert das Vorhandensein spezifischer respiratorischer Organismen z.B. *Klebsiella pneumoniae* SCZ-1 (Zhao, Halasz et al. 2002) sowie entsprechender Elektrodendonatoren.

Mikrobiell reduzierte Fe-Verbindungen und Huminstoffe als Redoxmediatoren reduzieren RDX zu Nitrosoderivaten, die der Autodekomposition unterliegen. Die meisten be-

schriebenen Ringspaltprodukte des RDX sind chemisch relativ instabil und zerfallen oft zu noch einfacheren Verbindungen. Hieran zeigt sich das Ineinandergreifen mikrobiologischer (Ringspaltung, Mineralisierung der Zerfallsprodukte) und chemischer Reaktionen. Entsprechend erfordern diese Reaktionen keine der o.g. organismenspezifischen Aktivitäten.

In der Fachliteratur werden für die Transformation von RDX zwei prinzipielle Pfade benannt, die sowohl abiotisch als auch durch Mikroorganismen katalysiert ablaufen:

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

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

4.5.2 Polare STV

Die **polaren Stoffgruppen** der Nitrobenzoesäuren, Nitrotoluolsulfonsäuren und Nitrophenole liegen oft als co-Kontaminanten neben den sogenannten unpolaren Nitroaromaten (TNT, DNT und MNT) in Rüstungsaltslasten vor.

4.5.2.1 Nitrobenzoesäuren

Über die Entstehung der **Nitrobenzoesäuren** (NBS) liegen bislang nur wenige Erkenntnisse vor. 2,4,6-Trinitrobenzoesäure

(2,4,6-TNBS) ist als Nebenprodukt der TNT-Synthese (Qi-Zhao 1982) beschrieben und ist sicherlich bei der Sulfitwäsche als gut wasserlösliche Verbindung ausgewaschen worden und mit den Waschwässern in den Boden, ins Oberflächenwasser und Grundwasser gelangt. Dort kann die TNBS leicht zur 4-Amino-2,6-dinitrobenzoesäure und zur 2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure reduziert werden. Die Reduktion einer Nitrogruppe zur Aminogruppe erhöht jedoch die Elektronendichte im aromatischen Ringsystem und erleichtert dadurch die Oxidation der Methylgruppe, so dass es wahrscheinlicher ist, dass die Aminodinitrobenzoesäuren durch Oxidation der Aminodinitrotoluole gebildet werden (Johnson, Smets et al. 2001).

Bei der Synthese der Nitrobenzoesäuren findet die Oxidation der Methylgruppe nur unter den stark oxidierenden Bedingungen der „Trinitrierung“ statt, vermutlich aber nicht bei der ersten Nitrierstufe von Toluol. Daher müssen für die Bildung der Mononitrobenzoesäuren andere Transformationswege diskutiert werden. Für die Mononitrobenzoesäuren (3-NBS, 4-NBS) ist z.B. unter aeroben Bedingungen eine mikrobielle Bildung im ungesättigten Bereich aus den entsprechenden Mononitrotoluolen (3-NT, 4-NT) beobachtet worden (Haigler and Spain 1993; Rhys-Williams, Taylor et al. 1993).

4.5.2.2 Nitrotoluolsulfonsäuren

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

Eine mikrobielle Bildung der Nitrotoluolsulfonsäuren ist nicht bekannt. Angesichts der Tatsache, dass lediglich eine natürliche aro-

matische Sulfonsäure beschrieben ist (Cook, Laue et al. 1999), erscheint die mikrobielle Addition einer SO₃--Gruppe am C-Atom des aromatischen Ringes nicht trivial. Bei den in der Literatur beschriebenen Desulfonierungsreaktionen haben alle untersuchten Aromaten neben der Sulfonsäuregruppe nur einen weiteren Substituenten (Tan 2001). Möglicherweise sind die bei Rüstungsalftlasten zu untersuchenden Dinitrotoluolsulfonsäuren mit drei weiteren Substituenten einem mikrobiellen Angriff schwerer zugänglich. Das bedeutet auch, dass die NTSS persistent sind.

4.5.2.3 Nitrophenole

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

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

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

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

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

Über den dabei entstehenden chemisch instabilen Dihydrid-Meisenheimer-Komplex des 2,4,6-TNP wird zunächst der Hydrid- σ -Komplex des 2,4-DNP, und über eine erneute Ringhydrogenierung und eine Ringspaltung 4,6-Dinitrohexanoat gebildet, das dann einer Mineralisierung unterliegt. 2004 wurde erstmals das seit langem postulierte gemeinsame Transformationsprodukt (der Hydrid- σ -Komplex des 2,4-DNP) des aufeinander zulaufenden Metabolismus von 2,4,6-TNP und 2,4-DNP zweifelsfrei als solches nachgewiesen (Hofmann, Knackmuss et al. 2004).

Neben diesen produktiven Mechanismen sind auch unvollständige mikrobielle Transformationsreaktionen bekannt. Als sich anreichernde Metaboliten wurden 2-A-4-NP und

2,4,6-Trinitrocyclohexanon aber auch 4,6-Dinitrohexanoat ermittelt.

Die Tatsache, dass der reduktive Metabolismus von 2,4-DNP, TNP bisher bei wenigen Bakterien beobachtet wurde, ist möglicherweise darin begründet, dass dazu der seltene Co-Faktor F420 notwendig ist, welcher soweit nur in einigen gram-positiven Bakterien (Hofmann, Knackmuss et al. 2004), aber nicht in gram-negativen Bakterien gefunden wurde (Russ, Walters et al. 2000). Typische Vertreter der Bakterien im Grundwasser sind jedoch die gram-negativen Bakterien (Madigan, Martinko et al. 2003).

4.5.3 Zusammenfassende Übersicht

In den vorherigen Kapiteln wurden ausführlich die Transformationswege unter den verschiedenen, auf Standorten anzutreffenden

Milieubedingungen dargestellt. Bei der Beurteilung eines Standortes mit seiner spezifischen Schadstoffsituation ist immer zu berücksichtigen, dass nicht eine Transformation isoliert von den anderen stattfindet. Vielmehr sind limitierende Faktoren für biologische Transformation oder ausreichende Redoxpotentiale für Reduktionen der Nitrogruppen und Konkurrenzreaktionen zu berücksichtigen.

In Batchversuchen zur photochemischen und mikrobiellen Transformation von 2,4,6 TNT sowie einiger sprengstofftypischer Verbindungen konnten Informationen über die verschiedenen Metabolisierungswege und somit das Auftreten einiger in Oberflächenwässern gefundenen Metabolite erhalten werden. In Abbildung 3 sind die wichtigsten Metabolisierungswege des 2,4,6-TNT dargestellt (Joos, Knackmuss et al. 2008).

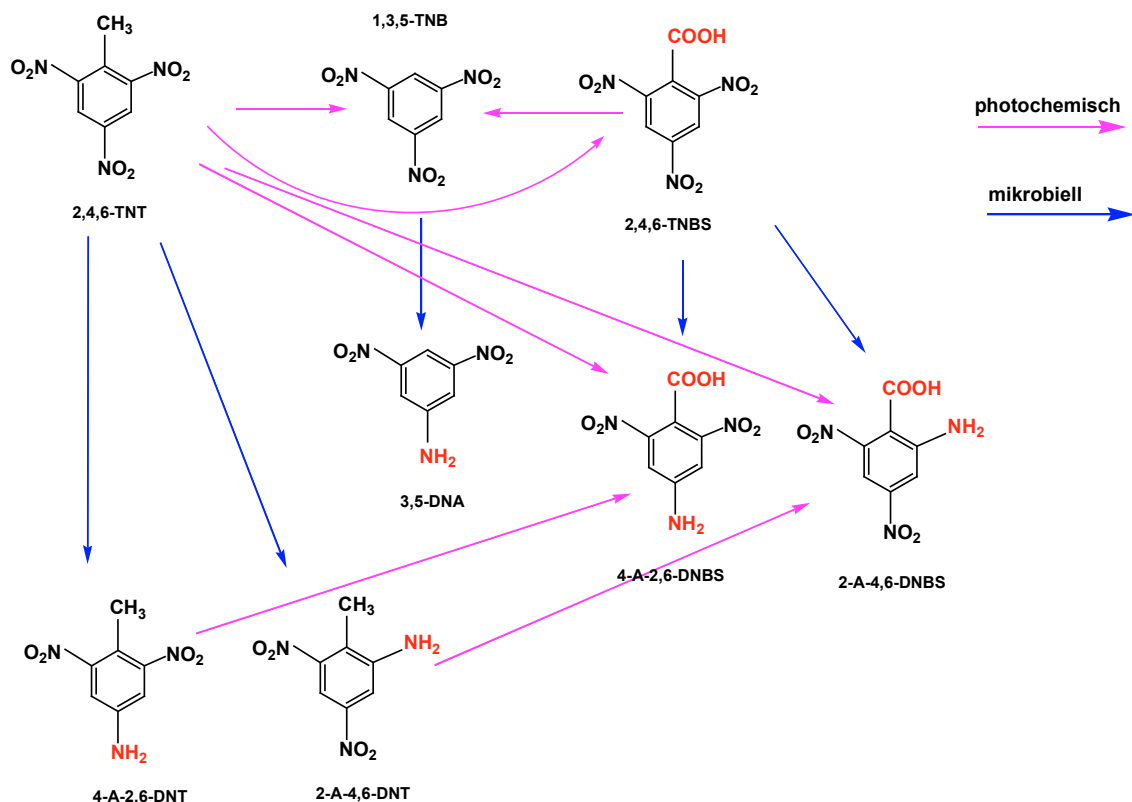


Abbildung 3: Metabolisierungswege des 2,4,6-TNT unter Einfluss von Licht (photochemisch) und von Mikroorganismen (mikrobiell) (Steinbach 2008)

1,3,5-TNB entsteht durch photochemische Transformation aus 2,4,6-TNT und 2,4,6-TNBS, die ebenfalls photolytisch aus TNT gebildet wird. Weiterhin entsteht bei der Phototransformation des TNT als einer der Hauptmetabolite die 2-A-4,6-DNBS. Die Aminodinitrotoluole hingegen werden lediglich unter mikrobiellem Einfluss gebildet, während diese photochemisch zu den zugehörigen Aminodinitrobenzoesäuren weiter metabolisiert werden. Sowohl die 2-A-4,6-DNBS als auch die 4-A-2,6-DNBS können auch mikrobiell gebildet werden. Das 3,5-DNA wird hauptsächlich nur mikrobiell gebildet.

4.6 Analytik im Wasser

4.6.1 Unbekanntes Spektrum

Sofern keine Informationen zum Schadstoffinventar im Wasser vorliegen, hat sich als ein wichtiges Instrument ein Screening zur Bestimmung unpolarer und polarer STV bewährt. Es ermöglicht einen Überblick über die zu erwartenden Stoffe und erlaubt eine Beschränkung der folgenden Analytik auf die relevanten Verbindungen.

4.6.2 Unpolare STV

Für die analytische Bestimmung der STV in Boden und Wasser stehen verschiedenen Methoden zur Verfügung, die je nach Stoffeigenschaft der zu bestimmenden Substanzen gezielt ausgewählt werden müssen. Zusätzlich muss in qualitative und quantitative Bestimmungen unterschieden werden.

Danach sind für die **Quantifizierung unpolarer STV** im Wasser die DIN Methoden DIN 38407-21 und 38407-17 anzuwenden. Für die Quantifizierung im Boden existieren zurzeit Standardmethoden der US-amerikanischen EPA. Darüber hinaus liegen mehrere Publikationen zur Analyse von STV in Böden vor. Dazu gehört auch das Verfahren zur Bestimmung von 10 ausgewählten unpolaren nitroaromatischen Verbindungen in (abgesiebten) Böden, das für den Hessischen

Vollzug entwickelt wurde (Baumgarten and Herrmann 2006).

4.6.3 Polare STV

Für die **qualitative** und **quantitative Bestimmung der polaren STV** wurde 2008 eine HPLC-Methode entwickelt. Sie ist als Standardmethode einzuschätzen. Hierbei handelt es sich um eine HPLC-DAD-Methode. Es handelt sich dabei um ein HPLC-Verfahren mit Photodiodenarray-Detektion, das zunächst 12 prioritäre polare STV umfasst. Das Verfahren erlaubt aufgrund seiner Konzeption, partiell koeluisierende Komponenten in komplexen Proben zu analysieren, die Trennbedingungen für die Komponenten den Standortanforderungen und die Zahl der zu analysierenden Komponenten anzupassen. Damit ist eine größtmögliche Flexibilität und Adaption auf die jeweiligen Standortbedingungen gegeben.

Eine Standardarbeitsanweisung wurde erarbeitet und veröffentlicht (Joos, Knackmuss et al. 2008). Soweit es die Bestimmung der polaren STV im Grund- und Oberflächenwasser betrifft, wurde das Gesamtverfahren **validiert** und die Praxistauglichkeit in mehreren **Laborvergleichsuntersuchungen** getestet. Aufgrund des jeweiligen Schadstoffspektrums am Standort bzw. der dort festgelegten Leitverbindungen ist dieses Verfahren zu vereinfachen bzw. zu optimieren. Die Beschränkung des zu untersuchenden Parameterumfangs auf einzelne STV als Leitsubstanzen ist jedoch erst nach einer Screeninguntersuchung sinnvoll.

4.6.4 Unbekannte Komponenten

Können Schadstoffkomponenten nicht eindeutig identifiziert werden, weil Referenzverbindungen nicht verfügbar sind bzw. weil die Schadstoffgemische zu komplex sind, sollte das Screening durch entsprechende Non-Target-Analytik (LC-MS und LC-NMR Untersuchungen) ergänzt werden, um die-

se unbekanntes Stoffe zu identifizieren und semiquantitativ zu bestimmen (Preiß, Elend et al. 2005; Preiß, Elend et al. 2007). Soweit es sich bei den identifizierten Stoffen um bisher unbekannte Metabolite der ursprünglich eingetragenen Schadstoffe handelt, kann dadurch das bis dahin ermittelte Wissen um bestehende Metabolismuswege erweitert werden.

Non-Target-Analytik bedeutet, dass sich auch unbekannte Schadstoffkomponenten und Metabolite ohne die Verfügbarkeit von Referenzverbindungen identifizieren lassen. Das Verfahren erfordert eine spezielle Ausrüstung.

4.6.5 Probenaufbereitung

Der **Probenaufbereitung**, dem Vorbereitungsschritt für die analytische Bestimmung, kommt eine wichtige Rolle zu, die das Ergebnis der Analyse wesentlich mitbestimmt. Für polare STV in Wasserproben wird die Festphasenextraktion als optimale Probenaufbe-

ereitung beschrieben. In Bodenproben sollte die Aufbereitung polare STV mittels Ultraschallextraktion erfolgen oder die Probe mit Lösungsmittel unter Druck aufgeschlossen werden (ASE Accelerated Solvent Extraction) (Joos, Knackmuss et al. 2008).

4.6.6 Zusammenfassung

Einen zusammenfassenden Überblick über derzeit verfügbare Analysemethoden enthält die Tabelle 5, in der der Vollständigkeit halber auch Methoden für die Analyse von Bodenproben aufgenommen wurden.

Tabelle 5: Systematisierung der Analysemethoden für polare und unpolare STV in Boden und Wasser

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

* es wurden nur Standard- und DIN-Methoden aufgelistet

Bei der Recherche hinsichtlich der relevanten Kontaminationen wurde von der Definition für STV ausgegangen, die im Kapitel 4.1 näher erläutert wurde.

Da sich die Begriffsbestimmung für STV auf den Produktionsprozess und auch auf die durch Transformation in den Umweltmedien entstehenden Transformationsprodukte bezieht, wurde auch die Recherche auf Sanierungsverfahren für Grundwasser sowie die typischen Vertreter der STV fokussiert.

5.1 Verwendete Quellen im Rahmen der Literaturrecherche

Als Quellen wurden sowohl online als auch offline zugängliche Datenbanken und Medien sowie Ergebnisse aus von IABG durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsprojekten für das BMBF und Sanierungsprojekte für private öffentliche Eigentümer verwendet.

Die wichtigsten Recherchequellen waren:

- Internetdatenbanken für elektronisch verfügbare Fachzeitschriften, Diplomarbeiten und Dissertationen (z.B. Elsevier, SpringerLink, Deutsche Nationalbibliothek, Dissonline, TIB „Deutsche Zentrale Fachbibliothek für Technik“)
- Fachzeitschriften, Publikationen und Gremien der Fachbranche (z.B. Altlastenspektrum)
- Kontakte mit Behörden anderer Bundesländer, wie beispielsweise Boden- und Wasserbehörden
- Kontakte zu Fachleuten der Branche
- Datenbanken für nationale und internationale Patente
- Datenbankarchiv der IABG
- Publikationen des MUGV/LUGV, weiterer Bundesländer
- Internetdatenbanken für Forschungsprojekte und Veröffentlichungen des Bundes und der Länder (z.B. UFORDAT, ULIDAT, OPAC, PORTALU, Teresa)
- STARS Stoffdatenbank
- cleaner-production

Als wichtigste Suchworte wurden verwendet:

- Sanierungsverfahren,
- Sanierung
- Rüstungsaltslasten,
- GW, OW, SW, Rohwasser
- TNT, Nitroaromate, STV, RDX, Hexogen

Im Verlaufe der Recherche wurde deutlich, dass zu Sanierungsverfahren von mit STV kontaminierten Grundwässern vergleichsweise wenige Informationen vorliegen. In einigen Dissertationen werden Materialien oder auch Verfahren im Labormaßstab getestet, die nur in manchen Fällen mit Standortwasser durchgeführt werden. Eine Überführung in den Pilotmaßstab und weiter bis zur Technischen Anlage konnte nicht recherchiert werden.

Im Technologieregister zur Sanierung von Altlasten (Teresa) konnten keine Einträge hinsichtlich der Sanierung von Grundwasserkontaminationen mit STV gefunden werden. Auch für Rohwasser liegen keine Informationen vor.

5.2 Zusammenstellung technischer Verfahren zur Entfernung von STV aus Grund- und Rohwasser

Für die Dekontamination STV-kontaminierter Wässer sind zunächst verschiedene Sanierungsansätze möglich. Für fließende Wässer sind insbesondere die Durchflussmengen für die Dimensionierung der Anlage bestimmend. Grundsätzlich sollte die Wassersanierung als begleitende Maßnahme eine Quellsanierung unterstützen.

Oft angewendete Verfahren für kontaminierte Wässer in der Praxis lassen sich in Sicherungs- und Dekontaminationsverfahren einteilen. Sicherungsmaßnahmen zielen darauf ab, die Ausbreitung der Schadstoffe zu verhindern. Dekontaminationsverfahren dagegen entfernen die Schadstoffe aus der Umwelt.

In den nachfolgenden Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 wurden Informationen zu technischen Verfahren zur Dekontamination STV-belasteter Wässer aufgelistet, die aus den im Kapitel 5.1 genannten Quellen verfügbar waren.

5.2.1 Verfahren mit Standortbezug

Dekontaminationen auf der Grundlage von Filterbetten aus **Aktivkohle** gehören zu den Adsorptionsverfahren, die bereits lange für STV-Kontaminationen erprobt sind und oft als erste Maßnahme angewendet werden. Das Prinzip beruht auf der adsorptiven Entfernung hauptsächlich von unpolaren STV-Kontaminanten. Aktivkohlebehandlungen sind weit verbreitet.

Zu den Dekontaminationsverfahren zählt auch die Sanierung von Nitroaromaten durch

den Einsatz von **nullwertigem Eisen**, Huminstoff und Aktivkohle. Es werden bekannte Ab- bzw. Umbaumechanismen genutzt, die dazu führen, dass eine nahezu vollständige Bindung der Umsetzungsprodukte an Huminstoffe und /oder Aktivkohle stattfindet.

Die **Pflanzenklärung** ist eine biologische Behandlung von mit Nitroaromaten belastetem Wasser und basiert auf mikrobiologischen Transformationsprozessen. Im sogenannten Wetland werden durch Zugabe leicht abbaubarer Kohlenstoffverbindungen optimale reduzierende Bedingungen eingestellt, um die cometabolische Transformation der Nitroverbindungen zu ermöglichen. Ein Constructed Wetland besteht aus einem Rückhaltebecken und bepflanzten Substratfiltern, die in Erdbauweise mit Kunststoffdichtung errichtet werden. Bei einem

Tabelle 6: Sanierungsverfahren mit Standortbezug (Joos)

	Standort	Medium	Technische Idee	Stadium	Leitparameter
1	WASAG Elsnig	GW	A-Kohlefilter	Anlage	Elsnig-Liste
2	Clausthal-Zellerfeld	SW	A-Kohlefilter	Anlage	STV
3	Clausthal-Zellerfeld	SW	Fe-Reduktion, Humifizierung, A-Kohle	Technikum, Pilotmaßstab	STV
4	Clausthal-Zellerfeld	SW	Pflanzenklärung Reduktion, biologische Transformation	Technikum, Pilotmaßstab	STV
5	Leverkusen Waldsiedlung	GW	Ozonierung, UV-Licht	Labor- und Pilotversuche mit Standortwasser	Polare und unpolare STV
6	MZB Hünxe	Abwasser	Filter, A-Kohle	Anlage	STV
7	Stadtallendorf	GW	Hydraulische Sicherung	Anlage	STV
8	Stadtallendorf Kleinniederung	GW	Waschverfahren Infiltration mit Alkohol	FuE, Pilotversuch im Testfeld	MNT

vorgegebenen natürlichen Geländegefälle kann die Wasserzu- und Wasserableitung des Constructed Wetland im freien Gefälle ohne Einsatz von Pumpen und Elektroenergie erfolgen.

Ozonierung und Einsatz von **UV-Licht** werden in der Grundwasseraufbereitung neben der Eisen-, Mangan-, Cyanid- und Nitrit-Oxidation auch verstärkt zur Entfernung von organischen Wasserinhaltsstoffen eingesetzt. Es handelt sich meist um radikalische Reaktionen, deren Initiierung durch UV-Licht verstärkt wird. Oxidationsverfahren stellen insbesondere bei biologisch schlecht abbaubaren Substanzen, die sich durch andere Wasseraufbereitungstechniken nicht abscheiden lassen, eine gute Alternative dar.

Die **hydraulische Sicherung** wird mehrfach zum Schutz der Trinkwassergewinnung betrieben. Dazu werden an lokalen Belastungsschwerpunkten Sicherungsbrunnen mit gezielten Förderraten betrieben. Das gefasste kontaminierte Wasser muss dann noch über eine Wasseraufbereitungsanlage gereinigt

und nach der Reinigung wieder versickert bzw. eingeleitet werden (Lieser, Meiners et al. 1998).

Die in-situ-Mobilisierung mit **Alkohol** ist als Waschverfahren zur Lösung der residualen Mononitrotoluol-Phase auf einem Versuchsfeld eingerichtet worden. Bei der In-Situ-Mobilisierung wird Ethanol über Rigolen und über Lanzen in den Boden eingebracht. Die residuale Mononitrotoluole-Phase wird gelöst. Im Bereich der Eintragsstelle wird das Wasser-Alkohol-Schadstoff-Gemisch gehoben und in einem Bioreaktor mit nachgeschalteter Aktivkohlereinigung gereinigt. Diese Reinigung wird mit einer Sicherung des Abstroms kombiniert (Lieser, Meßling et al. 2012).

5.2.2 Technische Ideen zur Sanierung von Wasser ohne Standortbezug

Die nachfolgende Tabelle fasst technische Ideen zusammen, die in der Regel auf umfassenden wissenschaftlichen Arbeiten beruhen. Eine Maßstabsvergrößerung in einen Pilotansatz oder auch bis in den Technikumsversuch fand bislang nicht statt.

Tabelle 7: Technische Ideen ohne Standortbezug (Joos)

	Technische Idee	Medium	Stadium	Leitparameter	Quelle
1	A-Kohle Regeneration von Faseraktivkohle (ACF) als Adsorber	GW, OW	FuE	TNT	Abschlussbericht F 03 B 1118 02WA0016
2	Adsorption an RGS- Polymeren	GW	Labor		(Zimmermann 2007)
3	Reinigung mit Pilzen	GW, SW	Technikum	Hexogen, Hexyl	Patent DE19707883C2
4	Photochemische Transformation (UV- Licht)	OW	Labor	TNT, TNB, ADNT, 246TNBS	(Herrmann 2008)
5	Elektrochemische Oxidation	SW	FuE	Nitro- und Aminonitroaromate	(Renwrandt 2002)

5.3 Wirkungspfad Gießwasser-Boden- (Wild- und Nutz-)Pflanze-Mensch

In den genannten Quellen wurden mit verschiedensten Schlagworten, die Hinweise zur Aufnahme von STV in Pflanzen liefern könnten, gesucht. Der Aspekt der Aufnahme kontaminierter Pflanzen durch den Menschen wurde berücksichtigt. Es wurden Dissertationen und Forschungsberichte genauso wie Publikationen der Bundesländer geprüft. Hinweise zu Gutachten oder auch Versuchsreihen über die Aufnahme von STV in Nutzpflanzen und dadurch zur Aufnahme über Pflanzen durch den Menschen konnten nicht gefunden werden.

Probleme, die durch Abwässer der Rüstungsstandorte entstanden, sind aus der Presse und Veröffentlichung zu den Werken nachlesbar. Die toxische Wirkung der Einleitung von rotgefärbten Abwässern des Werkes Allendorf 1941 in die Lahn verursachte ein umfangreiches Fischsterben. Umweltschäden wurden auch an Vorflutern verursacht, wenn diese nicht sehr große Verdünnungskapazitäten ermöglichten (HIM and HMULV 2005).

In den 90iger Jahren wurden Belastungen/Vergiftungen des Menschen festgestellt, die auf das Wirken von aromatischen Nitroverbindungen zurück zu führen waren (IfUA 1994).

Das Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz Brandenburg veröffentlichte 2010 im Rahmen der Materialien zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg einen Leitfaden zur Detailuntersuchung, in dem der Teil Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze betrachtet wurde. In ihm werden auf der Grundlage der rechtlichen Vorgaben der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze Hinweisen für die Aufstellung eines Untersuchungsprogramms, für die Bewertung der Ergebnisse der Detailuntersu-

chung und daraus abzuleitende Handlungsempfehlungen gegeben. Diese Hinweise beziehen sich sowohl auf Futter- als auch Nahrungspflanzen, berücksichtigen jedoch nicht STV und seine Transformationsprodukte (LUA 2010).

In Verschiedenen Forschungsarbeiten wurden krautige Pflanzen und Gehölze hinsichtlich ihrer Toleranz sowie Aufnahme und Transformation von STV untersucht.

Für Pflanzen wurde eine TNT-Aufnahme und -transformation nachgewiesen (Hannink, Rosser et al. 2002; Schoenmuth and Pestemer 2004). Das Ausmaß von TNT-Aufnahme und -metabolisierung variiert in krautigen Pflanzen art- und sortenabhängig (Scheidemann, Klunk et al. 1998). Die Reduktion von TNT ist die am meisten beobachtete Transformation in Pflanzen und die Monoaminodinitrotoluole 4-ADNT und 2-ADNT sind die am häufigsten in Pflanzengewebe festgestellten TNT-Metabolite (Burken, Shanks et al. 2000). In Übersichtsarbeiten wurde eine umfangreiche Liste für Nachweise von ADNT zusammengestellt (Hannink, Rosser et al. 2002).

Hauptakkumulationsort für TNT und seine Metabolite in krautigen Landpflanzen ist die Wurzel (Snellinx, Nepovim et al. 2002). Der Aufwärtstransport in Spross und Blätter überschreitet in der Regel niemals die 20 %-Grenze. Angemerkt werden muss, dass in der Regel in oberirdischen Pflanzenteilen vor allem ADNT nachgewiesen werden. TNT selbst ist, wenn überhaupt, oberirdisch nur in Spuren zu finden.

Im Gegensatz zu TNT wird RDX (Hexogen) in krautigen Pflanzen leicht in oberirdische Pflanzenteile verlagert (Hannink, Rosser et al. 2002; Snellinx, Nepovim et al. 2002). Wie im Boden, ist also mit einer hohen Mobilität von RDX auch in Pflanzen zu rechnen.

In Laubgehölzen wurden TNT und dessen Metabolite vorwiegend in den Wurzeln gefunden. Weniger TNT selbst, als vielmehr ADNT, stellten die Hauptmasse (ca. 80 %) der wiedergefundenen Nitroaromaten dar. Die Phytotoxizitätsrangfolge für wichtige Nitroaromaten wurde beispielsweise für die Transpiration (Weide) in folgender Reihe ermittelt (Schoenmuth 2002):

1,3,5-TNB > 2,4,6-TNT > 2,4-DNT > 2,6-DNT > 4-ADNT

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

Nadelgehölze nehmen erhebliche Mengen STV auf, die in Abhängigkeit von der Art der STV in verschiedenen Pflanzenkompartimenten akkumuliert werden können. Für TNT wurde festgestellt, dass es vorwiegend in der Wurzel akkumuliert wird (Joos, Knackmuss et al. 2008).

5.4 Wirkungspfade Gießwasser-Boden-(Wild-, Nutz-)Pflanze-(Nutz-)Tier und Oberflächenwasser(Tränk-)-Nutztier

In den genannten Quellen wurden mit verschiedensten Schlagworten, die Hinweise zur Ausbreitung von STV über Gießwasser in den Boden zur Pflanze auf das Tier bzw. über den Trinkvorgang aus Oberflächengewässern auf das Tier liefern könnten, gesucht. Auch für diese Pfadbetrachtung wurden Dissertationen und Forschungsberichte genauso wie Publikationen der Bundesländer geprüft. Hinweise zur Aufnahme von STV durch Nutztiere konnten nicht gefunden werden.

Im Kapitel 4.4.1 „Toxikologische Eigenschaften“ wurden die bislang bekannten ökotoxikologischen und gentoxikologischen Potentiale der aromatischen und zyklolipatischen

Nitroverbindungen dargestellt. Diese wurde zum Teil in tierexperimentellen Studien nachgewiesen (Tierfelder, Mehnert et al. 1996).

In der Titelreihe „Fachbeiträge des Landesumweltamtes“ Brandenburg ist zum Bodenschutz und zur Altlastenbearbeitung ein Leitfaden zur Untersuchung und Bewertung von altlastverdächtigen Flächen und Verdachtsflächen Wirkungspfad Boden – Pflanze – Tier erschienen (LUA 2003).

In diesem Leitfaden wird für die Vollzugspraxis darauf hingewiesen, dass bei der Bearbeitung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten der Wirkungspfad Boden(-Pflanze)-Tier zumeist eine unterschiedliche Relevanz hat. So wird dieser Wirkungspfad im Gegensatz zu den Wirkungspfaden Boden-Mensch und Boden-Grundwasser bei Altlastenuntersuchungen in der Regel nicht bewertungsrelevant sein, da auf Altlasten nur selten Nutzpflanzen angebaut werden. Das ist für Rüstungsaltlasten immer dann auch gültig, wenn sie keiner relevanten Nutzung unterliegt. Lediglich bei Kleingärten auf Altablagerungen, landwirtschaftlichen Nutzungen auf Rieselfeldern oder ähnlichen Flächennutzungen kann er bewertungsrelevant werden. Hier müssen im Sinne der Nutzung auch die bewohnten Altlasten, wie beispielsweise Stadtallendorf, ergänzt werden.

Im Vergleich dazu hat der Wirkungspfad Boden(-Pflanze)-Tier bei schädlichen Bodenveränderungen aufgrund stofflicher Einwirkungen eine gewichtige Bedeutung. Zur sachgerechten Untersuchung und Bewertung der genannten Wirkungspfade sind vertiefte Kenntnisse des Schadstofftransfers vom Boden zur Pflanze bzw. zum Tier notwendig. Vertiefende Hinweise zum Vorgehen bei der Beurteilung des Wirkungspfades Boden(-Pflanze)-Tier werden in diesem Heft gegeben. Mit umfangreichem Wissen

über die Aufnahme, den Transport und die Transformationswege, Transpiration und Akkumulation der STV in den verschiedenen Pflanzenarten und Pflanzenteilen (vgl. auch Kapitel 5.3) ist dieser Leitfaden als eine allgemeine Grundlage zur Beurteilung dieses Wirkungspfades heranzuziehen.

5.5 Erfahrungen mit landwirtschaftlicher Bewirtschaftung STV-kontaminierter Flächen – bundesweite Recherche

Historisch bedingt, sind Boden- und Grundwasserkontaminationen mit STV in Teilbereichen ehemaliger Rüstungsstandorte zu erwarten und nachgewiesen worden. In der Regel wurden die Liegenschaften bzw. in Frage kommende Teilbereiche nur bei entsprechender Verwertbarkeit einer Nachnutzung zugeführt. Voraussetzung für eine gefahrlose Nachnutzung ist die Sanierung bis zur Erreichung der zuvor zwischen dem Pflichtigen und der zuständigen Behörde vereinbarten Sanierungsziele.

Relevante Belastungen mit STV auf landwirtschaftlich nachgenutzten Flächen wurden im Rahmen der bundesweiten Recherche nicht benannt.

Dennoch sind Erfahrungen bei der Nutzung STV-kontaminierter Böden im Rahmen des Anbaus von Nutzpflanzen zur Eigenversorgung in Privatgärten zu berücksichtigen. Ein bekanntes Beispiel ist die bewohnte Rüstungsaltnast Stadallendorf. In der Sanierungskonzeption wurde vorgesehen, Wohngrundstücke soweit zu sanieren, dass das Spielen von Kindern gefahrlos möglich ist. Eine Sanierung mit dem Ziel, den Anbau von zum Verzehr vorgesehenen Nutzpflanzen zu ermöglichen, wurde nicht vorgesehen, da der Sanierungsaufwand als unverhältnismäßig hoch eingeschätzt wurde. Aus diesem Grunde wurden für nicht freigegebene Flächen Nutzungsbeschränkungen erlassen (HIM and HMULV 2005).

Betrachtet man das Schutzgut Grundwasser und seine Nutzung für landwirtschaftliche Bewirtschaftung, ist auf den Standort Sythen-Lehmbraken in Haltern am See beispielhaft zu verweisen. Aufgrund der am Standort festgestellten Kontamination des Grundwassers mit STV in Konzentrationen bis zu 13.000 µg/l und der innerhalb des als belastet ausgewiesenen Gebietes befindlichen Hausgärten, sowie gärtnerisch und landwirtschaftlich genutzte Flächen, konnte die Verwendung des Grundwassers als Trinkwasser, für die Gartenbewässerung und als sonstiges Brauchwasser nicht ausgeschlossen werden. Folgerichtig erließ der Landrat des Kreises Recklinghausen eine Bekanntmachung über die Allgemeinverfügung zum Verbot der Grundwasserförderung und -nutzung im Bereich Sythen-Lehmbraken in Haltern am See. Damit wurde eine Kontaktmöglichkeit von Menschen mit dem durch Schadstoffeinträge belasteten Grundwasser eingeschränkt. Eine Sanierung des Grundwassers in dem weiträumigen Bereich, der bereits von der Grundwasserverunreinigung betroffen ist, kann in absehbarer Zeit nicht realisiert werden, da die technischen Möglichkeiten für diese standortspezifische Situation beschränkt sind (DerLandrat 2010).

Am Standort in Lübeck Schlutup besteht eine Belastung von Hexogen im Grundwasser. Entsprechende Hinweise für Anwohner u.a. auch hinsichtlich der Grundwasserkontamination und bezüglich Nutzungseinschränkungen bestehen bis heute.

Im Werk „Tanne“ bei Clausthal-Zellerfeld wurde Abwasser zunächst auf dem Werksgelände verschüttet. Deshalb wurde eine Pipeline ins nahe gelegene Osterode gebaut. Dort fiel die tiefrote, dampfende Flüssigkeit über Kaskaden zu Tal und wurde in die Harzflüsse Söse und Rhume mit der Folge von Fischsterben und folgendem Badeverbot geleitet (Braedt, Hörseljau et al. 1998).

5.6 Erfahrungsstand der Bundesländer

Im Rahmen der bundesweiten Recherche in den jeweiligen Umweltbehörden der Länder wurden Erfahrungen und Projektergebnisse der vergangenen 10 Jahre zu

- bearbeiteten Standorten mit STV-Kontaminationen im Grundwasser,
 - STV-Kontaminationen im Rohwasser,
 - erprobte oder auch angewendete Sanierungsverfahren
- angefragt.

In den meisten Fällen erfolgte nach der Gefahrenabschätzung eine Bodensanierung. Für Grundwasserkontaminationen wurden teilweise Monitorings installiert oder auch durch hydraulische Sicherungen eine Ausbreitung der Kontaminanten beschränkt. In einigen Fällen wurden Brunnen für die Rohwassergewinnung aufgrund der Belastung außer Betrieb genommen und bei Bedarf durch Neubohrungen ersetzt.

Nachfolgend werden die relevanten Informationen der Bundesländer zusammengefasst:

In **Thüringen** sind vereinzelt Kontaminationen durch STV im Grundwasser bzw. in Schichtwässern festgestellt worden. Dies betraf im Wesentlichen Standorte, auf denen im erheblichen Umfang Munition nach dem 2. WK vernichtet wurde bzw. militärische Übungsgelände (z.B. Handgranatenwurfplätze). Eine Sanierung dieser belasteten Wässer erfolgte jedoch nicht, da dies im Ergebnis der durchgeführten Gefährdungsabschätzungen nicht erforderlich war. Durchgeführte Sanierungsmaßnahmen beschränkten sich auf den Bodenaustausch, der an den Kontaminationsschwerpunkten erfolgte.

Im **Saarland** existiert ein Standort, an dem Sprengstoffe (von 1908 bis 1970) hergestellt wurden. Historisch bedingt handelte es sich dabei fast ausschließlich um Sprengstoffe für

den Kohlebergbau. Bei dem Standort wurde ein Bodenaustausch vorgenommen und damit alle Kontaminationen entfernt.

STV-Kontaminationen im tieferen Grundwasser oder im Rohwasser spielten keine Rolle, lediglich im flachen Grundwasser wurden vor Beginn der Arbeiten vereinzelt Nitroaromaten, in einem Fall bis 0,1 mg/l, gemessen. Positive Nachweise während der Baumaßnahmen waren auf austretende Sickerwässer aus den Aushubmieten zurückzuführen. Bezogen auf den Wasserpfad kamen keine speziellen Sanierungsverfahren zur Anwendung.

In **Schleswig-Holstein** ist mit dem Zeitfenster von 10 Jahren für die Sanierung von Fällen mit STV im Grundwasser keine Liegenschaft bekannt.

Momentan wird ein Teil eines über 400 ha großen Geländes der ehemaligen ‚Deutsche Waffen und Munitionsfabrik‘ (DWM/MfM) in Lübeck Schlutup erneut untersucht. Auf dem Gesamtgelände wurde 1995 eine eingehende Untersuchung der verschiedensten Kontaminanten und Wirkungspfade vorgenommen. Auch die Belastung von Hexogen im Grundwasser war ein Schwerpunkt dieser Untersuchungen. An verschiedenen Stellen des Geländes wurde Hexogen im Grundwasser mit Konzentrationen bis zu 23 µg/l festgestellt. Dem Gutachten ging eine toxikologische Bewertung von STV aus dem Jahr 1993 voraus, die für das ‚Nutzungsszenario Grundwasser‘ damals einen Orientierungswert von 10,5 µg/l abgeleitet hatte, also deutlich über der von der LAWA abgeleiteten GFS von 1 µg/l. Der Stadt Lübeck wurde bezüglich Maßnahmen 2002 ein Wertebereich (in Anlehnung an die LAWA-Liste von 1994) von 10-100 µg/l vorgeschlagen. Sanierungsmaßnahmen für das Grundwasser wurden nicht ergriffen. Entsprechende Hinweise für Anwohner u.a. auch hinsicht-

lich der Grundwasserkontamination und bezüglich Nutzungseinschränkungen gemäß dem vorliegenden Gutachten bestehen bis heute.

Im Bundesland **Nordrhein-Westfalen** sind mehrere Standorte mit Grundwasserkontaminationen bekannt.

Im Leverkusener Stadtteil Schlebusch befindet sich die Ortslage Waldsiedlung auf dem Gebiet der ehem. Sprengstofffabrik Carbonit AG. Die Carbonit AG produzierte zwischen 1887 und 1926 auf dem Gelände zivile und militärische Sprengstoffe. Neben Sprengstoffen auf der Basis von Salpeter und Nitroglycerin wurden Sprengstoffe und Sprengstoffgemische aus TNT und verwandten Stoffprodukten (Nitroaromaten) entwickelt und produziert. Das Grundwasser ist in diesem Bereich mit Nitroaromaten belastet. Gemäß den Ergebnissen der Machbarkeitsstudie soll das kontaminierte Grundwasser unter Einsatz von zwei Horizontalbrunnen vollständig gefasst, mittels Oxidation abgereinigt und wieder versickert werden. Für den Standort sind die Gefährdungsabschätzung und die Sanierungsuntersuchung abgeschlossen. Zurzeit werden ergänzende Laborversuche durchgeführt.

Ein weiterer Standort ist der Munitions-Zerlegetrieb (MZB) Hünxe. Hier handelt es sich nicht um STV-kontaminiertes Grundwasser, sondern um Abwasser. Der MZB Hünxe entsorgt Fundmunition, die zumeist erst noch aufgesägt werden muss. Im MZB können verschiedene STV auftreten und theoretisch im Abwasser der Ausdüsanlage vorhanden sein. Das Abwasser der Ausdüsanlage wird nach Wiederverwendung über mehrere Grob- und Feinfilter geführt und anschließend mittels Aktivkohle endgereinigt. Danach soll es in die Schmutzwasserkanalisation eingeleitet werden, welche in die Kläranlage Emschermündung einleitet.

Für **Sachsen-Anhalt** ist ein Standort bekannt, das ehemaligen Sprengstoffwerk Schönebeck, auf dem STV eine Rolle spielen. Auf diesem Standort wurden bisher Untersuchungen zur Gefährdungsabschätzung durchgeführt. Derzeit ist ein Grundwassermonitoring installiert, es erfolgt jedoch keine Sicherung oder Sanierung des Grundwassers.

Die Recherche bezieht sich auf die Stoffgruppe der STV, wie sie im Kapitel 4.1 definiert wurde. Weiterhin lag der Fokus auf der Beschaffung von Informationen zu Sanierungsverfahren von STV im Grund- und Rohwasser. Ergänzend wurden Informationen zu den Wirkungspfaden Boden-Pflanze-Mensch und Boden-Pflanze-Tier ausgewertet.

Zur Vervollständigung der Recherche als Grundlage für weitere Stufen dieser Arbeitshilfe wurden Grundlagen und der derzeitige Kenntnisstand zur Herstellung, Eigenschaften und Bewertungshilfen, Transformationswegen im Grundwasser, Analytik der STV erarbeitet.

In Auswertung der Recherche ergaben sich umfassende Informationen zur Charakteristik der STV. In den vergangenen Jahren wurden viele Kenntnisse über das Spektrum der polaren und unpolaren STV gewonnen und die damit verbundenen unterschiedlichen Eigenschaften und Transformationswege bei verschiedenen Milieubedingungen. Mit dieser Kenntnis wurden neue analytische Verfahren validiert, deren Anwendung in der Praxis empfohlen wird.

Hinsichtlich der Erfahrungen mit Sanierungsverfahren wird deutlich, dass Rüstungsaltsen mit ihrer spezifischen Stoffproblematik nicht mit den gängigen Verfahren verhältnismäßig saniert werden können. Die aufgelisteten Beispiele sind immer auf die spezifischen Bedingungen des Standortes angepasste Verfahrensvarianten. Oft wurden sie im Rahmen von Forschungsvorhaben getestet und bis in den Pilotmaßstab aufskaliert.

In wissenschaftlichen Arbeiten (Diplom- und Dissertationsthemen) werden technische Ideen zur Sanierung von STV-kontaminierten Wässern im Labormaßstab behandelt. Manche dieser Arbeiten verwenden Standortwässer.

Für die Wirkungspfadbetrachtung Boden-Pflanze-Mensch und Boden-Pflanze-Tier stehen allgemeine Grundlagen in Form von Leitfäden zur Verfügung, die jedoch den Bezug zu STV vermissen lassen.

Im Rahmen einer bundesweiten Recherche bei den Umweltbehörden der Länder wurden deren Erfahrungen mit bearbeiteten Standorten mit STV-Kontaminationen im Grund- und Rohwasser sowie erprobte oder auch angewendete Sanierungsverfahren angefragt. In wenigen Fällen wurden das Grund- und Oberflächenwasser saniert. Oft wurden Monitorings oder auch hydraulische Sicherungen installiert. Erprobte Sanierungsverfahren für STV-Kontaminationen im Grundwasser wurden in Tabelle 6 zusammengestellt.

In dem Fall, dass eine Kontamination des Grundwassers festgestellt wurde und eine Verwendung für Trinkwasser, Bewässerung und als Badegewässer nicht ausgeschlossen werden kann, wurden Nutzungseinschränkungen erlassen.

7 Defizite und Empfehlungen zur Defizitbehebung

Alle verfügbaren Quellen, sowohl online als auch offline, wurden gründlich ausgewertet. Die ermittelten Informationen wurden systematisch zusammengetragen und entsprechend der Aufgabe strukturiert.

Für die Standortverfahren konnten nur erste Übersichtsinformationen verwendet werden. Eine Auswertung der bei den zuständigen Behörden vorliegenden Gutachten sollte eine detailliertere Beschreibung der Verfahren ermöglichen.

In einigen Bundesländern wurde die Verwaltung der bundeseigenen Liegenschaften, damit auch der Rüstungsaltslasten, ausgelagert. Andere Bundesländer unterlagen in den letzten Jahren Verwaltungs- und Strukturreformen, wonach die hier interessierenden Standorte ausschließlich in der Verantwortung der Landkreise liegen. Der Wirkungspfad Boden-Pflanze liegt beispielsweise in Bayern in der Zuständigkeit der Landesanstalt für Landwirtschaft. Diese Umstände begründen eine Nachrecherche bei den betreffenden Behörden der Länder.

8.1 In-situ-Filterregeneration bei der TNT-Elimination aus Grundwasser: Anwendung des Verfahrens auf einen Faseraktivkohle-Adsorber

BMBF; Technische Universität Berlin (Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft)

Projektnummer: 02WA0016, Projektzeitraum: 01.07.2001 - 31.08.2002, (TIB) Hannover: F 03 B 1118

Faseraktivkohle ist ein sehr effektives, aber auch teures Adsorbens. Die Resorption der Schadstoffe auf chemischem Wege arbeitet dabei genauso gut und mit vergleichbaren Werten wie bei granulierter Aktivkohle. Allerdings wird nach der Regeneration nicht mehr die ursprüngliche Beladepkapazität erreicht.

Zur Reinigung von mit TNT-belasteten Grund- und Sickerwässern aus Rüstungsaltslasten werden in der Regel Aktivkohlefilter eingesetzt. Diese werden hauptsächlich auf thermischem Weg in zentralen Großanlagen regeneriert. Das verursacht Rauchgas- und CO₂-Emissionen und erfordert weite Transporte zwischen Filteranlage und Regenerationsanlage.

Als Alternative wurde in einem Vorgängerprojekt ein chemisches Regenerationsverfahren entwickelt, das sich direkt vor Ort anwenden lässt. Dabei werden die Schadstoffe mit Natronlauge von der Aktivkohle desorbiert und anschließend die Aktivkohle mit Salzsäure wieder aufnahmefähig gemacht.

In diesem Vorhaben sollte untersucht werden, inwieweit die Ergebnisse der granulierten Aktivkohle (GAC) sich auf Faseraktivkohle (ACF) als Adsorbens übertragen lassen.

Ergebnisse:

ACF weist im Vergleich zu anderen Adsorbentien sehr hohe Beladepkapazitäten, eine sehr schnelle Adsorptionskinetik und eine gute Durchströmbarkeit auf. Diese Vorteile

müssen für den konkreten Einsatzfall gegen den hohen Preis abgewogen werden.

Die Regeneration von ACF-Adsorbentien arbeitet vergleichbar und führt zu ähnlichen Abwässern wie bei GAC. Allerdings ist nach der ersten Regeneration eine erhebliche Kapazitätsverringering der ACF zu beobachten, die in weiteren Zyklen jedoch stagniert.

Für die Auslegung des Verfahrens und die Einstellung der Prozessparameter wurde eine Software entwickelt.

8.2 Verfahrensgrundlagen für die Reinigung von Hexogen/Hexyl-kontaminierten Grund- und Oberflächenwasser aus Rüstungsaltslasten mit Pilzen

BMBF; IABG mbH

Projektnummer: 1451070/0 (Phase 1), 0251070A (Phase 2), Projektzeitraum: 01.07.1996 - 31.08.1997 (Phase 1), 01.09.1998 - 28.02.2001 (Phase 2), TIB: F 01 B 1523

Von den im Labor- und Technikumsmaßstab untersuchten Pilzen eignen sich bestimmte Deuteromyceten-Stämme besonders zum Abbau sprengstofftypischer Verbindungen. Weiterhin konnte bei ihnen die Fähigkeit zur aeroben Assimilation von Nitrat nachgewiesen werden.

Im Rahmen des Gesamtvorhabens "Biologische Sanierung von Rüstungsaltslasten" wurde mit diesem Projekt ein Beitrag zur Entwicklung von mikrobiologischen Sanierungsverfahren für Sprengstoffkontaminationen geleistet.

Als Versuchsstandort diente das Gelände der Westfälisch-Anhaltinischen Sprengstoff AG (WASAG), da hier neben dem Sprengstoff TNT auch die Sprengstoffe Hexogen (RDX) und Hexyl (Hexanitrodiphenylamin) produziert wurden.

Vorgehensweise:

- Untersucht wurde der biologische Abbau der Sprengstoffe Hexogen und Hexyl durch Pilze. Hierfür wurden standortspezifische Pilze aus Boden- und Wasserproben des Standorts isoliert und Hexogen- bzw. Hexyl- abbauende Pilze angereichert.
- Parallel dazu erfolgte ein Screening nach einheimischen Basidiomyceten, die Hexogen und Hexyl metabolisieren können.

Ergebnisse:

Vom Standort isolierte Deuteromyceten, wie auch einheimische Basidiomyceten, zeigten ein großes Potential zum Abbau von Hexogen und Hexyl in Flüssigkulturen. Diese Verbindungen wurden von den Pilzen als Stickstoffquelle und nicht als Kohlenstoffquelle verwertet. Für die Umsatzrate der beiden Schadstoffe war die Verfügbarkeit und die Art einer weiteren Stickstoffquelle von entscheidender Bedeutung.

Beim Abbau der Sprengstoffe wurde durch die ausgewählten Pilzstämmen keine biologische Toxifizierung, sondern eine Enttoxifizierung, insbesondere des Hexyls, festgestellt.

In Abbauversuchen mit Originalgrundwasserproben konnten die eingesetzten Stämme alle vorhandenen sprengstofftypischen Verbindungen vollständig eliminieren. Es zeigte sich, dass Deuteromyceten und viele Bakterien die Fähigkeit zur aeroben Assimilation von Nitrat besitzen.

8.3 Freiland-Dekontamination von TNT und 14C-TNT-Aufnahme durch Gehölze

BMBF, BBA, (TIB) Technische Informationsbibliothek Hannover

Projektnummer: 0330268; Projektzeitraum: 01.09.1998 - 31.08.2001, TIB: QN 1(104,40)

An Weiden, Pappeln, Birken, Fichten und Kiefern wurden Untersuchungen durchgeführt, um

Bilanzierungen des TNT-Verbleibs im System Boden/Baum erstellen zu können. Die Ergebnisse ermöglichen es, Sanierungsempfehlungen und Förderungsmöglichkeiten des „Natural Attenuation“ altlastenspezifisch abzuleiten.

Mit dem Explosivstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und dessen Begleitsubstanzen kontaminierte Gebiete bedrohen als Hinterlassenschaft des Dritten Reiches durch Auswaschung das Grundwasser oder sind bereits als Schadstoffe in Grundwasserleitern anzutreffen. Physikalisch-technische Bodensanierungsverfahren werden in der Regel ex situ durchgeführt.

Hauptziel dieser Untersuchungen war es, das Phytoremediationspotential für sprengstofftypische Verbindungen bei Bäumen (Dendromediation) zu untersuchen.

Der Freiland-Nachweis der Dendromediation erfolgte bei allen getesteten Gehölzen durch Bioindikation des Wachstums und chemisches Sickerwasser-Monitoring.

Ergebnisse:

In Laub- und Nadelgehölzen gelang der Nachweis der vollständigen [14C]-TNT-Inkorporation bzw. TNT-Metabolisierung zu bisher unbekanntem Metaboliten sowie eine differenzierte Kompartimentierung des [14C]-TNT-Verbleibs in reifen Gehölzen.

Aus der Ergebnis-Verknüpfung von

- Dendrotoleranzexperimenten,
- Radiotracer-Untersuchungen und
- Freilandparzellenertragsmessungen

ließ sich das Dendroremediationspotential anzupflanzender Gehölze und der Verlauf der „Natural Attenuation“ bestehender Altlastwälder berechnen. Außerdem können daraus altlastspezifische Sanierungsempfehlungen und Förderungsmöglichkeiten der „Natural Attenuation“ abgeleitet werden.

FISAL	Fachinformationssystem Altlasten
Lkr, kfS	Landkreis, kreisfreie Stadt
LUIS	LandesUmwelt / VerbraucherInformationssystem Brandenburg
LUGV	Landesamt für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz
STV	Sprengstofftypische Verbindungen
WW	Wasserwerk
GFS	Geringfügigkeitsschwellenwerten
GOW	Gesundheitliche Orientierungswerte
TLW	Trinkwasserleitwerte
GW	Grundwasser
SW	Sickerwasser
RW	Rohwasser

10 Literatur

- Ali-Sadat, S., K. S. Mohan, et al. (1995). "A novel pathway for biodegradation of 3-nitrotoluene in *Pseudomonas putida*." FEMS Microbiology Ecology **17**(3): 169-167.
- Bachmann, G., J. Oltmanns, et al. (2007). Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten, Erich Schmidt Verlag.
- Baumgarten, D. and H. Herrmann (2006). Analysenverfahren – Fachgremium Altlastenanalytik – Bestimmung von ausgewählten sprengstofftypischen Verbindungen in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. Handbuch Altlasten. HLUG. Wiesbaden. **Band 7, Teil 5**: 1-54.
- Braedt, M., H. Hörselja, et al. (1998). Die Sprengstofffabrik "Tanne" in Clausthal-Zellerfeld. Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger.
- Bruhn, C., H. Lenke, et al. (1987). "Nitrosubstituted aromatic compounds as nitrogen source for bacteria." Appl. Environ. Microbiol. **53**(1): 208-210.
- Burken, J. G., J. V. Shanks, et al. (2000). Phytoremediation and plant metabolism of explosives and nitroaromatic compounds. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives. J. C. Spain, J. B. Hughes and H. J. Knackmuss, Lewis Publishers: 240-275.
- Cook, A. M., H. Laue, et al. (1999). "Microbial desulfonation. FEMS." Microbiology Reviews **22**(5): 399-419.
- DerLandrat (2010). "Bekanntmachung über die Allgemeinverfügung zum Verbot der Grundwasserförderung und -nutzung im Bereich Sythen-Lehmbraken in Haltern am See." Amtsblatt des Kreises Recklinghausen **01/2010**.
- Dickel, O. and H. J. Knackmuss (1991). "Catabolism of 1,3-Dinitrotoluene by *Rhodococcus* SP. QT-1." Arch Microbiol **157**(1): 76-79.
- Dieter, H. H. (1994). "Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstofftypischen Verbindungen und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser." WaBoLu-Hefte **07/1994**.
- Dieter, H. H. (2003). "Kommentar zur Bewertung der Anwesenheit nicht oder nur teilbewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht." Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz **46**(3): 245-248.
- Echevarria Laza, H. J. (2007). Set-up of dose-response curves for explosive like substances in soils of different sorption capacity. Master MSc. International Agricultural Sciences, Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Gartenbauwissenschaften, Fachgebiet Phytomedizin.
- Grummt, T. and H. H. Dieter (2002). Untersuchungsbericht zur "Erfassung und Bewertung des gentoxischen Potenzials von Nitrosulfon- und Nitrobenzoesäuren", UBA FG II 4.7.
- Grummt, T., R. Heinze, et al. (2008). "Weiterführende Untersuchung von Bewertungsrelevanten Parametern für Polare Nitroaromaten, Abschlussbericht vom April 2008." Länderfinanzierungsprogramm Wasser, Boden und Abfall 2006 Projekt-Nr. B 3.06.
- Grummt, T. and H.-G. Wunderlich (2005). Gentoxikologische Bewertung von polaren Verbindungen, UBA FG II 3.6.
- Grummt, T., H.-G. Wunderlich, et al. (2006). "Genotoxicity of nitrosulfonic acids, nitrobenzoic acids, and nitrobenzylalcohols,

- pollutants commonly found in ground water near ammunition facilities." Environmental and Molecular Mutagenesis **47(2)**: 95-106.
- Haigler, B. E. and J. C. Spain (1993). "Biodegradation of 4-nitrotoluene by *Pseudomonas* sp. strain 4NT." Appl. Environ. Microbiol. **59 (7)**: 2239-2243.
- Hannink, N. K., S. J. Rosser, et al. (2002). "Phytoremediation of explosives." Critical Reviews in Plant Sciences **21(5)**: 511-538.
- Hawari, J. (2000). Biodegradation of RDX and HMX: From basic research to field application. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives. J. C. Spain, J. B. Hughes and H.-J. Knackmuss, Lewis Publishers: 277-311.
- Hawari, J., A. Halasz, et al. (2000). "Characterization of metabolites during biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) with municipal anaerobic sludge." Appl. Environ. Microbiol. **66 (6)**: 2652-2657.
- He, Z. and J. C. Spain (2000). "Reactions involved in the lower pathway for degradation of 4-nitrotoluene by *Mycobacterium* strain HL 4-NT-1." Appl. Environ. Microbiol. **66(7)**: 3010-3015.
- Heiss, G. and H. J. Knackmuss (2002). "Bioelimination of trinitroaromatic compounds: immobilization versus mineralization." Curr Opin Microbiol. **5(3)**: 282-287.
- Herrmann, B. (2008). Untersuchungen der Transformationswege von 2,4,6-Trinitrotoluol in Oberflächengewässern und deren Nutzen als natürliche Schadstoffminderungsprozesse an einem ehemaligen Rüstungsstandort Dissertation, Universität Marburg, Fachbereich Chemie.
- HIM and HMULV (2005). Boden gut gemacht. Die Sanierung des Rüstungsstandortes Stadtallendorf.
- Hofmann, K. W., H. J. Knackmuss, et al. (2004). "Nitrite elimination and hydrolytic ring cleavage in 2,4,6-trinitrophenol (picric acid) degradation." Appl. Environ. Microbiol. **70 (5)**: 2854-2860.
- IfUA (1994). Gesamt-Gefährdungsabschätzung Rüstungsalllaststandort DAG-Gelände Stadtallendorf. Abschlußbericht, HIM. W-152-93.
- Johnson, G. R., B. F. Smets, et al. (2001). "Oxidative transformation of aminodinitrotoluene isomers by multicomponent dioxygenase." Appl. Environ. Microbiol.: 5460 - 5466.
- Joos, A., H. J. Knackmuss, et al., Eds. (2008). Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. Berlin, IABG mbH.
- Karim, K. and S. K. Gupta (2001). "Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors." Bioresource Technology **80(3)**: 179-186.
- LAWA (2004). Ableitung von Geringfügigkeitschwellenwerten für das Grundwasser.
- Lieser, U., G. Meiners, et al. (1998). Perspektiven der Hydraulischen Sicherung des Rüstungsstandortes Stadtallendorf ahu-Umwelttexte.
- Lieser, U., A. Meßling, et al. (2012). "Quellenanierung von Nitroaromaten – In-situ Testsanierung mit Alkohol." Altlastenspectrum **2**: 5-10.

- LUA (2003). Untersuchung und Bewertung von altlastverdächtigen Flächen und Verdachtsflächen. Wirkungspfad Boden – Pflanze – Tier, Landesumweltamt Brandenburg (LUA). **Heft-Nr. 81**.
- LUA (2010). Materialien zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg. Leitfaden Detailuntersuchung Teil Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze, Landesumweltamt Brandenburg (LUA) Abt. Technischer Umweltschutz, Ref. Altlasten – T 6. **Band 4.1**.
- Madigan, M. T., J. M. Martinko, et al. (2003). Brock biology of microorganisms, Prentice Hall.
- Martinetz, D. and G. Rippen (1996). Handbuch Rüstungsaltpasten. Landsberg/Lech, ecomed verlagsgesellschaft AG & Co. KG.
- Nishino, S. F., J. C. Spain, et al. (2000). Strategies for aerobic degradation of nitroaromatic compounds by bacteria: Process discovery to field application. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives. J. C. Spain, J. B. Hughes and H.-J. Knackmuss, Lewis Publishers: 7-62.
- Preiß, A., M. Elend, et al. (2007). "Identification of highly polar nitroaromatic compounds in leachate and ground water samples from a TNT-contaminated waste site by LC-MS, LC-NMR, and off-line NMR and MS investigations." Analytical and Bioanalytical Chemistry **389**(6): 1979-1988.
- Preiß, A., M. Elend, et al. (2005). "Analysis of highly polar compounds in groundwater samples from ammunition waste sites. Part I - Characterization of the pollutant spectrum." Magnetic Resonance in Chemistry **43**(9): 736-746.
- Qi-Zhao, Y. (1982). "Discussion on TNT oxidation mechanism in nitric-sulfuric acid mixture." Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **21**: 356-359.
- Renwranz, A. (2002). Elektrochemische Oxidation sprengstoffspezifischer Nitroaromaten.
- Rhys-Williams, W., S. T. Taylor, et al. (1993). "A novel pathway for the catabolism of 4-nitrotoluene by *Pseudomonas*." J. Gen. Microbiol. **139**(9): 1967-1972.
- Russ, R., D. M. Walters, et al. (2000). Identification of genes involved in picric acid and 2,4-dinitrophenol degradation by mRNA differential display. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives. J. C. Spain, J. B. Hughes and H. J. Knackmuss, Lewis Publishers: 127-144.
- Scheidemann, P., A. Klunk, et al. (1998). "Species dependent uptake and tolerance of nitroaromatic compounds by higher plants." J. Plant. Physiol. **152**: 242-247.
- Schenzle, A., H. Lenke, et al. (1997). "Catabolism of 3-nitrophenol by *Ralstonia eutropha* JMP 134." Appl. Environ. Microbiol. **63**(4): 1421-1427.
- Schenzle, A., H. Lenke, et al. (1999). "3-Hydroxylaminophenol mutase from *Ralstonia eutropha* JMP 134 catalyzes a Bamberger rearrangement." J. Bacteriology **181**(8): 1444-1450.
- Schoenmuth, B. (2002). Freilandversuche zur TNT-Dekontamination und (¹⁴C)-TNT-Aufnahme durch Gehölze (BMBF-Verbundvorhaben Biologische Sanierung von Rüstungsaltpasten, TV 3.6). PTJülich, BMBF: 1-168.
- Schoenmuth, B. (2006). Dendrotoleranz gegenüber STV in Altlastböden und Lang-

- zeitschicksal von (¹⁴C)-Trinitrotoluol und (¹⁴C)-Hexogen in Nadelgehölzen (KORA TV5 A1). PTJülich, BMBF: 1-25.
- Schoenmuth, B. and W. Pestemer (2004). "Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 1: Literature overview and research concept." ESPR - Environ Sci & Pollut Res **11**(4): 273-278.
- Snellinx, Z., A. Nepovim, et al. (2002). "Biological remediation of explosives and related nitroaromatic compounds." ESPR - Environ Sci & Pollut Res **9**: 48-61.
- Spain, J. C. (1995). Bacterial degradation of nitroaromatic compounds under aerobic conditions. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds. H. Rosenkranz, S. edited by Spain, J. C. New York, Plenum Press New York. **49**: 19-36.
- Tan, N. C. G. (2001). Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes Dissertation, Wageningen University Research Center.
- Thieme, J., B. Appler, et al. (1994). "Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen auf Rüstungsaltestandorten, Band I." UBA Texte **43/94**.
- Tierfelder, W., W. H. Mehnert, et al. (1996). "Rüstungsaltesten und Leukämierisiko?" Bundesgesundheitsblatt **1/1996**: 9-12.
- UBA (2003). "Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht." Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz **46**(3): 249-251.
- UBA (2006). "Bewertung monocyclischer Nitroverbindungen und ihrer Abbauprodukte im Trinkwasser." Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz **49**(7): 701-703.
- Urbanski, T. (1964). Chemistry and technology of explosives. Oxford, 1. Aufl., Bd. 1, Pergamon Press.
- Voß, J.-U. and K. Schneider (1998). "Toxikologische Bewertung von Sulfonsäure- und Benzoesäurederivaten von nitroaromatischen Sprengstoffverbindungen." FoBiG-Bericht.
- Wollin, K. M. and H. Dieter (2005). "Neue Trinkwasser-Leitwerte für monocyclische Nitroverbindungen." Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz **48**(11): 1289-1295.
- Zeyer, J. and H. P. Kocher (1988). "Purification and characterization of a bacterial nitrophenol oxygenase which converts ortho-nitrophenol to catechol and nitrite." Journal of Bacteriology **170**(4): 1789-1794.
- Zhao, J.-S., A. Halasz, et al. (2002). "Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine and its mononitroso derivate hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-triazine by *Klebsiella pneumoniae* strain SCZ-1 isolated from anaerobic sludge." Appl. Environ. Microbiol. **68**(11): 5336-5341.
- Zhao, J.-S., A. Singh, et al. (2000). "Biotransformation of hydroxylaminobenzene and aminophenol by *Pseudomonas putida* 2NP8 cells grown in the presence of 3-nitrophenol." Appl. Environ. Microbiol. **66**(6): 2336-2342.
- Zimmermann, Y. (2007). Begleitende analytische Untersuchungen bei der Entfernung von sprengstoffrelevanten Substanzen aus Gewässern durch Adsorption an Polymeren mit räumlich globularer Struktur (RGS). Dr. rer. nat. Dissertation, Universität Hamburg.

**Ministerium für Umwelt,
Gesundheit und Verbraucherschutz
des Landes Brandenburg**

**Landesamt für Umwelt,
Gesundheit und Verbraucherschutz**
Referat Umweltinformation/Öffentlichkeitsarbeit
Seeburger Chaussee 2
14476 Potsdam OT Groß Glienicke
Tel.: 033201 442 171
Fax: 033201 43678
E-Mail: infoline@lugv.brandenburg.de
www.lugv.brandenburg.de

