Zivilschutz-Forschung

Schriftenreihe der Schutzkommission beim Bundesminister des Innern

Herausgegeben vom Bundesamt für Zivilschutz Neue Folge Band 23

Klaus Haberer, Uta Böttcher

Das Verhalten von Umweltchemikalien in Boden und Grundwasser

ISSN 0343-5164

Zivilschutz-Forschung

Schriftenreihe der Schutzkommission beim Bundesminister des Innern

Herausgegeben vom Bundesamt für Zivilschutz Neue Folge Band 23

Klaus Haberer, Uta Böttcher

Das Verhalten von Umweltchemikalien in Boden und Grundwasser

ISSN 0343-5164

Herausgeber: Bundesamt für Zivilschutz,
Deutschherrenstraße 93-95, 53177 Bonn
Schriftleitung und Redaktion: Carl Maier
Die Arbeit gibt die Meinung der Autoren wieder. Sie stellt keine Äußerung des Herausgebers dar und ist auch nicht als solche auszulegen.

© 1996 by Bundesamt für Zivilschutz, Bonn
Satz und Druck: Halberstädter Druckhaus GmbH, 38820 Halberstadt

Inhalt

Vorwort 7

L Einleitung: Aufgabenstellung und Ziel der Studie 9

IL Die Vorgänge im Untergrund 11
A. Standortfaktoren 12
1. Klima und Vegetation 15
2. Bodenart 16
2.1 Die Eigenschaften der Böden 17
2.1.1 Pufferung 17
2.1.2 Redoxreaktionen 19
2.1.3 Wasserspeichervermögen und Wasserleitfähigkeit 22
2.2 Austauscher im Boden 24
2.2.1 Die Tonsubstanz 25
2.2.2 Die Oxide und Hydroxide 30
2.2.3 Die organische Substanz 33
2.3 Die Leitbodenarten 37
3. Geologie 51
4. Hydrogeologie 56
B. Substanzspezifische Faktoren 72
1. Anorganische Stoffe 72
1.1 Kationen 72
1.2 Anionen 75
2. Organische Verbindungen 76
3. Experimentelle Methoden zur Ermittlung des Substanzverhaltens 81

III. Potentielle Grundwasserkontaminanten 85
A. Kontaminationen in Friedenszeiten 85
1. Nitrat und Phosphat 87
2. Schwermetalle und Arsen 94
3. Radioaktive Kontaminationen 98
4. Mineralölprodukte 107
5. Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe 113
6. Phthalate 118
7. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) 118
8. Pflanzenschutzmittel 119
9. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Terphenyle (PCT) 127
10. Dioxine und Furane 128
11. Deponien und Altlasten 130

B. Rüstungsaltlasten 142
1. Nitroaromaten 142
2. Aromatische Amine 147
3. Hexogen und Oktogen 147
4. Nitropenta und Tetryl 148
C. Kontaminationen im Verteidigungsfall 149
1. Chemische Kampfstoffe 149
2. Atomare Waffen 162
3. Biologische Kampfstoffe 163

IV. Vorhersage des Schadstoffverhaltens: Transportmodelle 167

V. Aufbereitung des Grundwassers zur Notversorgung 179

VI. Zusammenfassung und Ergebnisse 191
A. Kurzfassung der Ergebnisse 191
B. Hinweise zur Standortwahl und Wartung von Notbrunnen ... 199
C. Offene Fragestellungen 203

VII. Literatur- und Quellenangaben 205

VIII. Die Autoren 229

Vorwort

Die vorliegende Literaturstudie zum „Verhalten von Umweltchemikalien in Boden und Grundwasser“ wurde im Zusammenhang mit der Problematik der öffentlichen Notbrunnenversorgung für die Wassersicherstellung angefertigt, um die Möglichkeiten einer Beeinträchtigung der Wasserbeschaffenheit aufzuzeigen. Sie beschreibt die vielfältigen und komplexen Einflüsse auf die Schadstoffverlagerung im Untergrund bis zum Schadstoffeintrag in das Grundwasser und kann als Grundlage für weiterreichende Untersuchungen dienen.

Die Verbreitung und das Verhalten der verschiedensten Substanzen in der Umwelt wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht und zahlreiche Ergebnisse hierzu veröffentlicht. Dieser Studie liegen einige wichtige Arbeiten vor allem der letzten zehn Jahre zugrunde. Sie soll einen Überblick über den derzeitigen Stand des Wissens vermitteln, wobei aufgrund der Vielzahl an existierenden Publikationen kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden kann.

Da sich der vorliegende Text auch an den nicht speziell ausgebildeten Wasser- und Bodenfachmann richtet, werden zur Einführung in die einzelnen Themen einige zum Verständnis hilfreiche grundlegende Sachverhalte und Zusammenhänge erwähnt.

Der Dank der Autoren gilt insbesondere
- dem Bundesamt für Zivilschutz, das diese Studie gefördert hat,
- den Herren Dr. B. Odernheimer (German Embassy, Den Haag) für die kritische Durchsicht des Manuskript-Kapitels „Chemische Kampfstoffe“ und Dr. B. Appler (Wehrwissenschaftliche Dienststelle der Bundeswehr für ABC-Schutz, Munster) für wertvolle Informationen zu deren Umweltverhalten, Dr. H. G. Fritsche (Hessisches Landesamt für Bodenforschung, Wiesbaden), Dr. D. Toussaint (Hessische Landesanstalt für Umwelt, Wiesbaden) und Dipl.-Ing. S. Pekrun (Institut Fresenius, Taunusstein) für den Nachweis und die Übersendung von Literatur sowie
- den Mitarbeitern des ESWE-Instituts und der Stadtwerke Wiesbaden für die Unterstützung bei der Literaturbeschaffung, für stetige Diskussionsbereitschaft und wertvolle praktische Anregungen im Zusammenhang mit Notbrunnen.

Wiesbaden, im August 1993

Klaus Haberer
Uta Böttcher

I. Einleitung: Aufgabenstellung und Ziel der Studie

Durch die menschliche Betätigung wird der Boden zunehmend mit anthropogenen Stoffen belastet. Meist werden diese Substanzen zunächst auf der Bodenoberfläche deponiert und von dort aus mit den eindringenden Niederschlägen verlagert. In anderen Fällen gelangen Umweltchemikalien aber auch direkt in tiefere Bodenschichten (z.B. aus Deponien oder undichten Kanalnetzen). Die Stoffe können je nach Beschaffenheit des Untergrunds früher oder später auch im oberflächennahen Grundwasser auftreten und damit vor allem die Trinkwasserversorgung gefährden.

Die sehr unterschiedlichen chemischen oder radioaktiven Schadstoffe können durch industrielle oder landwirtschaftliche Betätigung, durch Explosionen, Brände und andere Großschadensereignisse oder durch Einwirkung und Verfrachtung von Kampf- und Sprengstoffen im Verteidigungsfall und in Krisenfällen in die Umwelt gelangen. Abhängig von den Eigenschaften dieser Stoffe und des Untergrunds können einige auch in das Grundwasser eingetragen werden.

Die vorliegende Studie behandelt schwerpunktmäßig die Bereiche:

- Verhalten von chemischen Schadstoffen, die aus Deponien, Altlasten, undichten Kanalnetzen, bei Unfällen und durch aufgebrachten Agrochemikalien (Pflanzenschutz- und Düngemittel) und landwirtschaftlich genutzte Klärschlämme in den Untergrund gelangen,
- Wanderung der verschiedenen Stoffe in der Bodenzone unter Berücksichtigung der in der Bundesrepublik Deutschland am häufigsten auftretenden Bodenarten,
- Verlagerungsmechanismen im wasserungesättigten Unterboden,
- Eintragsmechanismen in das oberflächennahe Grundwasser und
- Wanderung der Schadstoffe im Grundwasserbereich.

Die Studie soll dazu dienen, die Gefährdung von Brunnen, die zur Trinkwasserversorgung und vor allem zum Zweck der Notversorgung angelegt wurden, beurteilen zu können. Durch die Studie sollen insbesondere Hinweise darauf gegeben werden, wie ein Schadstoffeintrag vermieden und das Grundwasser im Falle einer Verunreinigung aufbereitet werden kann.

II. Die Vorgänge im Untergrund

Die Vorgänge im Untergrund sind vielfältig und komplex: Lösung und Verdünnung, Sorption und Fällung, Abbau und Verdampfung (Abb. 1) tragen meist zur Konzentrationsverringerung der Stoffe im Untergrund bei. Durch diese Abläufe ist ein weitgehender, aber nicht genereller Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen gegeben.

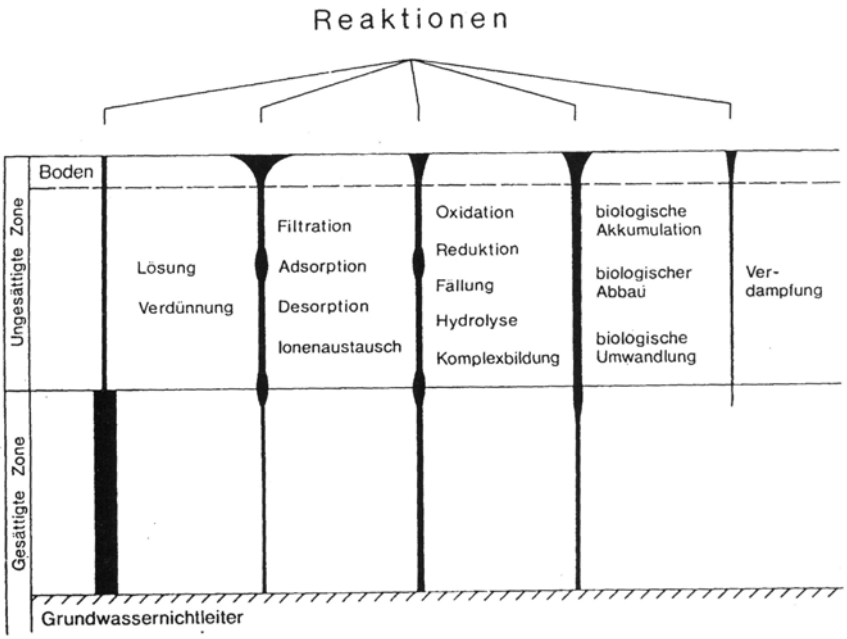


Abb. 1: Reaktionsvorgänge im Untergrund (nach Golwer 1983).

Ob die Verunreinigungen bis in das Grundwasser gelangen, hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie der Menge, den physikalischen und chemischen Eigenschaften, von der Eintragsart der Stoffe (stoffspezifische Faktoren) sowie von der Beschaffenheit des Untergrunds selbst, und hier vor allem der obersten Bodenschicht (standortspezifische Faktoren) (Tab. 1).

Wenn es einigen Substanzen doch gelingt, bis in das Grundwasser vorzudringen, spielen die Transportvorgänge unter wassergesättigten Bedingungen eine zusätzliche Rolle.

Tab. 1: Faktoren, die das Verhalten von Umweltchemikalien im Boden bestimmen.

Die Wechselwirkung zwischen Schadstoffen
und Bodenmatrix wird beeinflußt durch:

- die physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe, wie
  - ihr Oxidationszustand,
  - ihre Bindungsform (ional, kolloidal oder an Aerosole gebunden),
  - ihr Austausch- und Adsorptionsverhalten an Oberflächen und
  - ihre Verbreitung,
- die Beschaffenheit des Bodens, insbesondere seinen Gehalt an
  - austauschfähigen Gruppen (Austauschkapazität des Bodens),
  - organischen Substanzen, z.B. Huminstoffen, und
  - anorganischen austauschfähigen Bodenbestandteilen z.B. Tonminerale und
- die Eigenschaften des Bodens, wie
  - Korngrößenverteilung (Textur) und
  - Bodengefüge (Struktur), also die räumliche Anordnung der mineralischen Bestandteile des Bodens.

  Textur und Struktur bestimmen die Porengröße und Porenverteilung und damit besonders die Wasserleitfähigkeit.

Die Zusammenhänge zwischen Reaktionen und Transport im Untergrund sind Thema des folgenden Abschnittes.

A. Standortfaktoren

Die Faktoren, die das Verhalten von Chemikalien im Boden bestimmen, sind vielfältig. Es lassen sich hierfür nur – stark vereinfacht – gewisse Grundregeln festhalten.

Die wesentlichsten Standortfaktoren sind die vorhandene Bodenart, die sich abhängig von den äußeren Einflüssen entwickelt, und die Beschaffenheit des geologischen Untergrunds. Es entsteht aber aus einem bestimmten Gestein nicht zwangsläufig immer dieselbe Bodenart. Der Zusammenhang ist weitläufiger: Geologie, Grundwasserverhältnisse, Morphologie, Klima und damit auch die anzutreffende Flora und Fauna hängen eng zusammen; aus der an einem Ort herrschenden Konstellation von Faktoren entwickelt sich mit der Zeit eine typische Bodenart. Um diese Verknüpfung besser zu verdeutlichen, sollen Abb. 2 (Geol. Karte von Mitteleuropa) und Abb. 3 (Bodenkarte Mitteleuropas) dienen.

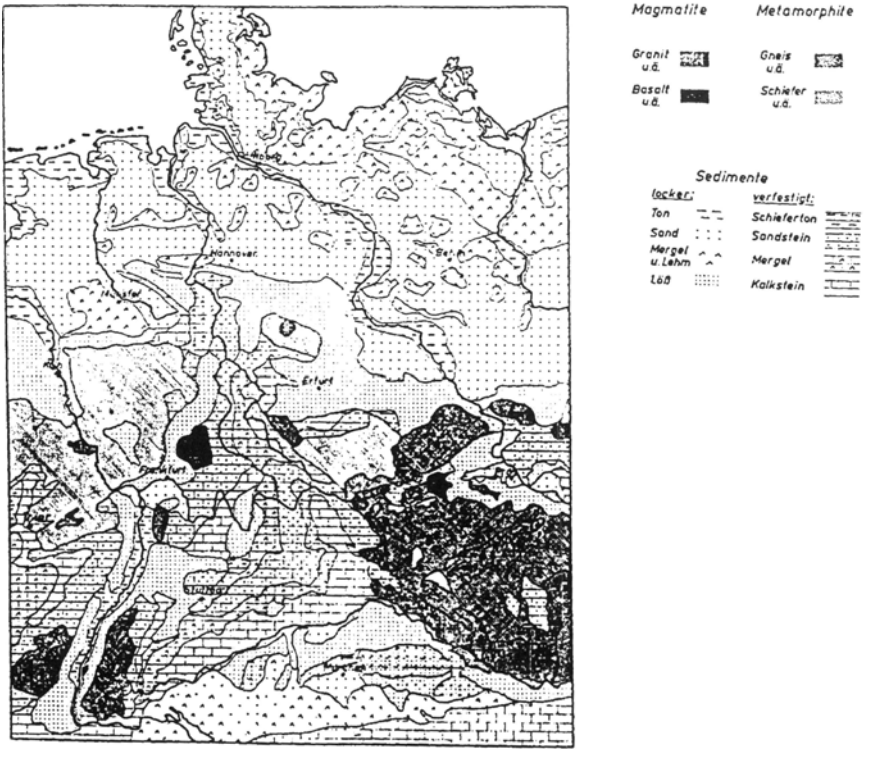


Abb. 2: Verbreitung von Magmatiten, Metamorphiten und Sedimenten in Mitteleuropa (aus Scheffer & Schachtschabel 1984, nach Schlichting 1965).

Wenn man sich die geologische Karte (Abb. 2) betrachtet und sich dabei eine topografische Karte ins Gedächtnis ruft, wird deutlich, daß sich unsere Mittelgebirge im wesentlichen dort befinden, wo Metamorphite oder bestimmte Magmatite an der Oberfläche vorkommen: das Rheinische Schiefergebirge mit Hunsrück, Taunus, Eifel und Westerwald, der Harz, die Böhmische Masse mit Böhmerwald, Bayrischem Wald, Fichtelgebirge und Erzgebirge, die Vogesen und der Schwarzwald. Das hat eine tektonische Ursache: die Metamorphite und Magmatite treten dort an die Oberfläche, wo erhebliche vertikale und horizontale Bewegungen der Erdkruste stattgefunden haben. Gebirge entstehen generell durch solche Bewegungen, also nicht nur unsere Mittelgebirge, sondern auch die Alpen. Die unterschiedliche Höhe der Berge ist hauptsächlich davon abhängig, wieviel Zeit seit der Krustenbewegung verstrichen ist. Sie werden um so flacher, je länger die Erosion angreifen konnte. Da die Alpen ein junges Gebirge sind, dessen

Entwicklung bis heute noch nicht ganz abgeschlossen ist, weisen sie relativ hohe Berge auf. Gebirge, die vor längerer Zeit entstanden, sind heute als morphologische Erhebungen gar nicht mehr auszumachen.

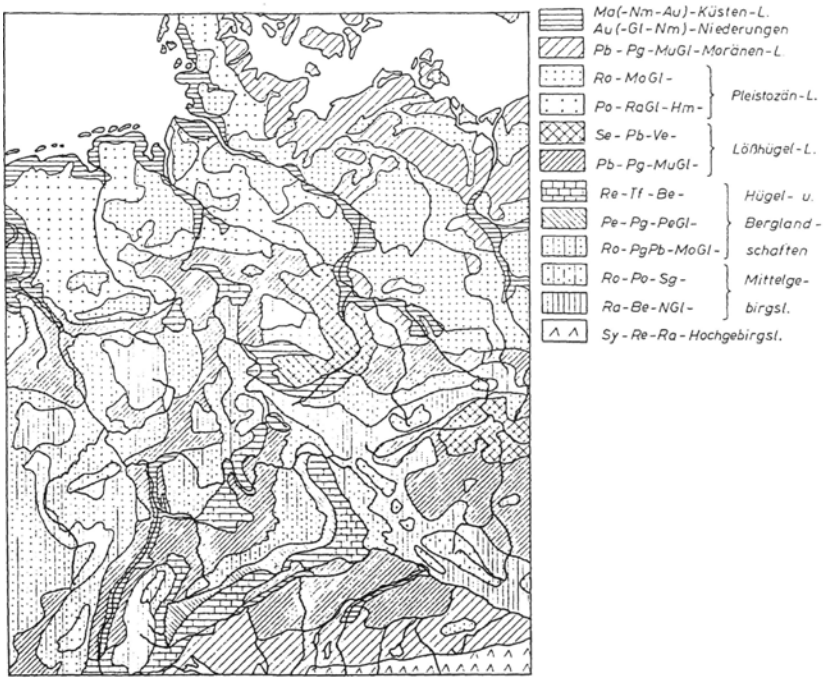


Abb. 3: Bodenregionen Mitteleuropas (aus Scheffer & Schachtschabel 1984, nach Bodenkarten von Europa der FAO und von R. (Janssen, verändert).

Au = Auenböden	**Nm = Niedermoor**	**Re = Rendzina**
Be = Braunerde	**Pb = Parabraunerde**	**Ro = Rostbraunerde**
Gl = Gley	**Pe = Pelosol**	**Se = Schwarzerde**
Hm = Hochmoor	**Po = Podsol**	**Sg = Stagnogley**
Ma = Marsch	**Pg = Pseudogley**	**Sy = Syrosem**
Mo = Moderboden	**Ra = Ranker**	**Tf = Terra fusca**
Mu = Mullboden	**RaGl = Raseneisengley**	**Ve = Vega(Auenboden)**
N = Naßboden		

Das lokale Klima entwickelt sich entsprechend der Morphologie (Relief). So fällt in den Mittelgebirgsgebieten und den Alpen eine wesentlich größere Jahresniederschlagsmenge (1000 bis 2000 mm/a) als z.B. im Rheingraben (500 bis 750 mm). Die Grundwasserverhältnisse, die ebenfalls die Bodenentwicklung beeinflussen, entsprechen dem geologischen Untergrund, dem Klima (Niederschläge, Verdunstung) und der Einwirkung des Menschen (Entwässerungsmaßnahmen, Grundwasserentnahmen). Die Bodenkarte

(Abb. 3) zeigt die Verteilung der Leitböden in Mitteleuropa. Verglichen mit der vorher betrachteten geologischen Karte wird deutlich, daß sich entsprechend des Ausgangsgesteins, des Reliefs, des Klimas und der Vegetation charakteristische Bodenarten entwickeln.

Diese Bodenarten mit ihren stark unterschiedlichen Eigenschaften halten auch Umweltchemikalien in unterschiedlichem Maße zurück. Wenn die Schadstoffe die Bodenzone passiert haben, kommen die Vorgänge in der ungesättigten und bei weiterer Verlagerung der Substanzen in der gesättigten Zone zum Tragen. Die einzelnen Faktoren, die das Verhalten von Schadstoffen im Untergrund bestimmen, sollen im folgenden näher beleuchtet werden.

1. Klima und Vegetation

Die klimatischen Gegensätze auf der Erde sind so groß, daß man verschiedene Klimabereiche unterscheiden kann. Insbesondere die Menge und der jahreszeitliche Verlauf des Niederschlags und der Temperatur sind für die Versickerungs- oder Grundwasserneubildungsrate, für die Verwitterung und Abtragung und für die Bodenbildung sowie die Art und Verteilung der Vegetation von größter Bedeutung.

Mitteleuropa gehört weitgehend dem gemäßigt humiden Klimabereich an (im Gegensatz zum tropisch humiden Regenwaldgürtel). Charakteristisch für diese Klimazone ist vor allem, daß die Niederschläge im Jahresmittel größer sind als die Verdunstung. Der Überschuß an Wasser fließt zum Teil an der Oberfläche ab, zum Teil versickert er im Boden. Es existiert eine meist lückenlose Pflanzendecke, so daß die chemische Verwitterung (z.B. Kalklösung) gegenüber der mechanischen (z.B. Frostsprengung) den Vorrang hat.

Abb. 4 macht deutlich, wie stark Bodeneigenschaften und Vegetation vom Klima abhängig sind. So gibt es z.B. bei den Steppenböden, die auch in Mitteleuropa vorkommen (z.B. Schwarzerden = Tschernozem), ein bestimmtes Feuchtigkeits- und Temperaturoptimum (300 bis 600 mm Jahresniederschlag auf 6° bis 10°C Jahresdurchschnittstemperatur), bei dem sich der Gehalt an organischem Kohlenstoff und der Boden-pH-Wert äußerst positiv entwickeln.

Auch Tab. 2 zeigt die Beziehung zwischen dem Klima und einigen Bodeneigenschaften auf. Aus einem Löß entsteht mit zunehmendem Jahresniederschlag mehr Ton, was eine höhere Austauschkapazität und durch Entkalkung einen niedrigeren pH-Wert zur Folge hat.

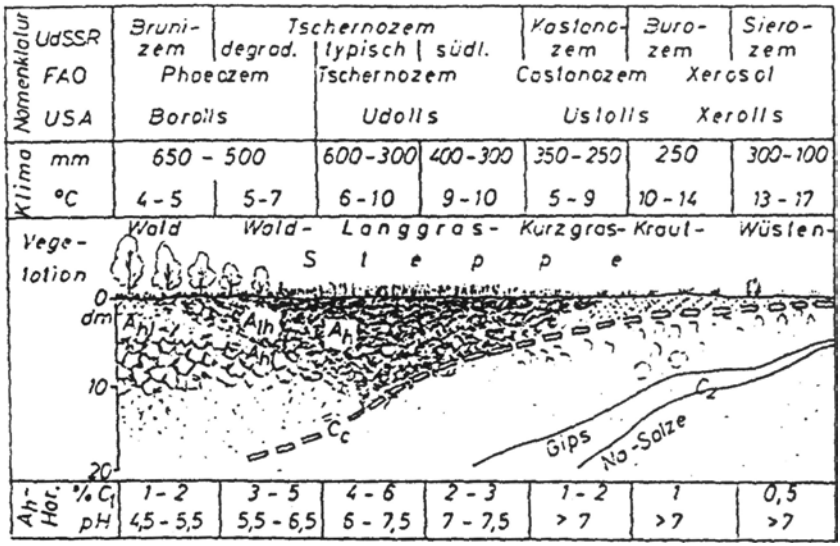


Abb. 4: Entwicklung von Steppenböden in Abhängigkeit vom Klima (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Tab. 2: Beziehungen zwischen Niederschlagsmenge (N) und einigen Bodeneigenschaften bei einer durchschnittlichen Jahrestemperatur von 11,1°C auf einem Löß (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

N (mm/a)	Ton (%)	AK (mmol/100g)	pH	Bodentyp
370	15	12	7,8	Kastanozem
500	19	16	7,0	Chemozem
750	23	24	5,2	Phaeozem
900	26	27	5,2	Phaeozem

2. *Bodenart*

Ein Boden entsteht, indem ein Gestein an der Erdoberfläche unter einem bestimmten Klima mit einer bestimmten, zum großen Teil die organische Substanz liefernden Vegetationsdecke unter Mithilfe von Bodenorganismen umgewandelt wird. Mit der Zeit entsteht durch Verwitterung, Mineralneubildung, Zersetzung, Humifizierung und Stoffumlagerung ein Bodenprofil, das aus mehreren Horizonten mit jeweils unterschiedlichen

Eigenschaften und Inhaltsstoffen besteht. Das vielfältige Wechselspiel der bodenbildenden Prozesse führt in Abhängigkeit von der Zeitdauer zur Entwicklung sehr unterschiedlicher Böden. Diese Entwicklung schreitet mit der Zeit voran und bleibt nicht unbedingt bei einem bestimmten Bodentyp stehen: Funktion und Entwicklung eines Bodens sind untrennbar miteinander verknüpft. Es ist zu differenzieren zwischen dem gleichzeitigen Nebeneinander und dem zeitlichen Nacheinander der Prozesse, weshalb zunächst die wichtigsten Vorgänge im einzelnen beschrieben werden sollen, bevor die Entstehung typischer Bodenprofile besprochen wird.

Tabelle 3 zeigt Beispiele für Prozesse im Boden. Links stehen die einfacheren Prozesse, die auch in kürzerer Zeit ablaufen und rechts die komplexeren, längerfristigen Vorgänge.

Tab. 3: Auswahl bodenbildender Prozesse unterschiedlicher Komplexität und Zeitdauer (nach Richter 1986, verändert).

Einfache Vorgänge kurzfristig ablaufend		komplexe Vorgänge längerfristig ablaufend
Wasserinfiltration	Fe-Freisetzung	Humifizierung
Evaporation	Tonbildung	Humusabbau
Entkalkung	Tonzerstörung	Podsolierung
Wärmeleitung	Tonumwandlung	Vergleyung
Gasdiffusion	Pseudovergleyung	Laterisierung
Ionenaustausch	Erosion	Solodisierung
Immobilisierung	Versalzung	
Mineralisierung		
Lockerung		
Verdichtung		
Entsalzung		

2.1 Die Eigenschaften der Böden

2.1.1 Pufferung

Die Bodenacidität ist einer der wichtigsten der die Bodeneigenschaften und Pflanzenwachstum bestimmenden Faktoren. Sie hängt vom Gehalt an abspaltbarem Wasserstoff (H^+) ab, ist also mit einer Messung des pH-Wertes der Bodenlösung bestimmbar. Die H^+-Ionen stammen vorwiegend aus der bei mikrobiellen Stoflumsetzungen und der Wurzelatmung gebildeten Kohlensäure (H_2CO_3) und aus sauren Niederschlägen, die Schwefelsäure (H_2SO_4) und Salpetersäure (HNO_3) enthalten. Ein Boden, dem mehr H^+-

Ionen angeliefert werden als er neutralisieren kann, versauert allmählich. Wie schnell es zu einer Bodenversauerung kommt, hängt außer von der Säuremenge auch von der Kapazität des Bodens ab, Wasserstoffionen abzupuffem. Hierbei werden die H^+-Ionen in ein undissoziiertes Molekül überführt, sind also als Säure nicht mehr wirksam.

Diese Pufferfunktion des Bodens ist hauptsächlich auf Carbonate zurückzuführen. Hierbei reagieren die H^+-Ionen der Kohlensäure mit den CC_3^2 -Ionen unter Bildung des Hydrogencarbonat-Anions (HCo_3-) ; es entsteht Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$, wenn die Säure in Form von Kohlensäure zugeführt wird. Findet eine Reaktion mit Schwefelsäure statt, so entstehen Calciumsulfat ($CaSO_4$].), Kohlendioxid und Wasser. Solange Calciumcarbonat vorhanden ist, liegt der Boden-pH-Wert zwischen 7,2 und 8,2, also im schwach basischen Bereich. Daher sind Böden, die von Natur aus wenig Carbonat enthalten (z.B. Sandstein-Böden), besonders anfällig für eine Versauerung.

Auch Huminstoffe und Tonminerale üben als Austauscher eine Pufferfunktion aus, indem z.B. Calcium-Ionen von den Austauschplätzen freigesetzt und stattdessen H^+-Ionen angelagert werden. Die organischen Austauscher reagieren in dieser Weise in pH-Bereichen zwischen 3 und 8, die Tonminerale zwischen 5,5 und 8 (Scheffer & Schachtschabel 1984).

Auch Silikate, Oxide und Hydroxide können Säure abpuffern. Hierbei werden Metallkationen aus den Kristallgitter freigesetzt und in die Bodenlösung abgegeben. Die Freisetzung von Alkali- und Erdalkaliionen beginnt bereits im schwach alkalischen Bereich, während Aluminium erst bei pH-Werten < 5 und Eisen < 3 gelöst wird. Einen Überblick über die Pufferbereiche des Bodens gibt Tab. 4.

Tab. 4: Puffersysteme des Bodens.

pH-Bereich	Puffersysteme
8,6-6,2 neutral	Kohlensäure/Carbonat-Pufferbereich
6,2-5,0 schwach sauer	Silikat-Pufferbereich
5,0-4,2 mäßig sauer	Austauscher-Pufferbereich
4,2-3,0 stark sauer	Aluminium-Pufferbereich
<3,0 extrem sauer	Eisen-Pufferbereich

2.7.2 *Redoxreaktionen*

Chemische Oxidations- und Reduktionsvorgänge spielen im Boden eine große Rolle. Die Mobilisierung und Festlegung von Ionen und Verbindungen wird im wesentlichen von den Redox-Eigenschaften eines Bodens bestimmt.

Die Abgabe von Elektronen wird als Oxidation bezeichnet, weil sie oft in Verbindung mit Sauerstoff (O = Oxygen) stattfindet; die Aufnahme von Elektronen wird als Reduktion bezeichnet, weil die Wertigkeit von Kationen auf diese Weise reduziert wird (z.B. Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}). Da eine Oxidation immer nur dann ablaufen kann, wenn Elektronen aus einem Reduktionsvorgang zur Verfügung stehen, ist die Oxidation eines Stoffes immer mit der Reduktion einer anderen Verbindung gekoppelt. Solche Vorgänge werden als Redoxreaktionen bezeichnet.

Man kann die chemischen Halbreaktionen einzeln in eine Gleichung fassen; gekoppelt mit einer zweiten solchen Gleichung ergibt sich ein Redoxpaar, das den zwei gekoppelten Abläufen im Boden entspricht. Die Halbreaktionen können prinzipiell in beide Richtungen ablaufen. Welche der beiden Reaktionspartner schließlich reduziert und welche oxidiert wird, hängt von der Redoxspannung der Reaktion ab: der Reaktionspartner mit dem niedrigeren Potential wird oxidiert.

Tab. 5 zeigt eine Auswahl an für Böden relevanten Halbreaktionen. Verlaufen die Reaktionen in Tab. 5 von links nach rechts, so handelt es sich um eine Reduktion, verlaufen sie von rechts nach links, haben wir es mit einer Oxidation zu tun. Das Standardpotential E^0 wird unter Standardbedingungen als elektrisches Potential (Spannung in Volt) zwischen einer Edelmetallkathode und einer Bezugselektrode gemessen, die sich in einer Lösung der zu messenden Reaktionpartner befinden und der ein Potential von 0 zugeordnet wird. Es kann als Maß für die wirksame Kraft der Oxidation oder Reduktion betrachtet werden. Hierbei verursachen Reduktionsprozesse (Aufnahme von Elektronen) negative Potentiale, und Oxidationvorgänge (Abgabe von Elektronen) haben positive Potentiale zur Folge. In bezug auf Tab. 5 geben hohe (positive) Potentiale an, daß die Partner auf der linken Seite als Elektronen-Akzeptoren auftreten, die Reaktion also verstärkt zur rechten Seite der Gleichung, also in Richtung Reduktion verläuft; ein niedriges Redoxpotential zeigt an, daß die Substanz auf der rechten Seite der Gleichung als Elektronenspender auftritt, weshalb die Reaktion vorwiegend zur linken Seite hin abläuft, also in Richtung Oxidation.

Tab. 5: Standardpotentiale E^0 für verschiedene Reaktionen.

Reaktion			E^0 (in Volt)
Oxidation	⇔	Reduktion	
$O_2 + 4\,H^+ + 4e^-$	⇔	$2\,H_2O$	+ 1,23
$NO_3^- + 2\,H^+ + 2e^-$	⇔	$NO_2^- + H_2O$	+ 0,85
$Fe^{3+} + e^-$	⇔	Fe^{2+}	+ 0,77
$SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 8e^-$	⇔	$H_2S + 4\,H_2O$	+ 0,31
$CO_2 + 4\,H^+ + 4e^-$	⇔	$C + H_2O$	+ 0,21
$N_2 + 6\,H^+ + 6e^-$	⇔	$2\,NH_3$	+ 0,09
$2\,H^+ + 2e^-$	⇔	H_2	0,00
$Fe^{2+} + 2e^-$	⇔	Fe	– 0,44
$Al^{3+} + 3e^-$	⇔	Al	– 1,66
$Mg^{2+} + 2e^-$	⇔	Mg	– 2,37
$Ca^{2+} + 2e^-$	⇔	Ca	– 2,87
$K^+ + e^-$	⇔	K	– 2,92

In welche Richtung eine Redoxreaktion abläuft, ist von den Milieubedingungen abhängig, im Boden vor allem von der verfügbaren Sauerstoffmenge und dem pH-Wert. Da an Redoxreaktionen im Boden fast immer Protonen (H^+) beteiligt sind, beeinflußt die Protonenmenge das Redoxpotential: es steigt mit sinkendem pH-Wert.

Als Elektronenlieferant, also als Reduktionsmittel, kommt im Boden hauptsächlich nicht vollständig zersetzte organische Substanz in Frage. Das stärkste in Böden vorkommende Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) ist der Sauerstoff. Er oxidiert alle Stoffe mit einem negativeren Redoxpotential. Erst wenn kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, wirkt als der zweitstärkste im Boden vorhandene Elektronenakzeptor das Nitrat (NO_3-) bei fallenden Redoxpotentialen unter Reduktion zu NO_2- (Nitrit), N_2O und schließlich gasförmigem Stickstoff. Bei weiter fallenden Redoxpotentialen werden dann Fe^3+ und Mn^4+ zu den zweiwertigen Formen (Fe2+ und Mn4+) reduziert (vgl. Tab. 5). Für die Vorgänge im Boden bedeutet dies: Solange Sauerstoff vorhanden ist, herrscht ein hohes positives Redoxpotential und damit oxidierende Bedingungen; es entstehen oxidierte Substanzen wie Fe^3+, $SO_4{}^2$- und NO^3-. Herrschen reduzierende Bedingungen (z.B. durch Grund- oder Stauwasser), ist ein niedriges oder sogar negatives Redoxpotential zu verzeichnen und damit kein Sauerstoff verfügbar; es finden sich reduzierte Formen, wie Fe^2+, S^2- oder NH_3

(Ammoniak). Die natürlichen Potentiale von Böden bewegen sich etwa zwischen -0,35 V (Reduktionsseite) unter anaeroben Bedingungen bei neutraler bis alkalischer Reaktion und + 0,85 V (Oxidationsseite) bei gut durchlüfteten sauren Böden.

Man kann die Redoxspannung messen, die in einem Boden und in der Bodenlösung (oder auch einem Grundwasser) mit ihren vielfältigen Redoxpaaren herrscht. Tab. 6 zeigt wichtige Redoxreaktionen des Bodens und Redoxspannungsbereiche, innerhalb welcher sie ablaufen. Die Reaktionen finden von oben nach unten bei zunehmendem Elektronenangebot, also zunehmend reduzierenden Bedingungen, statt. Die Potentialspanne und der Unterschied zu den Standardpotentialen von Tab. 5 kommt dadurch zustande, daß unter natürlichen Bedingungen die pH-Werte (die Redoxspannung sinkt mit steigendem pH-Wert) und die Konzentration der Substanzen schwanken und nicht wie bei der Messung von E_O (Tab. 5) normiert sind (der pH wird hierbei auf 0, also stark sauer, eingestellt).

Tab. 6: Wichtige Redoxreaktionen des Bodens.

Reaktion			Redoxpotentialspanne im Boden (in Volt)
O_2-Entfernung			
$1/2\ O_2 + 2e^- + 2\ H^+$	$\Leftrightarrow$	H_2O	0,6 bis 0,4
$N0_3$-Reduktion			
$NO_3^- + 2e^- + 2\ H^+$	$\Leftrightarrow$	$NO_2^- + H_2O$	0,5 bis 0,2
Mn^{2+}-Bildung			
$MnO_2 + 2e^- + 4\ H^+$	$\Leftrightarrow$	$Mn^{2+} + H_2O$	0,4 bis 0,2
Fe^{2+}-Bildung			
$FeOOH + e^- + 3\ H^+$	$\Leftrightarrow$	$Fe^{2+} + 2\ H_2O$	0,3 bis 0,1
SO_4^{2-}-Entfernung und H_2S-Bildung			
$SO_4^{2-} + 6e^- + 9\ H^+$	$\Leftrightarrow$	$HS^- + 4\ H_2O$	0 bis - 0,16
H_2-Bildung			
$H^+ + e^-$	$\Leftrightarrow$	$1/2\ H_2$	- 0,15 bis - 0,22
CH_4-Bildung			
$(CH_2O)_n$	$\Leftrightarrow$	$n/2\ CO_2 + n/2\ CH_4$	- 0,15 bis - 0,22

2.1.3 Wasserspeichervermögen und Wasserleitfähigkeit

Ein Boden übt durch seine Adsorptions- und Kapillarkräfte eine bestimmte Saugkraft (Saugspannung) auf das Bodenwasser aus, wodurch dieses unter Wasserspannung steht. Bei Wassersättigung ist die Saugspannung gleich Null. Sie steigt mit abnehmendem Wassergehalt des Bodens; bei hohen Saugspannungen kann das Wasser nur noch in dünnen Filmen als Adsorptionswasser oder in feinsten Poren als Kapillarwasser enthalten sein.

Eine bestimmte Saugspannung entspricht also einer bestimmten (wassererfüllten) Porengröße. Beispielsweise haben Poren, die das Wasser gerade noch gegen die Schwerkraft halten können, einen Durchmesser von 10 µm. In diesem Fall sind also Schwerkraft und Saugspannung entgegengesetzt gerichtet und gleich hoch und liegen bei etwa 300 hPa (= mbar) oder 300 cm Wassersäule.

Diese Saugspannung von 300 cm Wassersäule entspricht aber keinesfalls immer dem gleichen Bodenwassergehalt. Ein Ton hat bei dieser Saugspannung noch einen Wassergehalt von 45 Vol. %, ein Schluff von 30 Vol. % und ein Sand nur noch von 5 Vol. % (Abb. 5).

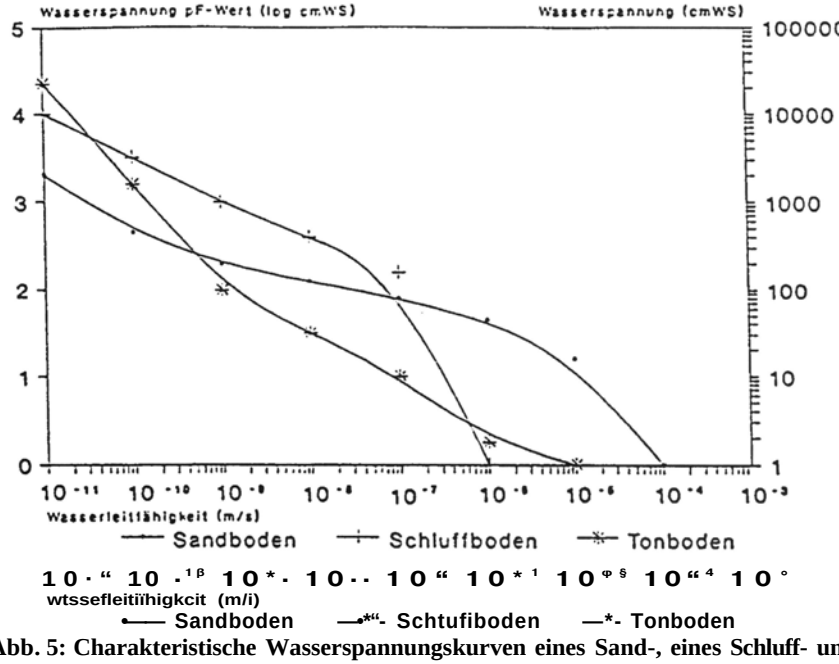


Abb. 5: Charakteristische Wasserspannungskurven eines Sand-, eines Schluff- und eines Tonbodens (nach Scheffer & Schachtschabel 1984, verändert).

Das liegt daran, daß der Ton den größten Teil seines Wassers in Mittel- und Feinporen speichert. Liegt die Saugspannung also so, daß die Mittelporen schon entwässert werden, so sind im Ton trotzdem noch der größte Teil der Poren wassererfüllt. Der Sand wiederum hat wenig Mittel- und Feinporen, dafür aber viele Grobporen. Ist ein Sand erst einmal bis zum Mittelporenbereich ausgetrocknet, so hat er den größten Teil seines Wassers bereits verloren. Ein Schluffboden liegt vom Porenspektrum her zwischen diesen beiden Extremen. Wasserspannungskurven, wie in Abb. 5 gezeigt, sind also für ein bestimmtes Bodenprofil charakteristisch. Sie stellen einen Zusammenhang her zwischen Porenraumverteilung, Wassergehalt und Saugspannung.

Aus diesen Kurven kann man also auf die Porenraumverteilung schließen. Pflanzen können nur bis zu einem gewissen Grad der Bodensaugspannung entgegenwirken, also dem Boden nur bis zu einer bestimmten Trockenheit das zum Überleben notwendige Wasser entziehen. Trocknet der Boden stärker aus, so welken die Pflanzen in nicht wiedergutzumachender Weise (PWP = Permanenter Welkepunkt). Die Grenze liegt bei einer Saugspannung von 15850 cmWS, entsprechend einem pF-Wert von 4,2 log cmWS = 104,2 cmWS Saugspannung (Abb. 5: Welkepunkt). Besonders maßgeblich dafür, wieviel Wasser ein Boden pflanzenverfügbar enthält, sind die Mittelporen (0,2-10 µm Durchmesser). Sie sind noch wassergefüllt, nachdem das Sickerwasser den entsprechenden Horizont passiert hat, wenn also die Poren > 10 µm kein Wasser mehr enthalten.

Die Messung des kf-Wertes betrachtet nur die Durchlässigkeit im Falle der Wassersättigung, wie sie im Grundwasserbereich anzutreffen ist. Die wichtigen vertikalen Transportvorgänge finden jedoch in der ungesättigten Bodenzone statt. Daher soll im folgenden etwas näher auf die Durchlässigkeits-Verhältnisse im ungesättigten Zustand eingegangen werden.

Die Entwässerung eines Bodens betrifft zuerst die großen Poren. Die Wasserbewegung findet mit abnehmendem Wassergehalt, also zunehmend in kleinen Poren statt. Der Boden infiltriert dann so, als gäbe es keine großen Poren. Die Entwässerung eines Teils der Poren vermindert also deutlich die Wasserleitfähigkeit.

Der Verlauf der Wasserleitfähigkeitsabnahme ist, wie auch der Wassergehalt bei bestimmten Saugspannungen, von der Porengrößenverteilung abhängig (Abb. 6).

Die Wasserleitfähigkeit eines im wassergesättigten Zustand gut leitfähigen Sandes (10~4 m/s) sinkt bei einer Wasserspannung von 10^2 cm Wassersäule unter die Werte eines Sehluffbodens ab, dessen Wasserleitfähigkeit im gesättigten Zustand mit 10^{-6} m/s viel geringer ist als die des Sandes. Dies ist auch der Grund dafür, daß Lößboden in der Landwirtschaft sehr

geschätzt wird. Er hat in dem unter Freilandbedingungen häufigsten Saugspannungsbereich von 10^2 bis 10^4 cm Wassersäule die höchste Wasserleitfähigkeit.

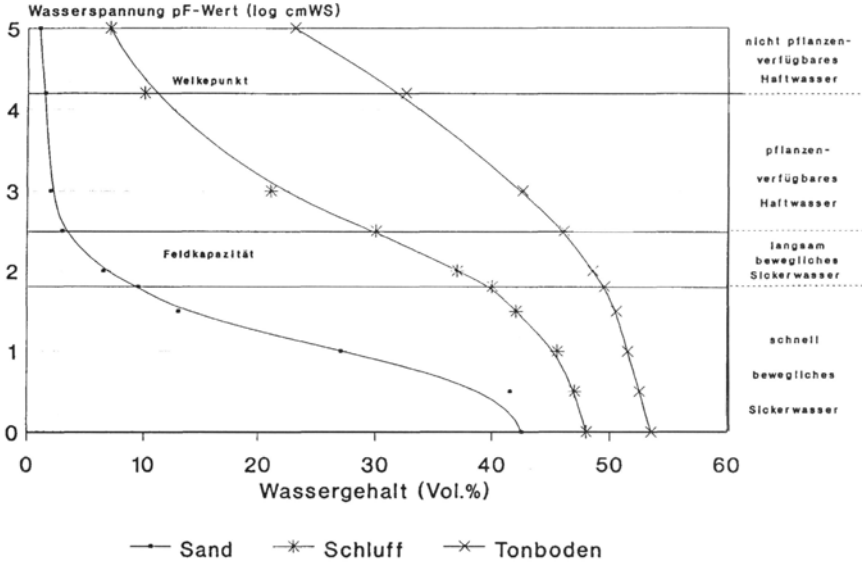


Abb. 6: Zusammenhang zwischen Wasserleitfähigkeitsänderungen und Wassergehalten in Sand-, Schluff- und Tonböden (nach Scheffer & Schachtschabel 1984, verändert).

Ein Tonboden besitzt meist sehr grobe Sekundärporen und kann daher im wassergesättigten Zustand eine Leitfähigkeit von 10^{-5} m/s aufweisen. Diese großen Poren sind aber auch schon bei einer Wasserspannung von 10 cm Wassersäule nicht mehr in Funktion, wodurch die Leitfähigkeit schnell unter die von Sand und Schluff absinkt.

2.2 Austauscher im Boden

Für das Verhalten von Chemikalien im Boden äußerst wichtig sind bestimmte Bodeninhaltstoffe, die in der Lage sind, chemische Bindungen einzugehen und dadurch den Transport von Substanzen zu verzögern oder zu beschleunigen (Austauscher): Tonminerale, Oxide und Hydroxide und organische Substanz.

Tonminerale besitzen an ihrer Oberfläche einen permanenten negativen Ladungsüberschuß, wodurch Austauscherplätze für Kationen zur Verfügung stehen. Außerdem verfügen Tonminerale durch die funktionellen Gruppen = SiOH, = AlOH und = $Al(OH)_2$ über variable Ladungen, deren Menge vom Boden-pH-Wert abhängt. Im neutralen und schwach alkali-

schen pH-Bereich werden Protonen abgespalten und somit Austauscherplätze für andere Kationen geschaffen. = SiOH und = AlOH geben erst bei leicht basischen pH-Werten ihr Proton ab, während = $A1(OH)_2$ schon bei neutralem pH dissoziiert. Allophane, die auch zur Tonfraktion gehören, aber nicht zu den Schichtsilikaten, verhalten sich amphoter: bei pH-Werten > 6 besitzen sie eine negative Ladung, bei pH-Werten < 6 eine positive, sind also dann in der Lage, Anionen zu binden.

Die *Oxide und Hydroxide* des Eisens und des Aluminiums verhalten sich ebenfalls amphoter. Oberhalb ihres isoelektrischen Punktes – zwischen pH 5 und pH 6 – stehen sie für den Kationenaustausch zur Verfügung; unterhalb dieses Punktes werden Anionen (z.B. Phosphat, Sulfat) sorbiert. Mit zunehmendem Kristallisationsgrad verringert sich die Ionenaustauschkapazität der Oxide und Hydroxide.

Amorphe *Kieselsäure* und feinste Quarzteilchen haben ebenfalls SiOH-Gruppen an ihrer Oberfläche, die im alkalischen Bereich Kationenaustauschplätze bieten.

Die *organische Substanz* des Bodens besitzt variable Austauscherplätze, deren Verfügbarkeit stark pH-abhängig ist. Sie werden hauptsächlich durch die COOH- und phenolischen OH-Gruppen geliefert. Die Kationenaustauschkapazität steigt mit steigendem pH-Wert durch die verstärkte Dissoziation von Protonen, die wiederum Austauscherplätze hinterlassen. Art und Mengenverhältnis der funktionellen Gruppen und damit die Höhe der Kationenaustauschkapazität sind vom Zersetzungs- und Humifizierungsgrad der organischen Substanz abhängig.

Durch die Austauschereigenschaften und ihre große spezifische Oberfläche (bis zu 1000 mVg) von organischer Substanz und Tonmineralen beeinflussen deren Art und Menge das Verhalten von Substanzen im Boden am stärksten.

Die Austauscher des Bodens besitzen für die verschiedenen Inhaltstoffe des Sickerwassers unterschiedlich gut geeignete Adsoptionsplätze. Um beurteilen zu können, ob ein Boden einer bestimmten Zusammensetzung einen Schadstoff gut oder schlecht zurückhalten kann, ist die detaillierte Kenntnis der Adsorptionsmöglichkeiten notwendig, die die einzelnen Bodenkomponenten bieten. Die folgenden drei Abschnitte gehen daher etwas näher auf diese Thematik ein.

2.2.7 *Die Tonsubstanz*

Die Ton-Fraktion eines Bodens besitzt bevorzugt eine Korngröße, die kleiner als 2 µm (2×10^{-6} m) ist. Abb. 7 zeigt die Korngrößeneinteilung des Feinbodens (alles < 2 mm) mit einem Größenvergleich.

Die Tonfraktion besteht zum größten Teil aus Tonmineralen, deren Eigen-

Schäften und Menge ein Bodenprofil maßgeblich beeinflussen. Es kommen aber auch feinkörnige Oxide, mit Mineralteilchen verbundene Huminstoffe und feinste Mineralbruchstücke des Ursprungsgesteins darin vor.

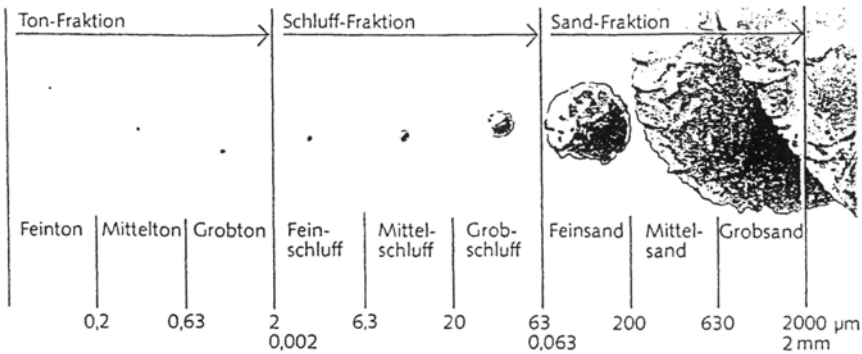


Abb. 7: Ton, Schluff und Sand sind anhand ihrer unterschiedlichen Korngröße genau definiert (nach Jedicke 1989).

Tonminerale entstehen durch die Verwitterung des Ausgangsgesteins; sie verleihen dem Boden einen lehmigen Charakter, weshalb dieser Prozeß als *Verlehmung* bezeichnet wird. Der Tonanteil verleiht tonreichen Böden eine hohe Plastizität und eine hohe Wasserspeicherkapazität, wovon ein großer Teil jedoch nicht pflanzenverfügbar ist, da die winzigen Porenräume das Wasser zu stark festhalten. Die Tonminerale sind zum Teil in Wasser aufweitbar und bieten dann Sorptionsplätze für den Ionenaustausch.

Schichtminerale sind Silikate, die aus Schichten dichtgepackter O-Atome und OH-Anionen bestehen, in deren Zwischenräume kleinere Kationen (Si, Al, Fe, Mg) eingelagert sind. Hierbei gruppieren sich um die kleineren Si- und AI-Kationen 4 Anionen in Form eines Tetraeders und um die größeren Al-, Fe- und Mg-Kationen 6 Anionen in Form eines Oktaeders (Abb. 8).

Die Tetraeder und Oktaeder sind über gemeinsame Anionen miteinander verbunden. So entsteht eine schichtweise Anordnung der O- und OH-Anionen, weshalb die Tonminerale zu den Schichtsilikaten gerechnet werden. Man unterscheidet als Hauptgruppen die Zweischichttonminerale, bei denen sich eine Tetraederschicht und eine Oktaederschicht abwechseln (z.B. Kaolinit) und die Dreischichttonminerale, die eine Abfolge Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder aufweisen (z.B. Illit und Montmorillonit). Der Zusammenhalt der Schichten erfolgt bei den Zweischichtmineralen über Wasserstoffbrückenbindungen, da die Silikatschichten eine weitgehend ausgeglichene Ladungsbilanz besitzen. Diese Tonminerale tragen

zur Austauschkapazität eines Bodens nur sehr wenig bei; sie können nur an ihrer äußeren Oberfläche Kationen anlagern. In diese Gruppe gehört als häufigster Vertreter der Kaolinit.

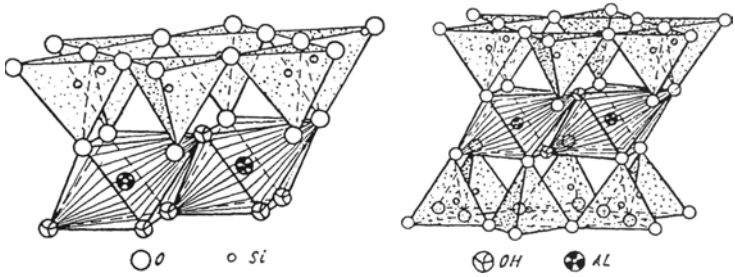


Abb. 8: Anordnung der Tetraeder- und Oktaederschichten in Zweischicht- und Dreischichttonmineralien (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Dagegen besteht bei den Dreischichttonmineralien in Böden stets eine negative Überschußladung, die durch die Einlagerung von Kationen in die Zwischenschichten ausgeglichen wird, was dann gleichzeitig für den Zusammenhalt der Schichten sorgt. Die Stärke des Zusammenhalts benachbarter Silikatschichten steigt mit zunehmender Überschußladung. Es gibt Dreischichttonmineralien, deren Schichtzusammenhalt so schwach ist, daß sich die Zwischenschicht-Kationen mit einer Wasserhülle umgeben können, wodurch sich der Gitterabstand vergrößert, das Mineral also aufquillt. Diese Art von Tonmineralen sind für das Kationenaustauschverhalten und die Wasserspeicherkapazität der Böden von besonderer Wichtigkeit.

Der wichtigste Vertreter der nicht aufquellbaren Dreischichttonminerale in Böden ist der Illit. Hier erfolgt der Ladungsausgleich durch Einlagern von K+-Ionen in die Zwischenschichten, die aufgrund ihres relativ großen Ionendurchmessers sehr gut in die Lücken zwischen den Schichten passen. K+-Kationen haben außerdem eine hohe Polarisierbarkeit, um so höher, je größer das Ion ist. Diese Faktoren führen zum starken Zusammenhalt der Silikatschichten des Illit, so daß der Illit kein aufweitbares Kristallgitter besitzt. Werden die K+-Ionen teilweise durch Ca^{2+}-, Mg^{2+}-Na^{+}- und H^{+}-Ionen ersetzt, so umgeben sich diese aufgrund ihrer schlechteren Einfügbarkeit in das Kristallgitter mit einer Wasserhülle. Hierdurch weiten die Schichten auf. Dieser Austausch erfolgt ausgehend von Hüten vom Rand der Kristalle her, so daß zunächst nur teilweise aufgeweitete Schichten entstehen. Bei völliger Aufweitung spricht man von den Mineralen Vermiculit und Smectit, die sich im Grad der Aufweitung unterscheiden, der wiederum von der Höhe der Silikatschichtladung (die

Aufweitung ist um so stärker je geringer die Schichtladung ist) und von der Art der eingelagerten, also von den im Boden verfügbaren Kationen, abhängig ist. So entstehen in stark Na+-haltigen Böden Na-Smectite, die so stark hydratisieren, daß der Zusammenhalt der Silikatschichten schließlich ganz verlorengeht. Das führt letztlich zum Zerfall des Bodengefüges, was einer starken Verschlechterung der Bodeneigenschaften gleichkommt. Der Gehalt eines Bodens an aufweitbaren Tonmineralen nimmt mit der Zeit zu und ist ein Maß für die Reife und Qualität eines Bodenprofils. Smectite sind aufgrund ihrer oben beschriebenen Eigenschaften auch wirtschaftlich wichtig; sie sind die Hauptminerale von Bentoniten, die z.B. als Adsorbentien Verwendung finden.

Die Tonminerale können entweder aus Schichtsilikaten (Glimmer, Chlorid) durch Veränderung der zwischen den Silikatschichten eingelagerten Ionen (z.B. Ersatz von Kalium durch Calcium-, Magnesium-, Natrium- oder Wasserstoffionen) und durch Einlagerung von Wassermolekülen oder durch die chemische Verwitterung der Silikate (Feldspäte, Pyroxene, Amphibole) entstehen, bei der Aluminiumhydroxid und Kieselsäure frei werden und sich amorpher Allophan und Tonminerale neu bilden. Welche Tonminerale entstehen, hängt hauptsächlich von den klimatischen Verhältnissen ab. Im gemäßigt warmen humiden Klima Mitteleuropas bildet sich hauptsächlich Mit (vorwiegend aus Glimmern) bzw. bei stärkerer Aufweitung der Silikatschicht-Zwischenräume durch Wassereinlagerung Vermiculit, Smectit und Montmorillonit. Viele Sedimentgesteine enthalten bereits einen Anteil an fossilen Tonmineralien, die zur Zeit der Ablagerung der Sedimente unter ganz anderen Klimaverhältnissen entstanden sind, z.B. Kaolinit, der in großen Men-

	Kaolinit	Illit	Übergangs-Minerale	Vermiculit	Montmorillonit	Chlorit
Gittertyp	1:1	2:1				2:1:1
Grundstruktur	Si Al	Si, Al Al, Fe, Mg Si, Al				Si, Al Al,Fe,Mg Si, Al Al,Fe,Mg
Isomorpher Ersatz	—	vorwiegend in Tetraedern			vorwiegend in Oktaedern	in Tetraedern und Oktaedern
Negativer Ladungs-Überschuß (L)	~ 0	0,60 - 0,90			0,25-0,60	~ 0
Aufweitbarkeit	—	—	x	xx	xxx	—
Zugängliche innere Oberfläche	—	x	xx	xxx	xxx	—
Wasserhaltevermögen	x	x	xx	xxx	xxxx	x
Adsorptionsvermögen	x	xx	xxx	xxxx	xxx	x
Kontraktilität bei K-Zufuhr	—	—	xxx	xxx	x	—
Plastizität, Kohäsion	x	x	xx	xxx	xxx	x

Abb. 9: Struktur und Eigenschaften der Tonminerale (aus Schroeder 1984).

gen in subtropischem Klima entsteht, der aber in geringen Mengen auch in mitteleuropäischen Breiten vorkommt. Abb. 9 zeigt eine Übersicht über die wichtigsten im Boden vorkommenden Tonminerale.

Wegen ihrer außergewöhnlichen Austauschereigenschaften seien an dieser Stelle auch die Allophane erwähnt. Allophane besitzen einen geringen Ordnungsgrad der Atome, weshalb sie oft als amorphe Tonminerale bezeichnet werden. Sie bilden kleine Hohlkugeln und haben einen großen Teil des vierwertigen Siliziums durch dreiwertiges Aluminium ersetzt (Mol-Verhältnis Si/Al von 0,5 bis 1), was zu einer hohen negativen Ladung und insgesamt zu einem hohen Austauschvermögen führt. Allophane entstehen vor allem in jungen Böden aus Vulkanaschen.

Das Ausmaß der vielfältigen Reaktionen von gelösten Substanzen im Bodenwasser mit Tonmineralen wird außer durch deren Ladungsdichte auch durch ihre spezifische Oberfläche bestimmt. Diese besteht aus der äußeren Oberfläche an der Außenfläche der Minerale und der inneren Oberfläche z.B. zwischen den Silikatschichten der Tonminerale. Bindungen an die Außenflächen verlaufen meist schneller als eine Einlagerung in die Zwischenschichten und sind nicht so fest, lassen sich also leichter wieder lösen. Außer den Tonmineralen und der organischen Substanz besitzen alle Bodenminerale nur eine äußere Oberfläche, die von der Korngröße abhängt: Sie beträgt bei der Sandfraktion etwa 0,1 m^2/g, Schiufffraktion 0,1 bis 1 m^2/g und der Tonfraktion 5 bis 400 m^2/g. Kommt eine innere Oberfläche hinzu, wie z.B. bei den aufweitbaren Dreischichttonmineralen, so ergeben sich größere spezifische Oberflächen und auch höhere Austauschkapazitäten (Tab. 7).

Tab. 7: Austauschkapazitäten, spezifische Oberfläche und Ladungsdichte wichtiger Austauscher der Böden (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Austauscher	Austausch-kapazität (mmol/100 g)	Spezifische Oberfläche (mVg)	Mittlere Ladungsdichte ($mmol/cm^2 \times 10^7$)
Kaolinite	3-15	1-40	2
Illite	20-50	50-200	3
Vermiculite	150 – 200	600 – 700	2
Smectite	70-130	600-800	1,4
Chlorite	10-40		
Allophane	10-50	700-1100	0,3
Org. Substanz	180-300	800-1000	

Eine *Tonverlagerung* (Lessivierung) findet in Böden unter ganz bestimmten Bedingungen statt. Die zumeist zu größeren Aggregaten vereinigten Tonminerale müssen sich vor der Verlagerung voneinander trennen (dispergieren); hierfür ist eine weitgehende Entsalzung und Entkalkung des Oberbodens notwendig; denn eine niedrige Salzkonzentration vergrößert die Schicht aus Anionen und Kationen und des umgebenden Wassermantels um das Tonmineral, wodurch es wasserlöslicher (hydrophiler) und in wässriger Bodenlösung transportierbar wird. Hierbei verhindert eine hohe Na-Sättigung den Tonmineraltransport nicht, wohl aber eine hohe Ca-Sättigung im Boden, die sich auch in pH-Werten über 7 bemerkbar macht. Ist der Boden entkalkt und erreicht er pH-Werte unter 5, setzt die Al-Auflösung ein; AI-Ionen führen wiederum zu einer starken Verklebung der Tonpartikel. Daher liegt der Boden-pH-Bereich für die Tonverlagerung zwischen 7 und 5. Bei der Tonverlagerung verarmen die oberen Horizonte an Ton, während die unteren hiermit angereichert werden; so können tonreiche Stauhorizonte entstehen (z.B. S-Horizont im Pseudogley).

2.2.2 Die Oxide und Hydroxide

Auch die Eisen- und Manganoxide im Boden bieten Sorptionsplätze. Sie bilden Verbindungen mit der natürlichen organischen Substanz und auch mit Chemikalien, die dem Boden künstlich zugeführt werden. Sie sind also für das Verhalten von verschiedenen Stoffen von großer Bedeutung.

Bei der Verwitterung eisenhaltiger Minerale (z.B. Biotit, Olivin, Amphibole, Pyroxene) wird *Eisen* (Fe) frei. Da die Freisetzung der Metallionen erst bei sauren Boden-pH-Werten in relevanten Mengen erfolgt, geht diesem Vorgang meist eine Entkalkung des Bodens voraus, denn der Carbonatgehalt steht der Versauerung der Böden im Wege. In den Ursprungsmineralen liegt das Eisen zunächst in zweiwertiger Form vor. Nach der Freisetzung verbindet es sich mit Sauerstoff und Wasser zu amorphen Eisenoxidhydraten, in denen das Eisen in dreiwertiger oxidierter Form vorliegt. Diese Eisenverbindungen können mit der Zeit auskristallisieren.

Im mitteleuropäischen Klima wird die Bodenfarbe vor allem durch den rostroten Goethit geprägt (α-FeOOH). Goethit bildet sich dann, wenn dreiwertige Fe-Ionen langsam mit Wasser reagieren (hydrolisieren). Da dies normalerweise nur im stark sauren pH-Bereich (< pH 3) möglich ist, kann Goethit im üblichen schwach sauren Boden-pH-Bereich nur dann entstehen, wenn die Ionen nur sehr langsam angeliefert werden, also unter nicht zu feuchten und warmen Bedingungen, oder wenn die Fe-Ionen in Form von Fe-organischen Komplexen gebunden werden, wenn also organische Substanz vorhanden ist.

Der rostgelbe Lepidokrokit (γ-FeOOH) entsteht dagegen unter feuchtem Bodenmilieu bei geringer Carbonationen-Konzentration durch die Oxidation

von zweiwertigen Fe-Verbindungen. Daher entsteht Lepidokrokit vor allem in tonreichen, carbonatfreien und zeitweise staunassen Böden, in denen bei Staunässe durch reduzierende Bedingungen zweiwertiges Eisen entsteht.

Bei höherer Bodentemperatur, starker Austrocknung und geringem Humusgehalt entsteht der intensiv rot gefärbte Hämatit (Fe_2O_3). Er gibt tropischen Böden die typische ziegelrote Farbe, kommt aber zusammen mit Goethit auch in mitteleuropäischen Böden vor. Das Hämatit/Goethit-Verhältnis spiegelt das Bodenklima wider. Allerdings ist hierbei zu bedenken, daß Hämatit und Goethit im Boden sehr stabil sind. Daher färbt vor 250 Millionen Jahren in der Buntsandstein-Zeit entstandener Hämatit die daraus entstehenden Böden heute noch rötlich, obwohl die Bodenbildung in unserem gemäßigten humiden Klima bereits Jahrtausende andauert.

Mangan (Mn) wird wie Eisen bei der Verwitterung des Ausgangsgesteins mit abnehmendem pH-Wert in immer stärkerem Maße frei. Auch Mangan ist in den Silikaten in zweiwertiger Form gebunden und wird an der Luft zu schwarzbraunem amorphem Mangan-III-oxidhydrat ($Mn(OH)_3 \times nH_2O$), kristallisiert langsam zu ebenfalls schwarzbraunem Manganit (γ-MnOOH) und schließlich zu Pyrolusit (MnO2), auch Braunstein genannt. Mangan ist leichter reduzierbar als Eisen und wie dieses in zweiwertiger Form im Boden verlagerbar. Es kann so in das Grundwasser gelangen oder an Stellen höheren Redoxpotentials erneut als Oxid ausgeschieden werden. Dies macht sich im Bodenprofil in Form von braunschwarzen Flecken oder Konkretionen bemerkbar. Häufig sind die Eisenverbindungen im Boden mit Manganoxiden vergesellschaftet, wobei ein nur geringer Anteil Mangan bereits die Farbe dominiert.

Die Eisenverbindungen lagern sich an der Oberfläche der Bodenkörner an, wodurch die gleichmäßige Braunfärbung der Böden zustande kommt, die *Verbraunung.* In zeitweise staunassen Böden wird das Eisen im reduzierten Zustand oder in Kolloiden verlagert und bei Austrocknung wieder ausgefällt, wodurch ein fleckiges Bodenprofil entsteht.

Die Eisen- und Manganoxide des Bodens liegen zum Teil in amorpher Form vor, zum Teil haben sie sich in den oben genannten geordneten Kristallgittern organisiert. Je länger ein Bodenbildungsprozess schon andauert und je günstiger die Alterungsbedingungen sind (z.B. warmes und humides Klima), desto weniger Oxide liegen in amorpher Form vor. Das Verhältnis von kristallisierten zu amorphen Eisen- und Manganoxiden wird daher in Annäherung zur Beurteilung der Reife eines Bodens hinzugezogen.

Bei der Verwitterung von aluminiumhaltigen Silikaten (Feldspäte, Glimmer, Tonminerale) wird *Aluminium* (Al) freigesetzt. Die Löslichkeit nimmt ab pH 8 mit zunehmender Wasserstoffionen-Konzentration zu und

steigt ab pH 5 stark an. Bei niedrigem Boden-pH (saure Böden) können daher AI-Ionen verlagert werden und in das Grundwasser gelangen, besonders, da sie zur Bildung von gut wasserlöslichen Komplexen mit organischen Bodenanteilen neigen. Das gelöste Aluminium wird im Boden zum Teil in neu entstehende Tonminerale eingebaut oder in die Zwischenschichtplätze von vorhandenen Tonmineralen eingelagert. Das vermindert dann bei vorher aufweitbaren Tonmineralen die Quellfähigkeit und setzt somit die Bodenqualität herab. Zum Teil liegt Al als amorphes Aluminiumhydroxid ($A1(OH)_3$) vor, das vor allem in wärmeren Klimaten zu Gibbsit (γ-$A1(OH)_3$), Böhmit (γ-A1OOH) und Diaspor (α-AlOOH) auskristallisiert. Unter tropischen Bedingungen entsteht auf diese Weise das Aluminiumerz Bauxit.

Tab. 8: Die wichtigsten sekundären Oxide und Hydroxide (aus Schroeder 1984).

Element	Name	Chemische Formel	Struktur	Farbe	Entstehung
Si	*Opal*[1])	$SiO_2 \cdot nH_2O$	amorph bis parakristallin	farblos	Verwitterung von Silikaten
	Quarz	SiO_2	Gerüststruktur	farblos	Alterung von Opal
Al	*Aluminium-Hydroxid*	$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	amorph	farblos	Ausfällung bei schwach saurer bis neutraler Reaktion
	Gibbsit	γ-$Al(OH)_3$	oktaedrisch	farblos	vorwiegend durch Alterung von Al-Hydroxid
Fe	*Eisen (III)-Hydroxid*[2])	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$	amorph bis parakristallin	rotbraun	Ausfällung bei schwach saurer bis alkalischer Reaktion
	Goethit (Nadeleisenerz)	α-FeOOH	nadelförmig bis faserig	gelb- bis rotbraun	Alterung von Fe^{III}-Hydroxid und langsamer Oxidation von Fe^{II}-Verbindungen
	Lepidokrokit (Rubinglimmer)	γ-FeOOH	blattförmig	braun bis orangerot	vorwiegend durch rasche Oxidation von Fe^{II}-Verbindungen
	Hämatit	α-Fe_2O_3	sechseckige Plättchen	rot	Alterung von Fe^{III}-Hydroxid bei hoher Temperatur
Mn	*Mangan (III-) Hydroxid*	$Mn(OH)_3 \cdot nH_2O$	amorph	braunschwarz	Ausfällung bei schwach saurer bis alkalischer Reaktion
	Manganit	γ-MnOOH	kristallin	braunschwarz	Alterung von Mn^{III}-Hydroxid
	Pyrolusit (Braunstein)	MnO_2	kristallin	braunschwarz	Alterung von Mn-Hydroxiden

[1]) auch *Bioopal,* wenn Si aus Gerüstsubstanzen von Pflanzen stammt, dann C-haltig
2) auch als *Ferrihydrit* bezeichnet, mit variabler Zusammensetzung, z.B. $Fe_4O_3(OH)_6$

Bei der Verwitterung der Silikate und des Quarz der Ausgangsgesteine wird auch Kieselsäure (SiO_2) frei, die im Boden als Orthokieselsäure ($Si(OH)_4$) vorliegt. Der größte Teil findet bei der Bildung neuer Tonminerale Verwendung. Nur ein kleiner Teil der gelösten Kieselsäure verbindet sich bevorzugt bei pH-Werten zwischen 5 und 7 unter Wasserabgabe über Sauerstoffbrücken zu einem wasserreichen amorphen Kieselgel, aus dem mit der Zeit der wasserärmere Opal und schließlich sogar Quarz auskristallisieren kann. Häufig verbindet sich die Kieselsäure jedoch unter Abspaltung von Wasser mit Eisen- und Aluminiumoxiden.

Tab. 8 zeigt die im Boden entstehenden Oxide und Hydroxide noch einmal im Überblick.

2.2.3 Die organische Substanz

Huminstoffe weisen eine große spezifische Oberfläche auf und können Wasser, andere Moleküle sowie Kationen und Anionen reversibel anlagern. Ihre Menge und Beschaffenheit ist daher für das Verhalten verschiedener Stoffe im Boden äußerst wichtig.

Bei den Huminstoffen handelt es sich um verschiedenartige höherpolymere, dunkle, zyklische organische Kolloide (< 2 µm), die sich aus reaktionsfähigen Verbindungen formieren, die ihrerseits bei der Zersetzung der organischen Substanz im Boden frei werden. Abb. 11 zeigt die wichtigsten Bauelemente der Huminstoffe. Die aromatischen Kerne (5er- oder 6er-Ringe) werden über verschiedene Brücken (-0-, -NH-, -N-, -CH2-, -S) miteinander verknüpft; daran sind funktionelle Gruppen -COOH = Carboxyl-, -COH = Carbonyl-, -OH = Hydroxyl-, $-OCH_3$ = Methoxylgruppen) gebunden. Diese funktionellen Gruppen verleihen den Verbindungen chemische Reaktionsfähigkeit, denn die außen angeordneten H-Atome sind dissoziierbar, verleihen den Huminstoffen also Säurecharakter. Außerdem können diese H+-Ionen durch andere Kationen ersetzt werden; sie verursachen also die Fähigkeit des Kationenaustausches unter Bildung sehr stabiler metallorganischer Komplexe.

Die Zersetzung von pflanzlichem und tierischem Material verläuft optimal

- bei ausreichender Bodenfeuchte (aber keine Vernässung),
- Temperaturen zwischen 25 und 35°C,
- guter Bodendurchlüftung,
- schwach alkalischer bis schwach saurer Bodenreaktion,
- ausreichendem Nährstoffangebot für Mikroben (vor allem Stickstoff aus pflanzlichem Eiweiß).

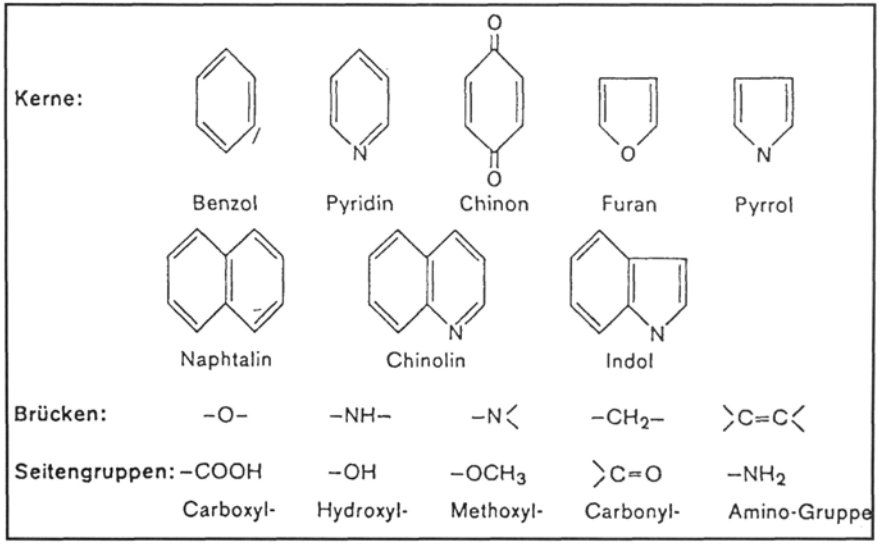


Abb. 10: Die wichtigsten Bauelemente der Huminstoffe (aus Schroeder 1984).

Sind diese Bedingungen gegeben, so wird das Material durch Hydrolyse, Oxidation und enzymatische Spaltung schnell zu Kohlensäure und Wasser abgebaut, wobei auch die enthaltenen Mineralstoffe (Ammonium, Phosphat, Sulfid, Kalium, Calcium, Magnesium) frei werden. Dieser Vorgang wird deshalb als Mineralisierung bezeichnet. Meist herrschen nicht ganz optimale Bedingungen vor, so daß der Abbau der organischen Substanz verzögert abläuft und es zur Anreicherung von mehr oder weniger stark veränderten Teilen potentiell abbaubarer organischer Substanzen im Oberboden kommt.

Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) sorgen im Boden für den Abbau der organischen Ausgangssubstanz. Sie benötigen Stickstoff zum Aufbau der eigenen Körpersubstanz, dessen einzige natürliche Quelle im Boden Eiweißkörper sind. Daher ist es leicht verständlich, daß Pflanzen besonders gut abgebaut werden, die besonders viel Eiweiß und damit Stickstoff enthalten, und zwar in folgender Reihenfolge (von guter zu schlechter Abbaubarkeit): Leguminosen > Gräser und Kräuter > Laubsträucher und -bäume > Nadelbäume > Zwergsträucher (z.B. Preiselbeere, Heidelbeere, Heide).

Die organischen Verbindungen bilden folgende Stabilitätsreihe (von geringer zu hoher Stabilität): Zucker, Stärke, Proteine < Proteide < Pektine, Hemizellulose < Zellulose < Lignin, Wachse, Harze, Gerbstoffe.

Huminstoffe mit einem Kohlenstoff/Stickstoffverhältnis über 25:1 gelten als stickstoffarm und sind von Mikroorganismen nur schwer abbaubar, während bei einem Verhältnis unter 20 : 1 organisch gebundener Stickstoff freigesetzt wird.

Je nach Art und Entwicklungsstand eines Bodens entstehen verschiedene Huminstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Sie werden in drei Hauptgruppen unterteilt, die sich in Polymerisationsgrade, Farbe, C- und N-Gehalt und Löslichkeit voneinander unterscheiden: die Fulvosäuren mit ihren Salzen (Fulvate), die Huminsäuren mit ihren Salzen (Humate) und die Humine. In Tab. 9 sind die Eigenschaften dieser drei Gruppen zusammengestellt.

Tab. 9: Merkmale der verschiedenen Huminstoffe (nach Schroeder 1984, Scheffer/Schachtschabel 1984 und Mückenhausen 1985, verändert).

MERKMAL	FULVOSÄUREN	HUMINSÄUREN	HUMINE
Polymerisationsgrad	niedrig	---------->	hoch
Farbe	gelb- bis rotbraun	braun bis schwarz	schwarz
C (in Prozent)	45	---------->	> 60
N (in Prozent)	0,5 bis 2	3 bis 8	n. b.
O-Gehalt	hoch	<----------	gering
Anteil funktioneller Gruppen	hoch	---------->	gering
Säurecharakter	stark	<----------	schwach
Wasserhaltevermögen	gering	-----> hoch <-----	gering
Adsorptionsvermögen	gering	-----> hoch <-----	gering
Mobilität im Boden	stark	<----------	schwach
Löslichkeit	hoch	---------->	gering
Bindung an Ton	gering	---------->	hoch
Lösungskraft	stark	<----------	schwach
Entstehung	vorw. chemisch	vorw. biotisch	Alterung
Vorkommen	saure, nährstoffarme, biol. wenig aktive Böden, z.B. Podsole	neutrale, nährstoffreiche biol. aktive Böden, z .B. Braunerden und Schwarzerden	alle Böden

Die *Fulvosäuren* sind gelbe bis gelbbraune Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht und hohem Anteil funktioneller Gruppen und dadurch bedingt starkem Säurecharakter und reduzierenden und komplexbildenden Eigenschaften. Sie können relativ stabile Verbindungen im Boden (z.B. Eisenoxide) lösen, sind stickstoffarm und im Vergleich zu den übrigen Huminstoffen im Boden relativ mobil. Ihr Sorptionsvermögen ist relativ gering, jedoch liegen sie selbst häufig in adsorbierter Form vor, gebunden an Oxide, Tonminerale und höhermolekulare organische Verbindungen. Die Fulvosäuren entstehen vorwiegend in sauren, nährstoffarmen Böden mit niedriger biologischer Aktivität; sie sind typisch für stark saure Podsolboden.

Huminsäuren sind grauschwarze stickstoffreiche hochmolekulare Verbindungen mit schwachem Säurecharakter, der daher kommt, daß sie weniger leicht dissoziierende funktionelle Gruppen (vor allem -COOH und phenolische -OH) besitzen als die Fulvosäuren. Dennoch haben sie ein sehr hohes Adsorptionsvermögen und Wasserhaltevermögen und sind somit von hoher Qualität. Huminsäuren sind in Wasser schwer löslich und daher im Boden weit weniger mobil als die Fulvosäuren. Huminsäuren entstehen vor allem in schwach sauren, nährstoffreichen Böden mit hoher biologischer Aktivität.

Humine sind schwarze hochmolekulare Verbindungen mit schwachem Säurecharakter; sie sind daher in Wasser sehr wenig löslich und im Boden wenig mobil. Sie besitzen ein geringes Sorptions- und Wasserhaltevermögen. Humine entstehen in allen Böden durch die Alterung der anderen Huminstoffe.

Man unterscheidet bei den obersten Bodenhorizonten die organische Auflage mit über 30 % organischer Substanz und den Humushorizont im Mineralbodenverband. Der Auflagehorizont entwickelt sich abhängig von den bodenbildenden Prozessen in typischer Weise; es können, abhängig von Art und Zersetzungsgrad der organischen Substanz, im wesentlichen drei verschiedene Humusformen auftreten: *Rohhumus, Moder und Mull.*

Rohhumus bildet sich vor allem bei extrem nährstoffarmen und grobkörnigen Böden mit schwer abbaubarer Vegetationsdecke (z.B. Nadelgehölze und Heiden), zusätzlich begünstigt durch kühlfeuchtes Klima. Da an solchen Standorten nahezu keine bodenvermischenden Tiere tätig sind, fehlt ein humoser Mineralbodenhorizont häufig ganz. Der Besatz an Mikroorganismen ist gering, Bakterien und Strahlenpilze als wichtigste Zersetzer der organischen Substanz sind kaum vertreten. Der Boden hat daher ein C/N-Verhältnis von 30 bis 40. Als Huminstoffe treten besonders *Fulvosäuren* auf, und der Boden-pH-Wert liegt mit Werten zwischen 3 und 4 im sauren Bereich.

Moder bildet sich vorwiegend unter krautarmen Laub- und Nadelwäldern auf relativ nährstoffarmen Gesteinen oder unter kühlfeuchtem Klima. Die Übergänge zwischen den Horizonten sind durch die Tätigkeit bodenlebender Tiere unscharf; es handelt sich also um einen ausgeprägten humosen Mineralboden. Das C/N-Verhältnis liegt bei 20, die Huminstoffe sind durch *Fulvosäuren* und *Huminsäuren* vertreten. Diese Humusform erhielt ihren Namen wegen ihres charakteristischen Moder-Geruches. Die pH-Werte liegen über Silikatgesteinen bei 3 bis 4, können aber über Carbonatgesteinen auch über 7, also im neutralen bis leicht basischen Bereich, liegen.

Mull bildet sich in Böden mit günstigen Wasser- und Luftverhältnissen und einer Vegetation, die nährstoffreiche Streu liefert, also bevorzugt unter krautreichen Laubwäldern, an Wiesen- und Ackerstandorten. Die Humusform Mull ist als Auflage nicht ganzjährig vorhanden; sie ist einige Monate nach dem Streufall bereits umgesetzt, und die Huminstoffe sind in den mächtigen humosen Mineralboden eingedrungen. Bakterien und Strahlenpilze sind die Hauptvertreter der Mikroorganismen; auch wühlende Makrofauna ist reichlich vorhanden. Der Boden besitzt den typischen Erd-Geruch. Das C/N-Verhältnis liegt bei 10 bis 15; die Bodenreaktion ist sauer bis schwach alkalisch, und die Huminstoffe werden hauptsächlich durch *Huminsäuren* gebildet.

2.3 Die Leitbodenarten

Da das Rückhaltevermögen für Schadstoffe bei den verschiedenen Bodentypen stark variiert, sollen hier die wichtigsten Böden kurz mit ihren relevanten Eigenschaften vorgestellt werden. Besonders wichtig für Adsorptionsvorgänge im Boden sind Qualität und Menge an organischer Substanz, Tonmineralen und Oxiden. Auf die Bodenarten bezogen könnte man sagen, daß die Eigenschaften, die die Bodenfruchtbarkeit günstig beeinflussen, auch für die Adsorption und den Abbau von Schadstoffen von Vorteil sind. Abb. 11 zeigt dies an den wichtigsten Leitböden: ein humoser, tiefgründiger kalkhaltiger (d.h. nicht zur Versauerung neigender) Boden, wie die Schwarzerde oder manche Braunerden, kann Umweltchemikalien in viel stärkerem Maße von der Abwanderung in das Grundwasser abhalten als ein entkalkter, versauerter und zunehmend verdichteter Boden wie der Podsol. Auch eine zwar günstig entwickelte, aber zu dünne Humusschicht, wie z.B. eine Rendzina sie besitzt, kann eine Schadstoffwanderung nicht so gut unterbinden.

Ein Bodentyp wird durch den gleichen Entwicklungsstand und eine Horizontkombination gekennzeichnet. Die oberste Schicht wird hierbei oft durch eine organische Auflage (ohne Gesteinsbestandteile) gebildet *(O-Horizont).*

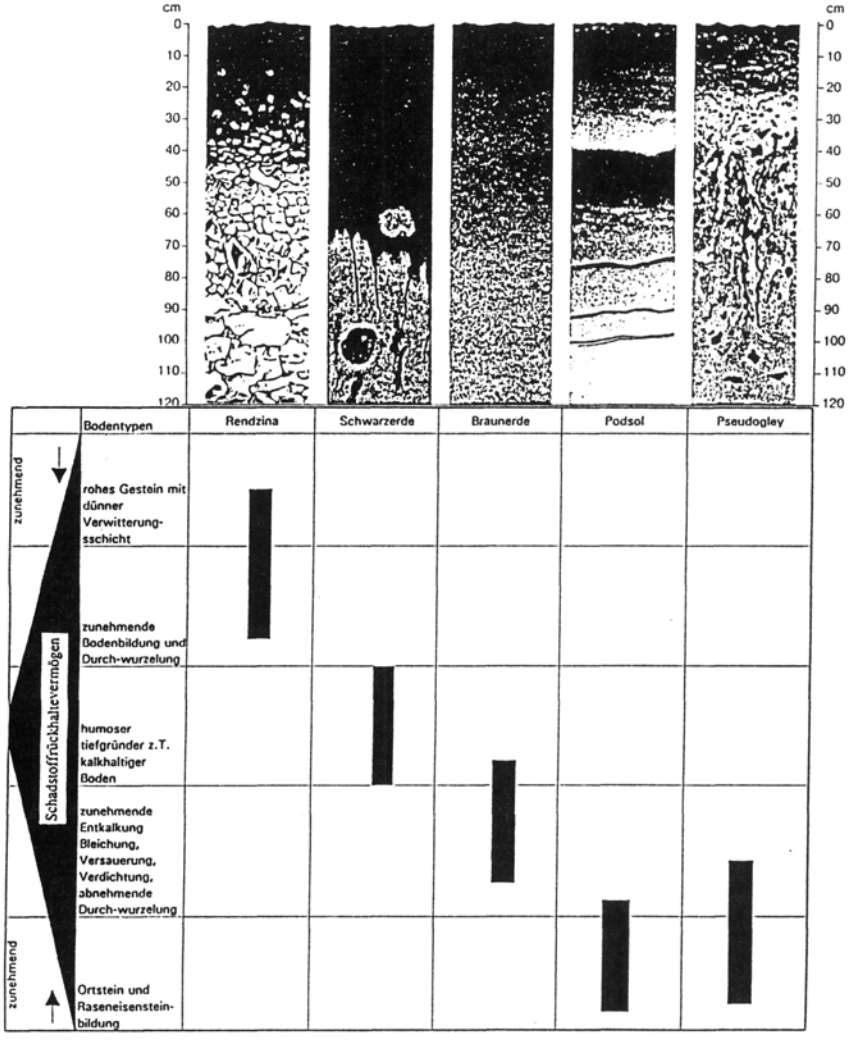


Abb. 11: Für Schadstoffadsorption und -abbau wichtige Bodenarten und -eigenschaften (nach Industrieverband Agrar 1991, verändert).

Darunter folgt der oberste Mineralhorizont *(A-Horizont),* in dem sich in mitteleuropäischen Breiten meist Humus akkumuliert (A_h-Horizont).

Der Mineralhorizont im Unterboden *(B-Horizont)* ist durch Verlagerung von Oxiden und Tonpartikeln aus dem Oberboden verbraunt; er weist durch Verwitterung einen gegenüber dem Ausgangsmaterial veränderten Mineralbestand auf (B_V-Horizont).

Der unterste Horizont *(C-Horizont)* wird durch das Ausgangsgestein gebildet, das aber auch verwittert, also z. B. entkalkt sein kann (C_V-Horizont).

Bei manchen Bodenarten (z.B. Podsol) ist außerdem ein Auslaugungs- oder Eluvialhorizont *(E-Horizont)* vorhanden, der an organischer Substanz, Ton, Fe- oder Al-Verbindungen verarmt und ausgebleicht ist und sich unter dem O- oder A-Horizont befindet.

Ist der Grundwasserstand dicht an der Erdoberfläche, so kann ein Mineralboden mit Grundwassereinfluß entstehen *(G-Horizont)*, der sich durch Merkmale auszeichnet, die durch das Wasser verursacht sind, z.B. rostige, graue oder schwarze Oxidations- und Reduktionsfarben; eine hierfür typische Bodenart ist der Gley.

Es gibt auch Böden, die einen wasserstauenden Horizont beinhalten und ohne Grundwassereinfluß Merkmale von Staunässe zeigen (z.B. der Pseudogley); solche von Staunässe beeinflußte Horizonte werden *S-Horizonte* genannt.

Durch den Menschen (z.B. durch Pflügen) beeinflußte Horizonte werden als *R-Horizonte* (Rigolen = Tiefpflügen), künstliche Aufschüttungen als *Y-Horizont* bezeichnet.

Diese grundlegende Gliederung in O-, A-, B-, C-, E-, G- und S-Horizont wird zur Definition der Bodenarten weiter differenziert, was durch tiefgestellte Zusätze kenntlich gemacht wird:

h ⇒ für Humusanreicherung,
l ⇒ für einen durch Tonauswaschung (Lessivierung) hellen Horizont,
e ⇒ für durch Auswaschung von Huminstoffen gebleichter Horizont,
t ⇒ für Tonanreicherung durch Verlagerung,
v ⇒ für Anreicherung von Ton und Verbraunung durch Verwitterung oder für verwittertes Ausgangsgestein,
s ⇒ für Anreicherung an Eisen- bzw. Aluminium-Verbindungen (Sesquioxiden) durch Verlagerung,
ca ⇒ für Anreicherung von Carbonaten.

– *Braunerde*

Bei der Braunerde handelt es sich um einen Boden des gemäßigt-humiden Laubwaldklimas mit Ah – B_V – C-Profil, der sich aus sehr verschiedenen Ausgangsgesteinen entwickeln kann (siehe Bodenentwicklungsschema in Abb. 22, S. 50). Es ist aber vom Ausgangsgestein abhängig, ob sich eine basenreiche Braunerde, eine „typische“ Braunerde oder eine Sauerbraunerde ausbildet. Braunerden werden meist forstwirtschaftlich genutzt (frühere Bezeichnung: braune Waldböden).

Die basenreiche (auch: eutrophe oder nährstoffreiche) Braunerde hat mehr als 70% ihrer Austauscherplätze mit basisch wirkenden Kationen besetzt, meist Ca und Mg, aber auch K und Na gehören dazu. Sie entstehen aus Ca- und Mg-reichen Magmatiten (z.B. Basalt und Gabbro) oder aus calcitreichen Gesteinen (z.B. Geschiebemergel und Löß) und haben eine Mull-Auflage (vgl. Abschnitt IL A. 2.3: Die organische Substanz), also eine gute, calciumgesättigte und stickstoffreiche Humusform. Der Ah-Horizont enthält etwa 2,5% organische Substanz; das Profil ist gut wasser- und luftdurchlässig mit einer hohen Wasserkapazität und hoher biologischer Aktivität.

Die typische Braunerde hat zwischen 20 und 70 Prozent ihrer Austauscherplätze mit leicht austauschbaren Ionen besetzt. Sie entsteht z.B. aus Granit oder Geschiebesand und hat eine Feinmoderauflage.

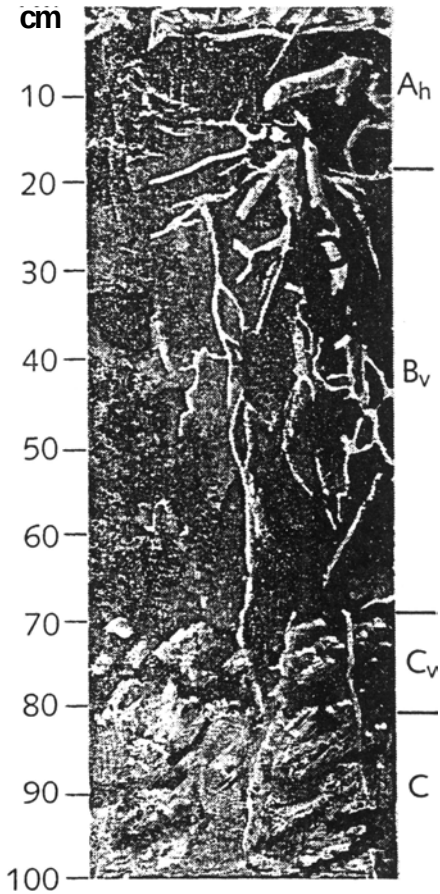


Abb. 12: Profil einer typischen Braunerde (aus Jedicke 1989)

Die Sauerbraunerde (auch: oligotrophe oder nährstoffarme) hat weniger als 20% Basensättigung und zeigt daher eine stark saure Reaktion. Dadurch gehen AI-Ionen in Lösung, die eine stark verklebende (Aggregat-bildende) Wirkung haben. Sie entstehen auf silikatreichem Gestein, das arm an Ca und Mg ist, wie z. B. Sande und Sandsteine, Grauwacken oder Siltschiefern, und weisen oft eine Grobmoderauflage auf, also eine schwach basenhaltige, stickstoffarme Humusform. Der oberste Horizont enthält etwa 5 % organische Substanz und ist bei geringer Wasserkapazität gut wasser- und luftdurchlässig mit niedriger biologischer Aktivität. Abb. 12 zeigt ein typisches Braunerdeprofil.

- *Parabraunerde*

Parabraunerden sind durch die Verlagerung von Tonpartikeln gekennzeichnet und weisen daher eine Horizontfolge Ah – Al – Bt – C auf (Abb. 13 s. S. 42).

Sie bilden sich aus lockeren Mergelgesteinen oder Löß, aber auch aus carbonatfreien lehmigen Sanden und Lehmen. Bei den carbonathaltigen Ausgangsgesteinen ermöglicht erst eine vorangehende Carbonat-Auswaschung eine leichte Versauerung und Tonverlagerung (Entwicklung dann aus Braunerden oder Pararendzinen). Bei weiterschreitender Versauerung kann aus einer Parabraunerde schließlich ein Podsol entstehen. Über dem mit Ton angereicherten Bt-Horizont kann sich in niederschlagsreichen Gebieten eine Staunässezone ausbilden, wodurch die Entwicklung zu einem Pseudogley ihren Lauf nimmt. Parabraunerden werden vielfach ackerbaulich genutzt.

Als Auflagehorizont findet sich bei Parabraunerden Mull oder Moder in mittelmäßig basen- und stickstoffhaltiger Ausbildung. Der Ah-Horizont enthält etwa 3 % organische Substanz. Der Bt-Horizont enthält bis zu 5 % aus oberen Schichten verlagerten Ton, der sich in Form von Überzügen auf den Mineralkörnern befindet. Dadurch verursacht kann die Wasser- und Luftdurchlässigkeit bei hoher Wasserkapazität und mittlerer biologischer Aktivität gehemmt sein.

- *Podsol*

Typische Podsole weisen eine Horizontfolge von $O – A_h – A_e – B_h – B_s – C$ auf (Abb. 14

Für diese Bodenart ist vor allem die Verlagerung von Eisen, Aluminium und Huminstoffen kennzeichnend. Podsole entstehen aus calcium- und magnesiumarmen Gesteinen, die ursprünglich oder nach physikalischer Verwitterung gut durchlässig sind (z.B. Sande, Sandsteine oder auch Granit), vor allem in niederschlagsreichen Gebieten mit niedriger Jahresmitteltemperatur. Der Bewuchs besteht aus Pflanzen mit geringen Nährstoff-

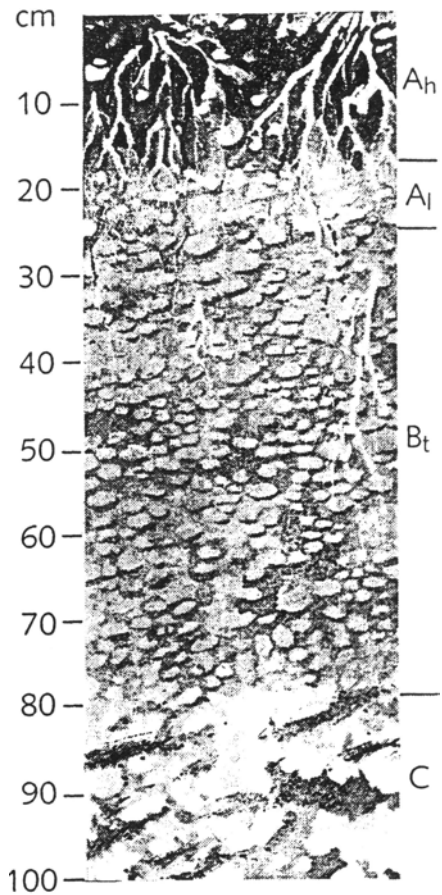


Abb. 13: Profil einer typischen Parabraunerde (aus Jedicke 1989).

ansprüchen (z.B. Nadelhölzer oder Erikagewächse), die schwer abbaubare Rückstände hinterlassen, wodurch sich ein relativ mächtiger Auflagehorizont aus Rohhumus bilden kann, also eine sehr basen- und stickstoffarme Humusform.

Unter der Rohhumusauflage folgt ein geringmächtiger Ah-Horizont mit etwa 4% organischer Substanz und dann ein Bleichhorizont, der kaum organische Substanz enthält und auch an Eisenoxiden verarmt ist. Die Huminstoffe reichern sich im Bh-Horizont als schwarzbraune Schicht an, während sich im B_S-Horizont ein Niederschlag aus vorwiegend rostbraunen Eisenoxiden bildet. Besonders an trockeneren Standorten kann sich aus diesen Anreicherungshorizonte Ortsstein bilden, ein steinharter durchgehender Horizont, der bei der landwirtschaftlichen Nutzung solcher Böden sehr

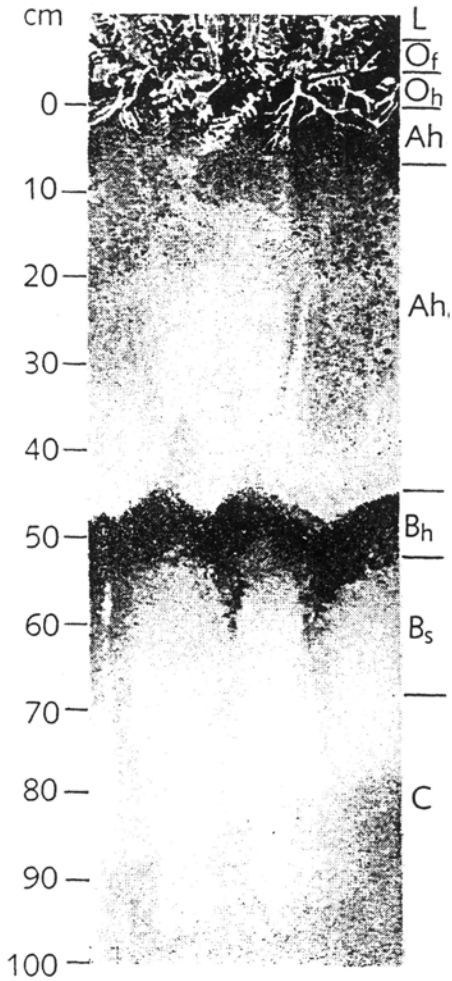


Abb. 14: Profil eines typischen Podsol (aus Jedicke 1989).

hinderlich ist, aber nur sehr selten als Staukörper wirkt. Bei den Podsolen handelt es sich um sehr saure und verarmte Böden mit geringer Wasserkapazität und niedriger biologischer Aktivität.

- *Pseudogley*

Der Pseudogley ist ein durch Staunässe geprägter Boden, wobei diese Nässe nicht durch Grundwassereinfluß zustande kommt, sondern durch aufgestautes Niederschlagswasser. Oft entwickelt sich ein Pseudogley aus einer Parabraunerde, deren Tonanreicherungshorizont so schlecht wasserdurchlässig geworden ist, daß er das Niederschlagswasser zeitweilig aufstaut. Die Entwicklung aus einem ohnehin schlecht wasserdurchlässigen

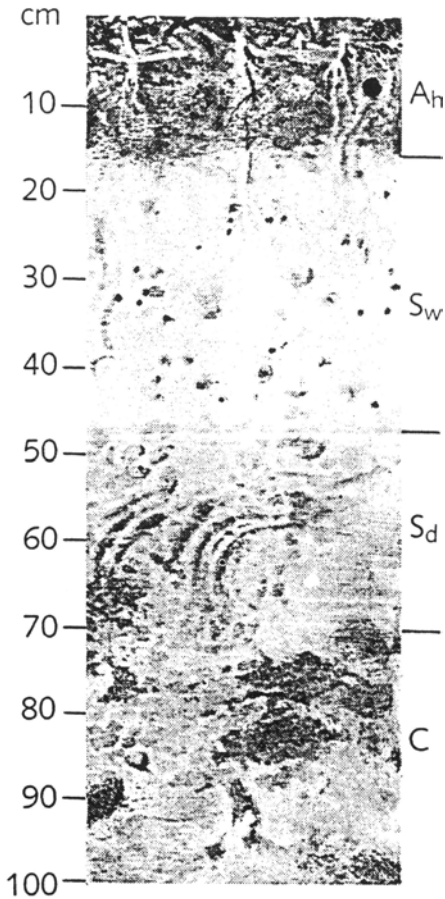


Abb. 15: Profil eines typischen Pseudogley (aus Jedicke 1989).

Gestein (Lehm, Ton) ist ebenfalls möglich. Pseudogleye finden sich häufig in Löß- oder Geschiebemergellandschaften bevorzugt in ebenen Lagen, vergesellschaftet mit Parabraunerden an den Hängen und Gleyen in Senken. Meist wird er als Wiesen- und Waldstandort genutzt; die ackerbauliche Nutzung ist wegen der Frühjahrsvernässung erschwert.

Die Horizontabfolge des Pseudogley ist A_h – S_w – S_d – C, d.h., unter dem humosen A-Horizont folgt ein wasserdurchlässiger, von Staunässe beeinflußter Horizont mit Bleich- und Rostflecken sowie Konkretionen und darunter der wasserstauende Sd-Horizont, der tonreich und ebenfalls fleckig, aber dunkler ist. Das fleckige Aussehen ist durch den zeitweisen Sauerstoffmangel während der Stauphasen bedingt. Dies führt zu einer Lösung und Umverteilung von Eisen und Mangan innerhalb der Horizonte:

die Aggregatoberflächen werden gebleicht und das Innere der Aggregate wird mit Eisen angereichert.

Der Auflagehorizont besteht häufig aus Moder, also einer basen- und stickstoffarmen Humusform. Der oberste Bodenhorizont kann bis zu 5 % organische Substanz enthalten. Insgesamt handelt es sich beim Pseudogley um einen schlecht wasser- und luftdurchlässigen Boden mit hoher Wasserkapazität und schwacher biologischer Aktivität.

- *Gley*

Ein Gley ist ein durch hohen Grundwasserspiegel beeinflußter Bodentyp mit einer Horizontabfolge A_h - G_o - G_r. Der G_o-Horizont (Oxidationshorizont) gibt in etwa den Schwankungsbereich des Grundwassers an. Hier werden Eisenverbindungen unter Luftzutritt oxidiert; sie sorgen für eine

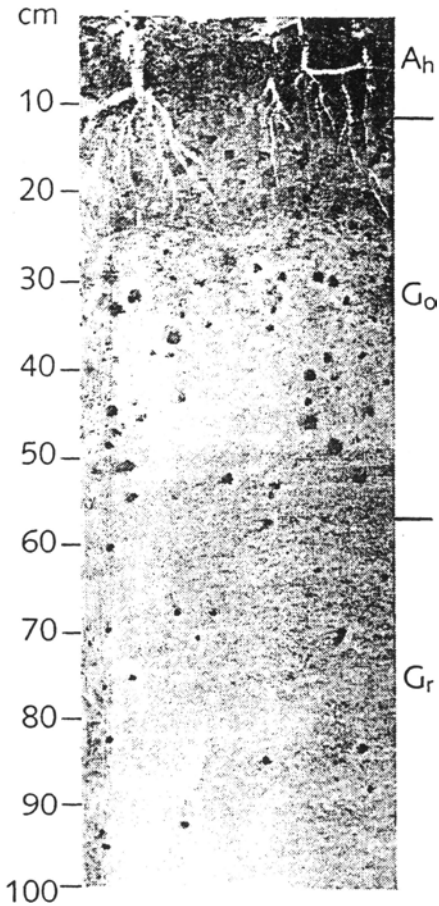


Abb. 16: Profil eines typischen Gley (aus Jedicke 1989).

rostbraune, teilweise fleckige Färbung. Der darunter folgende stets nasse Reduktionshorizont ist dagegen fahlgrau bis graugrün oder blauschwarz gefärbt. Der Sauerstoffmangel führt im G_r-Horizont ständig zu reduzierenden Bedingungen und zur Lösung von Eisen und Mangan. Diese Lösungen steigen kapillar auf und werden unter Luftzutritt oxidiert und vorwiegend an Grobporenwandungen ausgefällt. Ein Teil des Eisens und Mangans verbleibt in reduzierter zweiwertiger Form (graublaue Verbindungen oder schwarze Sulfide) im Grundwasserbereich.

Der Gley eignet sich für Wiesen und Weiden oder als Standort von Baumarten mit hohem Wasserverbrauch. Seine Humusform ist meist der Moder oder Feuchtmull; der Gehalt an organischer Substanz im Oberboden kann

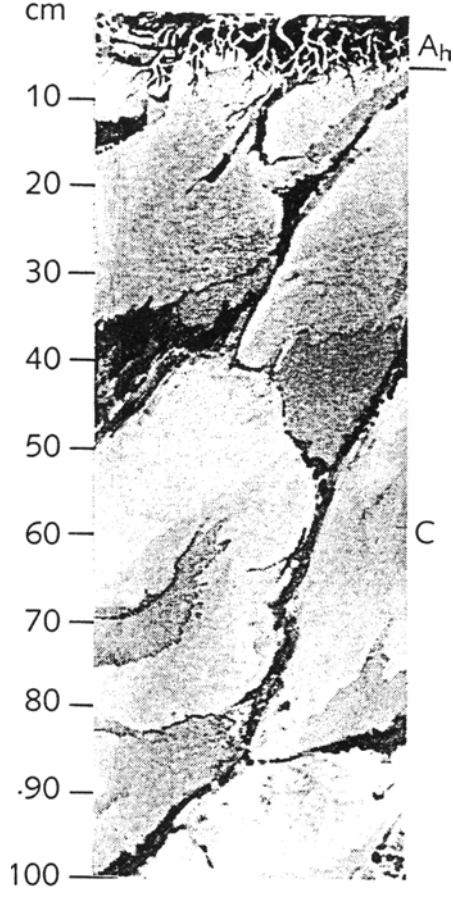


Abb. 17: Profil eines typischen Ranker (aus Jedicke 1989).

sehr unterschiedlich sein. Wegen der zeitweiligen Nässe ist die biologische Aktivität eher gering, und viele Gleye neigen zu schwach bis stark sauren pH-Werten. Die Wasserkapazität ist hoch.

— *Ranker*

Der Ranker ist ein Rohboden auf silikatischem Festgestein (Schiefer, Grauwacke), das im oberen Bereich bereits physikalisch verwittert und daher durch Risse zerteilt ist. Hier hat die Bodenbildung erst eingesetzt, und es befindet sich auf dem Ursprungsgestein nur ein humoser A_h-Horizont. Die Humusform ist calcium- und stickstoffarm; der A_h-Horizont enthält etwa 4-6 % organische Substanz. Der Boden besitzt eine geringe Wasserkapazität und eine mäßige biologische Aktivität.

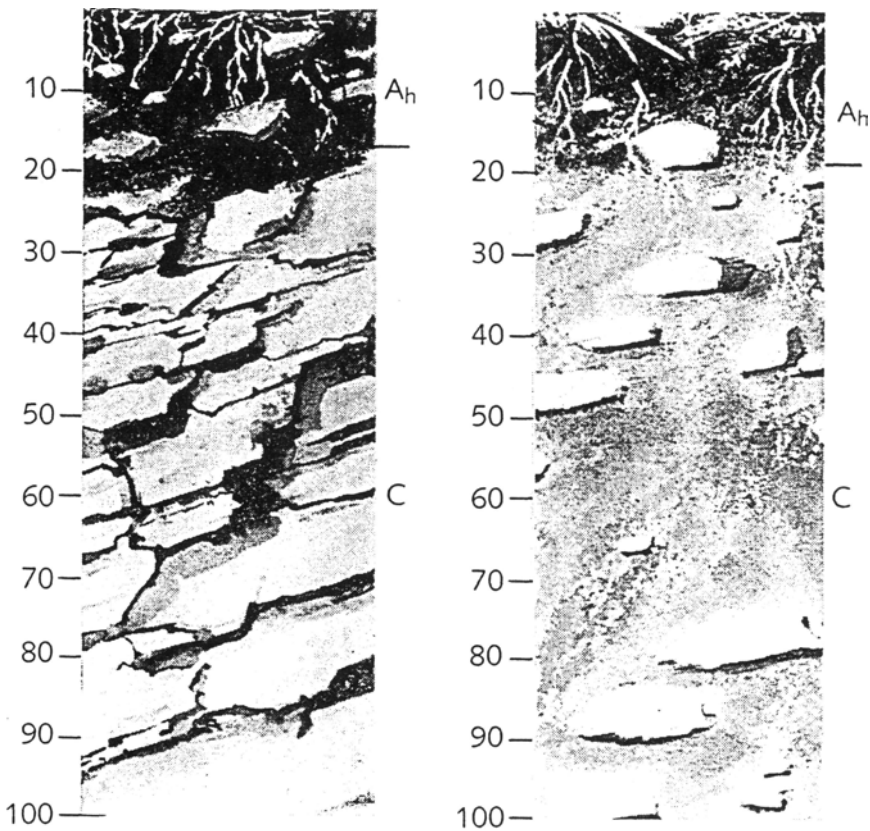


Abb. 18: Profil einer typischen Rendzina (links) und einer Pararendzina (rechts) (aus Jedicke 1989).

- Rendzina und Pararendzina

Die Rendzina ist wie der Ranker ein Rohboden, nur ist er auf einem Carbonatgestein entwickelt. Die Lösung der Carbonate hinterläßt einen tonreichen Lösungsrückstand, aus dem sich bei einer Rendzina ein humoser A_h-Horizont mit 4-7 % organischer Substanz entwickelt hat. Die Auflage besteht häufig aus calciumgesättigtem, stickstoffreichen Mull, weshalb sich auch eine hohe biologische Aktivität einstellt. Der Boden ist meist schwach alkalisch, verfügt über eine geringe Wasserkapazität, ist gut wasser- und luftdurchlässig, aber schnell austrocknend. Rendzinen nehmen in einer Kalkgestein-Landschaft oft die Hang- oder Kuppenlage ein, vergesellschaftet mit Parabraunerden. Durch ihre Flachgründigkeit und schnelle Austrocknung werden Rendzinen trotz ihrer günstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften vorwiegend als Forst genutzt und nur selten zum Ackerbau.

Günstiger ist hierfür die Pararendzina, die ebenfalls einen A_h-C-Horizontaufbau aufweist, aber aus lehmigen bis mergeligen, weniger festen Gesteinen mit hohem Carbonatgehalt (z. B. Löß) entsteht. Unter Wald entstehen aus ihr Braunerden oder Parabraunerden, in Steppengebieten Schwarzerden (Tschernosem) mit sehr mächtigem A_h-Horizont.

- Bodenentwicklung und Bodengesellschaften

Bereits bei der vorstehenden kurzen Beschreibung der wichtigsten Bodenarten wurde deutlich, daß sich in einer Landschaft großräumig nie nur einer der Leitböden ausbildet. Vielmehr entsteht infolge des kleinräumi-

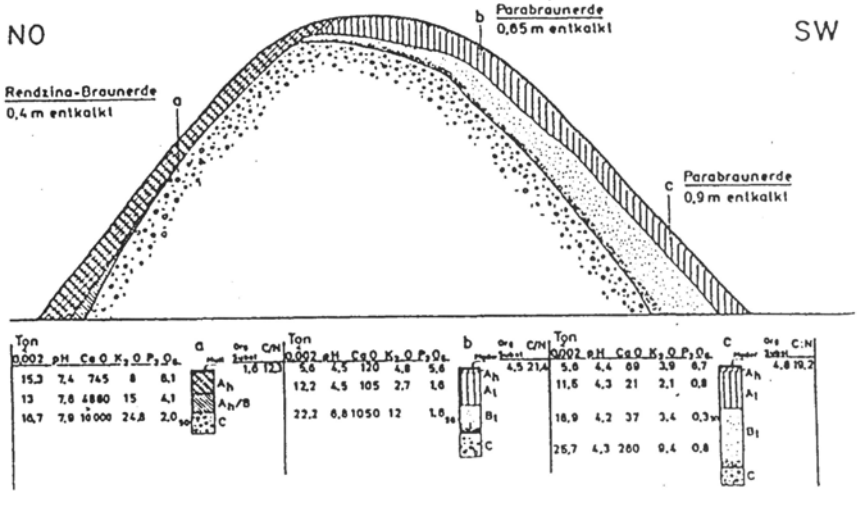


Abb. 19: Bodenvergesellschaftung an einem Hügel bei Konstanz (nach Mückenhausen 1985).

gen Wechsels mindestens eines bodenbestimmenden Faktors, z. B. je nach *Mikroklima*, eine bestimmte Bodenvergesellschaftung. Abb. 19 zeigt, daß die Bodenbildung an einem wärmeren SW-Hang schneller fortschreitet als in kühlerer SW-Exposition.

Auch die *Bodenfeuchte* nimmt Einfluß darauf, welcher Bodentyp entsteht. Abb. 20 zeigt die Bodenentstehung mit zunehmender Bodenfeuchte auf jeweils gleichem geologischen Untergrund.

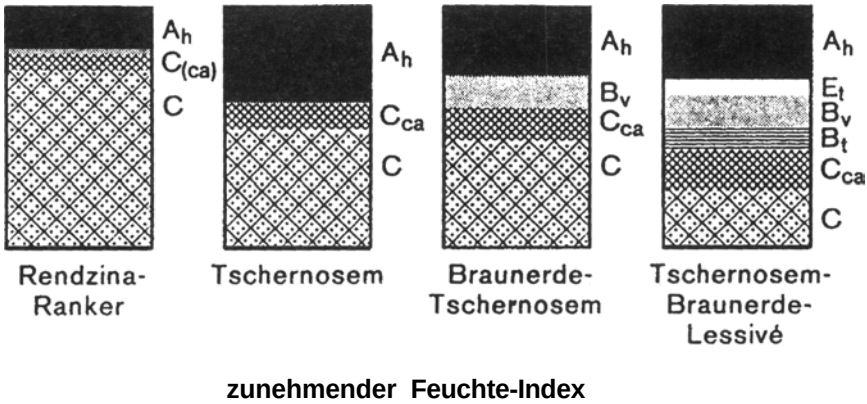


Abb. 20: Von der Bodenfeuchte abhängige Bodenprofilentwicklung aus carbonathaltigem Löß (nach Schröder 1984).

Der *Grundwasserspiegel* ist ein weiterer bodenbildender Faktor. Je näher der Grundwasserspiegel zur Erdoberfläche liegt, umso mehr wird das entstehende Bodenprofil davon beeinflußt (Abb. 21).

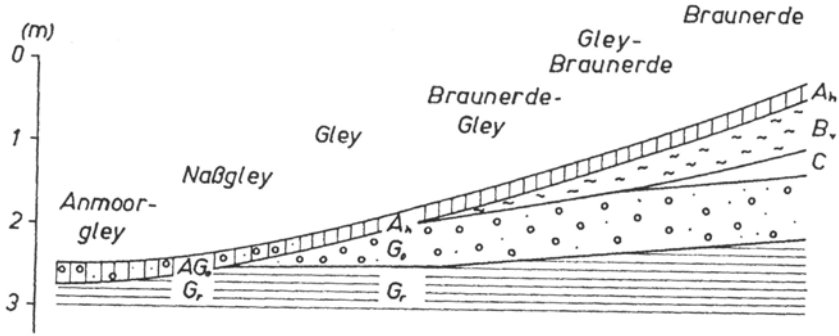


Abb. 21: Bodengesellschaft in Abhängigkeit vom Grundwasserstand (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Auch die *Gesteinsart* mit ihrem Chemismus beeinflußt die Bodenbildung maßgeblich. Abb. 22 zeigt die Bodenentwicklung aus verschiedenen Ausgangsgesteinen mit der Zeit; bei den auf der linken Seite aufgeführten Bodenarten handelt es sich um Rohböden, die auf der rechten Seite stehenden Profile stellen die jeweils reife Bodenart auf einem bestimmten Ausgangsgestein dar.

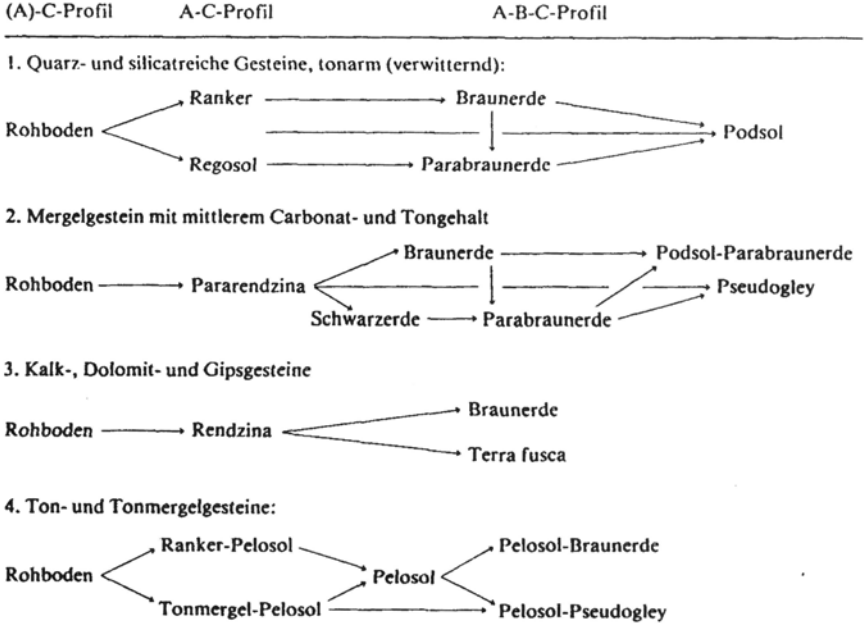


Abb. 22: Bodenentwicklung aus verschiedenen Ausgangsgesteinen (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Abb. 23 zeigt anhand der Entwicklung eines Podsols aus Sand, wie man sich die *zeitliche* Entwicklung eines reifen Bodenprofils vorstellen kann.

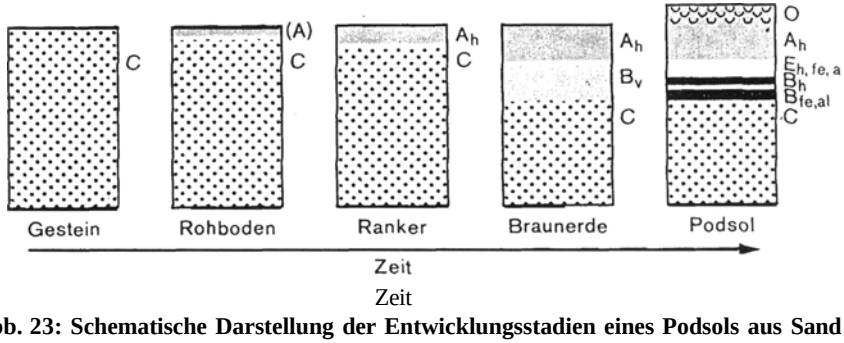


Abb. 23: Schematische Darstellung der Entwicklungsstadien eines Podsols aus Sand (nach Schröder 1984).

Durch die kleinräumige Änderung dieser bodenbildenden Prozesse kommt es in einer Landschaft zu Bodenvergesellschaftungen. Abb. 24 zeigt eine typische Bodengesellschaft im Mittelgebirge und Abb. 25 zeigt eine typische Bodengesellschaft im Flachland.

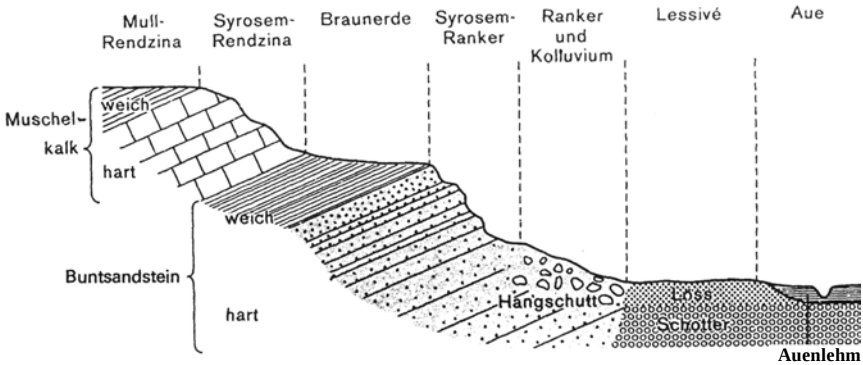


Abb. 24: Beispiel für eine Bodengesellschaft im Mittelgebirge (nach Schröder 1984).

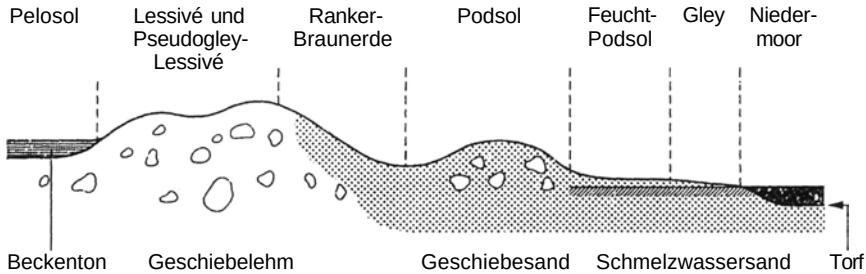


Abb. 25: Typische Bodengesellschaft in Nordwestdeutschland (nach Schröder 1984).

3. Geologie

Die Art des geologischen Untergrunds spielt in mehrerer Hinsicht eine Rolle für das Verhalten von Chemikalien: Das durch diese Gesteine fließende Wasser ist in seiner chemischen Zusammensetzung ganz stark durch die löslichen Inhaltstoffe eben dieser Gesteine beeinflußt; das Gestein ist also Quelle der geogen bedingten Störstoffe im Grundwasser. Durch die Gesteinsart wird außerdem festgelegt, welchen pH-Wert und welche mineralische Zusammensetzung der daraus entstehende Boden und das dieses System durchdringende Sickerwasser besitzen. Die geologischen und tektonischen Verhältnisse spielen auch eine Rolle für das

Verhalten von Substanzen, die den Bodenbereich verlassen haben und auf dem Weg zum Grundwasser sind oder dieses bereits erreicht haben. Im folgenden Abschnitt sollen diese Aspekte betrachtet werden.

Der Prozeß der Bodenbildung wird durch die mechanische Zerkleinerung des Ursprungsgesteins eingeleitet. Das zerkleinerte Gestein bietet dann der chemischen Verwitterung ausreichend Angriffsfläche. Bei der chemischen Verwitterung werden zunächst die im Gestein enthaltenen Ionen zur Entstehung neuer Minerale verwendet oder freigesetzt. Welche das jeweils sein können, soll hier kurz besprochen werden.

Die Gesteine werden nach ihrer Entstehung in drei Großgruppen eingeteilt: magmatische Gesteine (Magmatite), Sedimentgesteine (Sedimente) und metamorphe Gesteine (Metamorphite).

Magmatite sind Gesteine, die aus einer Gesteinsschmelze (Magma) entstehen. Es wird hier noch einmal unterschieden zwischen Gesteinen, die aus einer an die Erdoberfläche ausgetretenen Lava entstanden sind (VuIkanite) und Gesteinen, die sich durch langsame Abkühlung eines Magmas in größerer Tiefe entwickeln (Plutonite), wobei von der chemischen Zusammensetzung her immer zu einem Tiefengestein (Plutonit) ein entsprechender Vulkanit existiert (Granit – Rhyolith, Gabbro – Basalt). Die Tiefengesteine konnten wegen der langsamen Abkühlung größere Einzelkristalle entwickeln, die durch die Einwirkung von physikalischen und chemischen Kräften leichter voneinander trennbar sind, wodurch solch ein Gestein leichter verwittert (z. B. Vergrusung bei Granit), als z. B. ein feinkörniger dichter Basalt.

Das wichtigste Merkmal zur Unterscheidung der chemischen Zusammensetzung von Magmatiten ist der SiO_2-Gehalt, oft auch als Kieselsäure-Gehalt bezeichnet. Ein Magmatit mit einem hohen SiO_2-Anteil, wie z. B. ein Granit (Plutonit) oder ein Rhyolith (entsprechender Vulkanit) mit meist etwa 73 Gewichtsprozent SiO_2, wird dementsprechend als saures Gestein bezeichnet, ein Magmatit mit geringem Quarzgehalt, wie z. B. ein Gabbro (Plutonit) oder ein Basalt (entsprechender Vulkanit) mit um die 52,5 Gewichtsprozent SiO_2, gehört zu den basischen Gesteinen. Diese Gesteine weisen weitere typische chemische Merkmale auf, die sich auch auf die daraus entstehenden Böden auswirken.

Tab. 10 und Tab. 11 zeigen die chemische Durchschnittszusammensetzung wichtiger Plutonite und der entsprechenden Vulkanite in Gewichtsprozent. Dabei entspricht chemisch ein Granit einem Rhyolith, ein Granodiorit einem Dacit, ein Diorit einem Andesit und ein Gabbro einem Basalt.

Tab. 10: Chemische Durchschnittszusammensetzung (Oxide, Gew.-%) einer Auswahl wichtiger Plutonite (nach Matthes 1990).

Oxide	Peridotit	Gabbro	Diorit	Monzonit	Granodiorit	Granit
SiO_2	43,54	48,36	51,86	55,36	66,88	72,08
TiO_2	0,81	1,32	1,50	1,12	0,57	0,37
Al_2O_3	3,99	16,84	16,40	16,58	15,66	13,86
Fe_2O_3	2,51	2,55	2,73	2,57	1,33	0,86
FeO	9,84	7,92	6,97	4,58	2,59	1,67
MnO	0,21	0,18	0,18	0,13	0,07	0,06
MgO	34,02	8,06	6,12	3,67	1,57	0,52
CaO	3,46	11,07	8,40	6,76	3,56	1,33
Na_2O	0,56	2,26	3,36	3,51	3,84	3,08
K_2O	0,25	0,56	1,33	4,68	3,07	5,46
P_2O_5	0,05	0,24	0,35	0,44	0,21	0,18
H_2O+	0,76	0,64	0,80	0,60	0,65	0,53
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tab. 11: Chemische Durchschnittszusammensetzung (Oxide, Gew.-%) einer Auswahl wichtiger Vulkanite (nach Matthes 1990).

Oxide	Basalt	Andesit	Dacit	Rhyolith	Phonolith
SiO_2	50,83	54,20	63,58	73,66	56,90
TiO_2	2,03	1,31	0,64	0,22	0,59
Al_2O_3	14,07	17,17	16,67	13,45	20,17
Fe_2O_3	2,88	3,48	2,24	1,25	2,26
FeO	9,05	5,49	3,00	0,75	1,85
MnO	0,18	0,15	0,11	0,03	0,19
MgO	6,34	4,36	2,12	0,32	0,58
CaO	10,42	7,92	5,53	1,13	1,88
Na_2O	2,23	3,67	3,98	2,99	8,72
K_2O	0,82	1,11	1,40	5,35	5,42
P_2O_2	0,23	0,28	0,17	0,07	0,17
H_2O	0,91	0,86	0,56	0,78	0,96
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0*

*** 100,0 % schließt bei Phonolith 0,23% Cl und 0,13% SO3 ein.**

Es wird deutlich, daß Gesteine mit einem hohen SiO_2-Gehalt gleichzeitig auch hohe Na- und K-Werte aufweisen, während die Gesteine mit niedrigem SiO_2-Gehalt hohe Ca-, Mg-, Fe- und Ti-Werte zeigen.

Sedimente entstehen durch die Verwitterung anderer Gesteine aller drei Großgruppen und die Ablagerung (Sedimentierung) der Verwitterungsprodukte. Hierbei verwittern einige Minerale leichter und schneller als andere; die stabileren Minerale reichern sich in Sedimenten oft an. Abb. 26 zeigt die Verwitterungsstabilität der Minerale in Magmatiten, von oben nach unten abnehmend.

Einige wichtige Gesteine weisen folgende durchschnittliche mineralische Zusammensetzung in Volumenprozent auf (Scheffer & Schachtschabel 1984):

Granite:
30 % Alkali-Plagioklas, 35 % Kalifeldspat, 27 % Quarz, 5 % Biotit,

Granodiorite:
46 % Plagioklas, 15 % Kalifeldspat, 21 % Quarz, 13 % Amphibol und Pyroxen (z. B. Augit), 3 % Biotit,

Basalt:
49 % Plagioklas, 5 % Kalifeldspat, 4 % Quarz, 37 % Amphibol und Pyroxen (z. B. Augit).

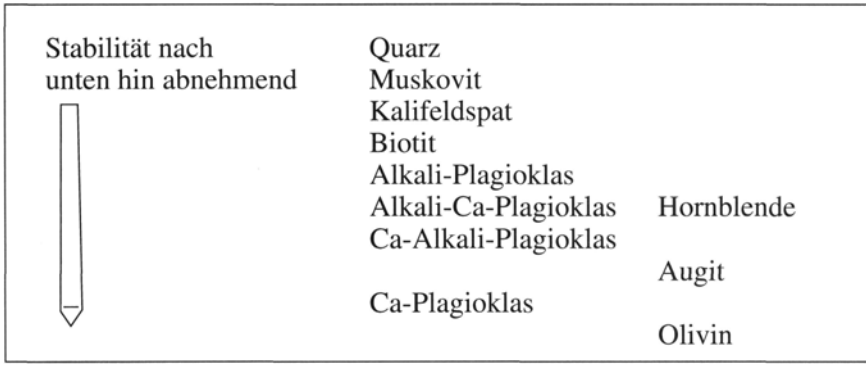


Abb. 26: Stabilitätsreihe für Minerale der Magmatite (aus Mason & Moore 1985).

Entsprechend ihres Chemismus und ihrer Stabilität verläuft die Verwitterung dieser Minerale bei der Bodenbildung. Abb. 27 zeigt, welche neuen Minerale bei der Verwitterung aus den primär vorhandenen gesteinsbildenden entstehen.

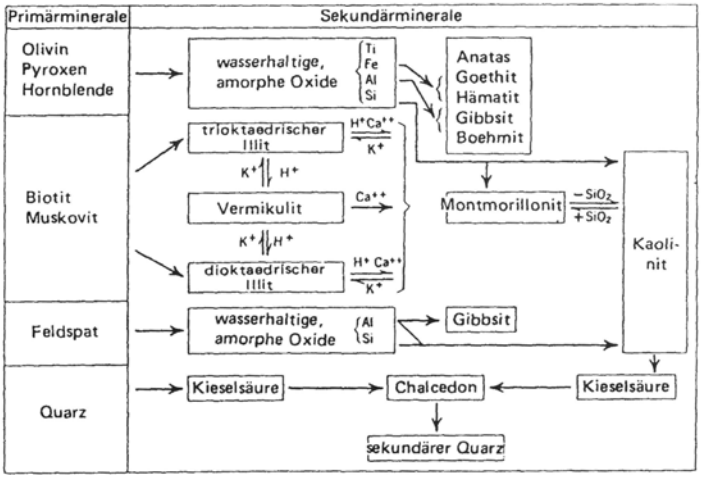


Abb. 27: Verwitterungsmodell der primären gesteinsbildenden Minerale (aus Mason & Moore 1985).

Auch für die Sedimentgesteine lassen sich typische chemische und mineralische Zusammensetzungen formulieren. Tab. 12 ist eine Zusammenstellung dieser Durchschnittswerte wichtiger Sedimente.

Tab. 12: Mittlerer Chemismus (Gew.-%) und Mineralbestand (Vol.-%) von Sedimenten (aus Scheffer & Schachtschabel 1984).

	Sandsteine[5]	Grauwacken	Tonschiefer	Carbonatgesteine	Flugsand[1]	Löß[1]	Geschiebemergel[1]
SiO_2	70,0	66,7	58,9	8,2	96,8	72,8	64,2
TiO_2	0,58	0,6	0,78	n.b.[6]		0,77	0,48
Al_2O_3	8,2	13,5	16,7	2,2	1,3	8,6	6,3
Fe_2O_3	2,5	1,6	2,8	1,0	0,2	2,4	3,2
FeO	1,5	3,5	3,7	0,68	–	–	
MnO	0,06	0,1	0,09	0,07	n.b.	n.b.	0,06
MgO	1,9	2,1	2,6	7,7	0,1	0,85	1,0
CaO	4,3	2,5	2,2	40,5	0,1	5,1	9,7
Na_2O	0,58	2,9	1,6	n.b.	n.b.	n.b.	0,7
K_2O	2,1	2,0	3,6	n.b.	1,1	2,6	2,1
H_2O^+	3,0	2,4	5,0	n.b.	0,5[3]	n.b.	2,4[3]
P_2O_5	0,10	0,2	0,16	0,07	n.b.	n.b.	0,11
CO_2	3,9	1,2	1,3	35,5	–	3,4	7,7
Quarz	82	48	20		85	40–45[4]	38
Feldspäte	5	23	10–15	} 12	13	10–15	16
Glimmer[2]	8	–	–		2	20	22,5
Chlorit	–	} 26	} 14			1	2
Kaolinit	–	–				2	
Calcit	} 3	} 3	} 3	53		10–15	17,5
Dolomit				35			4
Übrige	2	–	–	–			

Die verwitterten Mineralkörner können sich entweder locker zusammenfügen und ein Lockergestein bilden, für das viele Kies-, Sand-, Schluff- und Tonablagerungen ein Beispiel geben. Sie können aber auch im Laufe der Zeit durch Druck und Verkittung der Einzelkörner z. B. durch Carbonate (Diagenese) zu Festgesteinen werden, wie z. B. Sandstein, Kalkstein oder Schieferton.

Metamorphite können aus allen drei Gesteins-Großgruppen entstehen, indem diese hohen Drucken und Temperaturen ausgesetzt werden (Metamorphose). Hierbei kann der Chemismus der Ursprungsgesteine erhalten bleiben oder verändert werden; der Mineralbestand ändert sich aber immer. Typische metamorphe Gesteine sind Gneis (entsteht aus SiO_2-reichen Gesteinen, z. B. Graniten), Grünschiefer, Amphibolite und Eklogite (entstehen bei zunehmendem Druck/Temperatur aus SiO_2-armen Gesteinen, z. B. Gabbro), Pyllite und Glimmerschiefer (aus Ton und tonreichen Sandsteinen), Marmor (aus Kalksteinen) und Hornfels (im Kontakthof von glutflüssigem Magma aus tonreichen Gesteinen).

Die chemische Zusammensetzung der Metamorphite ist entsprechend ihrer Entstehung aus allen möglichen Ursprungsgesteinen sehr variabel und läßt sich nicht in Form von Pauschalzusammensetzungen formulieren.

4. Hydrogeologie

In den vorstehenden Abschnitten ging es im wesentlichen um den belebten Oberboden, der dem Eindringen von Schadstoffen durch seine Adsorbereigenschaften Widerstand leistet, insbesondere durch seine Anteile an organischer Substanz, Tonmineralen und Eisenoxiden. Diese für den Grundwasserschutz so positiven Bodeneigenschaften sind in tieferen Schichten, also im wasserungesättigten Unterboden und im Grundwasserleiter, nur noch in sehr viel geringerem Maße vorhanden. Durch laufende Sorption und Desorption werden zwar auch hier die Schadstoffe gegenüber der Grundwasserbewegung je nach den Stoffeigenschaften mehr oder weniger stark verzögert, jedoch in viel geringerem Ausmaß als im Oberboden, so daß die Bewegung von Schadstoffen häufig mit dem Sicker- oder Grundwasser erfolgt. Die Mechanismen der Sickerwasserbewegung in der ungesättigten Zone und des Grundwassers im Aquifer sollen daher Thema der folgenden Ausführungen sein.

Eine hydromechanische Eigenschaft des Untergrunds, die hierbei eine besonders große Rolle spielt, ist seine Wasserleitfähigkeit. Damit in einem Gestein überhaupt eine Wasserbewegung stattfinden kann, muß es zusammenhängende Hohlräume besitzen. Abb. 28 zeigt die wichtigsten Arten von zusammenhängenden Hohlräumen im Gestein: Porenhohlräume und Klufthohlräume.

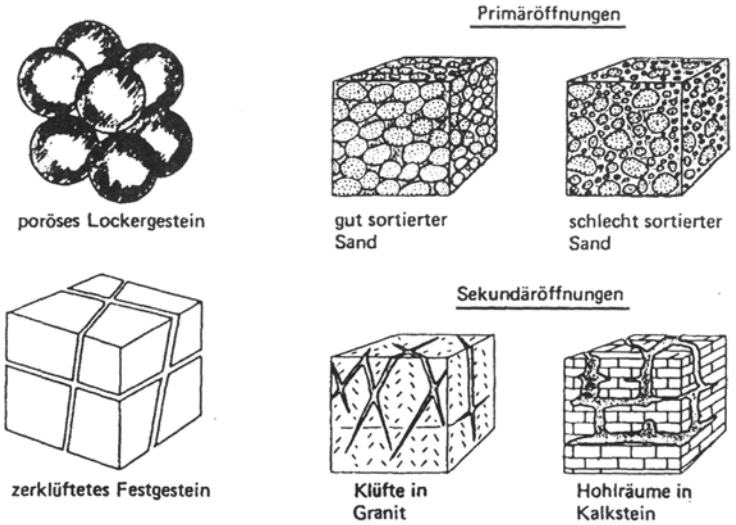


Abb. 28: Arten von zusammenhängenden Hohlräumen in Gesteinen (aus Heath 1988).

Bei wasserführendem Gestein kann es sich um Locker- oder Festgesteine handeln. Der Untergrund direkt unter der Bodenzone wird oft durch mehr oder weniger mächtige unverfestigte Ablagerungen gebildet, worunter aber letztlich immer Festgestein folgt.

Im bezug auf das unterirdische Wasser werden zwei Zonen festgelegt:

- die *ungesättigte Zone,* bestehend aus Boden und Untergrund, wobei die Gesteinshohlräume nicht vollständig mit Wasser gefüllt sind, und
- die *gesättigte Zone,* deren obere Begrenzung allerdings nicht direkt dem Grundwasserspiegel entspricht, da durch die wirksamen Kapillarkräfte Wasser in den Poren um so höher steigt, je enger die Hohlräume im Gestein sind; dieser Übergangsbereich wird Kapillarsaum genannt.

Der echte Grundwasserspiegel wird durch den Ruhewasserstand eines Brunnens angezeigt, dessen Durchmesser groß genug ist, um den kapillaren Aufstieg vernachlässigen zu können. Wenn Grundwasser unter einer abdichtenden grundwasserhemmenden Schicht durch einen Brunnen erschlossen wird, kann es sich um ein gespanntes Grundwasser und bei dem Wasserstand im betreffenden Brunnen um die Grundwasserdruckfläche handeln (Abb. 29).

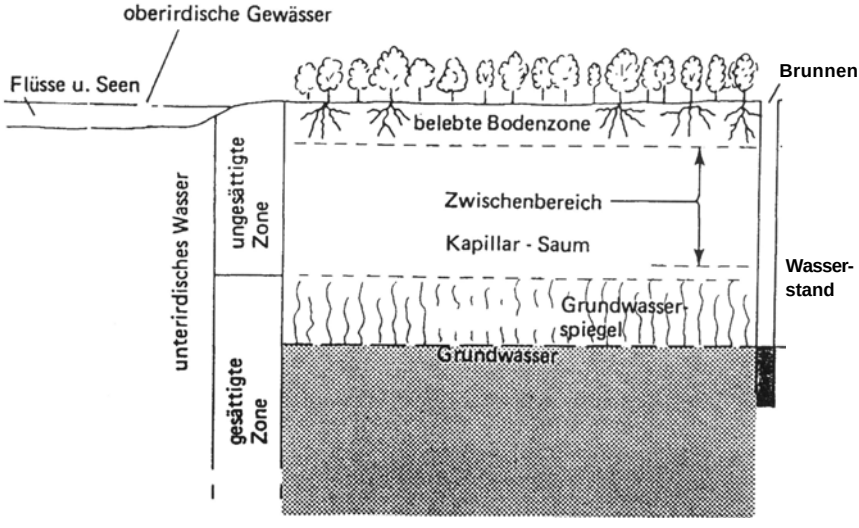


Abb. 29: Darstellung der für unterirdisches Wasser wichtigen Begriffe (aus Heath 1988).

Je nach Beschaffenheit der Bodenoberfläche (Pflanzenbewuchs, Bodenart, Gesteinsart etc.) dringt ein mehr oder weniger großer Teil der fallenden Niederschläge in den Untergrund ein. Oberhalb der horizontalen Wasserscheide (Abb. 30) kann ein Teil des eingedrungenen Wassers wieder nach oben transportiert werden und verdunsten. Wasser, das tiefer einsickert, kann auch das Grundwasser erreichen.

Die Infiltrationsrate kann zwischen 25 mm/h im Hochwald oder bei sandigen Böden bis zu wenigen mm/h in tonigen oder schluffigen Böden betragen. Auf versiegelten Flächen findet gar keine Versickerung statt. Fällt mehr Niederschlag, als der Boden aufnehmen kann, so kommt es zu oberirdischen Abflüssen. Neues Grundwasser bildet sich aus den fallenden Niederschlägen, indem ein Teil des infiltrierten Wassers die ungesättigte Zone passiert. Die Grundwasserneubildungsrate liegt in unseren Breiten zwischen 10 und 30 % des gefallenen Jahresniederschlags; Tab. 13 (s. S. 60) listet einige verschiedene Beispiele auf.

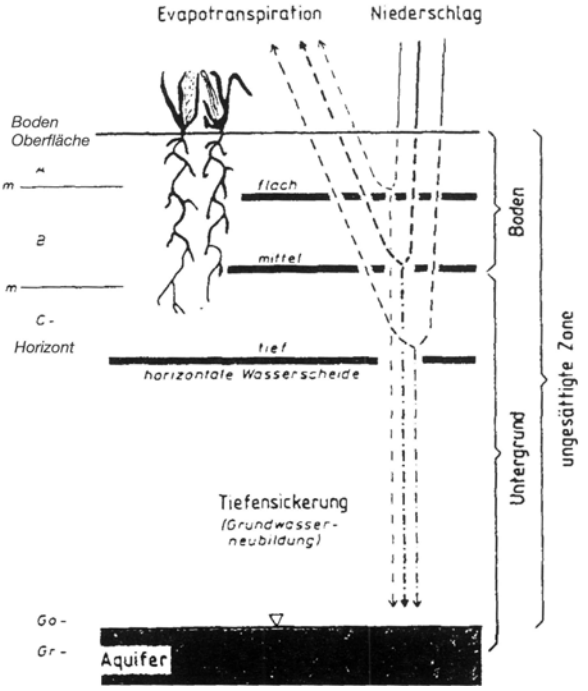


Abb. 30: Hydrologische Gliederung der ungesättigten und gesättigten Zone (Boden, Untergrund, Aquifer) (nach Zakosek & Zepp 1988).

Wichtig für das Verhalten von Wasser im Untergrund ist der Hohlraumanteil eines Gesteins, der angibt, wieviel Wasser ein Gestein maximal enthalten kann und in Prozent des Gesamtvolumens ausgedrückt wird. Es kann aber nur ein Teil dieses Wassers z. B. mit einem Brunnen gewonnen werden, nämlich der Teil, der unter Einwirkung der Schwerkraft von selbst abfließt (spezifische Ergiebigkeit). Der andere Teil bleibt als Haftwasser zurück (spezifisches Rückhaltevermögen). Tab. 14 gibt Beispiele für den Hohlraumanteil (n), die Ergiebigkeit (n_{sp}) und das Rückhaltevermögen (n_r) bei verschiedenen Gesteinsarten.

Tab. 13: Beispiele für Grundwasserneubildungsraten (nach Hölting 1984).

Gebiet und Gesteinsart.	Niederschlag in mm/a.	Grundwasserneubildungsmenge	
LOCKERGESTEINE		in mm	in 1 je s und km^2
Schleswig-Holstein			
Sand und Kies	800	240	7,6
Lüneburger Heide			
Sand, Lehm, Löß	700-775	ca. 250	7,9
Niederrhein			
Sand und Kies	715	235	7,4
FESTGESTEINE			
Hessen			
Buntsandstein b. Fulda	807	148-164	4,7-5,2
Kristalliner Odenwald		60-95	1,9-3,0
Paläozoische Sedimente		20-60	0,6-1,9
Basalt, Diabas		80-120	2,5-3,8
Zechstein		60-220	1,9-7,0
Mittlerer Buntsandstein		60-140	1,9-4,4
Bayerische Rhön			
Buntsandstein	997	231	7,3
Schwäbische Alb			
Kalkstein	836	490	15,5

Tab. 14: Beispiele für Hohlraumanteil (n), Ergiebigkeit (n_{sp}) und Rückhalte vermögen (n_r) verschiedener Gesteinsarten in Volumenprozent (aus Heath 1988).

Gesteinsmaterial	n	n_{sp}	n_r
Boden	55	40	15
Ton	50	2	48
Sand	25	22	3
Kies	20	19	1
Kalkstein	20	18	2
Sandstein	11	6	5
Granit	0,1	0,09	0,01
Basalt	11	8	3

Die Richtung, in die der Grundwasserspiegel abfällt, bestimmt die Grundwasserfließrichtung. Die Gesetzmäßigkeiten der Grundwasserbewegung wurden erstmals von Darcy beschrieben. Er definierte die Durchlässigkeit eines Gesteins durch die Wassermenge, die innerhalb einer Sekunde bei einem Grundwasserspiegel-Gefälle von 1 m auf 1 m Fließweg durch 1 m^2 Gesteinsquerschnittsfläche (senkrecht zur Fließrichtung) fließt.

$$k_f = \frac{Q}{J \times F}$$

Q = Wassermenge pro Zeit
J = Grundwassergefälle (GW-Höhendifferenz (h)/Fließstrecke (1))
F = durchströmter Querschnitt senkrecht zur Strömungsrichtung
k_f = Durchlässigkeitsbeiwert in m/s

Der Durchlässigkeitsbeiwert (kf-Wert) hat die Einheit einer Geschwindigkeit (m/s). Dieser Wert schwankt für die verschiedenen Gesteine im Bereich von 12 Zehnerpotenzen. Abb. 31 zeigt die Bereiche der Durchlässigkeitsbeiwerte verschiedener Gesteine (1(H ist sehr gut durchlässig, 10^{-13} läßt nur außerordentlich geringe Wassermengen passieren). Für einen groben Sand beträgt der kf-Wert z. B. 3 x 10^{-3} m/s. Die meisten Gesteine sind nicht in alle Richtungen gleich gut durchlässig; meist ist die Durchlässigkeit in horizontaler Richtung größer als in vertikaler.

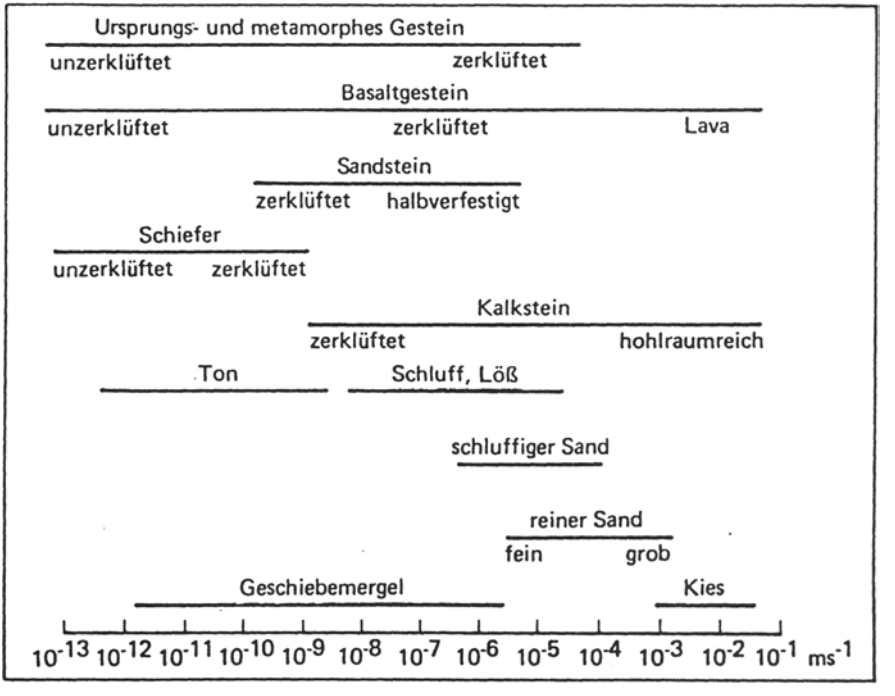


Abb. 31: Durchlässigkeitsbeiwert (k_f-Wert) verschiedener Gesteine (aus Heath 1988).

Der Durchlässigkeitsbeiwert entspricht nicht der Geschwindigkeit, mit der sich das Grundwasser bewegt, vor allem, da er sich auf den gesamten Gesteinsquerschnitt bezieht, obwohl die Bewegung nur in den Hohlräu-

men stattfinden kann. Will man aus dem kf-Wert auf die tatsächliche Geschwindigkeit der Grundwasserbewegung (Abstandsgeschwindigkeit) schließen, so benötigt man zunächst die Filtergeschwindigkeit (Vf), die nur die pro Zeiteinheit durch die Querschnittsfläche geflossene Wassermenge beinhaltet. Sie ergibt sich aus dem kf-Wert, indem man ihn mit dem Grundwassergefälle multipliziert und das Gefälle so aus der Gleichung herausnimmt.

$$v_f = k_f \times J = \frac{Q}{F} \qquad v_f = \text{Filtergeschwindigkeit in m/s}$$

Zur Ermittlung der wahren Hießgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit) muß die Filtergeschwindigkeit noch durch das nutzbare Hohlraumvolumen (Ergiebigkeit n_{sp}) dividiert und auf den tatsächlich durchflossenen Querschnitt bezogen werden; hierbei wird n_{sp} als Bruchteil von 1 eingesetzt.

$$v_a = \frac{v_f}{n_{sp}} \qquad v_a = \text{Abstandsgeschwindigkeit in m/s} \qquad n_{sp} = \text{nutzbares Porenvolumen bezogen auf 1}$$

Die Grundwasserbewegung verläuft in Kluftgrundwasserleitern (Granit, Kalkstein, Sandstein) oft viel schneller als in Porengrundwasserleitern (Sand, Kies), obwohl der Hohlraumanteil dort meist viel kleiner ist. Die Fließgeschwindigkeiten in großen Gesteinsklüften oder in Kalksteinhöhlen (Karsthohlräume) können im Extremfall die Geschwindigkeiten von Flüssen erreichen (> 10 km/d), während Porengrundwasserleiter meist im Bereich von weniger als einem Meter pro Tag liegen. Infolge von Inhomogenitäten der Gesteinsschichten können die Durchlässigkeiten des Untergrunds auch stark wechseln. Die Abstandsgeschwindigkeiten betragen in Lockergesteinen, die am häufigsten für die Trinkwasserversorgung genutzt werden, meist einige cm bis wenige m je Tag.

In der ungesättigten Zone laufen die Transportvorgänge unter veränderten Bedingungen ab: das Wasser sickert, der Schwerkraft folgend, mehr oder weniger senkrecht nach unten. Wasser als eine die Bodenteilchen benetzende Flüssigkeit (im Gegensatz etwa zu Erdöl) füllt infolge der Kohäsions- und Adhäsionskräfte auch die feinsten Porenräume aus. Es steigt daher in körnigem Material, abhängig von der Porengröße, unterschiedlich weit gegen die Schwerkraft nach oben und wird in kleinen Poren durch diese Kräfte auch sehr fest gehalten. Wasser kann sich daher nur in Poren nach unten in Richtung Grundwasser bewegen, die so groß sind, daß die nach oben wirkenden Kapillarkräfte von den nach unten wirkenden Gravitationskräften übertroffen werden. Im gesättigten Bereich wird das Volumen dieser Art von Poren als effektiver Porenraum bezeichnet.

Wenn ungesättigte Bedingungen eintreten, läuft das Wasser zuerst aus den am besten durchlässigen groben Porenräumen ab. Das hat zur Folge, daß die Durchlässigkeit in der ungesättigten Zone stark vom Grad der Wassersättigung abhängt. Abb. 32 zeigt dies am Beispiel eines groben Sandes mit einem (wassergesättigten) Durchlässigkeitsbeiwert von 7 x 10^{-4} m/s. Dadurch sind die Bewegungen der Wasserfront in der ungesättigten Zone viel langsamer als im Grundwasserbereich. Die Größenordnungen liegen zwischen 3 m/Tag (sandige Verwitterungsschichten des saarländischen Buntsandsteins, Heitele 1968) und 1 m/Jahr (sandig-lehmiger Untergrund, Mattheß 1990), so daß es bei entsprechenden Flurabständen Jahre dauern kann, bis die Grundwasseroberfläche erreicht ist.

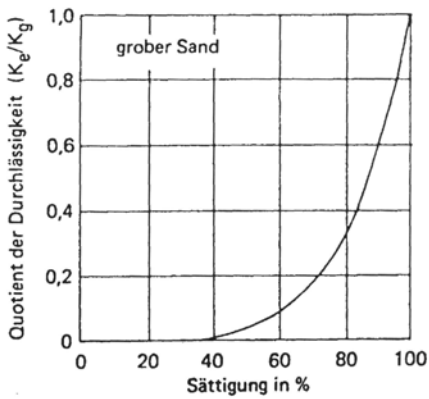


Abb. 32: Beziehung zwischen Sättigungsgrad und dem Verhältnis von ungesättigter zu gesättigter Durchlässigkeit eines groben Sandes (nach Heath 1988).

Eine besondere Rolle bei der Beurteilung der Ausbreitung von Schadstoffen in der ungesättigten Zone spielt die meist mehr oder weniger horizontale Schichtung von Sedimenten. Abb. 33 a zeigt die Ausbreitung von Wasser in einem ungesättigten, ungeschichteten Sand (Korngröße 0,47 mm): Es bewegt sich in einem Streifen von mehr oder weniger konstanter Breite nach unten. Im Versuchsaufbau in Abb. 33 b besitzen die Schichten A, C und E eine Tonkorngröße (0,036 mm) und einen kf-Wert von 9,3 x 10^{-6} m/s, während die Schichten B und D wieder aus Sand bestehen (Korngröße 0,47 mm) mit einem kf-Wert von 9,5 x 10^{-4} m/s. Die Ausbreitung in der Tonschicht erfolgt aufgrund geringer Porendurchmesser (starke Kapillarkräfte und geringe Durchlässigkeit) in horizontaler Richtung genauso schnell wie in vertikaler Richtung. Sie dringt daher zeitlich verzögert in die Sandschicht ein und bewegt sich dort aufgrund geringer Durchlässigkeitsunterschiede in schmalen senkrechten Bereichen.

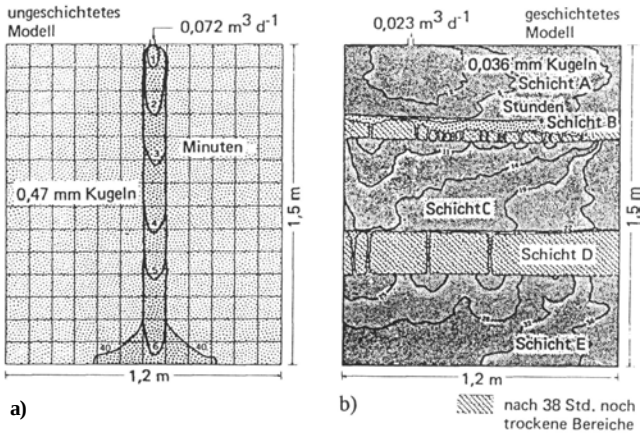


Abb. 33: Ausbreitung von Wasser in der ungesättigten Zone a) eines ungeschichteten Sandes und b) einer Ton-Sand-Wechsellagerung (nach Heath 1988).

Auch unter gesättigten Bedingungen spielt die Schichtung des Gesteins eine große Rolle, wenn es um die Beurteilung einer Schadstoffausbreitung geht. Die Grundwasserbewegung findet nicht nur in den Grundwasserleitern statt, sondern auch durch die hemmenden Schichten hindurch. Wegen der viel besseren Durchlässigkeit im Grundwasserleiter ist dort der Druckverlust pro Entfernung (Grundwassergefälle) entlang einer Stromlinie zehn- bis tausendmal geringer als in einer hemmenden Schicht. Mit anderen Worten ausgedrückt, verläuft die Fließbewegung in Grundwasserhemmern weitgehend vertikal (Abb. 34), in einer durchlässigen Schicht mehr horizontal. Die Stromlinien werden also beim Durchgang verschieden durchlässiger Schichten wie Licht beim Passieren von unterschiedlich dichten Medien gebrochen.

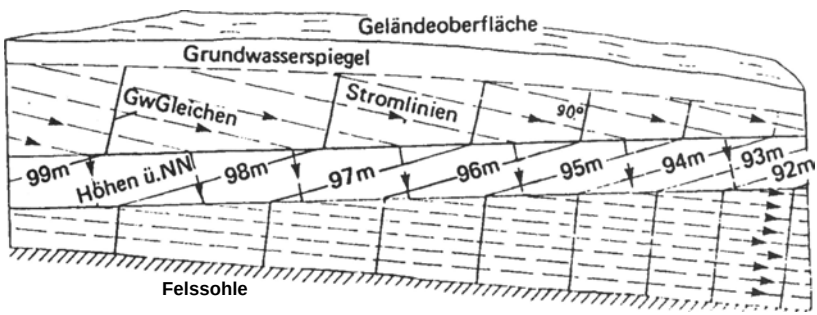


Abb. 34: Verlauf von Stromlinien und Grundwassergleichen in Grundwasserleitern und -hemmern (nach Heath 1988).

Im Aquifer werden die Stromlinien beim Durchfließen der größeren und kleineren Hohlräume senkrecht zur Fließrichtung aufgefächert und dadurch vermischt; dieser Vorgang wird als transversale Dispersion bezeichnet (Abb. 35 a). Zusätzlich entstehen infolge der Reibung zwischen Wasser und Gestein Geschwindigkeitsunterschiede: die größte Geschwindigkeit ist in der Mitte eines Porenraumes vorzufinden. Daraus resultiert eine Auffächerung in Fließrichtung, die longitudinale Dispersion (Abb. 35 b). Aufgrund der longitudinalen und transversalen Dispersion nimmt die Konzentration eines im Wasser gelösten Stoffes im Verlauf der Fließstrecke ab; es erfolgt eine Verdünnung mit einer Konzentrationsverteilung etwa in Form einer Normalverteilungskurve.

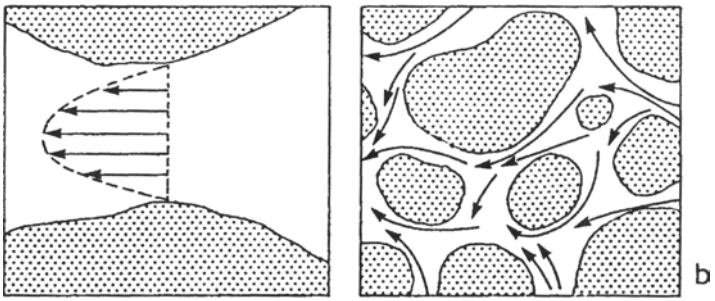


Abb. 35: Ursachen der a. longitudinalen Dispersion und b. der transversalen Dispersion beim Durchfließen eines Porengrundwasserleiters (aus Mattheß 1990).

Die Bewegung des Grundwassers erfolgt – mehr oder weniger der Topographie folgend – immer bergab, bis es an einer Quelle oder einem Fluß zutage tritt (Abb. 36).

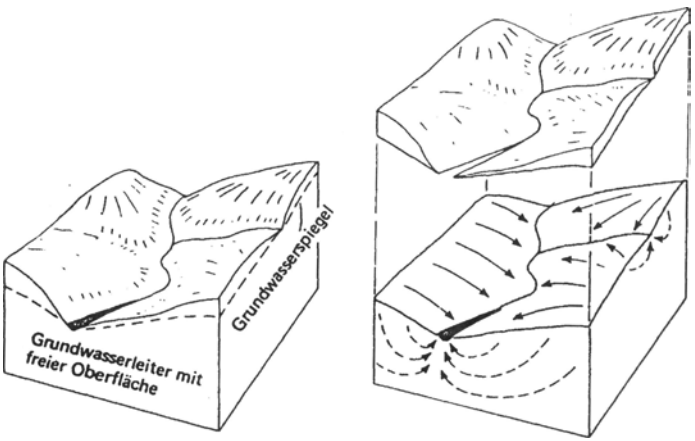


Abb. 36: Grundwasserbewegung in einer Landschaft (nach Heath 1988).

Die Bewegungsrichtung des Grundwassers kann daher durch das Gefälle der Grundwasseroberfläche festgestellt werden. Genau wie bei topografischen Karten wird der Stand des Grundwassers durch Linien gleicher Höhen – bezogen auf Meereshöhe – dargestellt, die Grundwassergleichen. Die generelle Fließrichtung des Grundwassers ist immer senkrecht zu den Höhengleichen (Abb. 37), im Querschnitt wird deutlich, daß sie in die Tiefe bogenförmig verläuft (Abb. 38).

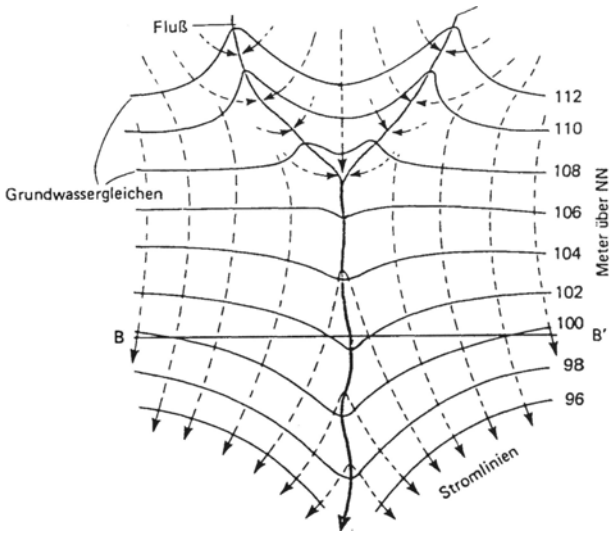


Abb. 37: Grundwassergleichen und Fließrichtungen in Draufsicht (nach Heath 1988).

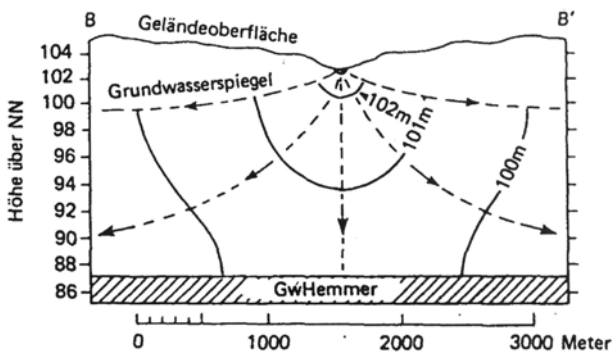


Abb. 38: Grundwassergleichen und Fließrichtungen im Querschnitt (nach Heath 1988).

Aus diesem Beispiel wird deutlich, daß Oberflächengewässer und Grundwasser sehr oft direkt miteinander korrespondieren. Bei vielen Oberflächengewässern handelt es sich sogar direkt um zutage tretendes Grundwasser. Die beiden oberen Flüsse in Abb. 37 fungieren als Vorfluter, d. h. der Grundwasserstand fällt zum Fluß hin ab, und das Grundwasser fließt in den Fluß hinein. Im unteren Teil des Beispiels ist der Wasserstand im Fluß höher als der Grundwasserstand, so daß Flußwasser in den Untergrund infiltriert wird. Beides ist möglich und kann sogar mitunter im Laufe eines Jahres durch die unterschiedliche Wasserführung des Flusses und die schwankenden Grundwasserstände wechseln.

Betrachtet man ein Grundwassersystem im Zusammenhang, so ergeben sich verschiedene Aufenthaltszeiten des Wassers im Untergrund je nach der Transportstrecke. Abb. 39 zeigt dies am Beispiel einer Landschaft mit einem Vorfluter und mehreren Grundwasserstockwerken.

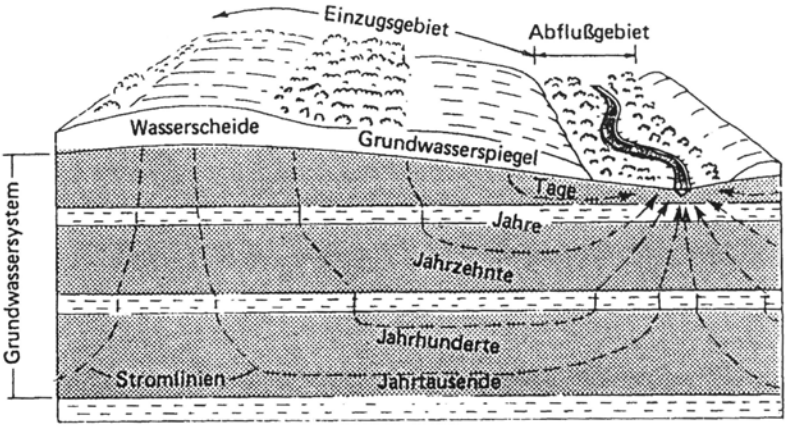


Abb. 39: Fließwege und mittlere Aufenthaltszeiten von Grundwasser aus verschiedenen Stockwerken (nach Heath 1988).

Die natürliche Grundwasserbewegung kann durch das Eingreifen des Menschen – wie Abpumpen von Grundwasser oder Einleiten von Flüssigkeiten – erheblich beeinflußt werden. So wird in der Bundesrepublik Deutschland beispielsweise 70 % des Trinkwasserbedarfs durch Förderung von Grundwasser aus Brunnen gedeckt. Rund um eine solche Entnahmestelle senkt sich der Grundwasserspiegel; es bildet sich ein Absenkungstrichter. Durch das so entstandene Gefälle fließt dem Brunnen Wasser aus dem Grundwasserleiter zu, und nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Entnahme und Zufluß verbleibt der Absenkungstrichter in einem mehr oder weniger stationären Zustand.

Es bestehen jedoch grundsätzliche Unterschiede im Zuflußverhalten bei Entnahme aus einem freien Grundwasserleiter und aus einem gespannten Grundwasserstockwerk. Der Speicherkoeffizient des Aquifers spiegelt sich in der Absenkung des Grundwasserspiegels wider, die durch die Entnahme einer bestimmten Wassermenge verursacht wird. Dieser Speicherkoeffizient entspricht bei einem freien Grundwasserleiter etwa der spezifischen Ergiebigkeit, also der Wassermenge bezogen auf das Gesamtvolumen der Gesteinsprobe, die mit Hilfe der Schwerkraft aus dem Porenraum ablaufen könnte, mit Werten von 0,1 bis 0,4. Gespannte Grundwasserleiter geben ihr Wasser entsprechend der Ausdehnung des Wassers und der damit einhergehenden Kompression des Porenraumes ab, weshalb der Speicherkoeffizient mit Werten zwischen 5×10^{-5} und 5×10^{-3} (Hölting 1984) viel geringer ist; die Absenkung der Grundwasserdruckfläche pro entnommener Wassermenge ist also viel größer als bei einem freien Grundwasserleiter. Daraus folgt, daß sich der Absenkungstrichter der Grundwasserdruckfläche bei der Wasserentnahme aus einem gespannten Vorkommen sehr schnell ausbreitet und auch sehr weite Bereiche z. B. durch Geländesetzung beeinflussen kann.

Entnahmen aus einem Grundwasserleiter mit freier Oberfläche bewirken also, daß das Wasser tatsächlich der spezifischen Ergiebigkeit entsprechend aus dem Gestein heraussickert. Dadurch dehnt sich ein Absenkungstrichter langsam aus, der Querschnitt des Aquifers verringert sich. Bei gleichbleibender Wasserentnahmemenge (Q) muß daher das Grundwassergefälle (I) mit kleiner werdendem Querschnitt (F) immer steiler werden ($Q = kf \times I \times F$) und damit die Fließgeschwindigkeit immer größer. Das ist der Grund für die Parabelform des Absenkungstrichters. Abb. 40 zeigt in der Reihenfolge 1 bis 4 die Entwicklung eines Absenkungstrichters und die Herkunft des entnommenen Wassers bei einem Brunnen, der in einem freien Grundwasserleiter zur Gewinnung von Uferfiltrat angelegt wurde.

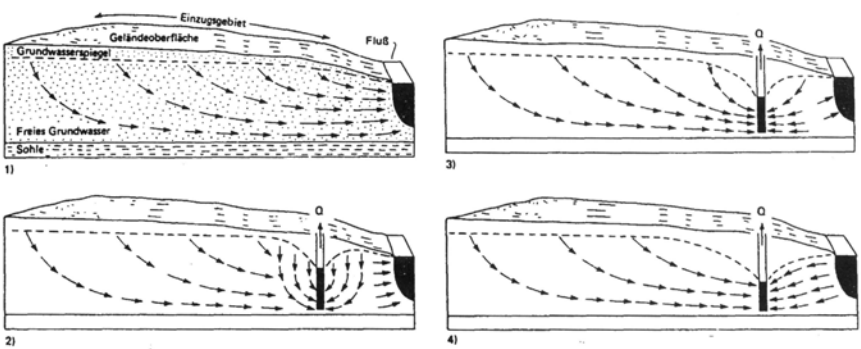


Abb. 40: Entwicklung des Absenktrichters und des Einzugsgebietes eines Brunnens in Flußnähe (nach Heath 1988).

Wird aus einem gespannten Grundwasserleiter Wasser entnommen, so wird nur der Überdruck gesenkt, ohne dabei dessen Poren zu entwässern. Wenn der Wasserdruck sinkt, muß ein größerer Teil der von oben einwirkenden Last vom Korngerüst des Aquifers getragen werden; der Porenraum wird reduziert und das Wasser dehnt sich geringfügig aus. Die gewonnene Wassermenge bei einem gespannten Grundwasser entspricht dieser Wasserausdehnung und Porenraumreduzierung. Auch der Zufluß aus dem Grundwasserleiter erfolgt in anderer Weise als bei einem freien Stockwerk (Abb. 41).

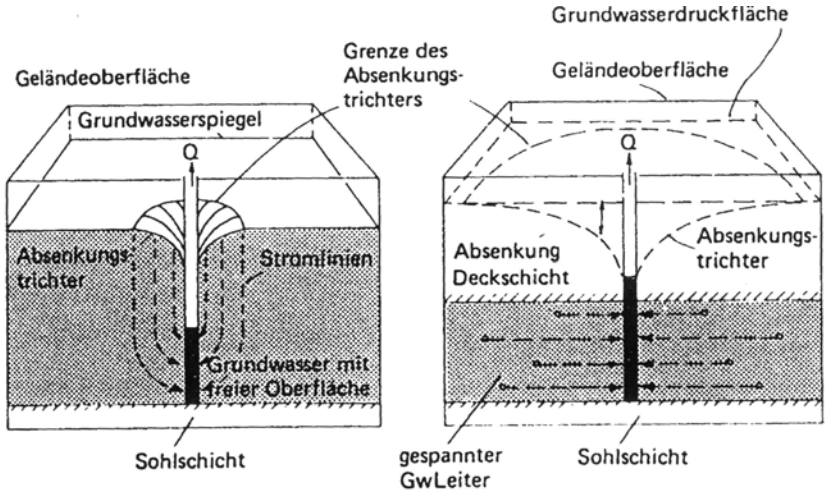


Abb. 41: Absenkungstrichter und Stromlinien bei der Wasserentnahme aus einem gespannten Grundwasserleiter (nach Heath 1988).

Betrachtet man einmal die mit der Tiefe zunehmenden Verweilzeiten von Grundwasser, so läßt sich eine Dreiteilung der Grundwasserbereiche vornehmen (Abb. 42, Hölting 1992):

Meteorische Wässer, die in einer Periode weniger Jahre am Wasserkreislauf teilnehmen, zirkulieren meist im Niveau der Vorfluter. Da ihr Alter über den Gehalt an radioaktivem Tritium bestimmt wird, können sie, meßtechnisch bedingt, nicht älter als 50 Jahre sein.

Vorratswässer liegen weitgehend unter Vorflut-Niveau und sind von Natur aus nicht am kurzfristigen Wasserkreislauf beteiligt. Nur bei Grundwasserentnahmen aus diesem Stockwerk fließen meteorische Wässer zu.

Tiefenwässer haben ein über die menschlich-historische Zeit hinausgehendes Alter, sind also vom Wasserkreislauf unter natürlichen Bedingungen weitgehend ausgeschlossen. Sie beinhalten oft eine hohe Konzentration eines verringerten Ionen-Spektrums.

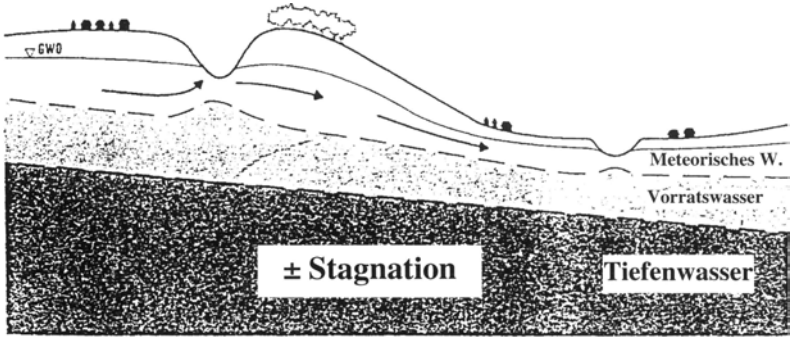


Abb. 42: Dreiteilung der Grundwasserbereiche nach mittleren Verweilzeiten (nach Hölting 1992).

Daraus folgt, daß unter natürlichen Bedingungen weitgehend nur die meteorischen Grundwässer durch anthropogene Verschmutzungen gefährdet sind. Greift der Mensch durch Brunnenwasserförderung in diesen natürlichen Wasserkreislauf ein, so verändert er damit diese Verhältnisse (Abb. 43): Es bildet sich eine veränderte Fließrichtung und -geschwindigkeit des Grundwassers und der darin enthaltenen Schadstoffe zur Entnahmestelle hin aus (Entnahmetrichter).

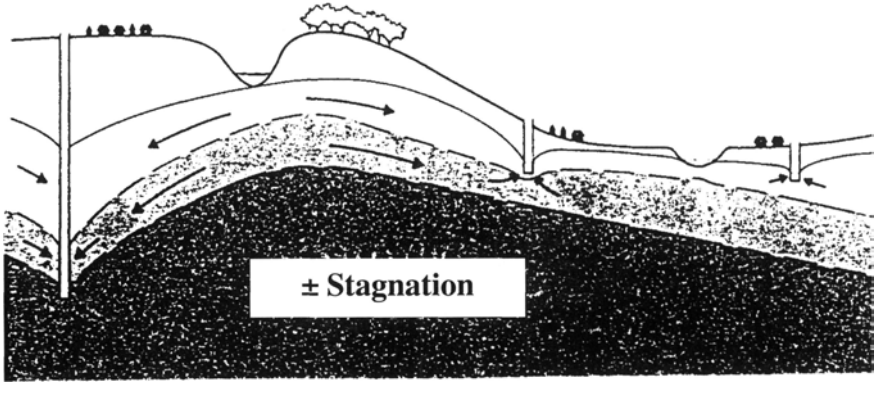


Abb. 43: Veränderung der Grundwasserbereiche bei Entnahme aus verschiedenen Tiefen (nach Hölting 1992).

Solange sich die Förderung auf den Bereich der meteorischen Wässer beschränkt (Abb. 43 rechts), wird ein nachteiliger Einfluß sich nur lokal und oberflächennah auswirken, in Bereichen also, die aufgrund der relativ kurzen Verweilzeiten schnell ausgetauscht und „saniert“ werden können. Mit zunehmender Brunnentiefe, wenn der Bereich der Vorratswässer (Abb. 43 Mitte) oder gar der Tiefenwässer (Abb. 43 links) einbezogen

wird, werden die Verhältnisse problematischer. Dann können nämlich kontaminierte Wässer aus oberflächennahen Bereichen in tiefere Stockwerke verfrachtet werden, in die sie unter natürlichen Bedingungen nie gelangen könnten, und die im historischen Zeitrahmen auch nicht mehr ausgetauscht werden. Daher sollten nach Hölting (1992) Erschließungen tiefen Grundwassers aus ökologischer Sicht vermieden oder nur sehr behutsam betrieben werden, da die Gefahr besteht, daß Kontaminationen in Tiefen verfrachtet werden, in denen sie unter natürlichen hydraulischen Verhältnissen nicht vorkommen würden.

Probleme mit Tiefbrunnen treten also vor allem dann auf, wenn sie kontinuierlich betrieben und dadurch die natürlichen Fließverhältnisse verändert werden. Brunnen, die zum Zweck der Notversorgung angelegt wurden, liegen die meiste Zeit still. In diesem Fall kann nur dann eine Kontamination tiefer Grundwasserstockwerke erfolgen, wenn durch die Brunnenbohrung abdichtende Schichten (Grundwasserstauer) durchstoßen werden. Dadurch werden künstliche Fließwege geschaffen, die ähnlich wie ein natürliches „Fenster“ in einer abdichtenden Schicht wirken können. Auf solchem Wege könnten z. B. chlorierte leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (CKW), die spezifisch schwerer sind als Wasser, in tiefere Stockwerke gelangen.

Mit Hilfe geeigneter Abdichtungsmaßnahmen kann ein Brunnen so angelegt werden, daß er unerwünschte oder schädliche Zuflüsse weitgehend von dem geförderten Wasser fernhält. Bei anthropogenen Einflüssen von der Geländeoberfläche her sind die Brunnen besonders gefährdet, deren wasserführende Schicht nicht ausreichend durch natürliche Deckschichten gegen die Geländeoberfläche abgesichert ist. Mit Hilfe eines Sperrohres kann der gefährdete obere Bereich der Bohrung abgedichtet und durch einen Brunnenkopf und einen Brunnenvorschacht gegen die Geländeoberfläche verschlossen werden. Um die Sicherheit der Abdichtung zu erhöhen und vertikale Strömungen an der Sperrohr-Außenfläche zu vermeiden, wird der Ringraum zwischen Bohrlochwand und Sperrohr zementiert und mit einer Tonfüllung verschlossen (Abb. 44). Diese Vörgehensweise kann auch angewendet werden, um verschiedene Grundwasserstockwerke bei Durchbohren der abdichtenden Schicht voneinander getrennt zu halten.

Der Abdichtungston wird trocken in Form von Tonpellets, Granulat oder Stückton eingebracht. Die Stücke sinken im Bohrloch relativ schnell ab und quellen, nachdem sie vor Ort abgelagert haben, langsam auf. Danach ist die Tonschicht gegen Wasserdurchfluß dicht. Wenn außerdem eine Zementabdichtung eingebaut wird, muß die Aggressivität des Grundwassers (freie Kohlensäure) beachtet werden.

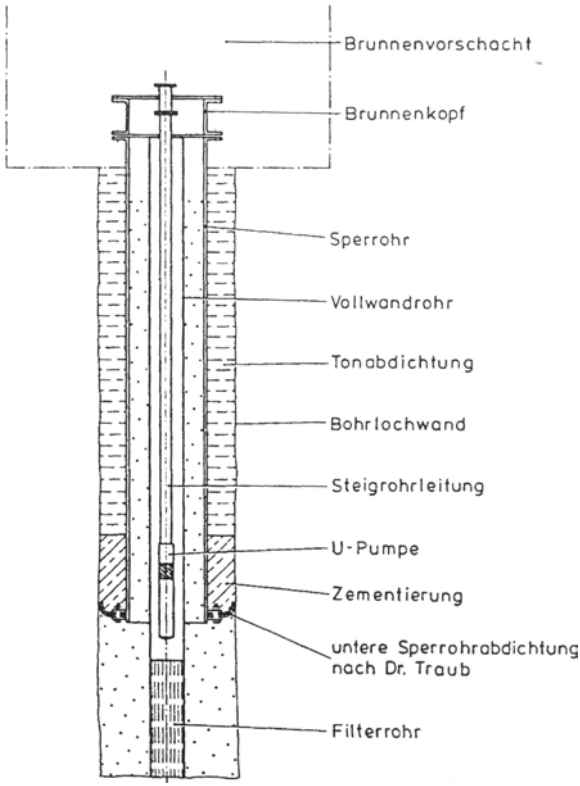


Abb. 44: Abdichtungen eines Brunnens durch Sperrohr und Tonabdichtung (aus Bieske 1992).

B. Substanzspezifische Faktoren

/. *Anorganische Stoffe*

1.1 Kationen

Die Bestandteile im Boden haben die Fähigkeit, vor allem Kationen an sich zu binden und gegen andere auszutauschen (Kationenaustauschkapazität). Hierbei hängt die Bindungsstärke der Kationen von deren Ladung und Größe ab. Dieses Verhalten wird durch die gegenläufigen Vorgänge im Boden kompliziert.

Modellhaft läßt sich die Kationenadsorption an negativ geladene Bodenbestandteile (z. B. Tonminerale) nach dem Modell von Gouy und Stern

beschreiben. Mit den Annahmen einer ebenen und unbegrenzten Adsorbens-Oberfläche, einer gleichmäßigen Verteilung der negativen Ladung über diese Oberfläche und einer auf einen Punkt konzentrierten Ladung der Kationen trifft das Modell das Verhalten der Kationen im Boden gut, obwohl diese Verhältnisse in der Natur nicht gegeben sind. Abb. 45 zeigt diesem Modell entsprechend, daß die negative Ladung der Bodenoberflächen nicht durch eine exakt abgrenzbare Kationenschicht neutralisiert wird, sondern durch eine mit dem Abstand von der Fläche immer geringer werdenden Konzentration an Kationen, wobei sich in direkter Nähe zur Oberfläche schon eine Kationenschicht (Stern-Schicht) ausbildet. Auf diese Weise gibt es fester und weniger fest gebundene Kationen. Die Konzentration der Anionen in der Lösung nimmt mit dem Abstand von der negativ geladenen Oberfläche zu.

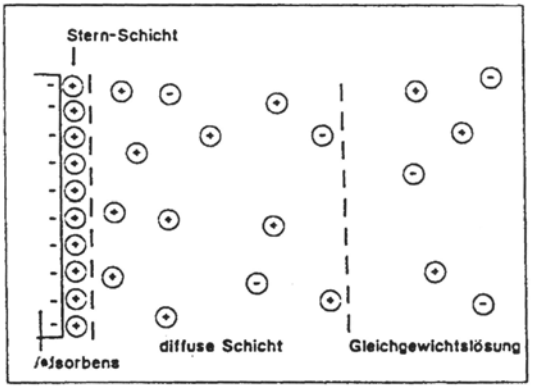


Abb. 46: Ionenverteilung an negativ geladenen Bodenbestandteilen nach dem Modell von Gouy und Stern (aus Ziechmann & Müller-Wegener 1990).

Je größer ein hydratisiertes Kation in der Bodenlösung ist, um so schwächer ist die Bindung bei der Adsorption. Die polaren Wassermoleküle werden von einem Kation um so stärker angezogen, d. h. der Radius eines Kations vergrößert sich in wäßriger Lösung durch die Hydrathülle um so mehr, je höher dessen Ladungsdichte (hohe Wertigkeit bei kleinem Radius) ist, so daß ein an sich kleines hochgeladenes Kation (z. B. Mg^{2+}) in wäßriger Lösung eine große Hydrathülle um sich bildet, während ein Kation gleicher Ladung mit größerem Radius (z. B. Ba^{2+}) eine weniger dicke Hülle aus Wassermolekülen erhält. Bei der Adsorption kommen weitere Effekte hinzu: ein Teil der Wasserhülle wird wieder abgestreift, wenn es zur Adsorption an ein Bodenteilchen kommt (Dehydrierung), und zwar um so mehr, je geringer die Ladungsdichte des Kations ist, wodurch es sich wiederum verkleinert. Hydratation und Dehydrierung sind für ein Kation nicht gleich hoch. So kommt es, daß man zwar allgemein

die Aussage treffen kann, daß die Bindungsstärke eines Kations mit zunehmender Ladung und abnehmender Größe steigt, die Reihenfolge im einzelnen jedoch durchaus variieren kann.

Trotz dieser gegenläufigen Vorgänge geht der größte Einfluß auf die Adsorptionsstärke von der Ladung der Kationen aus: Mehrwertige Kationen befinden sich bevorzugt in der Stern-Schicht und werden auch fester gebunden als einfach positiv geladene Ionen.

Einige Kationen werden im Boden bevorzugt und zum Teil sehr fest bis irreversibel gebunden. In solchen Fällen findet nicht nur eine Adsorption an die Oberflächen, sondern ein Einbau in Kristallgitter (Tonminerale), oder in die Molekülstruktur (organische Substanz) der Bodenbestandteile statt. Bei Tonmineralen wird eine Adsorption vor allem dann bevorzugt, wenn ein Kation in hydratisierter oder nicht hydratisierter Form von der Größe her ideal in dessen Zwischenschichträume paßt. Beispiel hierfür sind Mg^{2+}, NH_4^+ und K^+, die bevorzugt in aufweitbare Schichtsilikate eingebaut werden können.

Die organischen Bodenanteile besitzen eine hohe Selektivität für zweiwertige gegenüber einwertigen Ionen, wodurch die Bindungsstärke eines Kations im Boden auch davon abhängig ist, welche Zusammensetzung ein Boden und die Bodenlösung hat. Ziechmann & Müller-Wegener (1990) geben für Adsorption von Metallkationen an synthetische *Huminstoffe* folgende Reihenfolge an (von schwächerer zu stärkerer Adsorption):

$Mn^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+} < Fe^{3+}$.

Für die wichtigsten Kationen kann eine Reihenfolge steigender Bindungsstärke in *Böden* angegeben werden (Scheffer & Schachtschabel 1984):

$Na^+ < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} > Al^{3+}$.

Wenn Kationen mit besserer Adsorbierbarkeit in der Bodenlösung auftauchen, dann sorgen sie dafür, daß die Kationen mit geringerer Bindungsstärke von den Adsorptionsplätzen freigesetzt und statt dessen die Kationen mit höherer Bindungskraft angelagert werden; Aluminium-Ionen in der Bodenlösung sorgen also dafür, daß Ca, Mg, K und Na ihre Sorptionsplätze verlassen und in Lösung gehen.

Die Haftfähigkeit von Schwermetall-Ionen (alle Metalle mit einer Dichte > 5 g/cm^3) in *Böden* ist höher als die von Erdalkali-Ionen in folgender Reihenfolge (Förstner & Müller 1974):

$Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$.

1.2 Anionen

Böden können auch Anionen adsorbieren, wenn auch in viel geringerem Maße als Kationen. Dies ist vor allem im Hinblick auf die anionisch auftretenden Nährstoffe und Schadstoffe wichtig.

Eine unspezifische Adsorption erfolgt durch einen positiven Ladungsüberschuß von Bodenpartikeln. Dieser Ladungsüberschuß entsteht aber nicht durch isomorphen Ersatz der Zentralkationen von Tonmineralen, sondern durch Anlagerung eines zusätzlichen Protons an eine AlOH oder Fe-OH-Gruppe der Oberfläche, ist also stark vom pH-Wertabhängig. An Plätzen pH-abhängiger variabler Ladung, z. B. an Fe- und AI-Oxiden und -Hydroxiden sowie an organische Substanzen und Allophane, können Anionen unspezifisch sorbiert werden. Das Anion ist in diesem Fall aber nur relativ locker gebunden und kann leicht ausgetauscht oder bei steigendem pH desorbiert werden.

Bestimmte Anionen, besonders Phosphat, Molybdat, Sulfat und Arsenat, werden aufgrund ihrer hohen Affinität zu den Al- und Fe-Ionen der Bodenpartikel spezifisch sorbiert. Als Bindungspartner kommen daher vor allem die amorphen Al- und Fe-Oxide und -Hydroxide, die Allophane, die kristallinen Eisenminerale und die Seitenflächen der Tonminerale in Frage. Unter gleichen Bedingungen nimmt die Bindungsfestigkeit von Anionen in der folgenden Reihenfolge ab (Mattheß 1990):

Phosphat ($PO4^{3}$-) > Arsenat (AsO_4^{3-}) > Silikat (SiO_4^{4-}) > Molybdat (MoO_4^{2-}) » Sulfat (SO_4^{2-}) > Chlorid (C1-) = Nitrat (NO_3-).

In dieser Reihenfolge werden Chlorid, Nitrat und zum Teil auch Sulfat unspezifisch gebunden. Die spezifisch gebundenen Anionen dringen in die Koordinationshülle der Al- und Fe-Atome ein, indem sie OH- und OH_2-Liganden verdrängen. Spezifische Adsorption kann in einem weiten pH-Bereich stattfinden; diese Anionen haften bedeutend fester als die unspezifisch gebundenen. Zum Teil hängen Anionen- und Kationenadsorption in einem Boden eng zusammen. So bewirkt die Adsorption von Phosphat ein Ansteigen der negativen Ladung der Partikeloberfläche, weil ein H-Ion von einer der P-OH-Gruppen abdissoziieren kann. An dieser Stelle kann sich ein anderes Kation anlagern; die Kationenaustauschkapazität eines Bodens kann also durch die Adsorption von Phosphat ansteigen. Die spezifisch gebundenen Anionen verlagern sich mit der Zeit immer mehr in das Partikelinnere, von wo sie dann nur sehr schwer wieder gelöst werden können. Das ist der Grund für den langsamen Verlust der Pflanzenverfügbarkeit z. B. von Phosphat.

Negative variable Ladung der Bodenpartikel entsteht dadurch, daß durch den Anstieg der OH-Konzentration in der Bodenlösung H-Ionen von der Austauscheroberfläche abgezogen werden. Analog entsteht eine positive

Oberflächenladung durch zunehmende Protonisierung bei Anstieg der H-Ionen-Konzentration in der Bodenlösung. Der Ladungsnullpunkt dieser Reaktionen liegt bei einem Boden-pH-Wert von etwa 8. Daher werden Anionen mit steigendem pH-Wert immer schlechter, unspezifisch gebundene sogar oberhalb des Ladungsnullpunktes gar nicht mehr adsorbiert (Abb. 46).

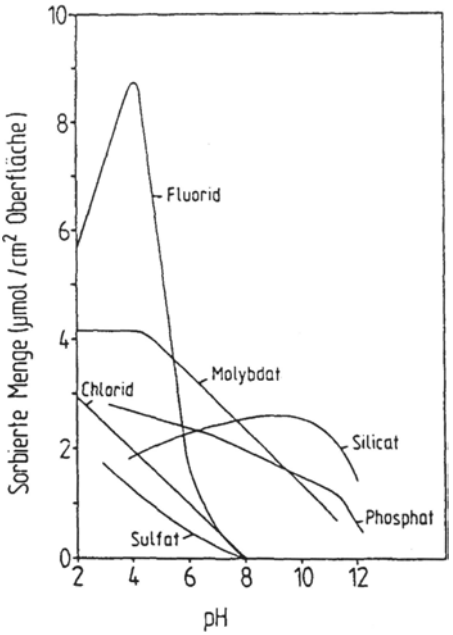


Abb. 46: Adsorption verschiedener Anionen durch Goethit (FeOOH) in Abhängigkeit vom pH (nach Hingston 1972).

Die Abstoßung von Anionen oder negativ geladener Kolloid-Teilchen durch ebenfalls negativ geladene Tonteilchen führt zu einem bevorzugten Transport der Anionen in den Makroporen eines Grundwasserleiters, so daß sie in Ausnahmefällen im Mittel sogar schneller als das Grundwasser transportiert werden können (Mattheß 1990).

2. *Organische Verbindungen*

Verglichen mit den anorganischen Kationen und Anionen gibt es für die organischen Verbindungen im Boden eine noch größere Vielfalt an Wechselwirkungen und Bindungsmöglichkeiten.

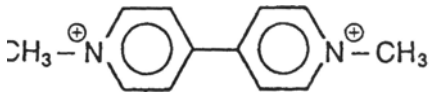
Auch organische Stoffe kommen in wäßriger Bodenlösung in dissoziierter Form (Kationen und Anionen), meist jedoch in undissoziierter Form vor. Die dissoziierten organischen Substanzen verhalten sich ganz ähnlich wie die

anorganischen Ionen, unterscheiden sich von diesen hauptsächlich durch die Größe der organischen Moleküle. Dadurch kann eine eventuell geringere Adsorption an den Bodenbestandteilen resultieren, als von der Ladung her anzunehmen wäre (Ziechmann & Müller-Wegener 1990). Die ungeladenen Substanzen gehen andere Bindungsarten ein.

In wäßriger Lösung geladene organische Verbindungen

Einige organische Verbindungen reagieren im Boden basisch, neigen also dazu, H^+-Ionen (Protonen) aufzunehmen. Sie hinterlassen dabei in der wäßrigen Lösung die basisch wirkenden OH^--Ionen und werden selbst zu Kationen, für die an den negativ geladenen Oberflächen der Bodenbestandteile eine Vielfalt an Bindungsmöglichkeiten existieren. Die gebundene Menge entspricht wie bei den anorganischen Kationen der Kationenaustauschkapazität des jeweiligen Bodens. Die auf ihr Verhalten im Boden am besten untersuchten organischen Verbindungen sind die Pestizide, die sich deshalb als Beispiel anbieten. Typische kationische (basische) Herbizide sind Paraquat (1,l'-Dimethyl1-4' -dipyridilium-dikation, Abb. 47 a) und Deiquat (l,1'-Ethylen-2,2'-bipyridilium-dikation, Abb. 47 b).

a)



b)

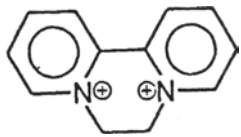


Abb. 47: Chemische Struktur zweier kationischer Herbizide: a) Paraquat, b) Deiquat.

Saure organische Verbindungen geben in wäßriger Lösung Protonen ab und werden selbst zum Anion. Diese Anionen werden im Boden schlechter gebunden als Kationen, da sie von den negativ geladenen Bodenbestandteilen abgestoßen werden. Abb. 48 zeigt einige basische und einige sauer reagierenden Herbizide mit ihren pK-Werten. Der pK-Wert wird immer für die saure Reaktion angegeben, also für die Abspaltung eines Protons von der Verbindung: starke Säuren haben niedrige pK-Werte, während starke Basen hohe pK-Werte aufweisen. Der pK-Wert ist ein Maß für den Dissoziationsgrad der Säure und damit auch ein Maß für den in Bodenlösung als Ion vorliegenden Anteil der jeweiligen Substanz.

Die pK-Werte in Abb. 48 sind stets für einen Ablauf der Reaktion in der Schreibweise von links nach rechts angegeben, also für die Abgabe eines Protons, was einer sauren Reaktion in wäßriger Lösung gleichkommt. Eine ungeladene Ursprungssubstanz wird bei dieser Darstellungsform im Boden zu einem Kation (basische Reaktion), wenn sie auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung auftaucht, und zu einen Anion (saure Reaktion), wenn sie auf der linken Seite der Reaktionsgleichung steht. Atrazin und Amitrol (B) sind somit Basen, wobei Amitrol im Boden in höheren Anteilen als Kation vorliegt als das Atrazin. Sowohl 2,4-D als auch 2,4,5-T (R-COOH) sind Säuren, wobei 2,4-D im Boden stärker dissoziiert ist als 2,4,5-T. Zum Vergleich sind zwei weitere im Boden vorkommende Verbindungen dargestellt, die schwache Kohlensäure und der stark basische Ammoniak.

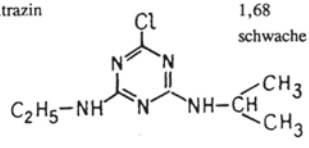
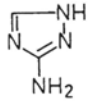
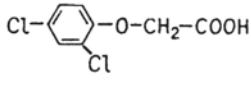
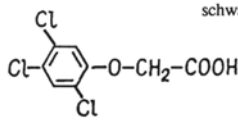
Substanz	pK-Wert	Reaktion
Atrazin 	1,68 schwache Base	$BH^+ \rightleftarrows B + H^+$
Amitrol 	4,17 stärkere Base	$BH^+ \rightleftarrows B + H^+$
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 	2,80 starke Säure	$R\text{-}COOH \rightleftarrows R\text{-}COO^- + H^+$
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure 	3,46 schwächere Säure	$R\text{-}COOH \rightleftarrows R\text{-}COO^- + H^+$
Zum Vergleich:		
NH_3 (Ammoniak)	9,26 starke Base	$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$
H_2CO_3 (Kohlensäure)	6,37 schwache Säure	$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+$

Abb. 48: Chem. Struktur, pK_S-Werte und Reaktionen einiger Herbizide in der Bodenlösung (aus Ziechmann & Müller-Wegener 1990, verändert).

In Bodenlösung neutrale organische Verbindungen

In der Bodenlösung neutrale organische Verbindungen geben weder Protonen ab noch nehmen sie welche auf. Diese Moleküle werden durch Nebenvalenzkräfte mit geringerer Bindungsenergie, vor allem durch Wasserstoffbrückenbindungen, festgehalten. Diese Bindungsart kommt immer dann zustande, wenn ein Wasserstoffatom mit einem elektronegativeren Partner (Sauerstoff = O) verbunden ist. Im Boden kommen hier verschiedene Möglichkeiten in Frage.

Möglich ist eine Verbindung der H-Atome von funktionellen Gruppen der organischen Verbindung (besonders OH- und NH2-Gruppen) mit Sauerstoffatomen an der Oberfläche der Tonminerale (Abb. 49 a). Dort befinden sich auch Hydroxygruppen, deren Wasserstoffatome den Sauerstoffatomen der organischen Verbindungen eine Bindungsmöglichkeit bieten (Abb. 49 b). Auch die organische Substanz des Bodens weist an der Oberfläche häufig Hydroxygruppen auf.

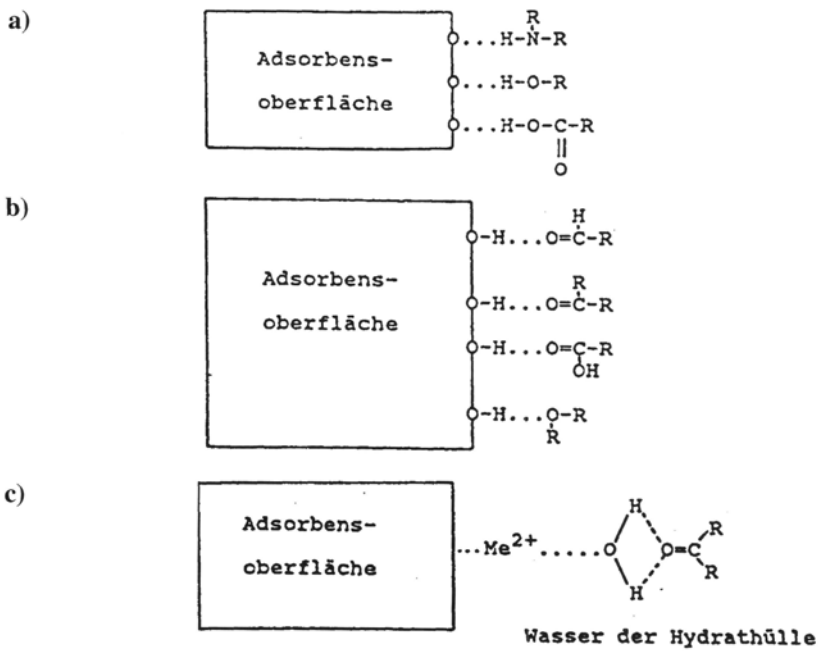


Abb. 49: Sorptionsplätze für nichtionische organische Substanzen an Bodenbestandteilen; dargestellt ist hier die Struktur der verschiedenen funktionellen Gruppen, R ist ein organischer Molekülteil, der sehr vielgestaltig sein kann (aus Ziechmann & Müller-Wegener 1990).

An Tonminerale adsorbierte Metallkationen besitzen eine Hydrathülle aus polaren Wassermolekülen, die sich mit ihrer negativen „Sauerstoffseite“ dem Kation zuwenden. Dadurch können an die H-Atome dieses Hydratwassers Sauerstoffatome von organischen Stoffen gebunden werden (Abb. 49 c). Diese Bindungen sind um so fester, je stärker die Hydratwasser-Moleküle durch das Kation polarisiert werden.

Einzelne Wasserstoffbrückenbindungen haben eine eher geringe Bindungskraft, aber viele organische Moleküle (z. B. Pestizide) sind in der Lage, mehrere dieser Bindungen gleichzeitig auszubilden, wodurch dann doch sehr feste Bindungen entstehen, besonders mit den organischen Substanzen des Bodens. Wie so eine vielzähnige Bindung dann aussieht, ist in Abb. 50 dargestellt, in der ein Huminstoffmolekül über verschiedene Bindungsarten mit der Oberfläche eines Tonminerals verbunden ist. In ähnlicher Weise werden auch andere organische Verbindungen mit Bodenbestandteilen verknüpft.

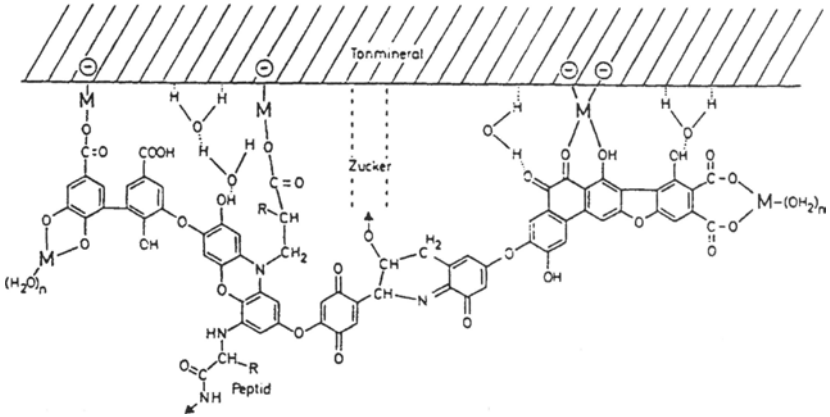


Abb. 50: Schema der Bindung eines Huminstoffmoleküls an die Oberfläche eines Tonminerals (M = Metallkation) (nach Scheffer & Schachtschabel 1984).

Neben Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt die Festlegung organischer Schadstoffe an der Bodenmatrix auch in Form von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen, die sehr stabil sein können. Als Elektronenspender dienen Moleküle, die leicht ionisierbar sind (z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe), Moleküle mit freien Elektronenpaaren (z. B. Amine, Alkohole und Ether) oder polare Moleküle (z. B. Alkylhalogenide). Als Elektronenacceptor kommen vor allem Neutralmoleküle in Frage, die in der Lage sind, Elektronen in ein unbesetztes Molekülorbital aufzunehmen, z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, bei denen die H-Atome durch elektrophile Substituenten, wie $-NO_2$ oder -O, ersetzt sind.

Wegen der großen Zahl von Einflußgrößen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Schadstoffe je nach Bodenart und Schadstoff sehr unterschiedlich. Sie wird, bezogen auf die Abstandsgeschwindigkeit der Wasserfront, als Verzögerungs- oder Retardationsfaktor angegeben. Obwohl sich einige Parameter, wie das Sorptionsverhalten einer Boden-Wirkstoff-Kombination, charakterisieren lassen, ist es nicht möglich, die tatsächliche Wanderungsgeschwindigkeit rein rechnerisch zu bestimmen. Das Verhalten von Schadstoffen im Boden wird daher meist experimentiell auf folgende Weise ermittelt:

In Schüttelversuchen wird die Sorption einer Substanz durch eine bekannte Menge Boden gemessen. Aus dem Verteilungsverhältnis zwischen Boden und Bodenlösung eines Schadstoffs nach Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes läßt sich der Verteilungskoeffizient ermitteln, indem die Bodenlösung mit steigenden Konzentrationen der zu testenden Substanz dotiert wird; danach wird bestimmt, wieviel der Substanz am Boden haftet und wieviel in der Lösung verbleibt. Zwischen der Konzentration im Boden und der Konzentration in der Lösung aufgetragen besteht in der Regel ein mathematischer Zusammenhang in Form einer einfachen Geraden, deren Funktion sich durch eine graphische Darstellung oder eine Regressionsrechnung ermitteln läßt,

entweder in linearer Funktion:

$$c_B = k_D \times c_L$$

wobei:

c_B = an Boden sorbierte Stoffmenge (in µg/g)
c_L = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (in µg/ml)
k_D = Steigung der Geradenfunktion

oder in einer Potenzfunktion:

$$\log c_B = \log k_{Fr} \times 1/n \log c_L$$

wobei:

$\log k_{Fr}$ = der Punkt, wo die durch Logarithmieren der Daten erzielte Gerade die y-Achse (Ordinate) schneidet,
$1/n$ = Steigung dieser Geraden.

Das Sorptionsverhalten einer Böden-Wirkstoff-Kombination läßt sich dann durch die Konstanten der passenden Gleichung ausdrücken, also durch k_D, k_{Fr} und l/n. Die Adsorption ist um so stärker, je größer die Konstanten k_D, bzw. k_{Fr} sind. Man kann die auf diese Weise ermittelten Funktionen dazu verwenden, die maximale Aufnahmefähigkeit eines

Bodens für eine bestimmte Substanz zu bestimmen, indem man für z. B. die in Wasser maximal lösliche Konzentration in die Gleichung einsetzt und dann errechnet oder auf graphischem Weg ermittelt, welche Konzentration pro kg Boden festgelegt wird. Abb. 51 zeigt ein Beispiel für die Adsorption von drei verschiedenen leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) an Torf. Hier ergibt sich ein linearer mathematischer Zusammenhang zwischen der Konzentration in der Bodenlösung und dem adsorbierten Anteil, denn die Meßpunkte lassen sich ohne Logarithmieren durch Geraden verbinden. Der k_DWert von Tetrachlorethen ist im Vergleich am höchsten, dann folgen Trichloethen und 1,1,1-Trichlorethan.

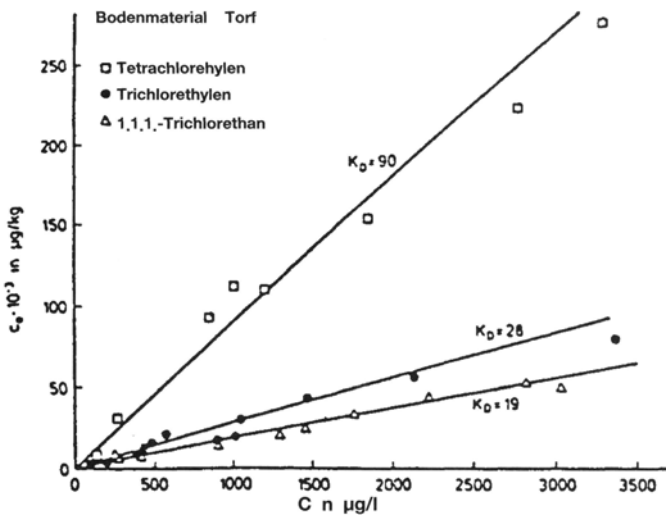


Abb. 51: Adsorptionsisothermen von Tetra-, Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg 1983).

Möglich ist natürlich auch ein Vergleich der Adsorption desselben Wirkstoffs an verschiedene Böden oder Bodenhorizonte.

Als Maß für die Sorptionseigenschaften organischer Sorptive hat sich auch das Oktanol/Wasser-Verteilungsverhältnis bewährt:

$$k_{OW} = c_{Oct} : c_W \qquad c = \text{Konzentration in mg/l.}$$

Der k_{OW}-Wert wird ebenfalls experimentell bestimmt, indem zu testende organische Substanz mit einem Gemisch aus Oktanol und Wasser geschüttelt wird, bis sich ein Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Die Gleichgewichtslage kann dann durch die Analyse der Konzentration in beiden oder auch nur in einer Phase bestimmt werden. Organische Substanzen mit einem hohen k_{OW}-Wert, mit hoher Lipophilität also, weisen

immer eine niedrigere Wasserlöslichkeit auf. Chiou et al. (1977) haben diesen Zusammenhang anhand einiger wichtiger unpolarer organischer Substanzen gezeigt (Abb. 52).

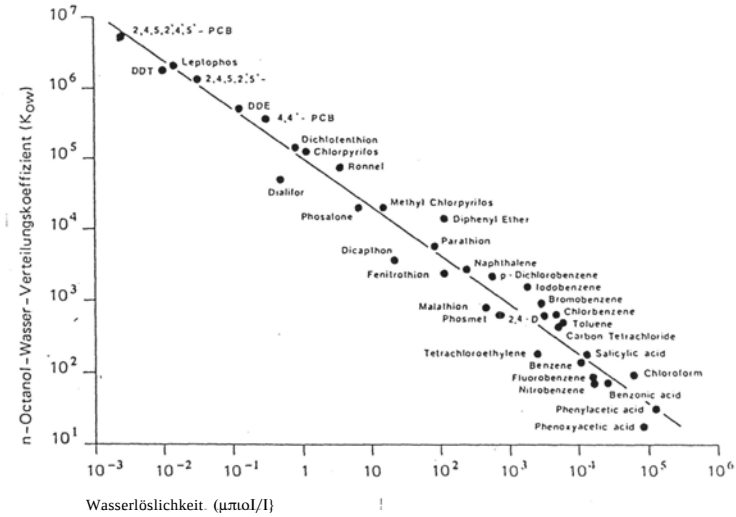


Abb. 52: Zusammenhang zwischen dem n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und der Wasserlöslichkeit wichtiger unpolarer organischer Verbindungen (nach Chiou et al. 1977).

Für leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe wurde empirisch ein Zusammenhang zwischen dem k_{OW}-Wert und dem K_D-Wert ermittelt (Schwarzenbach et al. 1981):

$$k_D = 3{,}09 \times f_{OC} \times k_{OW}^{0{,}72},$$

dabei ist:

f_{OC} = org. geb. Kohlenstoff einer Bodenprobe (in g) geteilt durch das Gesamtgewicht der Probe (in g),

die in eingeschränkter Form zur groben Abschätzung für Substanzen geeignet sind, deren Sorption nur an der organischen Substanz erfolgt.

Mit den k_D-Werten lassen sich auch die Retardierungsfaktoren abschätzen nach der Formel:

$$R = 1 + (\rho : n_e) \times ko$$

wobei:

R	=	Retardierungsfaktor
ρ	=	Schüttdichte der Sediments (z. B. 2000 kg/m^3)
n_e	=	effektive Porosität (z. B. 0,2).
k_D	=	Verteilungskoeffizient in cm^3/g.

Um die Ergebnisse von Schüttelversuchen vergleichbar zu machen, wurde die OECD-Richtlinie 106 geschaffen, die ein Verhältnis zwischen Boden und Lösung von 1:5 vorschreibt, so daß Bodenpartikel und Schadstoff in Flüssigkeit suspendiert bzw. gelöst sind, wobei sie ständig umgeschüttelt werden. Die Daten werden hierdurch zwar vergleichbar, aber durch diese nicht sehr wirklichkeitsnahen Bedingungen sind die in Schüttelversuchen erlangten Ergebnisse nur eingeschränkt auf das Freiland übertragbar.

- Mit Säulenversuchen läßt sich das Ausbreitungsverhalten wirklichkeitsnah ermitteln, wenn das interessierende Bodenmaterial in seiner natürlichen Struktur als sogenannter Bodenmonolith eingebracht wurde. Bei möglichst naturnaher Beregnung wird Verlagerung, Adsorption und Abbau der Schadstoffe in der Bodensäule untersucht. Wegen der geringen Wanderungsgeschwindigkeit dauern Säulenversuche unter ungesättigten Bedingungen bei naturgetreuer Beregnung jedoch viele Monate oder sogar mehrere Jahre. Durch Zirkulationsverfahren unter gesättigten Bedingungen kann die Versuchsdauer wesentlich verkürzt werden; hierbei werden dann aber eher die Verhältnisse im Grundwasserleiter und nicht im ungesättigten Oberboden simuliert. In Säulenversuchen sind die Verzögerungsfaktoren jedoch direkt meßbar und daher schon eher auf die Verhältnisse im Freiland übertragbar.

- Am aussagekräftigsten sind zweifellos Felduntersuchungen, wobei die Schadstoffe möglichst kontrolliert auf die Bodenoberfläche aufgetragen und Bodenproben aus verschiedenen Tiefen in bestimmten Zeitabständen entnommen und auf die Schadstoffe untersucht werden. Hiermit können unter natürlichen Bedingungen die Eindringtiefen und damit auch die Wanderungsgeschwindigkeiten ermittelt werden. Bei Freilanduntersuchungen tritt das Problem auf, daß sie immer sehr langfristig angelegt sein müssen, da beispielsweise in einem ausgesprochen trockenen Sommer kein repräsentatives Ergebnis erzielt werden kann. Außerdem ist es im Feldversuch schwieriger, kontrollierte Bedingungen wie eine gleichmäßige Ausbringung der Substanzen zu schaffen und den Anteil, der durch Verdunstung, Verwehung und Abspülung verloren geht oder neu dazukommt, zu bestimmen.

I. Potentielle Grundwasserkontaminanten

A. Kontaminationen in Friedenszeiten

Umfassende Erkenntnisse über das Verhalten von Stoffen im Untergrund wurden in der Vergangenheit anhand zahlreicher verunreinigender Stoffgruppen gewonnen und eingehend beschrieben. Die Liste solcher potentiell verunreinigenden Stoffe oder Stoffgruppen, die im Grundwasser schon nachgewiesen und beschrieben wurden, ist sehr lang (Tab. 15).

Tab. 15: Liste der wichtigsten im Untergrund auftretenden Schadstoffe.

Anorganische und radioaktive Stoffe:	Anorganische Agrochemikalien Spurenelemente Radionuklide
Organische Schadstoffe:	Kohlenwasserstoffe leichtflüchtige Lösungsmittel schwerflüchtige Chlorverbindungen Phenole polyzyklische Aromaten organische Stickstoffverbindungen organische Schwefelverbindungen Komplexbildner Pestizide

Eine der für die Wasserversorgung aus Grundwasser am frühesten entdeckten und untersuchten Gefahren war die Verunreinigung mit Mineralöl z. B. aus den zahlreichen nach dem Krieg im gewerblichen und privaten Bereich angelegten Heizöltanks.

Vielerorts wurden mit Stoffeinträgen in den Untergrund aus Mülldeponien, Industriealtlasten und undichter Kanalisation sowie nach Transportunfällen unangenehme Erfahrungen gemacht (Abb. 53).

Das Eindringen von Agrochemikalien, also von Dünge- und Pflanzenschutzmitteln, in den Untergrund bis in das Grundwasser wurde in den zurückliegenden Jahren weltweit beobachtet und verfolgt.

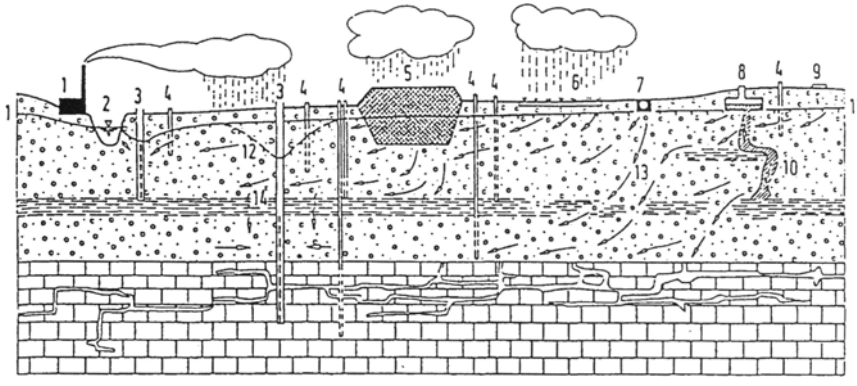


Abb. 53: Boden, Unterboden, Aquifer-Kontaminationsquellen und -wege (nach Langguth & Toussaint 1991).

1: Emissionsquelle
2: Oberflächenwasser
3: Versorgungsbrunnen
4: Pegel
5: Mülldeponie
6: Landw. genutzte Flächen
7: Leck in der Kanalisation
8: Lager mit organischen Problemstoffen, z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe
9: Verkehrswege (Gleise und Straßen)
10: Verschmutzung in flüssiger Phase
11: Freie Grundwasseroberfläche
12: Haftwasser
13: Gesättigte Zone
14: Halbdurchlässige Gesteinsschicht

Sehr viele Erkenntnisse über das Verhalten von Metallionen wurden an Radionukliden gewonnen, die mit den langanhaltenden radioaktiven Niederschlägen nach den großen Kernwaffentestserien und erneut nach dem kurzen, aber recht intensiven Fallout aus dem Tschernobylunfall auf die Erdoberfläche gelangten.

Erfahrungen über das Verhalten von grundwasserverunreinigenden Stoffen im Untergrund liegen auch aus Untersuchungen über die Vorgänge bei der Wassergewinnung durch Uferfiltration und künstliche Grundwasseranreicherung vor.

Betrachtet man diese Vorgänge, so ist schon die Zufuhrart dieser Schadstoffe unterschiedlich: Bei den Radionukliden und Agrochemikalien handelt es sich um einen großflächigen Auftrag auf die Erdoberfläche und den in unserer Region meist vorliegenden Bewuchs; dagegen erfolgt die Zufuhr bei den Verunreinigungen durch Mineralöl, aus Mülldeponien und Industriealtlasten direkt in den Untergrund. Auch bei der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung werden die oberen Bodenschichten in der Regel umgangen.

Die interessierenden Schadstoffe gelangen als echte oder kolloidale wässrige Lösung, suspendiert oder sogar „in Phase“ in das Grundwasser und werden dann in diesem weitertransportiert, gegebenenfalls in Richtung auf eine Trinkwassergewinnungsanlage – einen Brunnen, eine Sickergalerie oder auch eine gefaßte Quelle.

Will man die Gefährdung des daraus gewonnenen Trinkwassers abschätzen, so muß man die Transportvorgänge kennen, sowohl

- die Bewegung des Wassers im Untergrund als auch
- den Transport der Schadstoffe im Verhältnis zu dieser Wasserbewegung.

Je nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften (Moleküle, Ionen, Polarität, pK_s-Wert) werden die Stoffe im Oberboden und in der ungesättigten Zone

- mechanisch abfiltriert,
- an organischen Substanzen, besonders Huminsäuren, adsorbiert und von diesen komplex gebunden,
- in die lebende Biomasse, also in die Organismen eingelagert, die in den obersten 30 cm des Bodens neben Pflanzenwurzeln normalerweise einen Anteil von etwa 15 %, (also pro Kubikmeter Boden etwa 150 kg) ausmachen, wovon 40% Bakterien (einschließlich Actinomyceten) und weitere 40% Pilze sind,
- in anorganische Gitterstrukturen von Silikaten, Oxiden und Carbonaten von Eisen, Mangan und Calcium eingebaut oder
- bei der Bildung unlöslicher Verbindungen im Untergrund mitgefällt.

Zusätzlich können die Konzentrationen der in den Boden gelangten Substanzen dort aufgrund ihrer spezifischen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie z. B. eine hohe Flüchtigkeit oder gute mikrobielle Abbaubarkeit zu unschädlichen Verbindungen, verringert werden.

Diese verschiedenen Vorgänge und Eigenschaften sollen im folgenden Abschnitt für die wichtigsten bereits in Friedenszeiten im Grundwasser aufgetretenen Schadstoffe besprochen werden.

1. Nitrat und Phosphat

Stickstoff (N) und Phosphor (P) gehören zu den Hauptnährstoffen von Pflanzen, die diese Nährstoffe zum Aufbau ihrer Körpersubstanz benötigen. Die moderne intensiv betriebene Landwirtschaft macht es notwendig, daß diese Nährstoffe in Form von mineralischem (Kunstdünger) oder organischem Dünger (Jauche, Gülle) dem Boden in solchen Mengen zugeführt werden, daß die angebauten Pflanzen ausreichend Nährstoffe für ihr Wachstum verfügbar haben. In Düngern sind diese Nährstoffe

meist in Form von Nitrat (NO_3-) und Phosphat (PO_4^{3-}) enthalten, gebunden an Kalium (K^+) oder Calcium (Ca^{2+}), die ebenfalls zu den lebenswichtigen Nährstoffen für Pflanzen gehören.

Der Boden besitzt eine gute Adsorptionsfähigkeit für positiv geladene Teilchen (Kationen). Für Stoffe mit negativer Ladung (Anionen), zu denen auch Nitrat und Phosphat gehören, existieren hingegen nur sehr beschränkte Neigungen zur Anlagerung (vgl. Kap. II.B. 1.1: Kationen). Diese allgemeine Bodeneigenschaft kann aber je nach eingebrachtem Ion sehr verschieden sein; so stellt Nitrat eine große Gefahr für das Grundwasser dar, während Phosphat eher Oberflächengewässer gefährdet. Die Hintergründe hierfür sollen im folgenden kurz beleuchtet werden.

So werden o-Phosphat-Anionen durch die organischen und anorganischen Anteile im Boden gebunden: in organischer Bindungsform (bis zu 50%), in neutralen bis alkalischen Böden als Calciumphosphat und in sauren Böden als Aluminium- und Eisenphosphat (schwer lösliche Salze). Ein durch Düngung verursachter Überschuß wird im Boden in dieser Weise schnell festgelegt, so daß er kaum über die Bodenpassage in das Grundwasser gelangen kann. Um pflanzenverfügbar zu sein, und damit die volle Düngerwirkung entfalten zu können, muß er durch mikrobielle Abbauvorgänge erst wieder aus den organischen Bindungen gelöst werden, sofern Phosphat nicht durch Absinken der Phosphat-Konzentration in der Bodenlösung und das Einstellen eines neuen chemischen Gleichgewichtes aus den anorganischen Bindungsplätzen wieder freigegeben wird. Der Anteil des Phosphateintrags in die Gewässer durch die Mineraldüngung beträgt etwa 7 % und durch die Landwirtschaft insgesamt 27 % (Heintz & Reinhardt 1991). Die Verteilung der Quellen des Phosphateintrags in die Oberflächengewässer in den Jahren 1975 und 1987 ist in Abb. 54 dargestellt. Der Phosphateintrag ist vor allem darin begründet, daß die intensive Landwirtschaft eine verstärkte Bodenerosion begünstigt, wobei mit der obersten Bodenschicht unter anderem auch Phosphat abgeschwemmt wird. Die Eigenschaft von Phosphat, im Boden festgelegt zu werden, hat also leider auch eine Kehrseite. Eine zusätzliche Gefahr geht bei Phosphat-Mineraldüngern davon aus, daß sie aus den Phosphat-Lagerstätten einen nicht unerheblichen Anteil der giftigen Schwermetalle Cadmium und Arsen mitbringen (Merian 1984). Cadmium kann sich aufgrund seiner guten Adsorbierbarkeit im Boden anreichern und über die Pflanzen vom Menschen aufgenommen oder durch saure Boden-pH-Werte mobilisiert werden und so in das Grundwasser vordringen.

Phosphat stellt bis zu 40 Gewichtsprozent eines Vollwaschmittels (Enthärtungsmittel), heute allerdings deutlich weniger als früher. Zusammen mit den anderen Haushalts-Abwässern gelangen diese Phosphate in die Kläranlagen, wo sie nur ungenügend aus dem Wasser entfernt werden

können, wenn nicht eine spezielle Phosphat-Reinigungsstufe existiert. Auch auf diese Weise kommen Phosphate in die Oberflächengewässer und führen zu Überdüngung, Eutrophierung und gegebenenfalls sogar zum „Umkippen“ von Seen.

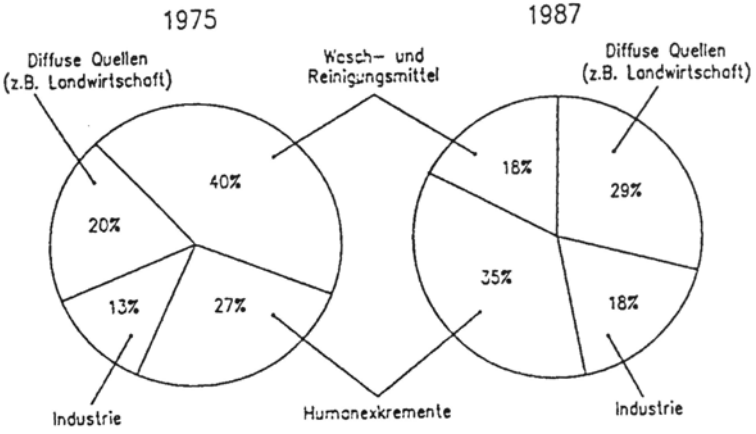


Abb. 54: Die Verteilung der Quellen des Phosphateintrags in die Oberflächengewässer in den Jahren 1975 und 1987 (aus Heintz & Reinhardt 1991).

Bei Stickstoffeinträgen in die Gewässer kann mit 34,5 % die Landwirtschaft als Hauptverursacher genannt werden. Abb. 55 zeigt die Stickstoffeinträge in die Oberflächengewässer und ihre Verursacher, wobei der Eintrag durch landwirtschaftliche Betätigung nochmals differenziert wurde.

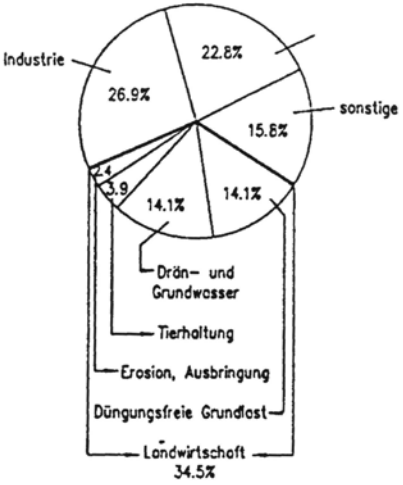


Abb. 55: Gesamtstickstoffeinträge in die Oberflächengewässer der BRD (aus Heintz & Reinhardt 1991).

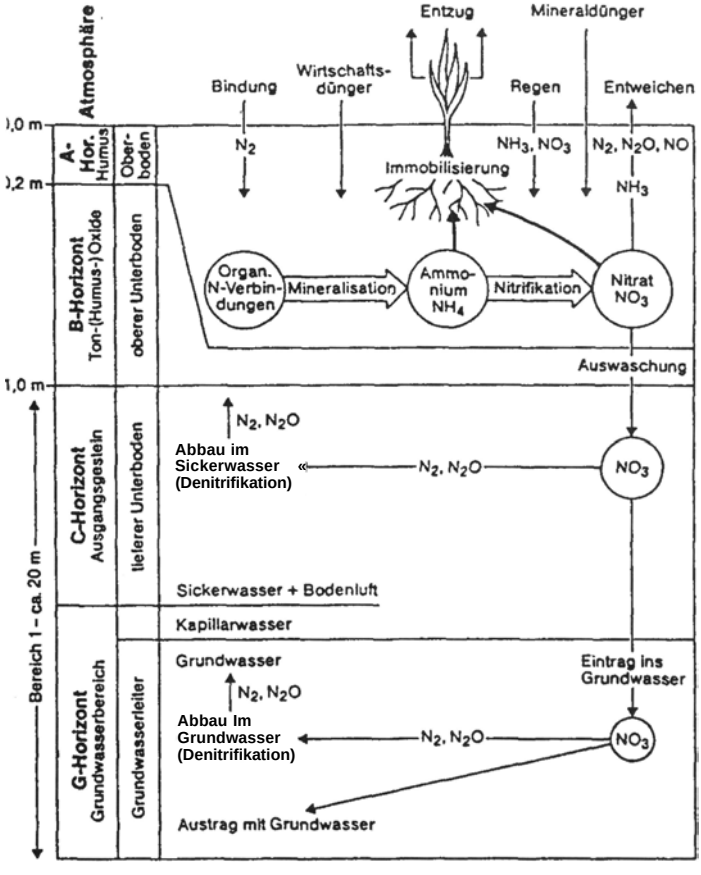


Abb. 56: Stickstoffumsatz **im Boden und Grundwasserbereich (aus Industrie verband Agrar 1990).**

Das durch Düngemittel auf den Boden aufgebrachte Nitrat verhält sich im Boden völlig anders als das Phosphat (Abb. 56). Es wird nicht an feste Bodenbestandteile gebunden, sondern vielmehr nur durch den sehr viel langsameren Einbau in die Körpersubstanz von Pflanzen und Tieren aus der Bodenlösung entfernt. Der Rest wird etwa zu gleichen Teilen durch Bodenorganismen in elementaren Stickstoff überführt; es kann als Gas aus dem Boden entweichen (Denitrifikation) oder in das Grundwasser ausgewaschen. Der Boden besitzt also keine Depotmöglichkeiten für Nitrat. Daher führt beispielsweise eine Überdüngung oder Düngerausbringung zum falschen Zeitpunkt in jedem Falle zu einer weiteren Grundwasserbelastung durch Nitrat. Abb. 57 zeigt den Einfluß der Jahreszeit auf die Nitratauswaschung in das Grundwasser. Hier wird besonders deutlich, wie fatal sich eine Düngerausbringung in der vegetationslosen Winterzeit auf das Grundwasser auswirkt.

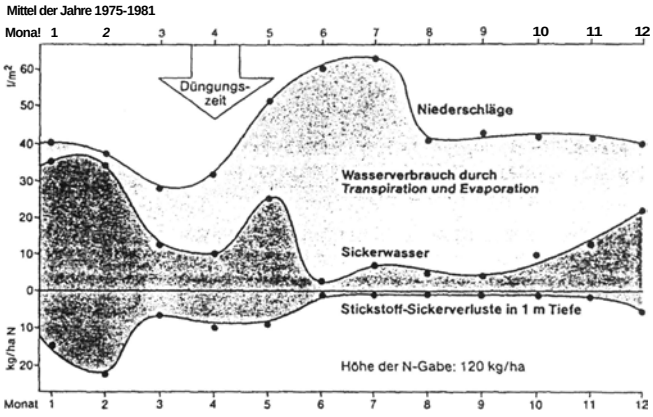


Abb. 57: Einfluß der Jahreszeit auf den Nitrateintrag in das Grundwasser (aus Industrieverband Agrar 1990).

Unter diesen Aspekten wird auch klar, daß die Form der Landnutzung den Nitratgehalt des Grundwassers beeinflußt. So weist das unter einer Waldfläche versickernde Wasser einen wesentlich geringeren Nitratgehalt auf als das unter einer Ackerfläche versickernde (Abb. 58).

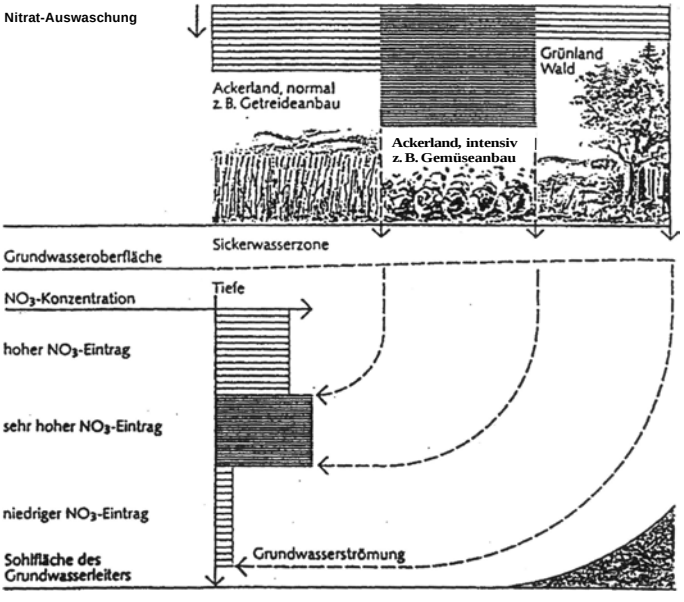


Abb. 58: Einfluß der Bodennutzung auf die Nitrat-Auswaschung (nach Jedicke 1989).

Von der WHO wurde eine tägliche Aufnahmemenge von 3,65 mg Nitrat pro kg Körpergewicht für vertretbar erklärt. Die Toxizität von Nitrat selbst ist also relativ gering; jedoch ist eine toxikologische Wirkung der durch biologische Aktivitäten entstehenden Folgeprodukte Nitrit und der Nitrosamine nicht auszuschließen. Abb. 59 zeigt ein Schema der möglichen gesundheitlichen Auswirkungen von Nitrat.

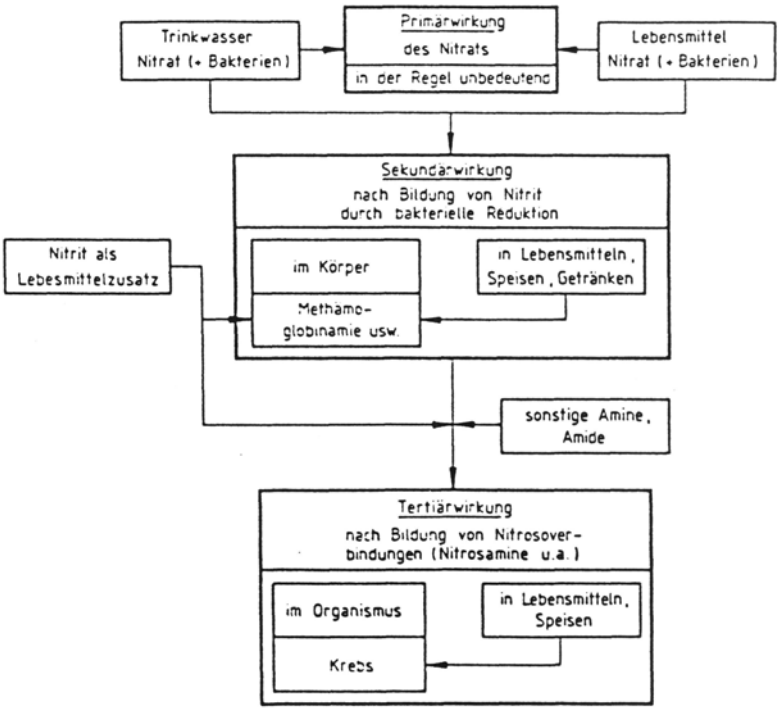


Abb. 59: Gesundheitliche Wirkung von Nitrat beim Menschen (nach Petri 1976).

Die Umwandlung von Nitrat in Nitrit findet nur unter bestimmten Voraussetzungen statt: so ist für eine Umwandlung im Körper das Enzym Nitrat-Reduktase erforderlich, das von Nitrat-reduzierenden Bakterien hergestellt wird. Diese befinden sich z. B. in der Mundhöhle, im Darmtrakt und in Lebensmitteln, wenn diese nicht hygienisch zubereitet oder nicht kühl aufbewahrt wurden. Der Umfang der Nitrit-Bildung hängt von der Nitrat-Konzentration und der Keimbesiedlung des Ingestinaltraktes ab; eine deutliche Nitrit-Bildung setzt jedoch erst bei einer Keimdichte von 10^6 pro ml ein, und es können dann bis zu 7 % der aufgenommenen Nitrat-Menge zu Nitrit reduziert werden (Stephany & Schuller 1978). Bei Kleinkindern ist die Nitrat-Reduktion stets auf den Darmtrakt beschränkt, wird aber vor allem dann festgestellt, wenn die Darmflora pathologisch verändert ist (Nieder 1985, Toussaint & Würkert 1982).

Kinder besitzen im Säuglingsalter (erste 6 Monate) noch einen beträchtlichen Anteil des fetalen Hämoglobins (HbF), des roten Blutfarbstoffs. Dieses auf die Funktionsfähigkeit im Mutterleib abgestimmte Hämoglobin läßt sich durch Anlagerung von Nitrit besonders leicht blockieren und steht dann für den Sauerstofftransport nicht mehr zur Verfügung. Wenn auf diese Weise mehr als 3,0-3,2% des roten Blutfarbstoffes außer Funktion gesetzt sind, beginnt die vitale Gefährdung des Säuglings, die sich durch eine Cyanose („Blausucht"), die Methämoglobinämie bemerkbar macht. Für die Nitratzufuhr bei Säuglingen in diesem Alter ist das Trinkwasser die wichtigste Quelle; daher sind die Methämoglobingehalte bei jungen Säuglingen direkt abhängig vom Trinkwassernitratgehalt des Heimatortes (Tab. 16, Würkert 1977).

Tab. 16: Methämoglobingehalte beim jungen Säugling in Abhängigkeit vom Trinkwassernitratgehalt des Heimatortes (nach Würkert 1977).

Trinkwasser mg NO_3/l	Met-Hb %	Anzahl	%
0– 10	1,7	53	55,2
11– 30	2,3	15	15,6
31– 50	2,4	12	12,5
51–100	3,5	12	12,5
> 100	6,6	4	4,1
Summe	–	96	100,0

Es zeigte sich aber, daß nicht der Nitratgehalt des Trinkwassers allein zu höheren Werten führt, sondern erst ein Zusammenwirken mit bakteriellen Verunreinigungen der Nahrung. Erst eine entsprechende Darmerkrankung des Säuglings führt bedrohliche Zustände herbei, weil nur dann ausreichend viel Nitrat reduziert werden kann.

Organische Stickstoff-Nitrosoverbindungen (Nitrosamine) zählen neben Aflatoxin B_1, das von in Lebensmitteln wachsenden Schimmelpilzen gebildet wird, zu den potentesten bekannten Carcinogenen. In Abhängigkeit von ihrer chemischen Struktur, der Applikationsart und der Dosierung können sie in praktisch allen wesentlichen Organen des Säugeorganismus bösartige Tumore erzeugen (Preussmann 1982). Untersucht wurden hier vor allem Dimethyl- und Diethylnitrosamin. Nitrosamine können im Körper gebildet werden, wenn die geeigneten Nahrungsbestandteile zugeführt werden (Sander & Bürkle 1969). Hierbei reagieren sekundäre und tertiäre Amine (Abb. 60 a, b, c), die in Nahrungsmitteln enthalten sind, mit Nitrit bzw. dem daraus gebildeten N_2O_3 zu verschiedenen Nitrosaminen (Abb. 60 d) (Sander 1982).

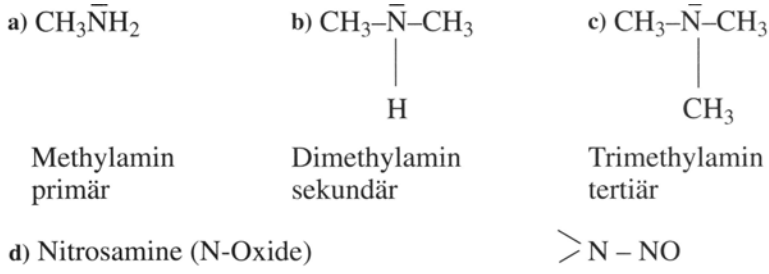


Abb. 60: Primäre (a), sekundäre (b) und tertiäre (c) Amine und die Grundstruktur der Nitrosamine (d) (aus Latscha & Klein 1990).

Wegen des für die Reaktion besonders günstigen pH-Wertes ist die Nitrosamin-Synthese im Magen erleichtert. Es erhöht sich die Nitrosaminausbeute bei sekundären Aminen mit dem Quadrat der Nitritkonzentration, bei tertiären Aminen sogar mit der dritten Potenz. Daher ist die Nitritverfügbarkeit für die Entstehung dieser krebserzeugenden Substanzen von außerordentlicher Bedeutung (Sander 1982). Jede Verminderung der Nitrat- und Nitritbelastung des Menschen wird also die durch Nitrosoverbindungen ausgehende Gefahr herabsetzen (Sander 1982). Die Nitrosaminsynthese läßt sich durch Ascorbinsäure („Vitamin C“) sehr ausgeprägt hemmen (Mirvish et al. 1972).

2. *Schwermetalle und Arsen*

Als Schwermetalle werden die Metalle bezeichnet, die eine Dichte über 5 g/cm^3 besitzen. Hierzu gehören Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Cadmium (Cd), Blei (Pb), Thallium (Tl) und Quecksilber (Hg). Einige dieser Metalle sind in geringen Konzentrationen lebensnotwendig (essentielle Metalle, z. B. Fe, Cu und Zn), andere werden nicht von Lebewesen benötigt (nichtessentielle Metalle, z. B. Cd, Tl, Pb und Hg). Diese können schon in weit geringeren Konzentrationen eine toxische Wirkung entfalten als die essentiellen Metalle (Abb. 61).

Die toxische Wirkung ist außer von der Menge auch davon abhängig, ob das Metall in einer chemischen Verbindung vorliegt, die vom Körper aufgenommen werden kann, also in gut wasser- oder fettlöslicher Form. So ist flüssiges Quecksilber nicht unmittelbar toxisch, während es als Methylquecksilberchlorid (CH_3HgCl) ein starkes Gift ist (Merian 1984).

Schwermetalle sind von Natur aus nur in geringen Konzentrationen in der Umwelt zu finden. Durch die verschiedenen menschlichen Aktivitäten (z. B. Erzabbau und -Verarbeitung, Verbrennen von Steinkohle, Klärschlamm und Müll (Cd, Hg, Pb), Düngemittelherstellung und -anwendung (Cd), Zementherstellung (Tl, Cd), Anlage von Deponien und Verwendung von blei-

haltigem Treibstoff) werden sie verstärkt in die Atmosphäre, die Hydrosphäre und die Pedosphäre eingetragen. Da sich die Schwermetalle nicht – wie viele andere Umweltchemikalien – chemisch oder biologisch abbauen lassen, reichern sie sich vor allem in Böden und in den Sedimenten der Gewässer an. Aus den Böden und Sedimenten werden die Schwermetalle zum Teil durch Pflanzen und Tiere wieder aufgenommen und geraten so in den Nahrungskreislauf. Schwermetallverbindungen neigen zur Akkumulation in organischer Substanz, so daß sie in der Nahrungskette bis zum Menschen in immer höheren Konzentrationen auftreten (z. B. Quecksilbervergiftung in Minamata, Japan, durch Akkumulation von Methylquecksilber in Fischen). Aus den Flußsedimenten können die Metalle z. B. durch chemische Komplexbildner wie Tenside (z. B. EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure) remobilisiert werden und möglicherweise in das Trinkwasser gelangen (Frimmel 1982).

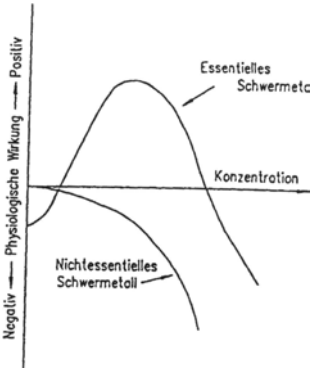


Abb. 61: Physiologische Wirkung von Schwermetallen als Funktion ihrer Konzentration (aus Heintz & Reinhardt 1991).

Als Kationen sind die oft über die Luft transportierten und deponierten Schwermetalle unter normalen Bodenbedingungen fest an die organische Substanz oder an die Tonminerale des Bodens gebunden oder in Form von schwerlöslichen Salzen festgelegt, so daß eine Verlagerung bis in den Grundwasserbereich nur sehr langsam stattfindet. Nur bei einer unterirdischen Deponierung von Abfallstoifen ist durch die dort herrschenden pH-Werte und Redoxvorgänge mit einer Mobilisierung von giftigen Schwermetallen und ihrem Eintritt in das Grundwasser zu rechnen (vgl. Kapitel ΙΠ. A. 11: Deponien).

Allerdings können die Schwermetalle in einem sauren Bodenmilieu (pH-Werte unter 5), die in natürlich sauren Böden (z. B. Podsol) vorkommen und zunehmend durch die Auswirkungen der sauren Niederschläge entstehen, in Lösung gehen und bis in das Grundwasser transportiert werden. Abb. 62 zeigt die pH-abhängige Löslichkeit von Blei, Cadmium und Zink im Boden. Alle drei Schwermetalle lösen sich im sauren Bereich weitaus stärker als bei neu-

tralen oder basischen pH-Werten; außerdem nimmt die Löslichkeit, und damit die Mobilität im Boden in der Reihenfolge Blei – Cadmium – Zink zu.

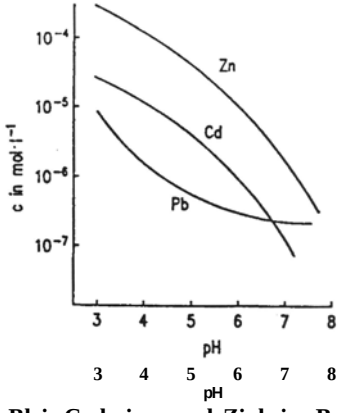


Abb. 62: Löslichkeit von Blei, Cadmium und Zink im Boden als Funktion des pH-Wertes (nach Heintz & Reinhardt 1991).

Der Transport von Schwermetallen in das Grundwasser ist ein Vorgang, der sich innerhalb längerer Zeiträume abspielt; er stellt gegenwärtig noch kein akutes Problem dar, könnte sich in der Zukunft aber neben den immer höher werdenden Schwermetallkonzentrationen in Böden zu einem entwickeln. Abb. 63 zeigt ein Schema des Kreislaufs von Schwermetallen in der Umwelt mit den wichtigsten anthropogenen Quellen, Zwischenlagern, die die Schadstoffe nur kurzfristig speichern und senken, in denen Schwermetalle längerfristig festgelegt werden und sich anreichern können.

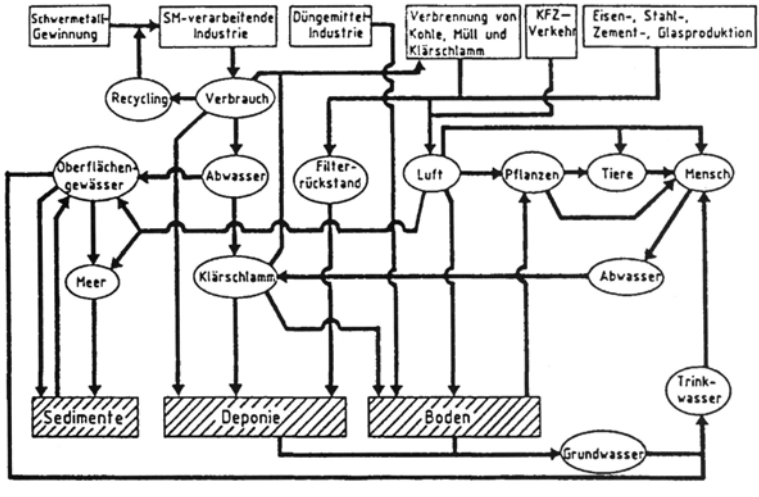


Abb. 63: Kreislauf der Schwermetalle (nach Heintz & Reinhardt 1991).

Im allgemeinen sind Schwermetallverbindungen in der niedrigeren Oxidationsstufe leichter wasserlöslich (Fe, Mn); einige Schwermetalle (Vanadium, Molybdän, Uran) können jedoch in reduzierter Form, also in niedrigeren Oxidationsstufen, schwerer wasserlösliche Verbindungen bilden als in der höheren (Weber 1990). Daher kann in einem durch Schwermetalle verunreinigten Boden und im Grundwasser eine Sanierung mit Rezirkulation des gereinigten Wassers zu einer ständigen Nachlösung schwer löslicher Schwermetallverbindungen führen, denn das rezirkulierte Wasser wirkt durch den Luftsauerstoff oxidierend. Bei der Sanierung kann man sich zunutze machen, daß Schwermetalle schwerlösliche Sulfide bilden (Löslichkeitsprodukte von ZnS = 1×10^{-23}, CdS = 8×10^{-27}, HgS = 2×10^{-52} mol/l). Zu diesem Zweck leitet man über Schluckbrunnen schwefelhaltige Reduktionsmittel in den Untergrund ein, meist Natriumsulfid (Na_2S) oder Schwefelwasserstoff (H_2S), und fördert das Wasser an geeigneter anderer Stelle wieder. Bei Wiedereinstellung von oxidierenden Bedingungen nach der Sanierung sind geringfügige Rücklösungen der Sulfide möglich, aber der größte Teil bleibt im Untergrund festgelegt (Mattheß & Weßling 1990). Unter oxidierenden Bedingungen werden Schwermetalle in der Regel in Form von schwerlöslichen Hydroxiden ausgefällt.

Arsen ist ein natürlicher Bestandteil von sulfidischen Erzlagerstätten, von Kohle und Erdöl und kommt daher geogen bedingt in regional unterschiedlichen Mengen vor. Dann ist es meist in Verbindungen wie Realgar (AS4S4), Auripigment (As_2S_3), Rotnickelkies (NiAs) oder Arsenkies (FeAsS), in Verbindung mit einem Metall als Arsenat ($MeAsO_4$) oder in gediegener Form anzutreffen. In der oxidierenden Zone solcher Lagerstätten können zahlreiche Elemente, wie Schwefel, Arsen, Selen, Chrom, Vanadium, Molybdän, Wolfram und Uran, leicht lösliche komplexe Anionen bilden. Sie sind im oxidierenden Bereich geochemisch besonders beweglich und daher in betroffenen Regionen im Grundwasser anzutreffen, z. B. in der Maxquelle von Bad Dürkheim, wo 17 mg/1 Arsen enthalten sind (Mattheß & Weßling 1990). Eisen und Mangan hingegen werden als zweiwertige Kationen oder kolloidal transportiert, während sie in oxidierender Umgebung sogar in verhältnismäßig saurer Lösung als Hydroxide ausgefällt werden. Sie können sich daher im Grenzbereich reduzierender zu oxidierenden Bedingungen anreichern.

Arsen ist als Vertreter der Halbmetalle in seiner dreiwertigen Form akut besonders toxisch, verursacht bei langanhaltender niedriger Dosierung Haut- und Leberkrebs und besitzt außerdem teratogene und mutagene Wirkung (Merian 1984). Arsentrioxid oder Arsenik (As_2O_3) ist ein sehr giftiges, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das aber in Magensäften sehr gut löslich ist und zudem geschmacklos sein soll und deshalb jahrhundertelang als Mordgift verwendet wurde. Arsenik und auch die Salze der Arsensäure (H_3AsO_4), die Arsenate, finden Anwendung als Insektizide

(Latscha & Klein 1984), Kaliumarsenit ($KAsO_2$) wird zur Entkeimung von Boden benutzt und Arsenpentoxid (As_2O_5) als Entlaubungsmittel und als Holzschutzmittel eingesetzt (Merian 1984). Einer der Gründe für die Giftigkeit vieler Arsen-Verbindungen ist, daß Arsen im menschlichen Körper in bestimmten Verbindungen Phosphor ersetzen kann. Dort ist es dann aber nicht in der Lage, die biologisch wichtige Rolle des Phosphors zu übernehmen, was tödliche Konsequenzen hat. Die akute LD_{50} von Arsentrioxid, Arsenpentoxid, Kaliumarsenit und Natriumarsenit liegt für Ratten bei 8 bis 140 mg/kg; für den Menschen sind 0,15 bis 0,3 g tödlich.

Arsen gelangt aber auch beim Verbrennen von Braun- und Steinkohle aus arsenhaltigen Pestiziden und aus Abfall-Ablagerungen auf und unter die Erdoberfläche. Von dort aus kann es in gelöster Form das Grundwasser erreichen. Als Arsenat-Anion (AsO_4^{3}-) wird Arsenin geeigneten Böden durch seine hohe Affinität zu Fe-Ionen an Bodenpartikel spezifisch gebunden. Im anaeroben Milieu kann Arsenat mikrobiell methyliert und dann in die sehr giftigen Di- und Trimethylarsin umgesetzt werden, die sich allerdings leicht wieder oxidieren lassen (Bailey et al. 1978).

Um Arsenverbindungen im Boden zu fixieren und damit einen Weitertransport im Grundwasserbereich zu unterbinden, kann die Tatsache genutzt werden, daß Arsen unter bestimmten Voraussetzungen sowohl in dreiwertiger als auch in fünfwertiger Form schwer lösliche Verbindungen bilden kann. Unter reduzierenden Bedingungen bildet sich das schwer lösliche Arsensulfid (As_2S_3). Im oxidierenden Milieu entsteht in Gegenwart von dreiwertigem Eisen bzw. zweiwertigem Mangan (Mangan wird leichter reduziert als Eisen, vgl. Kapitel II.A.2.2.2: Oxide und Hydroxide) Eisenarsenat ($FeAsO_4$) bzw. Manganarsenat $Mn_3(AsO_4)_2$- Wenn in einem Aquifer reduzierende Bedingungen (negatives Redoxpotential, kein freier Sauerstoff) herrschen, Arsen also in dreiwertiger und Eisen in zweiwertiger Form in einem Grundwasser gelöst sind, kann durch Herstellung oxidierender Bedingungen (z. B. durch Zugabe von $KMnO_4$-Lösung, Mattheß & Weßling 1990) Arsen und Eisen oxidiert werden, und es bildet sich das schwer lösliche Eisenarsenat (Löslichkeitsprodukt von $5{,}7 \times 10^{-21}$ mol/l).

3. Radioaktive Kontaminationen

Für die biologische Wirksamkeit radioaktiver Substanzen sind neben physikalischen Eigenschaften, hier vor allem die Art der Strahlen, ihre Energien und entsprechenden Reichweiten in dem Medium und die Halbwertszeiten, auch biochemische Faktoren, wie effektive Aufenthaltszeiten und Verteilung im Körper, ausschlaggebend. Physikalisch lassen sich vor allem α, β- und γ-Strahlen unterscheiden. Die wesentlichen Merkmale dieser Strahlenarten sind in Tab. 17 aufgelistet. Die Energien der γ- und β-Strahlung bewe-

gen sich in ähnlichen Bereichen, die der α-Strahlung liegt etwa um den Faktor 5 höher. Die Energieabgabe auf ihrer Flugbahn ist durch die unterschiedlichen Massen und Ladungen der Teilchen sehr verschieden, und damit auch ihre Reichweite. Die energiereichen α-Strahlen erzeugen eine dichte Ionisation und besitzen deshalb die geringsten Reichweiten, was zur Folge hat, daß sie bei äußerer Bestrahlung die Haut nicht durchdringen können. Werden jedoch α-Strahler inkorporiert, so wirken sie sehr intensiv und schädigend auf Zellen und Gewebe ein; die Reichweite in Gewebe ist der in Wasser vergleichbar.

Tab. 17: Eigenschaften der α-, β- und γ-Strahlung (aus Haberer 1989).

Strahlung	α	β	γ
Strahlenart	Korpuskeln		Elektromagnetische Welle
	He-Kerne	Elektronen	
Ladung	2+ (pos)	− (neg)	0
Masse	4	1/2000	0
Energie	diskret	Kontinuum ($\bar{E} \simeq 0{,}3 \cdot$ max.)	diskret
Häufiger Energiebereich in MeV	4–9	0,1–2	0,02–1,5
Relative Ionisationsdichte	10^4	10^2	1
Reichweite in cm je nach Energie	maximale	maximale	mittlere
in Luft	1 ... 10	$10^2 \ldots 10^3$	$10^3 \ldots 10^4$
in Wasser	$10^{-2} \ldots 10^{-1}$	$10^{-2} \ldots 2$	$1 \ldots 10^2$

Bei der Kernspaltung entsteht ein vielfältiges radioaktives Spaltgemisch mit sehr unterschiedlichen Halbwertszeiten, wobei es sich hauptsächlich um β-Strahler handelt. Wieviel eines bestimmten Nuklids bei der Spaltung entsteht, ist von der Bildungswahrscheinlichkeit oder Spaltausbeute abhängig. Diese Ausbeute unterscheidet sich bei Spaltung von Uran 235 und Plutonium 239 geringfügig (Abb. 64), weshalb die entstehenden Mengen von Nukliden bestimmter Massenzahlen differieren. So entstehen z. B. bei der Spaltung von Uran 235 nur 0,1 % Spaltprodukte mit der Massenzahl 119, während bei der Spaltung von Plutonium 239 0,2% diese Masse besitzen.

Auf diese Weise entstehen über 200 verschiedene Radionuklide der Ordnungszahlen zwischen 30 (Zink) und 65 (Terbium) mit Massenzahlen zwischen 72 und 161, die aufgrund ihres Neutronenüberschusses instabil sind. Durch Aussendung energiereicher Elektronen (ß-Strahlung) werden diese Neutronen zu Protonen, die Massenzahl bleibt und die Ordnungszahl steigt an, bis ein stabiler Zustand erreicht ist. Die Halbwertszeiten dieser Zerfälle sind meist kurz und bewegen sich zwischen Bruchteilen von Sekunden

und etwa 30 Jahren. Die Radiotoxizität der einzelnen Nuklide läßt sich in Form von Dosisfaktoren beschreiben. Für Trinkwasser sind vor allem diejenigen Spaltnuklide relevant, die in größeren Mengen entstehen (hohe Spaltausbeute) und deren Halbwertszeiten weder sehr kurz noch sehr lang sind. Bei sehr kurzen Halbwertszeiten ist die spezifische Aktivität zwar hoch, aber schon weitgehend abgeklungen (nach 5 Halbwertszeiten auf 3 %), bis sie mit dem Trinkwasser zum Menschen gelangen kann. Bei sehr langen Halbwertszeiten ist die spezifische Aktivität ohnehin sehr gering, so daß nur bei Einnahme großer Mengen mit höheren Strahlungsdosen gerechnet werden muß.

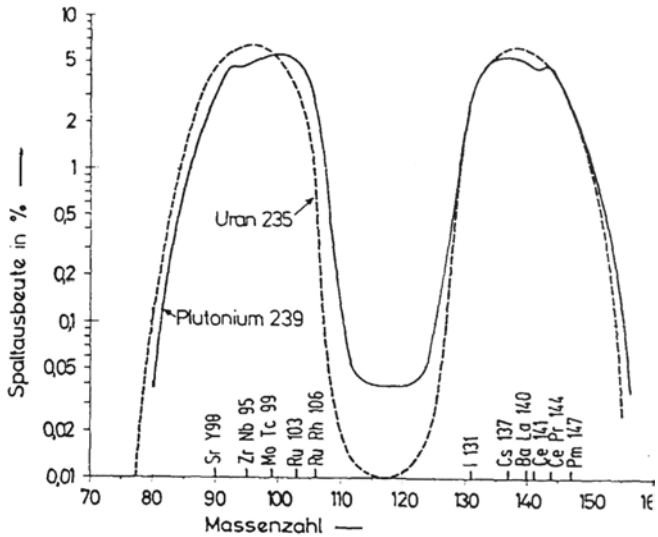


Abb. 64: Kumulative Spaltausbeuten der bei der Spaltung von Uran 235 und Plutonium 239 mit thermischen Neutronen gebildeten Spaltprodukte (aus Haberer 1989).

Neben den Erfahrungen mit Kernwaffenversuchen bot der Unfall in Tschernobyl im Mai 1986 die wohl spektakulärste Studienmöglichkeit zum Verhalten von künstlichen Radionukliden und ihrem Gefährdungspotential für das Grundwasser. Abb. 65 zeigt das in einem Kernreaktor vorhandene Kerninventar in Abhängigkeit von der Betriebszeit. In einem Reaktor stellt sich für die kurzlebigen Spaltprodukte nach kurzer Betriebsdauer ein Gleichgewicht zwischen Entstehung und Zerfall ein (etwa nach dem 3-fachen der Halbwertszeit), so daß deren Aktivität von da an konstant bleibt; die längerlebigen Spaltprodukte dagegen zerfallen in einem Reaktor langsamer als sie entstehen, so daß deren Aktivität mit der Betriebszeit ständig zunimmt.

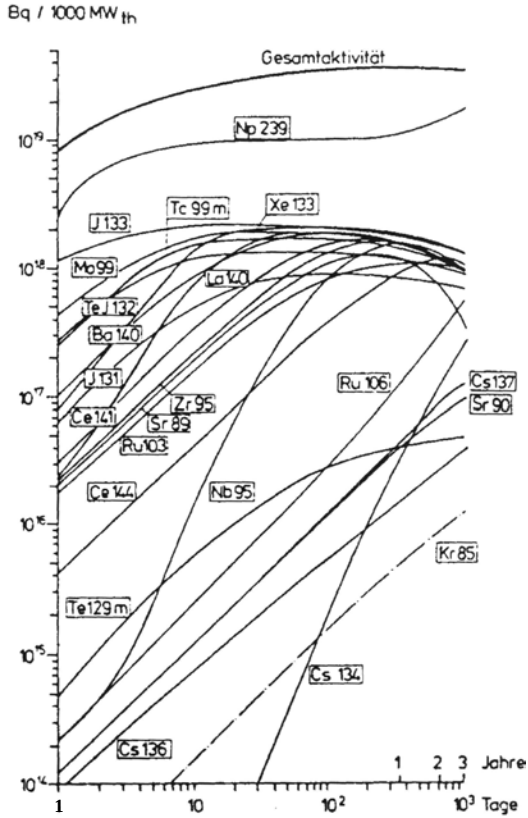


Abb. 65: Kerninventar eines 1000 MW_{th}-Druckwasserreaktors in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Reaktors (aus Haberer 1989).

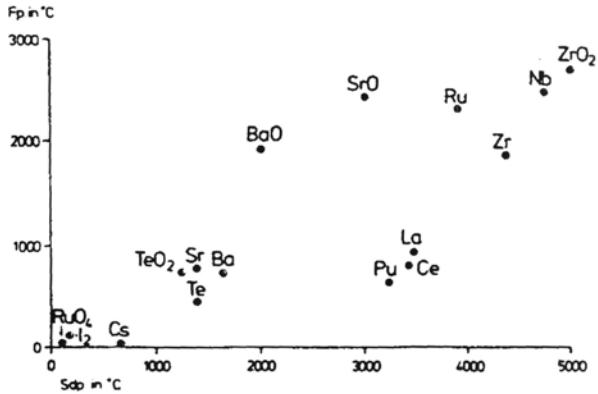


Abb. 66: Festpunkte und Siedepunkte wichtiger als Spaltprodukte auftretender Elemente und Oxide (aus Haberer 1989).

Bei einem Reaktorunfall werden aus diesem Inventar abhängig von den herrschenden Temperaturen vor allem die leichter flüchtigen Nuklide mit niedrigen Fest- und Siedepunkten entweichen und diese sind es auch, die über weitere Strecken verfrachtet werden können. Abb. 66 zeigt die Fest- und Siedepunkte relevanter Elemente.

Entsprechend dieser Eigenschaften werden bei verschiedener Schwere eines Störfalls verschiedene Mengen an radioaktiven Spaltprodukten freigesetzt. Tab. 18 zeigt die Freisetzung des Kerninventars bei verschiedenen Freisetzungskategorien (FK) laut der „Deutschen Risikostudie Kernkraftwerke“ im Vergleich mit dem Unfall in Tschernobyl und in Windscale.

Tab. 18: Radionuklidfreisetzung im Vergleich der Risikostudie Kernkraftwerke und der Störfalle in Tschernobyl und Windscale (aus Haberer 1989).

Freisetzungskategorie		Freisetzung in % des Kerninventars						
Abkürzg.	Beschreibung	Kr, Xe	Br, J	Rb, Cs	Te, Sb	Sr, Ba	Ru, Rh, Co, Mo, Tc	La, Y, Zr, Nb, Ce, Pr, Nd, Np, Pu, Am, Cm
FK 1	Dampf-Explosion	100	79	50	35	7	38	0,26
FK 2	Leck im S-Behälter 300 mm Ø	100	40	29	19	3,2	1,7	0,26
FK 3	Leck im S-Behälter 80 mm Ø	100	6,3	4,4	4	0,5	0,3	0,05
FK 4	Leck im S-Behälter 25 mm Ø	100	1,5	0,5	0,5	0,06	0,04	0,007
Tschernobyl-Unfall		100	20	10–13	15	4,0–5,6	2,3–2,9	2,3–3,2
Windscale-Unfall			12	7,5	7,5	0,02	0,7	0,03

Die aus dem Kernkraftwerk in Tschernobyl freigesetzten Radionuklide wurden in höhere Luftschichten (bis 1500 m) getragen und dann mit den Luftströmungen vor allem nach Nord- und Westeuropa verfrachtet. Der Durchgang der radioaktiven Wolke dauerte nur wenige Tage, so daß die Folgen allein dieses Durchzugs gering gewesen wären. Als problematisch erwies sich der trockene Fallout der radioaktiven Aerosole (20%) und vor allem die nasse Deposition mit dem Regen (Washout 80%), die zu erheblichen Belastungen des Bodens und der Pflanzen führten (bis 3×10^5 Bq/m^2).

Im Hinblick auf die Gefährdung von Grund- und Trinkwasser waren einzelne der in Tschernobyl freigesetzten Radionuklide aufgrund ihrer Halbwertszeiten und der in Umlauf gebrachten Menge relevant (in abnehmender Wichtigkeit): Jod 131, Cäsium 137 und 134, Strontium 90, Ruthenium 103, Jod 132, Barium 140, Lanthan 140, Cäsium 136, Zirkon 95, Tellur 129m, Tellur 132, Technetium 99m und Molybdän 99. Hierbei wurden 90% der zusätzlichen Strahlenbelastung nur durch die drei erstgenannten Nuklide verursacht (Kaul 1987). Es stellt sich also die Frage, inwieweit diese Stoffe in das Grundwasser gelangen können.

Jod reichert sich in der menschlichen Schilddrüse an und ist aufgrund seiner hohen Aktivität sehr radiotoxisch. Wegen seines Auftretens als Anion könnte das freigesetzte Radiojod 131 (t_{50} = 8,04 Tage) besonders grundwassergefährdend sein, da es wie Chlorid leicht und schnell bis in das

Grundwasser verlagert werden könnte. Versuche zeigten jedoch, daß Radiojod in Boden und Oberflächengewässern unter Beteiligung von Mikroorganismen eine Verbindung mit organischer Substanz eingeht (Bindung an Phenolgruppen) und damit vor allem in der obersten Bodenschicht zurückgehalten wird (Behrens 1984). Nur unter reduzierenden Bedingungen ist eine Mobilisierung eines Teils des Radiojods möglich. Durch die schnelle Fixierung an die organische Substanz des Untergrunds ist in Anbetracht der relativ kurzen Halbwertszeit von Jod 131 ein Auftreten im Grundwasser in relevanten Mengen nahezu ausgeschlossen.

Cäsium 137 (t_{50} = 30,0 Jahre), Cäsium 134 (t_{50} = 2,06 Jahre) reichern sich im Menschen in inneren Organen wie Milz, Leber und Nieren an, wird aber mit einer biologischen Halbwertszeit von etwa 100 Tagen relativ schnell wieder ausgeschieden, während Strontium 90 (t_{50} = 29,1 Jahre) bevorzugt in Knochen eingebaut wird und lange darin verbleibt (biologische Halbwertszeit von 50 Jahren). Diese Substanzen treten wie die meisten anderen freigesetzten Radionuklide in gelöster Form als Kationen auf; sie verhalten sich im Untergrund entsprechend den stabilen Kationen abhängig von Austauschereigenschaften und pH-Wert des Bodens. Auch die radioaktiven Kationen werden in unterschiedlichem Maße mit sinkendem pH-Wert schlechter sorbiert (Abb. 67).

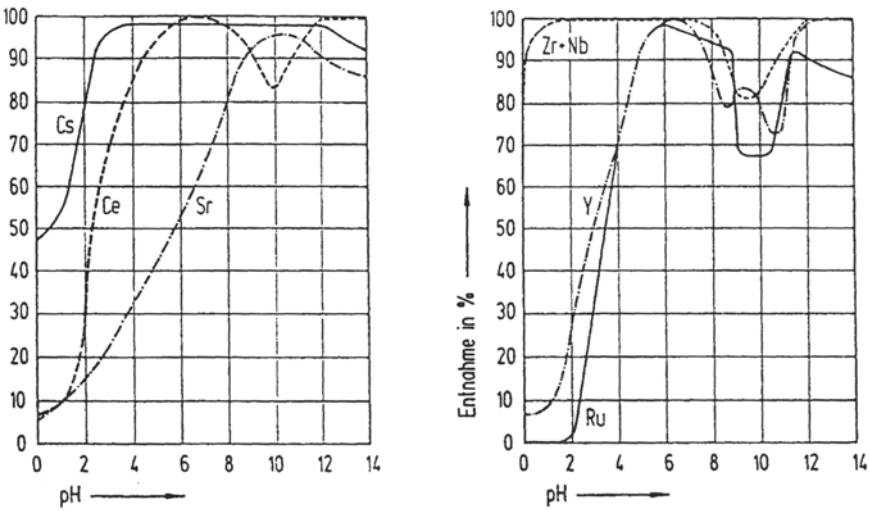


Abb. 67: Einfluß des pH-Wertes auf die Adsorption verschiedener Radionuklide im Boden (nach Brown et al. 1955).

In Säulenversuchen mit einem lehmigen Sand (pH 6,3, KAK 3 mmol/kg, C_{org} 0,8%) wurde Strontium schneller und in größeren Mengen verlagert als Cäsium (Miller & Reitemeier 1963). Bachhuber et al. (1981) erstellten an

Säulenversuchen für einige wichtige Bodenarten folgende Mobilitätsreihe (jeweils von hoher zu geringer Mobilität):

1. Podsol-Braunerde aus Sand:
   Jod > Strontium > Cäsium > Cer,
2. Parabraunerde aus Geschiebemergel:
   Jod > Strontium > > Cer = Cäsium,
3. Braunerde aus Sand:
   Jod = Strontium > Cer = Cäsium.

Auch im Freilandversuch zeigte sich Strontium beweglicher als Cäsium. Steffens et al. (1986) untersuchten dies in einem Podsol und in einer Parabraunerde und stellten fest, daß die Verlagerung im Podsol schneller vor sich ging als in der Parabraunerde (Abb. 68); nach 6 Jahren war das Strontium in Bodentiefen von 40 cm vorgedrungen.

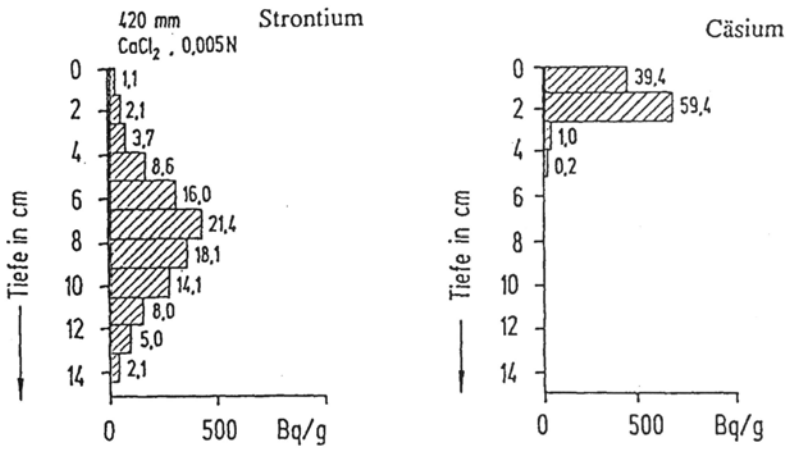


Abb. 68: Verteilung von Strontium 90 und Cäsium 137 in einer Parabraunerde und einem Podsol (nach Steffens et al. 1986).

Die gute Adsorbierbarkeit von Cäsiumionen ist darin begründet, daß sie von ihrer Größe und Polarisierbarkeit besonders gut in die Zwischengitterplätze von Dreischicht-Tonmineralen passen und deshalb spezifisch gebunden werden. Strontium wird vor allem an die Oberflächen von Tonmineralen und organischer Substanz angelagert; es läßt sich z. B. durch Calcium-Kationen wieder verdrängen.

Das Sickerwasser bewegt sich in der ungesättigten Zone je nach Bodenart mit Geschwindigkeiten von Zentimetern bis einigen Metern pro Jahr in den Untergrund. Da die Radionuklide im Vergleich zur Sickerwasserfront zurückgehalten werden, ist ihre Verlagerung noch langsamer. Der Trans-

port der Radionuklide, die nach Passieren der ungesättigten Zone oder durch direkte Injektion in das Grundwasser gelangen, ist in der gesättigten Zone weitgehend von der Durchlässigkeit des Grundwasserleiters und damit von der Grundwasser-Abstandsgeschwindigkeit abhängig. Sie beträgt in Lockergesteinen Zentimeter bis zu wenige Meter pro Tag, ist also um Größenordnungen höher als in der ungesättigten Zone. In Kluftgrundwasserleitern oder Karstgestein können auch Geschwindigkeiten von mehreren Kilometern pro Tag erreicht werden. Auch im Grundwasserbereich kann der Transport der relevanten Radionuklide im Vergleich zu Wasser durch Sorptionsvorgänge verlangsamt werden. Tab. 19 zeigt die Radionuklidgeschwindigkeit (V_R) unter der Annahme, daß es sich um einen sandig bis kiesigen Grundwasserleiter handelt (Abstandsgeschwindigkeiten V_G von 1 m/Tag) mit einer nutzbaren Porosität von 25 %.

Tab. 19: Wanderungsgeschwindigkeiten und Aufenthaltszeiten verschiedener Radionuklide im Aquifer (nach Haberer 1989).

Nuklid	Halbwertzeit t_H	Verteilungskoeffizient K_d in ml/g	Ausbreitungsgeschw. v_R bei v_g = 1 m/d in m/d	Zeit Δt für l = 50 m in a	Anzahl der HWZ $\Delta t/t_H$	Verbliebener Aktivitätsanteil A/A_0
Tc-99	2,75 d	0,1	$6{,}2 \cdot 10^{-1}$	0,22	29	$2 \cdot 10^{-9}$
Sr-90	28,82 a	2	$7{,}6 \cdot 10^{-2}$	1,80	0,062	0,96
Ba-140	12,8 d	3	$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	2,63	75	0
Cs-137	30,17 a	20	$8{,}2 \cdot 10^{-3}$	16,7	0,55	0,68
Ce-144	284,5 d	50	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	41,5	53	0
Pm-147	2,62 a	60	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	50,7	19	$2 \cdot 10^{-6}$
Sm-151	90 a	60	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	50,7	0,56	0,68
Y-91	58,5 d	200	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	165	1000	0
Zr-95	64,1 d	200	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	165	940	0
Pu-239	$2{,}4 \cdot 10^{4}$ a	200	$8{,}3 \cdot 10^{-4}$	165	$7 \cdot 10^{-3}$	1,0

Die Zeiten, die für eine Strecke von 50 m benötigt werden, liegen zwischen 2 und 150 Jahren. Bei den meisten Radionukliden ist in dieser Zeit die Aktivität weitgehend abgeklungen, so daß eine Gefährdung des Trinkwassers aus Grundwasser kaum gegeben ist. Auch hier ist vor allem Strontium 90 eine Ausnahme, da es nach zwei Jahren kaum an Aktivität abgenommen hat, sowie in geringerem Maße das Cäsium 137 und das Samarium 151. Hier dürften sich aber bereits Dispersions- und Diffusionsvorgänge in Form einer starken Verdünnung der ursprünglich eingebrachten Konzentrationen bemerkbar machen.

Es zeigte sich, daß das Grundwasser von kurzfristiger radioaktiver Kontamination gut geschützt ist. Selbst in Karstgebieten wurden nach dem Unfall in Tschernobyl keine künstlichen Radionuklide im Grundwasser gefunden. Lediglich das Regen- und Oberflächenwasser war kurzzeitig durch den direkten Fallout und Washout belastet; die Radionuklide wurden aber sehr schnell in den Grundwassersedimenten festgelegt. Die bei der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Methoden, angefangen bei der Untergrundpassage bei künstlicher Grundwasseranreicherung über Flockung und Enthärtung bis zu Filtration über Sandfilter und Aktivkohle-

filter sind in der Lage, gegebenenfalls noch vorhandene radioaktive Inhaltsstoffe weitgehend zu entfernen. So war nach dem Unfall in Tschernobyl lediglich Trinkwasser aus Regenwasserzisternen, das ohne weitere Aufbereitung verwendet wird, nennenswert radioaktiv belastet.

Aufgrund der Erfahrungen mit den radioaktiven Niederschlägen aus Tschernobyl läßt sich die Aussage treffen, daß unter den möglichen Einwirkungswegen von künstlichen radioaktiven Substanzen auf den Menschen die Belastung über das aus Grundwasser gewonnene Trinkwasser die geringste Rolle spielt.

Neben der durch Unfälle bedingten künstlichen Radioaktivität kann das Grundwasser in bestimmten Regionen auch die radioaktiven Zerfallsprodukte der natürlichen Uran- und Thorium-Zerfallreihen beinhalten. Relativ hohe Gehalte der α-Strahler Radium 226 und Radon 222 und deren Folgeprodukte (Abb. 69), vor allem des β-Strahlers Blei 210 und des α-Strahlers Polonium 210, treten hauptsächlich in Gebieten auf, die geologisch durch Rhyolithe

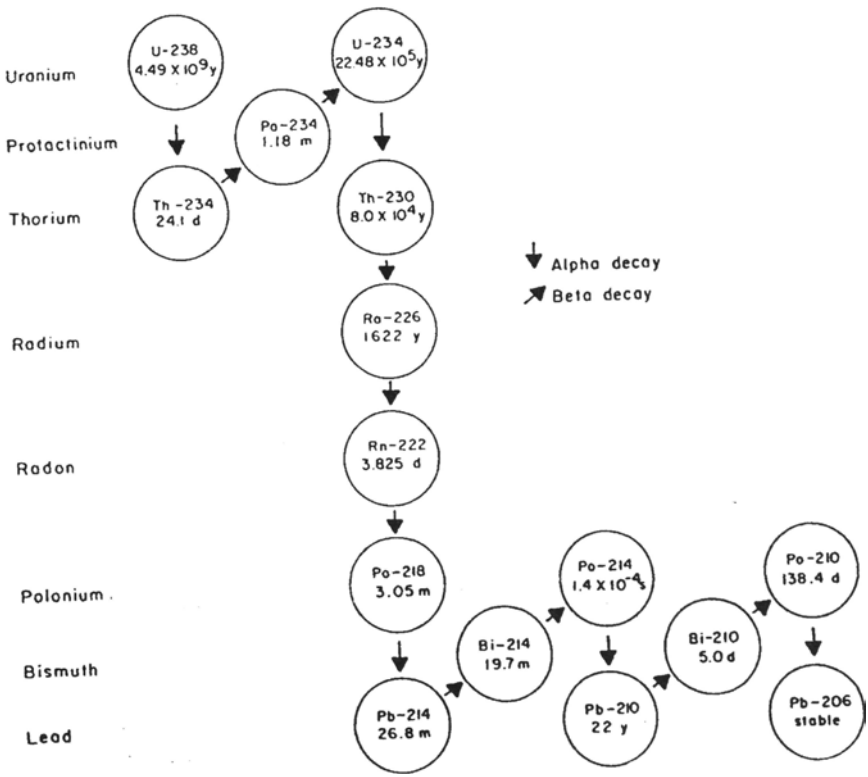


Abb. 69: Die natürliche Uran 238-Zerfallsreihe.

oder Granite geprägt sind, da Uranvorkommen sich vornehmlich im Gefolge dieser Gesteine bilden. Hier sind in der Bundesrepublik Deutschland vor allem die östlichen Bundesländer, besonders die Regionen des Erzgebirges, aber auch Gebiete im Schwarzwald und im Rhein-Nahe-Gebiet betroffen.

In den betroffenen Regionen kann unter ungünstigen Umständen eine Entfernung der natürlichen Radioaktivität aus dem Wasser aus gesundheitlichen Gründen erforderlich sein.

4. Mineralölprodukte

Bereits Spuren von Mineralöl im Trinkwasser (ab 1 mg/1) bewirkten eine erhebliche Geschmacksbeeinträchtigung. Untersuchungen ergaben, daß eine toxische Wirkung auf Pflanzen auf leichten Sandböden schon ab 0,5 mg Öl pro kg Boden auftritt (Scheffer & Schachtschabel 1984). Eine toxische Wirkung auf den Menschen ist durch die bleihaltigen oder cancerogenen Inhaltsstoffe von Mineralölprodukten (z. B. Benzol, Methanol, Phenole) zu erwarten.

Rohöle und Mineralölprodukte stellen immer ein Gemisch einer mehr oder weniger großen Anzahl chemischer Verbindungen dar. Es handelt sich hierbei vor allem um gerad- oder verzweigtkettige gesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Kettenlängen, deren Siedepunkt, Dichte und Schmelzpunkt mit zunehmender Kettenlänge zunimmt, aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Xylol = BTX) sowie organische Verbindungen mit Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff als Heteroatome.

Gerät Mineralöl auf die Bodenoberfläche, kann es im Boden durch Adsorption in begrenzten Mengen zeitweise fixiert werden. Dieser Vorgang ist vor allem für den gelösten Anteil der Mineralölprodukte wichtig. Auch für die Adsorption dieser Substanzen spielt vor allem der Gehalt des Bodens an organischer Substanz und Tonmineralen eine Rolle. Die Adsorptionskapazität eines Bodens ist für verschiedene Kohlenwasserstoffe sehr unterschiedlich; man kann sie mit Hilfe von Adsorptionsisothermen experimentell feststellen. Hierbei wird, ausgehend von der höchst möglichen Konzentration der Substanz in wäßriger Lösung, gemessen, wieviel der Substanz adsorbiert wird.

Durch 1 kg Huminstoff wird maximal 10 g (oder 11,4 ml) Benzol adsorbiert, während die maximale Adsorptionskapazität für Toluol bei 4 g (oder 4,6 ml) pro kg Huminstoff liegt (Ziechmann & Müller-Wegener 1990). Die Adsorption an Tonminerale ist ähnlich verschieden. Hamzehi (1980) stellte maximale Sorptionsmengen pro kg Kaolinit von 72,1 g für Benzol, 100,5 g für Toluol und von 10,2 g für Heizöl fest. Mit Hilfe dieser Daten und der Kenntnis des Gehalts an organischer Substanz und Tonmineralen eines Bodens kann abgeschätzt werden, wieviel einer Chemikalie ein

Boden durch Adsorption maximal fixieren kann. Es handelt sich hierbei jedoch um reversible Wechselwirkungen, so daß die sorbierten Substanzen z. B. durch starke Niederschläge remobilisiert und in den Untergrund verfrachtet werden können.

Das Vermögen der wasserungesättigten Zone, Öl als Phase gegen die Schwerkraft zurückzuhalten, ist, im Unterschied zur Adsorptionsfähigkeit, relativ unabhängig von den Inhaltsstoffen des Untergrunds. Dieses Rückhaltevermögen ist vor allem vom Porenspektrum und damit der Durchlässigkeit des Untergrunds abhängig (analog der Wasserspeicherkapazität, vgl. Kapitel II.A.2.1.3: Wasserspeichervermögen und Wasserleitfähigkeit). Dieses Rückhalte vermögen spielt in der gesamten ungesättigten Zone, auch unterhalb der adsorptions- und abbaustarken Bodenzone, eine große Rolle. Hierbei bewegen sich höher viskose Flüssigkeiten, wie z. B. Kerosin oder Heizöl, langsamer als die weniger zähflüssigen, wie Wasser oder gar leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Beim Einsickern als Phase konkurriert das Öl mit dem einsickernden Wasser. Da die Flüssigkeiten nicht mischbar sind, fließen sie in getrennten Phasen nebeneinander her. Wasser als benetzende Phase ist in der Lage, die kleinen Bodenporen auszufüllen. Mineralölprodukte als nicht benetzende Phase können dagegen nur unter Druck in die kleinen Poren eindringen. Allen Flüssigkeiten ist gemeinsam, daß die Durchlässigkeit des Untergrunds mit steigender Porensättigung zunimmt (vgl. Kapitel II.A.2.1.3: Wasserleitfähigkeit) und daß die Bewegung zum Stillstand kommt, wenn der Gehalt unter die sogenannte Restsättigung absinkt. Abb. 70 zeigt die relative Durchlässigkeit des Untergrunds für ein System aus einer benetzenden (Wasser) und einer nicht benetzenden Phase (Erdölprodukt) als Porenraumsättigung durch die einzelnen Phasen. Im mittleren Bereich können sich beide Phasen gleichzeitig bewegen. Jenseits der linken gestrichelten Linie ist nur noch die nicht benetzende Phase mobil und im Bereich jenseits der rechten gestrichelten Linie nur noch die benetzende Phase. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß die nicht benetzende Phase fast noch ihre maximale Durchlässigkeit erreicht, wenn Wasser bereits an seiner Haftwassersättigung (S_{01}) angelangt ist, während umgekehrt Wasser bei Erreichen der irreduziblen Sättigung der nicht benetzenden Phase noch eine weit unter 100% liegende Beweglichkeit aufweist. Das bedeutet, daß das Haftwasser den Transport von nicht benetzenden Flüssigkeiten kaum behindert, während eine residuale nicht benetzende Flüssigkeit das Fließen von Wasser deutlich hemmt.

Bei Erreichen der Residualsättigung reißen die bis dahin zusammenhängenden „Fäden“ der nichtbenetzenden Phase ab. Die Mineralölprodukte befinden im Zustand der Residualsättigung in Form von Kügelchen isoliert im Porenraum und können unter normalen Druckverhältnissen durch Wasser

nicht mehr mobilisiert werden (mit Ausnahme der in Wasser löslichen Anteile). Dieser Effekt der Residualsättigung ist der Hauptgrund dafür, daß sich eine bestimmte Menge einer mit Wasser nicht mischbaren, schlecht benetzenden Flüssigkeit in einem porösen oder engklüftigen Untergrund als flüssige Phase nur bis zu einer bestimmten Distanz ausbreiten kann. Dieser Effekt darf mit dem Adsorptionsverhalten eines Bodens für gelöste Bestandteile der nichtmischbaren Flüssigkeit nicht verwechselt werden!

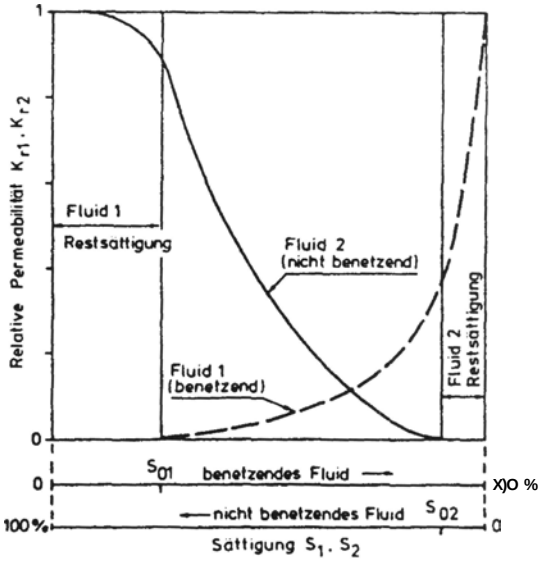


Abb. 70: Relative Durchlässigkeit für eine benetzende (Wasser) und eine nicht benetzende (z. B. CKW) Phase beim Mehrphasenfluß als Funktion der Sättigung des Porenraumes (nach Zilliox 1980).

Die Beweglichkeit der Mineralölprodukte ist hierbei vor allem von ihrer Viskosität, Benetzbarkeit und Dichte abhängig, die in Tab. 20 im Vergleich zu Wasser aufgelistet sind. Der Faktor, um den der Durchlässigkeitsbeiwert einer Flüssigkeit höher oder niedriger ist als der von Wasser, läßt sich abschätzen, indem man ihre Dichte (in g/cm^3) durch ihre dynamische Viskosität (in mPa s) dividiert.

Als Richtwerte für das Rückhaltevermögen von Kerosin oder leichtem Heizöl in verschieden durchlässigen Böden können die in Tab. 21 angegebenen Werte angesehen werden.

Das Rückhaltevermögen für das geringer viskose Benzin (vgl. Tab. 20) beträgt etwa die Hälfte, während höher viskose Flüssigkeiten (z. B. schweres Heizöl) noch stärker zurückgehalten werden, so daß sie nicht weit in den Untergrund verlagert werden können.

Tab. 20: Physikalische Eigenschaften und relative hydrologische Beweglichkeit von Rohöl und einigen Erdölprodukten (aus Mattheß 1990).

Substanz	Dichte bei 20°C x 10^3	Viskosität bei 20°C x 10^{-6}	Oberflä.sp. bei 20°C x 10^{-3}	Löslichkeit (H_2O) bei 20°C	Durchlässigkeits-beiwert im Vergl. zu Wasser
	in kg/m^3	in m^2/s	in N/m	in mg/1	k_fKW/k_fWasser
Rohöl Kuw.		15			ca. 0,067
Rohöl Mex.		4000			ca. 0,00025
Heizöl EL	0,83-0,85	3,4-6,4	28	10 bis 50	0,29-0,15
Heizöl M	0,92-0,95	21-34			0,05-0,03
Heizöl S	0,95-0,98	75-380	28		0,013-0,003
Diesel	0,82-0,86	2,8-6,4		0,1 bis 5	0,36-0,15
Benzin	0,72-0,78	0,65	21	50 bis 500	1,54
Benzol	0,88	0,65	29	1700	1,36
Wasser	1	1	73		1

Tab. 21: Ölrückhaltevermögen verschieden durchlässiger Sedimente (nach Arbeitskreis Wasser und Mineralöl 1970).

Typische, bzw. überwiegende Korngrößen	Durchlässigkeitsbeiwert k_f in m/s	Ölrückhaltevermögen in l/m^3
Block, Geröll, Grobkies	> 1 x 10^{-2}	5
Kies, Grobsand	1 x 10^{-2} bis 1 x 10^{-3}	8
Grobsand, Mittelsand	1 x 10^{-3} bis 1 x 10^{-4}	15
Mittelsand, Feinsand	1 x 10^{-4} bis 1 x 10^{-5}	25
Feinsand, schluffig	1 x 10^{-5} bis 1 x 10^{-7}	40

Überschreitet die Kontaminatmenge das Rückhaltevermögen der ungesättigten Zone, so kann die Chemikalie als Phase mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von Millimetern bis Zentimetern pro Tag in den Untergrund einsickern und schließlich das Grundwasser erreichen. Wird das Rückhaltevermögen nicht überschritten, so können nur die im Sickerwasser echt gelösten Ölbestandteile das Grundwasser erreichen.

Kohlenwasserstoffe lösen sich in unterschiedlichem Maße in Wasser. Dieser gelöste Anteil bewegt sich mit der Sickerwasserfront und eilt daher

einer viskoseren und daher langsameren ungelösten Mineralölfront voraus. Die Löslichkeit verschiedener Kohlenwasserstoffe in Wasser ist in Abb. 71 wiedergegeben: Sie nimmt mit steigendem Molvolumen der organischen Verbindungsgruppen ab. Die Aromaten zeigen die größte, die Paraffine (Alkane) die niedrigste Löslichkeit in Wasser.

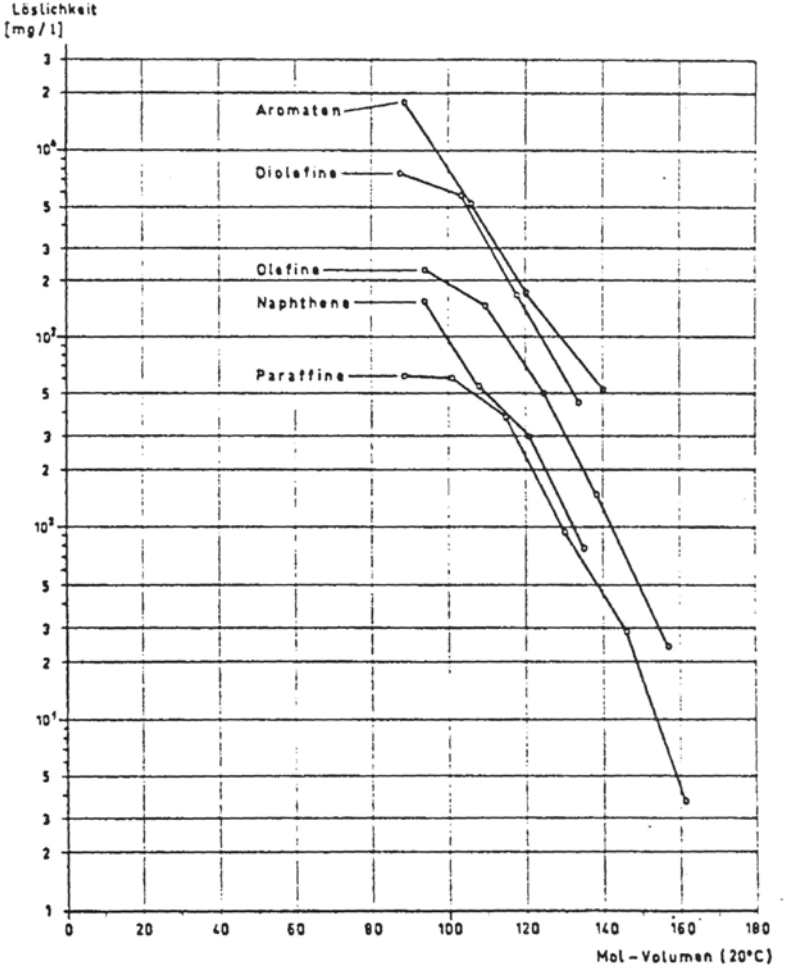


Abb. 71: Abhängigkeit der Löslichkeit der in Mineralölen vorkommenden Verbindungsgruppen von ihrem Molvolumen (nach Arbeitskreis Wasser und Mineralöl 1970).

Die Sättigungskonzentration in Wasser (bei 20°C) verschiedener gebräuchlicher Kohlenwasserstoffgemische liegt je nach Zusammensetzung für Autobenzin zwischen 50 und 500 mg/1, für Dieselkraftstoff und

Heizöl zwischen 10 und 50 mg/1 und für Kerosin und Petroleum zwischen 0,1 und 5 mg/1 (Arbeitskreis Wasser und Mineralöl 1970).

Die leichter flüchtigen Vergaserkraftstoffe sowie leichter flüchtige Ölanteile verdunsten auch im Untergrund relativ rasch. Daher ist der Ölkörper von einer Hülle aus Kohlenwasserstoffdämpfen umgeben. Da diese Dämpfe schwerer sind als Luft, verbleiben sie weitgehend unmittelbar über der auf dem Grundwasser liegenden Öllinse.

Ist Öl in größeren Mengen in den Untergrund eingedrungen, muß im Hinblick auf die Grundwassergefährdung vor allem zwischen dem Ausbreitungsverhalten des Öles als Phase und der Ausbreitung der in Wasser gelösten Kohlenwasserstoffe unterschieden werden. Abb. 72 zeigt modellhaft, wie sich Öl als Phase und in gelöster Form in einem einheitlich aufgebauten Lockergestein (Sand, Kies) ausbreitet. Das Öl sickert als Phase in den Untergrund ein, wobei sich die ölkontaminierte Fläche bei weniger homogenem Schichtenaufbau bei jeder Änderung der Durchlässigkeit und hier vor allem über jeder schlechter durchlässigen Schicht ausbreiten würde. Die im Sickerwasser gelösten Bestandteile eilen der Ölphase voraus.

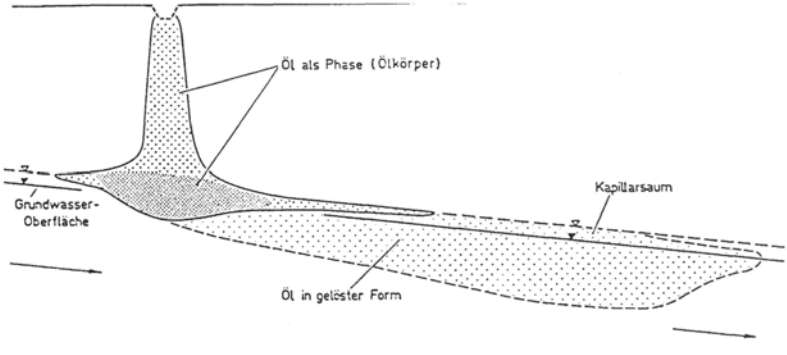


Abb. 72: Ausbreitung von Öl als Phase und von wasserlöslichen Ölbestandteilen im Untergrund und im Grundwasserbereich (nach Arbeitskreis Wasser und Mineralöl 1970).

So verschieden Öle auch zusammengesetzt sein können, liegt ihre Dichte fast immer unter der von Wasser (bis höchstens ca. 0,9), was dazu führt, daß die Ölphase, wenn sie die Grundwasseroberfläche erreicht, dem Grundwasser als Schicht aufschwimmt. Die gelösten Inhaltsstoffe breiten sich auch im Grundwasserbereich weiter und schneller aus, jedoch werden beide, das aufschwimmende Öl und die gelösten Substanzen, in Form einer Kontaminationsfahne vorwiegend in Grundwasserfließrichtung transportiert, abhängig von der Durchlässigkeit des Gesteins bzw. der Grundwasser-

fließgeschwindigkeit. Das Öl als Phase verbleibt hierbei in einem engeren räumlichen Rahmen, während sich die gelösten Bestandteile mit dem Grundwasser weiterbewegen.

5. *Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe*

Die niedermolekularen chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) verhalten sich ähnlich wie Mineralölprodukte; sie zählen ebenfalls zu den nicht mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten, die die Bodenbestandteile schlechter als dieses benetzen. Die Löslichkeit der CKW in Wasser ist recht hoch und mit der von Vergaserkraftstoff vergleichbar. Die CKW haben im Gegensatz zu Mineralölprodukten jedoch eine wesentlich höhere Dichte als Wasser. Schließlich ist für die CKW die zumeist hohe Flüchtigkeit charakteristisch (mit Ausnahme von Tetrachlorethen), wiederum vergleichbar mit den Vergaserkraftstoffen. Aus diesen Eigenschaften resultiert im wesentlichen ihr Verhalten im Untergrund (Tab. 22).

Tab. 22: Physikalische Eigenschaften und relative hydrologische Beweglichkeit von chlorierten Kohlenwasserstoffen (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden Württemberg 1983 und Mattheß 1990).

	Substanz	Dichte	Viskosität	Oberflä.sp.	
Lösl.keit(H_2O)	Relative bei 20 °C x 10^3	bei 20 °C x 10^{-6}	bei 20 °C x 10^{-3}	bei 20 °C	Durchl.-keit
	in kg/m^3	in m^2/s	in N/m	in mg/l	k_fKW/ $k_f H_2O$
Dichlormethan	1,33	0,44	28	20000	3,07
Trichlormethan	1,50	0,56	27		2,67
Tetrachlormethan	1,56	0,97	27		1,62
1,2-Dichlorethen trans	1,23	0,92	26		1,37
1,2-Dichlorethen cis	1,28	0,47	28		2,73
1,1,1-Trichlorethan	1,34	0,90	26	1300	1,86
1,1,2-Trichlorethan	1,44	1,19	34		1,22
1,1,2-Trichlorethen	1,46	0,58	32	1100	2,54
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,60	1,75	36		0,92
Tetrachlorethen	1,62	0,88	32	160	1,86
1,2-Dichlorpropan	1,16	0,87	28		1,35
1,2-Dichlorbenzol	1,31	1,07	37		1,23
Chlortoluol	1,08	1,04	33		1,05
Wasser	1	1	73		1

Es ist ganz entscheidend von dem versickernden Gesamtvolumen der CKW und dem Rückhaltevermögen der ungesättigten Zone abhängig, ob das Grundwasser verunreinigt wird oder nicht. Die Residualsättigung in der gesättigten Zone ist etwa 1,5fach höher als in der ungesättigten Zone;

Tab. 23 zeigt die Erfahrungswerte des Rückhaltevermögens verschieden durchlässiger Schichten.

Tab. 23: Residualsättigungswerte für CKW in der ungesättigten und gesättigten Zone (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden Württemberg 1984).

Hydraulische Leitfähigkeit K_f (m/s)	Residualsättigung ungesättigte Zone (l/m^3)	Residualsättigung gesättigte Zone (l/m^3)
$1 \cdot 10^{-4}$	30	50
$1 \cdot 10^{-3}$	12	20
$1 \cdot 10^{-2}$	3	5

Wie bei den Erdölprodukten bewirken auch bei den CKW Heterogenitäten im Schichtenaufbau des Untergrunds eine verstärkte seitliche Ausbreitung der Schadstoffphase und somit eine Verringerung der Eindringtiefe im Vergleich zum völlig homogenen Medium. Im Unterschied zu Öl neigen die CKW wegen ihrer hohen Dichte dazu, sich in Form von „Fingern“ an der Infiltrationsfront relativ rasch zu verlagern (Abb. 73) und sie sind außerdem in der Lage, an Schwachstellen oder „Fenstern“ eine abdichtend wirkende Schicht zu durchdringen.

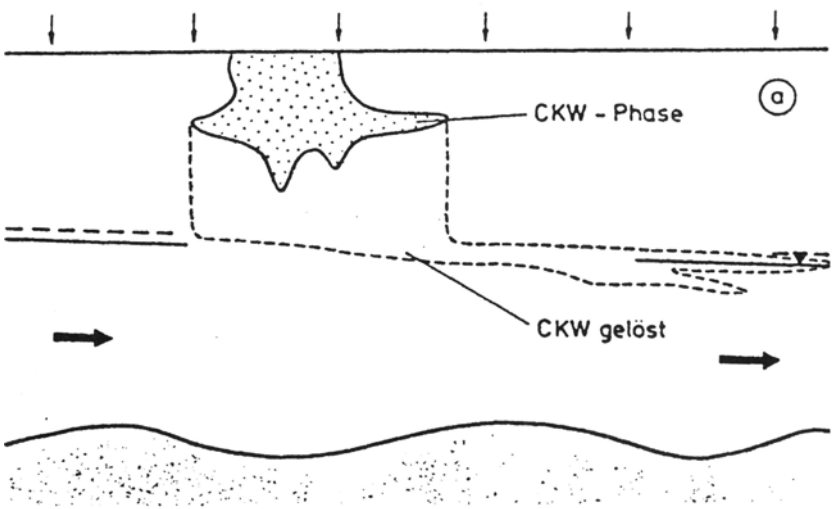


Abb. 73: Ausbreitung von CKW als Phase in der ungesättigten Zone und in wäßriger Lösung (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden-Württemberg 1983).

Aufgrund ihrer höheren Dichte dringen CKW auch in die gesättigte Zone ein, und bei Überschreiten des Rückhaltevermögens auch der wassergesättigten Zone (Aquifer) sinkt die überschüssige Menge bis auf die Sohle des Grundwasserleiters ab; sie bildet dort einen flachen „Hügel“ (Abb. 74). Sie kann sich dort in Mulden in Form von CKW-Pfützen anreichern oder durch Schwachstellen in der als Grundwasserstauer fungierenden Schicht in tiefere Grundwasserstockwerke eindringen.

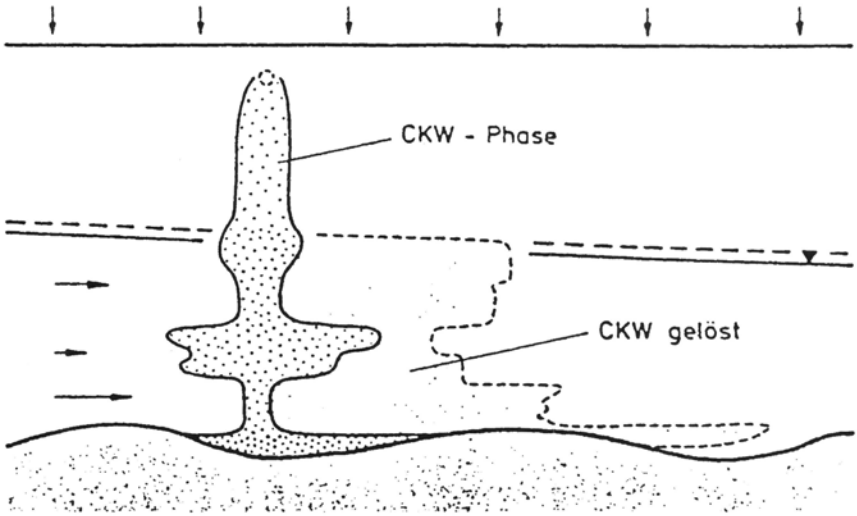


Abb. 74: Ausbreitung von CKW als Phase und in gelöster Form im Grundwasserbereich (nach Schwüle 1981).

In wassergelöster Form geht der CKW-Transport in etwas anderer Weise vor sich. Die wesentlichen Prozesse sind hier Konvektion, Diffusion und Dispersion, Adsorption sowie chemische und biochemische Reaktionen. Da die Dichte dieser wäßrigen Lösungen nur geringfügig über der von Wasser liegt, ergibt sich keine nennenswerte Tendenz dieser Lösungen, in das Grundwasser abzusinken. Nach Erreichen des Endstadiums der Ausbreitung der CKW-Phase befindet sich im Boden die der Restsättigung entsprechende Menge isoliert in den größeren Poren. Die Durchlässigkeit für Wasser ist dann zwar reduziert, aber das Sicker- oder Grundwasser kann diese Zonen weiterhin passieren. Hierbei diffundieren CKW bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration (Tab. 22) in das Wasser und werden mit diesem konvektiv transportiert. Der gelöste Schadstoff unterliegt durch die unterschiedlichen Weglängen bei Umströmung des Korngerüstes und die großräumigen Inhomogenitäten im Aquifer wie das Wasser selbst der Dispersion, was eine Aufweitung der Schadstoffverteilung mit der Wegstrecke zur Folge hat (vgl. Abb. 35, Kapitel ILAA).

Die gelösten chlorierten Kohlenwasserstoffe können auch durch Adsorptionsvorgänge verzögert transportiert werden. Die unterschiedlichen CKW werden hierbei verschieden stark adsorbiert, abhängig von ihren chemischen Eigenschaften. Die Adsorption spielt eine um so größere Rolle, je höher der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}-Wert) der Substanz ist; daher wird Tetrachlorethen (PER, K_{ow}-Wert = 398) im Untergrund stärker retardiert als Trichlorethen (TRI, K_{ow}-Wert = 195). Zum Vergleich hat Dichlormethan einen K_{ow}-Wert von 17,8 womit seine hohe Beweglichkeit nochmals zum Ausdruck kommt, während 1,1,1-Trichlorethan einen K_{ow}-Wert von 309 aufweist (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden Württemberg 1983). Tab. 24 zeigt die experimentell und empirisch ermittelten Adsorptionskoeffizienten (k_D) und Retardierungsfaktoren (R) an einigen Beispielen (vgl. hierzu Kapitel II.B.3.).

Tab. 24: Vergleich empirischer und experimenteller Sorptionskonstanten und Retardierungsfaktoren für Böden mit hohen Anteilen an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden Württemberg 1983).

Sorbens	f_{OC} g/g	Sorptiv	K_D (3) cm³/g	K_D exp cm³/g	R^{emp}	R^{exp}
Torf (unbekannter Herkunft, Gärtnereibedarf)	0,473	Tetra Tri 1,1,1-Tri	109 65 53	90 28 19	1090 650 530	900 280 190
fossiles Holz (Insultheimer Hof, Meßst. 766 306, Tiefe: 8,50 - 8,90 m)	0,448	Tetra Tri	103 62	82 42	1030 620	820 420
torfiger Schluff (Hockenheim, Meßst. 705 256, Tiefe: 11,9 - 12,2 m)	0,103	Tetra	24	20	240	200
torfiger Schluff (Muckensturm, Tiefe: ~ 20 m)	0,058	Tetra	13	21	130	215
Braunkohle (Hannover-Fuhrberg, Wasserwerksbrunnen 6, Tiefe: ~ 13 m)	0,59	Tetra	136	433	1360	4330
Braunkohle (Hannover-Fuhrberg, Beregnungsbrunnen 1, Tiefe: ~ 20 m)	0,62	Tetra	139	970	1390	9700

Auch hier ist wieder vor allem der Gehalt des Untergrunds an organischer Substanz als wichtigster Lieferant von Adsorptionsplätzen zu nennen. In einem Sauerstoff- oder nitrathaltigen Grundwasser findet eine Oxidation der organischen Substanz statt, weshalb dort weniger mit einer Adsorption von Schadstoffen zu rechnen ist, wohl aber in sauerstoffarmen reduzierten (z. B. sulfathaltigen) Wässern.

Weiterhin kann ein chemischer oder mikrobieller Abbau der organischen Schadstoffe stattfinden. Die CKW sind im Grundwasser persistent, d. h. sie werden schlecht abgebaut; lediglich für Dichlormethan und trans-1,2-

Dichlorethen gibt es Hinweise auf einen nennenswerten mikrobiellen Abbau.

Bei den leichtflüchtigen CKW ist auch die Ausbreitung als Gasphase von großer Bedeutung. Der ursprüngliche CKW-Körper löst sich im Laufe der Zeit allmählich in einen Gaskörper auf. Auch die Dämpfe besitzen eine relativ hohe Dichte und tendieren daher zum Absinken und Ausbreiten über dem Kapillarsaum des Grundwassers. Diffusionsvorgänge (Ausgleich von Konzentrationsunterschieden) sorgen aber auch für einen Austritt aus der Erdoberfläche. Durch diese Vorgänge befindet sich bei länger zurückliegenden Schadensfällen mit leichtflüchtigen CKW mitunter nur noch ihre Gasphase im Porenraum (Abb. 75).

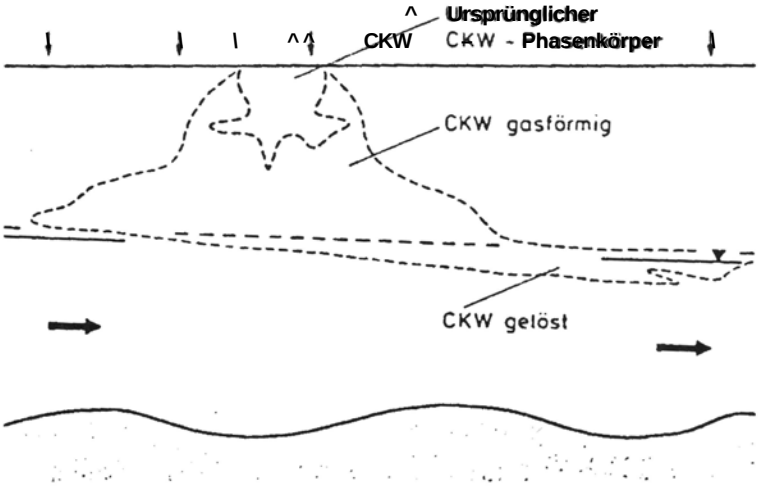


Abb. 75: Bildung einer CKW-Gas-Zone (nach Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Baden Württemberg 1983).

Das große Volumen der Gasphase bietet den Lösungsvorgängen große Angriffsflächen, so daß hier mit einer weiten Verbreitung der Stoffe in gelöster Form gerechnet werden muß. Es gibt Hinweise darauf, daß die CKW-Gasphase schneller als die Sickerwasserfront in die Tiefe transportiert wird.

Die beschriebenen Vorgänge beziehen sich vor allem auf Lockergesteinsschichten mit ihrem feinverästelten Porennetz, lassen sich im Prinzip aber auch auf klüftige Gesteine übertragen. In klüftigem Gestein fließen die CKW in den weiten Klüften schnell in die Tiefe, und auch das Rückhaltevermögen eines Gesteins mit Klufthohlräumen ist praktisch Null. Nur in Klüften kleiner als 0,2 mm ist mit einer geringfügigen Rückhaltung der CKW zu rechnen. In so einem Fall ist die Verlagerung der Schadstoffe in größere Tiefen noch wahrscheinlicher als in einem Porengrundwasserleiter.

6. Phthalate

Phthalate sind Ester der 1,2-Benzoldicarbonsäure. Sie werden als „Weichmacher“ für Kunststoffe eingesetzt, auch in der Sprengstoffindustrie. Besonders Ethylhexylphthalat und Di-n-butylphthalat sind in der Umwelt inzwischen weit verbreitet. Phthalate werden über die Haut und die Lungen aufgenommen und können die Blut-Hirn-Schranke sowie die Plazenta passieren. Sie wirken teratogen und carcinogen und können das periphere und zentrale Nervensystem verändern. Auch Lebererkrankungen, Blutbild-Veränderungen und Erkrankungen des Magen-Darm-Traktes wurden beschrieben (Koch 1989).

Es handelt sich bei den Phthalaten um viskose farblose Flüssigkeiten mit geringer Wasserlöslichkeit (z. B. 2,6 mg/L für Butylbenzylphthalat). Sie werden nur langsam hydrolisiert, aber mikrobiell und chemisch abgebaut (Koch 1989).

7. *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)*

Bei den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) handelt es sich um Moleküle mit drei oder mehr kondensierten Benzolringen, die zunächst nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut sind. Sie gehören zu den Schadstoffen, die hauptsächlich als Nebenprodukt menschlicher Aktivitäten entstehen, vor allem bei der Verbrennung von Holz, Kohle, Heizöl und Motorkraftstoffen (unvollständige Verbrennung bei Temperaturen oberhalb von 700°C, It. Haas 1992). PAK mit 4 und mehr Ringen besitzen stark mutagene und carcinogene Wirkung (Scheffer & Schachtschabel 1984), besonders die PAK mit Molmassen zwischen 178 und 300 (Koch 1989). Der am stärksten carcinogen und mutagen wirkende PAK ist Benzo(a)pyren (Abb. 76). PAK werden über die Luft weit verbreitet, was zu durchschnittlichen Bodenkonzentrationen von etwa 1 mg/kg führt; sie sind aber in höheren Konzentrationen (Grundbelastung bis zu 100 mg/kg Boden) vor allem in der Umgebung von Emissionsquellen zu finden. Bei Rüstungsaltlasten weisen hohe Konzentrationen von PAK auf Verschwelungs- oder Verbrennungsprozesse hin.

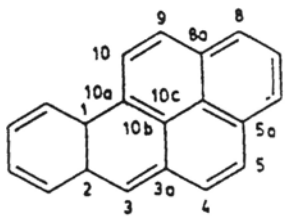


Abb. 76: Strukturformel von Benzo(a)pyren (aus Latscha & Klein 1990).

Die bekanntesten Vertreter sind Fluoranthen (3 Ringe), Benzo(b,k,j)fluoranthen (4 Ringe), Benzo(a,e)pyren (5 Benzolringe) und Benzo(g,h,i)perylen (6 Ringe) und Ideno(l,2,3-c,d)pyren (die Buchstaben bezeichnen jeweils unterschiedliche Isomere). Die Untersuchung auf sechs dieser PAK ist in der Trinkwasserverordung vorgeschrieben.

PAK werden in starkem Maße durch die Huminstoffe des Oberbodens gebunden, ihre Wasserlöslichkeit ist sehr gering (im Bereich von einigen µg/L, Ausnahme: Acenaphthen mit 3,47 mg/L). Daher können sie sich im Boden (oder z. B. auch im Klärschlamm) anreichern; sie finden sich aber auch in Oberflächen- und Grundwässern. Sie sind nur wenig flüchtig (wieder mit Ausnahme von Acenaphthen) und sind photolytisch zersetzbar. Beim mikrobiellen Abbau entstehen Hydroxy-PAK. Sie reagieren mit Oxidationsmitteln, wie Ozon, Stickoxiden, Schwefeldioxid oder Chlor zu Hydroxy-, Nitro- und Halogeno-PAK (Koch 1989).

8. Pflanzenschutzmittel

Pflanzenschutzmittel (PSM) sind meist organische Verbindungen, die in Mengen von wenigen g/ha bis über 100 kg/ha auf Pflanzen und Boden aufgebracht werden. Die verwendeten chemischen Stoffgruppen sind hierbei sehr vielfältig; sie reichen bei den organischen Verbindungen von den chlorierten Kohlenwasserstoffen, über Harnstoffderivate und Organophosphorverbindungen bis zu den Stickstoffheterocyclen; es kommen auch anorganische Salze zum Einsatz. Aufgrund dieser Stoffvielfalt ist es nicht so einfach, das Verhalten „der Pflanzenschutzmittel“ im Boden- und Grundwasserbereich zu behandeln. Es ist jedoch möglich, ihr Verhalten im Untergrund auf grundlegende Eigenschaften dieser Chemikalien zurückzuführen.

Die Gefährdung von Grund- und Oberflächenwasser durch Pflanzenschutzmittel hängt von verschiedenen Faktoren, wie Bodenbeschaffenheit, Geländeform, geologischer Untergrund, Klima, Pflanzenbewuchs und Wirkstoffeigenschaften, ab. Bei der Applikation gelangt ein Teil der Wirkstoffe auf die Pflanze, wo er aufgenommen und abgebaut werden kann; ein anderer Teil kommt direkt auf den Boden, wo er durch Abspülung sehr schnell die Vorfluter erreichen kann. Ein weiterer Anteil wird unter Umständen als Aerosol großräumig mit dem Wind verteilt. Die Wirkstoffe können mit dem Sickerwasser von der Erdoberfläche in tiefere Schichten und möglicherweise sogar in das Grundwasser vordringen (Abb. 77).

Wichtig für das Auftreten im Grundwasser ist vor allem der Anteil der Wirkstoffe, der auf und in den Boden gelangt. Abb. 78 zeigt die prinzipielle zeitliche Entwicklung des Pestizid-Verbleibs im Boden. Bioverfügbar, d. h. für den Abbau bis zu CO_2 in Frage kommend, sind nur die PSM-Anteile, die nicht an Bodenbestandteile gebunden sind. Der im Boden

gebundene Anteil nimmt mit der Zeit zunächst zu; mit sinkender Konzentration in der Bodenlösung wird ein Teil jedoch vielfach wieder desorbiert (Einstellung eines neuen Gleichgewichtes).

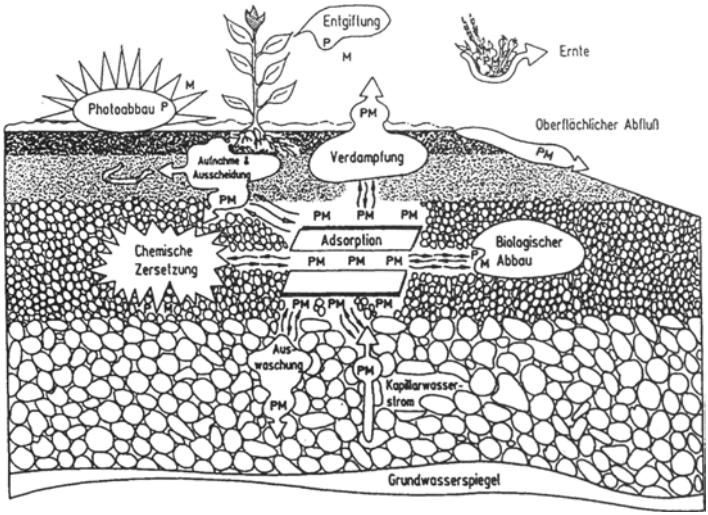


Abb. 77: Verbleib von Pestiziden in der Umwelt (nach Weber 1973).

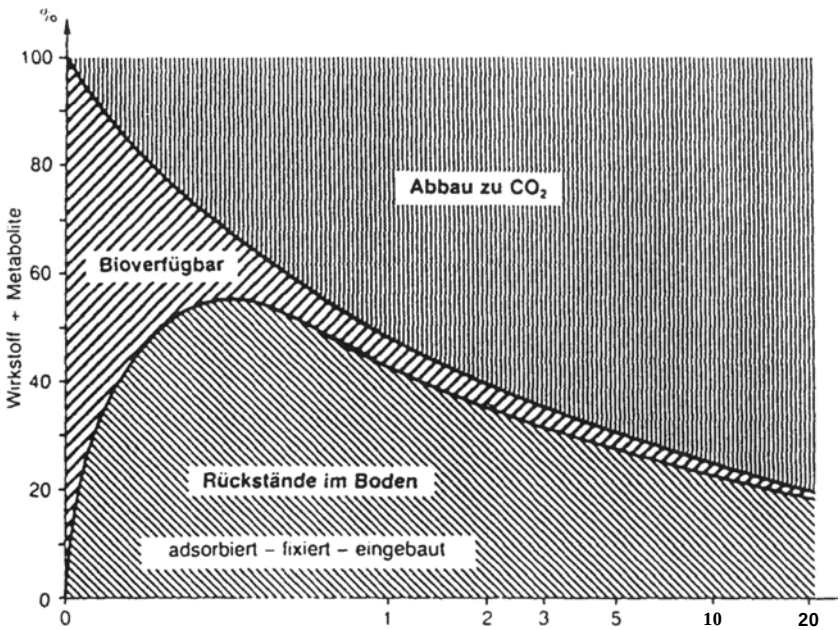


Abb. 78: Zeitliche Entwicklung des Verbleibs von Pestiziden im Boden (nach Sauerbeck 1985).

Die in der Bodenlösung befindlichen PSM-Wirkstoffe sind es auch, die für eine Verlagerung in tiefere Bodenbereiche oder bis in das Grundwasser in Frage kommen. Somit ist die potentielle Gefahr für das Grundwasser neben den Bodeneigenschaften hauptsächlich von den Wirkstoffeigenschaften Adsorptionsstärke und Abbaubarkeit abhängig. Diese Eigenschaften widersprechen sich aber zum Teil, weil auch ein gut abbaubares Mittel, das in hohen Anteilen im Boden gebunden wird, in dieser Form nicht von den im Boden lebenden Mikroorganismen abgebaut werden kann. Ein wenig wassergefährdendes PSM sollte also weder zu fest noch zu gering an den Boden adsorbiert werden, und es sollte in der Bodenlösung gut abbaubar sein. Diese Anforderungen lassen sich allgemein für organische Schadstoffe formulieren (Abb. 79).

Folgen für Boden und Grundwasser
in Abhängigkeit von den Eigenschaften organischer Schadstoffe

Vorteil <---	Eigenschaft --->	Nachteil
Geringes Rückstandsrisiko für Boden und Lebensmittel	**Schneller Abbau**	Bei Pestiziden: Keine Dauerwirkung, Mehrfachanwendung notwendig
Besserer Abbau durch Mikroorganismen	**Gute Wasserlöslichkeit**	Gefahr des Eintrags in das Grundwasser
Geringes Risiko des Eintrags in das Grundwasser	**Anlagerung an Bodenbestandteile (Adsorption)**	Langsamer Abbau, Anreicherung im Boden

Abb. 79: Eigenschaften von organischen Stoffen und ihre Auswirkungen auf den Untergrund.

Es gibt ionische Pestizide, das sind Verbindungen, die in wäßriger Lösung in geladener Form also als Ionen, vorliegen. Hier existieren zwei Möglichkeiten:

1. Das Pestizid wird in Form eines Salzes ausgebracht, das im Wasser in ein positiv und ein negativ geladenes Teilchen dissoziiert. Das positive Teilchen kann OH^--Ionen aufnehmen, das negative Teilchen kann sich mit H^+-Ionen verbinden. Werden aus dem Wasser gleiche Mengen an OH“ und H^+-Ionen entzogen, so bleibt die Bodenlösung neutral; es handelt sich um ein „Neutralsalz“. Besitzt jedoch das positiv geladene PSM-Spaltstück eine größere Affinität zu den OH^--Ionen als das negativ geladene Spaltstück zu den H^+-Ionen, so reagiert die Bodenlösung sauer; ist es umgekehrt, so ergibt sich eine Verschiebung des pH-Wertes in den basischen Bereich. Ob sich PSM-Bruchstücke im Boden verlagern, ist davon abhängig, ob die nun neutralisierte Verbindung polar ist (polare Verbindungen werden leichter verlagert); bei den nicht neutralisierten Bruchstücken ist deren Ladung ausschlaggebend (hier werden Anionen leichter verlagert). Prinzipiell sind die sauer reagierenden Pestizidsalze, bei denen mehr negativ geladene PSM-Anionen (und Protonen) in der Lösung verbleiben, stärker grundwassergefährdend.

2. Das Pestizid wird in Form einer Neutralverbindung aufgebracht, die sich in wäßriger Bodenlösung dann in anionische oder kationische Verbindungen umwandeln. Hierbei reagiert ein Pestizid sauer, wenn es H^+-Ionen in das Wasser abgibt; es bleibt dabei als negativ geladenes Teilchen, als Anion, zurück. Ein basisches Pestizid nimmt dagegen H^+-Ionen auf, so daß es zu einem positiv geladenen Teilchen, einem Kation, wird. Das Verhalten dieser Pflanzenschutzmittelwirkstoffe im Boden verläuft nach ganz ähnlichen Mustern wie das von anorganischen Kationen und Anionen (vgl. Kapitel IL A. und B.): der Boden (hier vor allem die Tonminerale) verfügt über reichliche Adsorptionsmöglichkeiten für Kationen; Anionen können jedoch leichter in tiefere Schichten verlagert werden. Somit bilden auch in diesem Fall hauptsächlich die sauren Pestizide, die im Boden als Anionen auftreten, eine Gefahr für das Grundwasser, und zwar umso mehr, je höher ihr Dissoziationsgrad ist (Ziechmann & Müller-Wegener 1990).

Nichtionische Neutralverbindungen verbleiben auch in der wäßrigen Bodenlösung bei sehr unterschiedlichen pH-Werten undissoziiert. Eine Veränderung ihrer Struktur findet nur durch den Abbau statt. Diese Verbindungen können polar sein, d. h. ihre Ladung ist zwar ausgeglichen, aber nicht gleichmäßig über das Molekül verteilt; diese Verbindungen sind wasserlöslich und im Boden auch verlagerbar. Unpolare nichtionische Pestizide lösen sich dagegen in Wasser nur sehr schlecht. Sie sind aber lipophil, verbinden sich also gern mit ebenfalls polaren Substanzen, wie z. B. mit einem Teil der organischen Substanz im Boden (was ihre Verlagerung in tiefere Schichten weitgehend verhindert, aber die Gefahr der Akkumulation in sich birgt) und mit tierischem Fettgewebe (weshalb sich solche Substanzen dort anreichern können).

Es gibt Hinweise darauf, daß PSM-Wirkstoffe, die sich gut mit der wasserlöslichen organischen Substanz des Bodens (z. B. Fulvosäuren, vgl. IL A.2.2.3: Die organische Substanz) verbinden, gemeinsam mit diesen, also in adsorbierter Form, verlagert werden. Möglicherweise gerät sogar die Mehrzahl der im Grundwasser gefundene Pestizide auf diese Weise in solche Tiefen (Frimmel & Huber 1991).

Ob ein PSM-Wirkstoff wirklich bis in das Grundwasser gelangen kann, ist außer von der Mobilität im Boden auch davon abhängig, wie schnell er abgebaut wird. Abb. 80 gibt noch einmal eine zusammenfassende Übersicht über die grundlegenden Verhaltensmuster von Pestiziden im Boden.

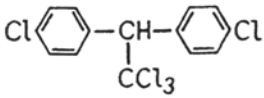
„saure Pestizide“	treten im Boden als **Anion** auf, werden daher wenig angelagert, sind gut wasserlöslich und werden leicht verlagert.
„basische Pestizide“	treten im Boden als **Kation** auf, lagern sich mit Vorliebe an Tonminerale an; Gefahr von Akkumulation im Boden und schlechtem Wirkstoffabbau.
„nichtionische Pestizide“	bleiben undissoziiert; sind sie außerdem **unpolar,** so sind sie **wenig wasserlöslich** dafür aber gut fettlöslich (lipophil), lagern sich vor allem an organische Substanz des Bodens an; Gefahr der Akkumulation im Boden und z. B. im menschlichen Gewebe. Sind sie **polar, so lösen sie sich gut in Wasser** und werden auch leicht verlagert.

Abb. 80: Grundlegende Verhaltensmuster von Pestiziden im Boden.

Diese grundlegenden Verhaltensmuster sollen in Abb. 81 zusammenfassend und kurz an vier Beispielen deutlich gemacht werden: DDT, E 605, Atrazin und Terbuthylazin.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe

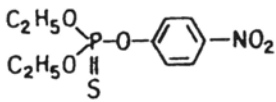
DDT (Dichlordiphenyl-Trichlormethylmethan):



Insektizid
praktisch wasserunlöslich
lange Halbwertzeit (mehrere Jahre)
lagert sich an Lipide an, daher:
Gefahr der Anreicherung in org. Substanz

Phosphorsäureester

Parathion-ethyl = E 605:

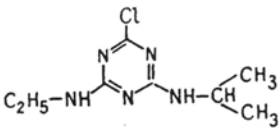


Insektizid
Löslichkeit in Wasser: 55 mg/l bei 25° C (Perkow 1988)
Halbwertzeit im Boden kurz (10 bis 20 Tage)
sehr humantoxisch, aber:
gute Abbaubarkeit, mäßige Wasserlöslichkeit, daher:
geringe Gefahr für Grundwasser

Heterocyclische Verbindungen

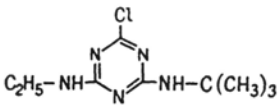
Untergruppe Triazine

Atrazin:



Herbizid
Löslichkeit in Wasser: 70 mg/l bei 20° C, Perkow 1988)
Halbwertzeit im Boden relativ lang (1 bis 5 Monate)
mäßig wasserlöslich aber schlecht abbaubar, daher:
potentielle Gefahr für Grundwasser

Terbuthylazin:



Herbizid
Löslichkeit in Wasser: 8,5 mg/l bei 20° C (Perkow 1988)
Halbwertzeit im Boden relativ lang (3 bis 6 Monate)
mäßig wasserlöslich, Halbwertszeit lang, daher:
potentielle Gefahr für das Grundwasser
Metabolit ist noch mobiler und langlebiger !

Abb. 81: Verhalten von DDT, Parathion-ethyl, Atrazin und Terbuthylazin.

DDT gehört zu den nichtionischen unpolaren Pestiziden, weshalb es im Boden wenig mobil ist, sich aber stark an organischer Substanz anlagert. Parathion-ethyl ist im Boden mobiler (nichtionische polare Substanz), wird aber von Mikroorganismen sehr schnell abgebaut. Atrazin hat einen schwach basischen Charakter, was der Grund für seine größere Löslichkeit in Wasser ist. Die relativ lange Halbwertszeit seines Abbaus macht es

zu einer Gefahr für das Grundwasser. Als Ersatzstoff für das bereits im Grundwasser aufgetretene Atrazin wurde Terbuthylazin auf den Markt gebracht. Es ist weniger wasserlöslich, hat aber ebenfalls eine relativ lange Halbwertszeit.

Abb. 82 zeigt die Durchbruchskurven von Terbuthylazin und seinem Abbauprodukt Desethylterbuthylazin durch eine Bodensäule von 26 cm Länge unter gesättigten Bedingungen, also unter Verhältnissen, die den im Oberboden herrschenden hydraulischen Bedingungen angeglichen sind. Der Metabolit ist in diesem Versuch nicht appliziert worden, sondern nur aus der Muttersubstanz entstanden. Das Triazin Terbuthylazin ist in diesem Versuch nach 43 Tagen (Beregnung etwa 4 mm täglich) im Perkolat aufgetreten; der entstehende Metabolit Desethylterbuthylazin wird aber noch schneller und in stärkerem Maße verlagert als die Muttersubstanz, denn er befindet sich bereits nach 26 Tagen im Perkolat. Diese beiden Verbindungen sind daher als grundwassergefährdend einzustufen. Die beiden anderen untersuchten Substanzen Parathionethyl und Penconazol verbleiben in den obersten Schichten und werden dort auch sehr schnell abgebaut. Abb. 83 zeigt den Querschnitt durch die Bodensäule und die Verteilung der applizierten Pflanzenschutzmittel nach einer Laufzeit von 105 Tagen.

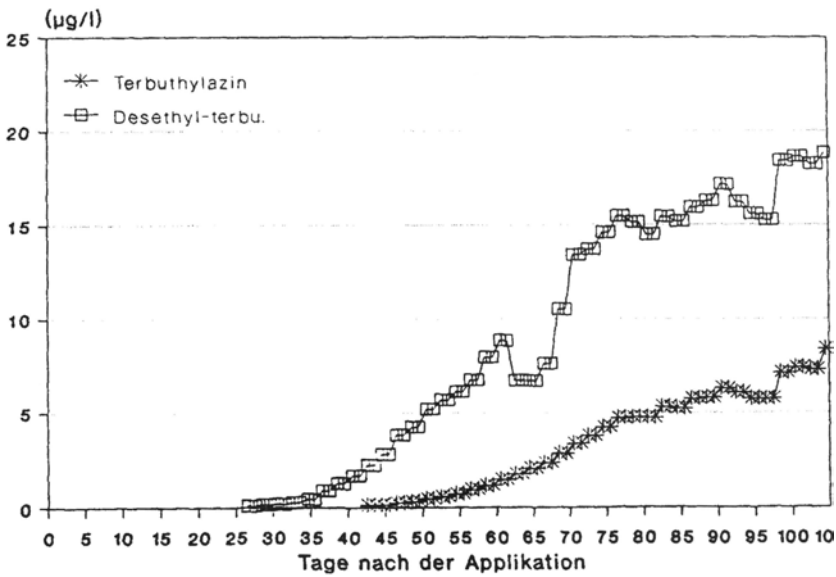


Abb. 82: Durchbruchskurven verschiedener Pflanzenschutzmittel im ungesättigten Säulenversuch (nach Böttcher et al. 1992).

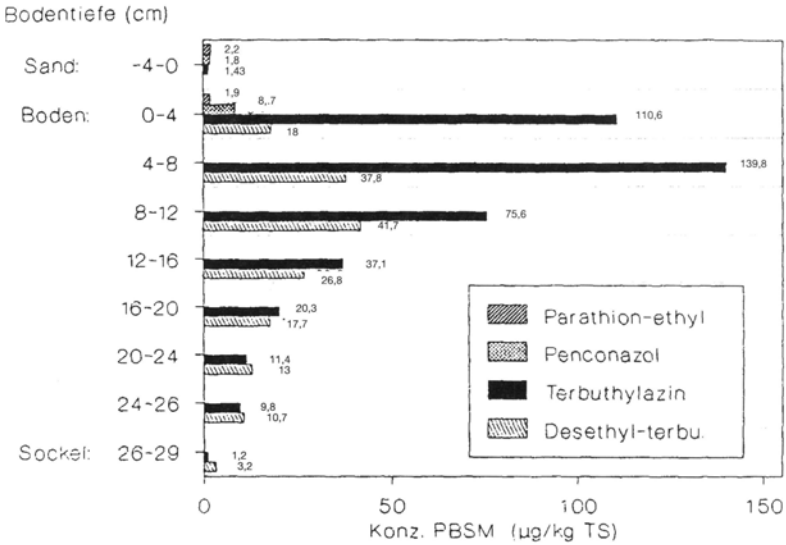


Abb. 83: Verschiedene Pflanzenschutzmittel im ungesättigten Säulenversuch: Profil durch die Bodensäule (nach Böttcher et al. 1992).

Tabelle 25 gibt die Eigenschaften einiger wichtiger organischer Biozide und das daraus resultierende Verhalten in Böden wieder.

Tab. 25: Eigenschaften organischer Biozide (nach Scheffer & Schachtschabel 1989).

Flüchtigkeit (Dampfdruck in hPa bzw. mbar b. 25°C): 1 = < 10^{-5}, 2 = 10^{-5} – 1, 3 = 1 – 50, 4 = > 50
Löslichkeit (mg/l H_2O bei 25°C): 1 = < 1, 2 = 1 – 50, 3 = 50 – 500, 4 = > 500
Bindung (bei pH 5,5 – 6,5): k_{oc} bzw. k_{Ton}: 0 = < 1, 1 = 1 – 300, 2 = 300 – 1000, 3 = 1000 – 10000, 4 = > 10000
Abbau (75 – 100% unter günstigen Bedingungen in Ackerböden): 1 = > 3 Jahre, 2 = 1 – 3 Jahre, 3 = 18 Wochen – 1 Jahr, 4 = < 18 Wochen

Kurzbezeichnung	Chemische Bezeichnung	Chem. Gruppe	Chem. Charakter i. Böden	Flüchtigkeit	Löslichkeit	Bindung durch Humus	Bindung durch Ton Oxide	Abbau aerob	Abbau anaerob
Herbizide									
2,4-D	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	Phenoxy-	Anion	1	4	1	0	4	2
2,4,5-T	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure	essigsäure	Anion	1	3	1 – 2	0	3 – 4	2
Picloram	4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure	Picolinsäure	Anion	1	3	1	0	2 – 3	
Dicamba	3,6-dichlor-o-anisinsäure	Benzoesäure	Anion	2	4	1	0	3	
Deiquat	1,1-Äthylen-2,2-bipyridylium	Pyridinsalz	Kation	1	4	4	3	3	
Paraquat	1,1-Dimethyl-4,4-bipyridylium	Pyridinsalz	Kation	1	4	4	3	4	
Atrazin	4-Äthylamino-2-chlor-6-isopropylamino-s-triazin	S-Triazin	Kation	1	2 – 3	1 – 2	1	3	3 – 4
Simazin	2-Chloro-4,6-bis(äthylamino)-s-triazin	S-Triazin	Kation	1	2	1 – 2	1	3 – 4	
Amitrol	3-Amino-1,2,4-triazol	S-Triazol	Kation	2	4	2	1	4	
Chloridazon	2-Phenyl-4-amino-5-chlor-pyridazon-6	Pyridazon	Kation	2	3	2	0 – 1	3	
Linuron	3-(3,4-Dichlorphenyl)1-methoxy-1-methylharnstoff	Phenylharnstoff	neutral	2	3	2 – 3	1	2 – 3	
Diuron	N-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-Dimethylharnstoff	Phenylharnstoff	neutral	1	2	2	1	3	
Methabenzthiazoron	-N-(Benzthinzol-2-yl)-N,N-Dimethylharnstoff	Phenylharnstoff	neutral	2	3	2	1	4	
Monolinuron	N-(4-Chlorphenyl)-N-methoxy-N-Methylharnstoff	Phenylharnstoff	neutral	2	3	2	1	3 – 4	

Tab. 25 (Forts.)

Kurzbezeichnung	Chemische Bezeichnung	Chem. Gruppe	Chem. Charakter i. Böden	Flüchtigkeit	Löslichkeit	Bindung durch Humus	Bindung durch Ton Oxide	Abbau aerob	Abbau anaerob
Insektizide, z. T. auch Acarizide, Nematodizide									
PCP	Pentachlorphenol	Phenol	Anion	2	2	3	0	1–2	2
DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)äthan	Chlorierte Kohlenwasserstoffe	neutral	1	1	4	3	1	2
Lindan	γ-1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan		neutral	2	2	4	2	1	2
Heptachlor	1,4,5,6,7,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7(endo)-methano-inden	Chlorierter Kohlenwasserstoff	neutral	2	1	4	2	1	2
Carbofuran	2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-Benzofuranylmethylcarbamat	Methylcarbamat	neutral	2	3	2		3	3–4
Parathion	0,0-Diäthyl-0-(p-nitrophenyl)-phosphothioat	P-Ester	neutral	2	2	3–4	1–2	4	4
Fungizide									
Benomyl	1-(N-Butylcarbamoyl)-2-(methoxycarboxamido)-benzimidazol	Benzimidazol	neutral	1	2	4	2	3	2
Carboxin	5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilid	Carbonsäureamid	neutral	1	3	4	2	3	2

9. Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Terphenyle (PCT)

Polychlorierte Biphenyle werden seit etwa 50 Jahren in großen Mengen industriell hergestellt und z. B. als Transformatorenöle, Wärmeüberträger und Formulierungsmittel verwendet. Sie treten daher auch im Rahmen von Rüstungsaltlasten in Boden und Wasser auf. Auch bei dem chemischen Grundgerüst des Pflanzenschutzmittels DDT handelt es sich um ein chloriertes Biphenyl. Die akute Toxizität ist gering (LD_{50} Ratte: 4 bis 11 g/kg, It. Koch 1989). Bei chronischer Einnahme von PCB traten Chlorakne, Schädigungen von Leber, Niere, des zentralen Nervensystems und des Magen-Darm-Traktes auf, die jedoch auch auf die immer als industrielles Nebenprodukt enthaltenen chlorierten Dibenzodioxine zurückzuführen sein könnten. Einige PCB-Gemische erwiesen sich im Tierexperiment als carcinogen; 2-Chlorobiphenyl war im Arnes-Test mutagen.

Am Biphenyl-Grundgerüst (Abb. 84) können sich zwischen zwei und zehn Chloratome befinden; daher sind 209 Stoffisomeren möglich. In kontaminierten Proben werden meist ca. 30 verschiedene PCB gefunden (Haas 1992).

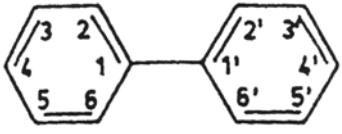


Abb. 84: Strukturformel von Biphenyl (aus Latscha & Klein 1990).

PCB werden in hohem Maße von der organischen Substanz und den Tonmineralen im Boden gebunden, weshalb sie in der Regel im Oberboden festgelegt werden können. Allerdings nehmen Löslichkeit und Dampfdruck mit abnehmender Chlorierung zu, so daß die niedriger chlorierten PCB im Boden auch leichter verlagert werden können. Die Wasserlöslichkeiten liegen für Monochlorobiphenyle zwischen 5,8 und 7,5 g/L, für Dichlorobiphenyle zwischen 1 und 2,1 g/L, für Trichlorobiphenyle zwischen 100 und 400 mg/L (Ausnahme: 2,2',5-Trichlorobiphenyl), für Tetrachlorobiphenyle zwischen 17 und 200 mg/L, für Pentachlorobiphenyle zwischen 10 und 30 mg/L, für Hexachlorobiphenyle zwischen 1,3 und 16 mg/L und für die höher chlorierten Biphenyle unter 2 mg/L (Koch 1989). Es findet ein nükrobieller Abbau statt, wobei die Persistenz der höher chlorierten Verbindungen sehr viel größer ist; auch ein photochemischer Umsatz ist möglich (Scheffer & Schachtschabel 1984). PCB neigen jedoch zur Anreicherung im Boden und im Fettgewebe von Lebewesen.

10. Dioxine und Furane

Polychlorierte Dibenzo-Dioxine (PCDD) und -Furane (PCDF) entstehen bei der Herstellung von Chemikalien (bes. Chlorphenole) als Nebenprodukt und können dann auch in unterschiedlichen Konzentrationen in den Produkten enthalten sein (vgl. Kapitel III.C.l: Chemische Kampfstoffe, pflanzenschädigende Kampfstoffe) oder sie können unter bestimmten Bedingungen bei Verbrennungsprozessen entstehen (z. B. Verbrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe unter Beisein von Sauerstoff, Chlor und katalytisch wirkenden Metallchloriden bei Temperaturen zwischen 600 °C und 200°C). Darauf ist es zurückzuführen, daß sie in unserer Umwelt inzwischen schon weit verbreitet und auch im Umfeld von Rüstungsaltlasten zu finden sind. Es existieren 75 PCDD und 135 PCDF, die sich in Anzahl und Stellung der angelagerten Chloratome unterscheiden, aber nicht alle sind von der Toxizität her relevant.

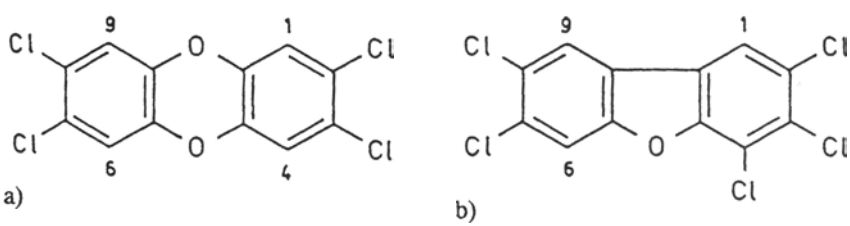


Abb. 85: Strukturformel von a) 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) und b) 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofurans (Penta-CDF) (aus Latscha & Klein 1990).

Die giftigste Verbindung dieser Gruppe ist das „Seveso-Dioxin“ 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-paradioxin oder kurz TCDD (Abb. 85 a), aber auch einige der Furane sind sehr toxisch, z. B. das 2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran (Abb. 85 b). Tab. 26 ist eine Zusammenstellung der Toxizitätsäquivalente der relevanten Dioxine und Furane, ausgedrückt als Faktor im Vergleich zum „Seveso-Dioxin“.

Tab. 26: Toxizitätsäquivalenzfaktoren im Vergleich zu 2,3,7,8-TCCD (nach Obermaier 1992).

Kongener	EPA 1984 [53]	BGA/UBA 1984 [1]	NATO-CCMS 1988 [43]
2,3,7,8-TetraCDD	1,0	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PentaCDD	0,5	0,1	0,5
1,2,3,4,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,04	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,001	0,01	0,01
OctaCDD	0	0,001	0,001
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,1	0,1	0,05
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,1	0,1	0,5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0,01	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0,001	0,01	0,01
OctaCDF	0	0,001	0,001
Summe TetraCDD*	0,01	0,01	0
Summe PentaCDD*	0,005	0,01	0
Summe HexaCDD*	0,0004	0,01	0
Summe HeptaCDD*	0,00001	0,001	0
Summe TetraCDF*	0,001	0,01	0
Summe PentaCDF*	0,001*	0,01	0
Summe HexaCDF*	0,0001	0,01	0
Summe HeptaCDF*	0,00001	0,001*	0

*Summenwerte enthalten nicht die 2,3,7,8-substituierten Einzelisomere

Dioxine und Furane weisen einen geringen Dampfdruck und eine geringe Wasserlöslichkeit auf (Rordorf 1989, 1990, Skin 1988). Sie treten daher in der Umwelt an Partikel gebunden, im Boden vorwiegend an die organi-

sche Substanz oder in Fetten gelöst auf. Eine starke Verlagerung durch die ungesättigte Zone bis in das Grundwasser ist aufgrund der hohen Bodenadsorption dieser hochlipophilen Substanzen nicht zu erwarten (Hutzinger 1992, Geschke et al. 1992). Für einen mikrobiellen oder photochemischen Abbau der stabilen Verbindungen ist mit Halbwertzeiten über 10 Jahren zu rechnen (Obermaier 1992). Die Hochtemperaturverbrennung mit Temperaturen über 1200°C baut PCDD/F sehr effektiv ab.

11. Deponien und Altlasten

Moderne Deponieanlagen müssen eine Untergrundabdichtung, Drainageleitungen zur Ableitung von Sickerwasser und Anlagen zur Erfassung von Deponiegas aufweisen. Trotzdem ist ein Schadstoffübertritt in das Grundwasser nicht auszuschließen, da die Anforderung an die Tonschichten und Kunststoffolien der Basisabdichtung (kf-Wert zwischen 10^{-8} m/s und 10^{-9} m/s) im Prinzip keine vollkommene Abdichtung garantieren, sondern nur den Durchtritt von Schadstoffmengen herabsetzen. Hochgerechnet auf die gesamte Deponiefläche und den langen zur Verfügung stehenden Zeitraum können unter Umständen dennoch erhebliche Mengen an Schadstoffen die Abdichtung passieren. Somit bedarf auch nach dem heutigen Stand der Technik jede Mülldeponie für alle Zeiten einer Kontrolle und Nachsorge; andernfalls kann sie mit der Zeit zur Altlast werden.

Viele ältere oder „wilde“ Deponien erfüllen die Anforderungen, die an moderne geordnete Deponien für Siedlungsabfälle gestellt werden, nicht; oft kennt man nicht einmal ihren genauen Inhalt; die Abdichtung ist häufig nicht ausreichend und Ableitungen für Sickerwasser existieren nicht. Diese Art von Altlasten sind daher für die Grundwasserqualität noch weitaus gefährlicher.

Was in einer Mülldeponie vor sich geht, wie Schadstoffe mobilisiert und transportiert werden und welche Schäden verursacht werden können, soll im folgenden besprochen werden.

Im Deponiekörper selbst werden die organischen Bestandteile des Mülls mikrobiologisch abgebaut. Dabei nimmt das Redoxpotential immer mehr ab, es kommt also zunehmend zu reduzierenden Bedingungen. Unter diesen Verhältnissen werden dann ursprünglich festgelegte Stoffe mobilisiert (z. B. Schwermetalle), und es entstehen Verbindungen, die leicht mit dem Sickerwasser verlagert werden können. Zum Verständnis dieser Vorgänge ist das Wissen um die im Untergrund ablaufenden Redoxreaktionen (Kapitel II.A.2.1.2: Redoxreaktionen) hilfreich.

Abb. 86 zeigt die Entwicklung von Deponiegas im Laufe der Zeit. Zunächst wird der vorhandene Sauerstoff bei der Zersetzung von Kohlen-

hydraten, Proteinen und Fetten verbraucht und eine große Menge von N_2 freigesetzt.

Ist der Sauerstoff verbraucht, findet ein weiterer Abbau der in der ersten Phase entstandenen Produkte durch Anaerobier (Mikroorganismen, die für ihre Atmung keinen freien Sauerstoff benötigen) statt. Der Abbauvorgang verläuft über niedrige Fettsäuren bis zur Essigsäure (H_3C-COOH), weshalb der pH-Wert in dieser Phase bis auf Werte um 5 absinken kann ("saure Gärung", Heintz & Reinhardt 1991). Die saure Reaktion setzt Schwermetalle frei. Hierbei entstehen CO_2 und H_2 als Deponiegas.

Anschließend wird auch die Essigsäure umgesetzt und es entstehen Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) sowie Schwefelwasserstoff (H_2S). Im Deponiegas sind außerdem organische Schwefelverbindungen mit widerwärtigem Geruch (Mercaptane) und andere organische Substanzen enthalten, die ebenfalls Geruchsbelästigungen verursachen. Durch den Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Erhöhung des pH-Wertes werden Schwermetalle als Sulfide wieder festgelegt.

Die Deponiegasentwicklung stabilisiert sich bei einer Zusammensetzung von etwa 55 % Methan und 45 % Kohlendioxid; dieses Gemisch kann abgefackelt oder zur Energiegewinnung eingesetzt werden. Das Abfackeln hat den Nachteil, daß hierbei polycyclische und chlorhaltige Kohlenwasserstoffe entstehen, transportiert und wieder abgelagert werden können. Die Dauer der Gasproduktion in einer Deponie liegt zwischen 10 und 25 Jahren, wobei zwischen 40 und 300 m^3 Gas pro Tonne Müll entstehen (Förstner 1991). Hiervon kann nur ein kleiner Teil, etwa 2 bis 3 m^3/t, erfaßt werden; die restliche Gasmenge entweicht in die Atmosphäre oder in den Untergrund. Dort kann sie den Sauerstoff verdrängen und zu einer Beeinträchtigung des Bodengleichgewichts führen.

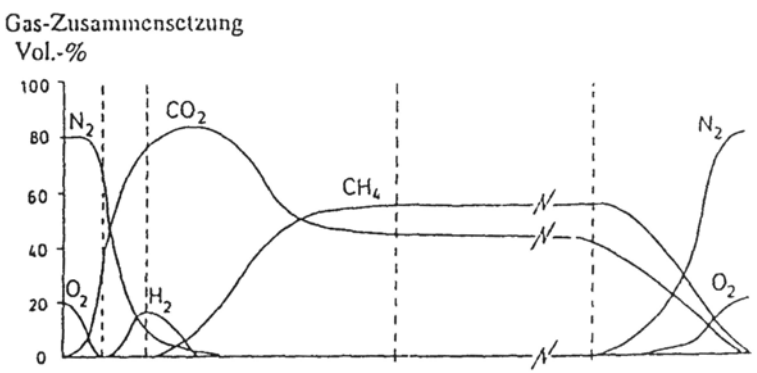


Abb: 86: Zusammensetzung von Deponiegas als Funktion des Deponiealters (nach Förstner 1991).

Die Deponiesickerwässer weisen eine bräunliche bis schwarze Farbe und einen jaucheartig stechenden Geruch auf. Sie enthalten hohe Anteile an Chlorid, Sulfat und Ammonium, wobei die Konzentration und Art der organischen Inhaltsstoffe vom Zersetzungsgrad und damit vom Alter der Deponie abhängen. Z. B. weisen die Sickerwässer einer Deponie, die sich im Zustand der sauren Gärung befindet, eine hohe organische Belastung auf, und ältere Deponien geben einen größeren Anteil an schwer abbaubaren organischen Verbindungen ab. Der Gehalt anorganischer Stoffe im Sickerwasser macht sich in einem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von bis zu 110.000 mg/1 $K_2Cr_2O_7$ und einem biochemischen Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen Einwirkzeit (BSB_5) von bis zu 50.000 mg/1 O_2 bemerkbar (Förstner 1991). Es handelt sich bei CSB und BSB um einen Summenparameter der organischen Belastung, der nicht zwischen den verschiedenen organischen Verbindungen unterscheidet; er ist als Anhaltspunkt der allgemeinen Belastungen des Wassers mit organischen Substanzen zu sehen; die Differenz beider deutet auf schwer abbaubare organische Substanzen hin. Zum Vergleich: ein stark verunreinigter Fluß weist einen CSB von maximal 200 mg/1 $K_2Cr_2O_7$ auf (Hütter 1979).

Abb. 87 und 88 zeigen, mit welchem Gehalt an typischen Inhaltstoffen im Sickerwasser einer Deponie und im Fall einer Leckage auch im Grundwasser zu rechnen ist.

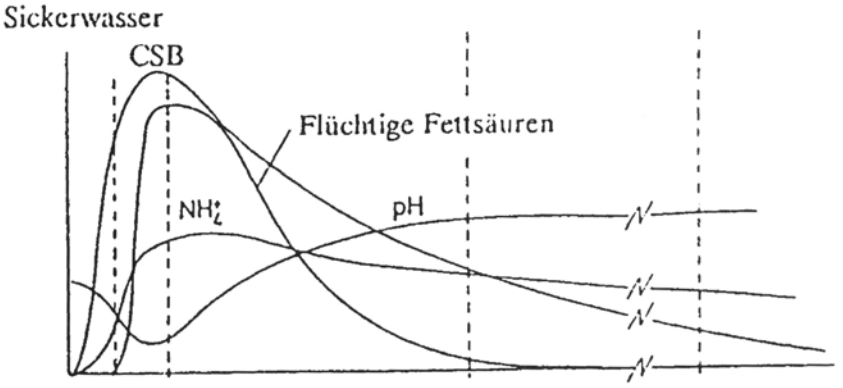


Abb. 87: Entwicklung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), des Gehaltes an Ammonium (NH4+) und flüchtigen Fettsäuren sowie des pH-Wertes im Sickerwasser von Siedlungsabfalldeponien (nach Förstner 1991).

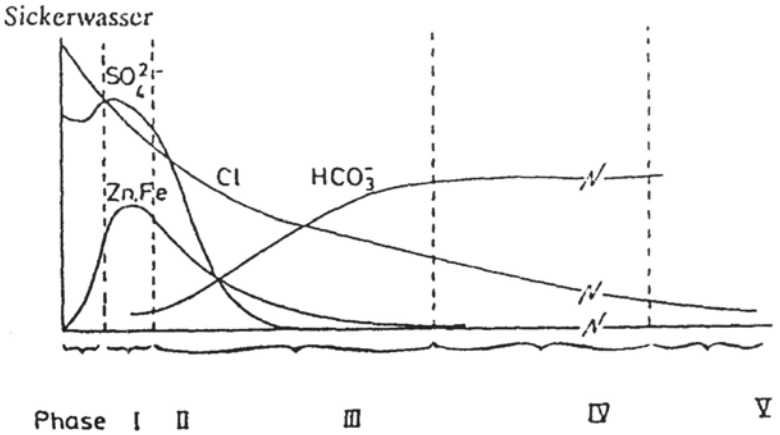


Abb. 88: Entwicklung des Sulfat- (SO_4^{2-}), Chlorid- (Cl^-), Schwermetall- (am Beispiel Zn und Fe) und Hydrogencarbonat- (HCO_3^-) Gehaltes im Sickerwasser von Siedlungsabfalldeponien (nach Förstner 1991).

Die Sickerwassermenge ist vor allem vom Niederschlag, der Verdunstung und dem oberflächlichen Abfluß auf der Deponiefläche abhängig. In schwach verdichteten Deponien (Planierraupe) werden 20 bis 40 % des Niederschlags zu Sickerwasser, in stark verdichteten Deponien (Kompaktor) sind es 10 bis 25 % (Förstner 1991). Bei einem mittleren Niederschlag von 750 mm/a entstehen im günstigsten Fall (10 % Versickerungsrate) somit 2000 1 Sickerwasser pro Hektar und Tag.

Im Falle der Verunreinigung des Grundwassers durch organische und anorganische Stoffe treten im Unterstrom einer Deponie drei hintereinanderliegende biochemische Zonen auf, die sich durch ihr unterschiedliches Redoxverhalten auszeichnen: eine Reduktionszone, eine Übergangszone und eine Oxidationszone (Abb. 89).

Die Reduktionszone ist gekennzeichnet durch fehlende oder sehr geringe Gehalte an freiem gelöstem Sauerstoff und niedriges oder negatives Redoxpotential. Dadurch bedingt sind Nitrate weitgehend zu Nitrit und elementarem Stickstoff und Sulfat zu Sulfid und elementarem Schwefel reduziert, und es treten Eisen(II)- und Ammonium-Ionen auf; gelöstes Eisen und Schwermetalle werden als Sulfide gefällt, organische Verbindungen in dieser Zone oxidiert.

In der Oxidationszone befindet sich ständig freier gelöster Sauerstoff (Mindestgehalte: 0,7 mg O_2/l) im Grundwasser.

In der zwischen Reduktionszone und Oxidationszone liegenden Über-

gangszone treten nur zeitweise höhere Konzentrationen an freiem gelöstem Sauerstoff auf. In dieser Zone kann es zu Ausfällungen von Metalloxiden kommen, wie bei durch Staunässe oder Grundwasser beeinflußten Bodenhorizonten, wo sich auch reduzierende und oxidierende Verhältnisse abwechseln können.

Abb. 89 zeigt zwei extreme Typen der Abfall-Lagerung und deren Auswirkungen auf das Grundwasser. Bei Typ A liegen die Abfallstoffe über der Grundwasseroberfläche und werden nur vom Sickerwasser ausgelaugt. Bei Typ B reichen die Abfallstoffe bis in das Grundwasser hinein und werden von diesem durchströmt und aufgenommen.

Golwer et al. (1976) beschreiben die Auswirkungen von drei verschiedenen Deponien im Rhein-Main-Gebiet (betrieben von 1945-1967, 1952-1970 und 1967-1973) auf das Grundwasser, deren Untergrund aus Porengrundwasserleitern (Sand- und Kiesablagerungen mit Durchlässigkeitsbeiwerten zwischen 0,7 x 10^{-3} m/s und 2,2 x 10^{-6} m/s und Abstandsgeschwindigkeiten von durchschnittlich 0,8 m/Tag) und darunter liegenden abdichtend wirkenden Tonen und Schluffen besteht. Der Grundwasserspiegel reicht bei diesen stillgelegten Deponien zum Teil bis in die Abfallstoffe hinein, weshalb sie eher dem Typ B (Abb. 89) entsprechen.

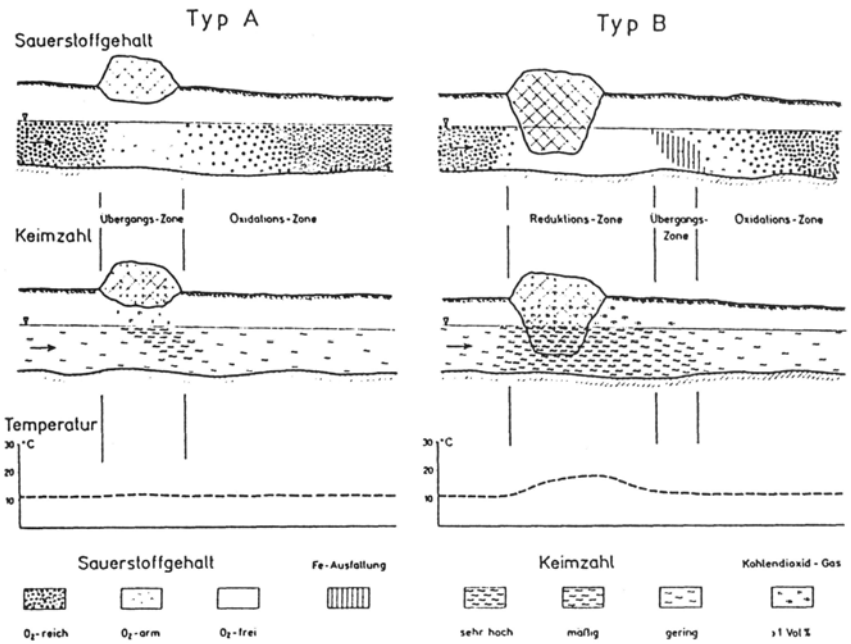


Abb. 89: Zonale Gliederung des Grundwassers unterhalb zweier verschiedener Typen von Abfall-Lagerplätzen anhand von Sauerstoffgehalt, Temperatur und Keimzahl (nach Golwer et al. 1976).

Es zeigte sich, daß in dem natürlichen Grundwasser dieser Region, ein Ca-Mg-SO_4-Wasser, unter dem Einfluß der Deponiesickerwässer Natrium und Chlorid-Ionen das Übergewicht erhalten. Abb. 90 zeigt am Beispiel einer anderen Mülldeponie, wie die kontaminierte Grundwasserzone, die sich in Grundwasserfließrichtung ausdehnt, anhand der erhöhten Chlorid-Konzentration sichtbar wird.

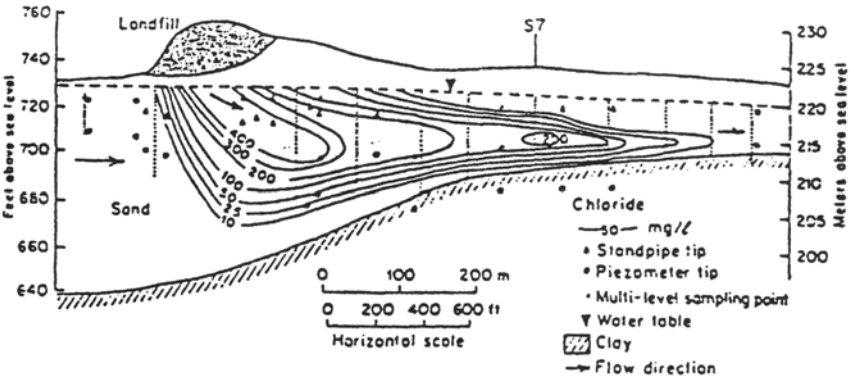


Abb. 90: Verlagerung der Sickerwässer einer Mülldeponie auf einem sandigen Aquifer; die Kontaminationsfahne ist durch die erhöhte Cl“-Konzentration erkennbar (nach Cheremisinoff et al. 1984).

Golwer et al. (1976) stellten bei ihren Untersuchungen fest:

- Während das Redoxpotential des unbeeinflußten Grundwassers im positven Bereich lag (E_h von +166 mV), war es in der Reduktionszone auf den Wert von – 350 mV abgesunken.
- Die spezifische Leitfähigkeit stieg von 500 µS/cm im Oberstrom auf bis zu 70000 µS/cm im Einflußbereich der Deponien an.
- Die Summe der festen gelösten Bestandteile veränderte sich von Maximalwerten um 780 mg/1 unter landwirtschaftlich genutztem Gebiet und um 500 mg/1 unter Wald auf Werte bis zu 20000 mg/1 im Einflußbereich der Mülldeponien.
- Der Nitratgehalt war von 26 mg/1 auf von bis zu 1230 mg/1 erhöht; in der Reduktionszone kann Nitrat völlig fehlen, dafür tritt Nitrit (max. 3,8 mg/1), elementarer Stickstoff (entweicht in die Bodenluft) und Ammonium (max. 3350 mg/1) auf.
- Sulfate treten im kontaminierten Bereich in Konzentrationen von über 1000 mg/1 auf; in der Reduktionszone sinken die Werte wieder auf Werte unter 100 mg/1 ab; dabei entstehen Sulfid-Ionen (fällen z. B. gelöstes Eisen und Schwermetalle als Sulfid) und elementarer Schwefel.
- Der Chlorid-Gehalt lag bei bis zu 2800 mg/1.
- Der Gehalt an Hydrogenkarbonat- (HCO_3^-) Ionen, die ein Indiz für hohe CO_2-Produktion sind, erreichte max. 12580 mg/1.

- Die Gesamthärte des Grundwassers war bis auf max. 69 mmol/1 Härteäquivalente (193° d) angestiegen.
- Der pH-Wert des beeinflußten Grundwassers lag unter der Deponie, die von 1952 bis 1970 in Betrieb war, zwischen 6,0 und 7,8; die Deponie, deren Betriebszeit zwischen 1967 bis 1973 lag, wies Grundwasser-pH-Werte zwischen 4,2 und 8,0 auf bei einem unbeeinflußten pH-Wert von 4,8 und 5,9.
- Die Schwermetallgehalte im Grundwasser überschritten für Blei (0,19 mg/1), Cadmium (0,013 mg/1), Chrom (0,056 mg/1) und Zink (4,0 mg/1) die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung vom 31.1. 1975.
- Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) lag maximal bei 2200 mg/1 $KMnO_4$; der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB_5) lag dagegen bei nur 90 mg/1; diese Differenz weist auf das Vorhandensein schwer abbaubarer organischer Substanzen hin.
- Der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) lag im stark verunreinigten Bereich bei 580 mg/1, im Vergleich zu natürlichen Hintergrundwerten unter 10 mg/1; bei der TOC-Messung werden auch die schwer abbaubaren Verbindungen erfaßt.
- Der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Stickstoff, der ein Maß für noch nicht abgebaute bzw. gut abbaubare organische Verbindungen ist, betrug bei der Deponie, die von 1952 bis 1970 betrieben worden war, in der Reduktionszone 3,5 mg/1, in der Deponie, die von 1969 bis 1973 in Betrieb war, 237 mg/1; die Differenz kann mit der unterschiedlichen Zersetzungsdauer oder mit von vornherein unterschiedlichem Stickstoffangebot im eingelagerten Müll zusammenhängen.

Bei dieser Art von Mülldeponien, in denen der Deponiekörper ohne weitere Vorkehrungen in einem gut durchlässigen Porengrundwasserleiter plaziert ist, kann man sich für die Unschädlichmachung der Schadstoffe nur auf die Verdünnung durch das recht schnell fließende Grundwasser, die Festlegung der gelösten Problemstoffe in schwer löslichen Verbindungen und den Schadstoffabbau durch Mikroorganismen (Reinigungskraft des Untergrundes) verlassen.

Tab. 27 gibt einen Überblick über die Lösungsinhalte der Sickerwässer der Haus- und Gewerbemüll-Deponie Weilbach. Die neutralnahen pH-Werte, niedrige bis fehlende Sauerstoff-Gehalte und das Auftreten von Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff zeigen an, daß zur Zeit der Probenahme anaerobe Bedingungen herrschten. Die Belastung des Sickerwassers durch langsam abbaubare organische Substanzen (z. B. organische Säuren) werden vor allem in den hohen Werten des chemischen Sauerstoff-Bedarfs (CSB) und biologischen Sauerstoff-Bedarfs (BSB) deutlich (Fresenius et al. 1977).

Tab. 27: Chemische Meßwerte vom Sickerwasser der Deponie Weilbach (nach Fresenius et al. 1977).

Quantitative Bestimmungen		Strang I n	max	min	Mittel	Strang II n	max	min	Mittel
Wasser-Temperatur °C		92	26,2	4,9	21,6	91	21,0	5,7	18,2
pH-Wert		92	8,1	6,6	7,5	89	9,0	6,9	7,7
Spez. elektr. Leitf. bei jeweiliger Wassertemp.	$mS \cdot cm^{-1}$	96	28,5	2,18	23,5	96	26,9	2,14	21,6
E_H	mV	17	+100	−270	−97	17	+75	−340	−86
O_2	mg/l	16	3	n.n.	0,7	16	5,4	n.n.	1,0
CO_2	mg/l	16	1710	13	420	17	1820	n.n.	433
HCO_3^- *	mg/l	17	17100	598	10389	17	15010	488	9637
CO_3^{2-}	mg/l	15	n.n.	n.n.	n.n.	15	600	n.n.	40
Org. Säure**	mg/l	14	ca. 16625	85	2186	15	ca. 9070	ca. 60	2032
Abdampfrückstand 180°C	mg/l	17	94040	1696	20067	17	58340	2170	16558
Glührückstand 600°C	mg/l	15	47240	1028	11575	15	30520	1150	10761
HS^-	mg/l	15	1,4	0,05	0,68	16	1,4	0,09	0,67
NH_4^+	mg/l	16	2064	42,5	1318	16	2396	31,7	1369
NO_2^-	mg/l	16	0,23	0,03	0,05	16	0,62	n.n.	0,11
NO_3^-	mg/l	16	42,9	0,39	10,34	16	40,2	2,37	9,62
F^-	mg/l	15	0,60	<0,06	0,26	16	0,56	Sp.	0,35
Cl^-	mg/l	17	4216	529,2	2783	17	3913	143,7	2665
SO_4^{2-}	mg/l	15	1484	0,7	136	16	1717	2,7	281
HPO_4^{2-}	mg/l	15	54,5	0,001	34,0	16	60,0	0,57	33,3
Fe^{2+}	mg/l	16	1167	2,2	107	17	725	3,99	118
$Fe^{2+(3+)}$	mg/l	16	1170	2,4	113	16	795	4,31	126
Mn^{2+}	mg/l	15	62,5	0,02	6,7	16	31,3	0,04	2,8
Na^+	mg/l	15	3455	153	2045	16	3210	144	1944
K^+	mg/l	15	2899	150	2199	16	3031	151	2189
Ca^{2+}	mg/l	15	3600	27,3	399	16	2600	27,6	460
Mg^{2+}	mg/l	15	1500	46,4	362	16	1400	49,3	410
Gesamthärte	°d	15	850	34	140,0	16	700	41	161,5
SiO_2	mg/l	15	99,3	24	47,9	16	86,0	21,3	56
As	mg/l	15	0,074	0,007	0,036	16	0,091	0,008	0,034
Pb	mg/l	15	0,89	0,004	0,35	16	0,85	0,005	0,34
Zn	mg/l	15	20,4	0,10	2,43	16	3,1	0,32	1,58
Cu	mg/l	15	0,16	0,01	0,079	16	0,16	0,01	0,08
Cd	mg/l	3	0,028	0,003	0,012	3	0,034	0,004	0,015
Ag	mg/l	15	Sp.	n.n.	<0,001	16	0,007	n.n.	0,002
Hg	mg/l	3	0,005	0,001	0,003	3	0,005	0,001	0,003
Summe feste gelöste Bestandt.	mg/l	15	ca. 100000	ca. 2000	ca. 25327	15	ca. 60000	ca. 2400	ca. 22833
Öle u. Fette CCl_4-Extr.	mg/l	15	44	1,4	9,5	16	138	1	16,5
Anionaktive Tenside	mg/l	15	11,9	0,73	5,4	16	12,1	0,66	5,5
Gesamt-Phenole	mg/l	15	44	0,67	12,1	16	25,4	1,03	11,4
H_2O-flüchtige Phenole	mg/l	15	27	0,022	3,1	16	21	0,23	4,23
Gesamt-Cyanid	mg/l	16	0,090	Sp.	0,037	16	0,079	0,002	0,032
Freies Cyanid	mg/l	16	0,007	höchstens Sp.	0,001	16	0,007	höchstens Sp.	0,009
Org. geb. N	mg/l	16	730	16	338	16	880	32	303
Org. geb. C	mg/l	10	12000	100	6000	10	12120	290	6167
Oxidierbarkeit a) als $KMnO_4$-Verbr.	mg/l	17	15300	490	7622	17	13000	550	6470
b) als O_2-Verbr.	mg/l	10	3200	1600	2290	10	2960	1600	1973
CSB	mg/l	23	30900	355	~8000	16	21660	437	7687
BSB_5	mg/l	22	37800	290	~3000	16	36000	380	5537
BSB_{20}	mg/l	10	8800	2800	~7400	3	6400	2400	5000
BSB_{40}	mg/l	9	11100	6500	~8500	2	7600	5900	6750

Sp. = Spuren; n.n. = nicht nachweisbar; n = Anzahl der Analysen; * einschließlich titrierbare organische Säure; ** titrierbare organische Säure, berechnet als HCO_3^-.

Einen Überblick über die Palette der organischen Mikroverunreinigungen in Deponie-Sickerwässern gibt Tab. 28 anhand der Deponien in Georgswerder und Noordwijk.

Tab. 28: Organische Mikroverunreinigungen in Deponie-Sickerwässern von Georgswerder in µg/L (Götz 1984) und Noordwijk (Zoeteman et al. 1981).

	Georgswerder	Noordwijk
C_6—C_{10}-Alkane	–	0,3
Trichlormethan	4,5– 22	–
Tetrachlormethan	n.n.	–
Trichlorethen	20 –1 500	–
Tetrachlorethen	2,2– 61	–
1,1,1-Trichlorethan	1,5– 5,5	–
Chlorbenzol	–	3
Dichlorbenzole	37 – 420	3
Trichlorbenzole	–	0,1
1,2,3-Trichlorbenzol	26 – 270	–
1,2,4-Trichlorbenzol	30 –1 700	–
1,3,5-Trichlorbenzol	9,1– 59	–
HCB	6,3– 110	–
Dichlorphenole	470 – 680	–
2,4,5-Trichlorphenol	25 –1 400	–
Trichlorphenole	547 –1 630	–
Pentachlorphenol (PCP)	30 – 70	–
α-HCH	52 – 245	–
β-HCH	6,6– 58	–
γ-HCH	5,1– 32	–
δ-HCH	24,7– 200	–
ε-HCH	5,4– 29	–
PCB	0,7– 97	–
Parathion	n.n.	–
Paraoxon	n.n.	–
Benzol	60 – 96	100
Toluol	300 – 960	300
Xylole	350 –1 400	600
Ethylbenzol	–	300
C_3-Benzole	–	300
Indan	–	10
Naphthalin	46 – 190	30
C_2-Naphthalin	–	0,3
Biphenyl	–	3
Kresol	–	10
Methylkresol	–	30
Cyclohexanon	–	30
Fenchon	–	100
Campher	–	1 000
Acetophenon	–	10
Phenylisocyanat	–	10
Butylbenzoat	–	3
Tri-isobutylphosphat	–	10
Diphenylether	–	0,1
PAH		
3,4-Benzpyren	n.n. – 12	–
1,12-Benzperylen	0,21	–
Fluoranthen	2,3– 90	–

Tab. 28 (Forts.)

	Georgswerder	Noordwijk
Phenanthren	8,7– 33	–
Pyren	1,1	–
Chrysen	0,35	–
1,2-Benzanthracen	0,11	–
1,2-Benzpyren	0,34	–
Perylen	0,06	–
Anthanthren	0,03	–
1,2,5,6-Dibenzanthracen	0,12	–
Fluoren	8,1– 43	–

Auch aus industriellen Altlasten und Altstandorten kann eine Vielzahl an grundwassergefährdenden Substanzen und Stoffgemischen entweichen. Kinner et al (1986) haben Tabellen zusammengestellt, die in übersichtlicher Weise darlegen, welche umweit- und grundwasserrelevanten Stoffe von bestimmten Industriezweigen verwendet werden. Diese Produktionsstätten wurden in der Vergangenheit schon vielfach zu Kontaminationsquellen, und die folgenden Tabellen sollen als Hinweis und Anhaltspunkt dafür dienen, welche Art von Gefahr für das Grundwasser von bestimmten Industriezweigen ausgehen kann.

Diese Daten wurden von Kötter, Niklauß und Toennes (1989) für die Wirtschaftszweige Metallbearbeitung (Tab. 29) und Dienstleistungsbereiche (Tab. 30 und 31) nochmals stärker differenziert. Hiermit ist eine relative Bewertung der potentiellen Gefährdung durch bestimmte Einzelstoffe möglich. Die Autoren verwendeten folgende Bewertungskriterien: Verwendungsart, Verwendungsdauer und die eingesetzten Mengen. Es wurden drei Kategorien definiert (Tab. 29): Kategorie I bezeichnet das höchste Kontaminationspotential für die betreffende Stoffgruppe, weil Verwendungsart, -dauer und die Stoffmengen auf eine Gefährdung schließen lassen; bei Kategorie II sind zwei der Kriterien erfüllt, und in Kategorie ΙΠ fallen alle umweltrelevanten Stoffe.

Tab. 29: Umweltrelevante Stoffe in der Metallbearbeitung, eingeteilt in drei Gefährdungsklassen (nach Kötter, Niklauß & Toennes 1989).

Matrix
Metallbearbeitung – Stoffe
Blatt 1

		(Schwer-)Metalle	Aluminium	Antimon	Arsen	Barium	Beryllium	Blei	Cadmium	Chrom	Eisen	Kobalt	Kupfer	Mangan	Molybdän	Nickel	Quecksilber	Selen	Strontium	Titan	Vanadium	Wismuth	Zink	Zinn	Zirkon
1	Giessen allgemein	●	•	•	•			○		•	●	○	•			•				•	•	•	○	•	
1.1	Sandformguss																								
3.1.1	(Kühl-) Schmiermittel																								
3.1.2	Festschmierstoffe							○							●								•		
3.2.1	mechanisches Reinigen	●							•																
3.2.2	Entfetten																								
3.2.3.1	Beizen von Stahl-Eisen	●								•	●					•									
3.2.3.2	Beizen v. anderen Metal.	●	●										●										●		
5.1	chemisches Beschichten									•				•									●		
5.2	thermisches Beschichten		•					•															●	●	
5.2.1	Emallieren		•	●	●	•	○	●	●	●	•	●		•		●				•			●	○	•
5.3	galvanisches Beschichten		•					•	•	●	●		●			●							●	•	
6	Härten					○		•									○		○					○	

Matrix
Metallbearbeitung – Stoffe
Blatt 2

		Carbonate	Carbonsäure + Derivate	Chlor + Verbindungen	Chloride	Cyanide	Fluoride	Graphit	Phosphate	Phosphorsäureester	Nitrate/Nitrite	Schwefel + Verbindungen	Sulfide/Sulfate		Säuren	Chrom-	Fluß-	Oxal-	Phosphor-	Salpeter-	Salz-	Schwefel-
1	Giessen allgemein																					
1.1	Sandformguss																					
3.1.1	(Kühl-) Schmiermittel		•	•						•	○	•										
3.1.2	Festschmierstoffe							●				○	•									
3.2.1	mechanisches Reinigen					•																
3.2.2	Entfetten					•																
3.2.3.1	Beizen von Stahl/Eisen				○	●					○		○		●	●	○	○	○	○	●	●
3.2.3.2	Beizen v. anderen Metal.					●									●			•		•		
5.1	chemisches Beschichten						•				•		•									
5.2	thermisches Beschichten				•						●											
5.2.1	Emallieren							○														
5.3	galvanisches Beschichten					●																
6	Härten	•			•	●					●	○										

Matrix
Metallbearbeitung – Stoffe
Blatt 3

		Amine	Formaldehyd	Kohlenwasserstoffe	Aromaten	BTX	PAK	CKW	PCP	Tri	Per	FCKW	Kunstharze	Phenolharze	Polyisocyanate	Formaldehydharze	Mercaptane	Stearate
1	Giessen allgemein																	
1.1	Sandformguss	•		●			•						●	●	•	•		
3.1.1	(Kühl-) Schmiermittel	•	•	●	•		○	•	•									
3.1.2	Festschmierstoffe																	●
3.2.1	mechanisches Reinigen			•														
3.2.2	Entfetten			•		•		●		●	●	•						
3.2.3.1	Beizen von Stahl/Eisen																○	
3.2.3.2	Beizen v. anderen Metal.	•						●										
5.1	chemisches Beschichten			•														
5.2	thermisches Beschichten																	
5.2.1	Emallieren																	
5.3	galvanisches Beschichten																	
6	Härten			●														

● Kategorie I, • Kategorie II, ○ Kategorie III

Tab. 30: Umweltrelevante Stoffe in der Metallbearbeitung, eingeteilt in drei Gefahrdungsklassen (nach Kötter, Niklauß & Toennes 1989).

Matrix: Dienstleistungsbereiche / Stoffe

● Verlustquellen großer Bedeutung

□ Verlustquellen gegeben

		Kohlenwasserstoffe: Kraftstoffe			Kohlenwasserstoffe: Schmierstoffe			Kohlenwasserstoffe: sonst. 1)		Kohlenwasserstoffe: Lösungsmittel												Kohlenwasserstoffe: sonst Stoffe		CKW								sonst. org. Verbindungen															
		Benzin	Dieselkraftstoff	Kerosin (Petroleum)	Schmieröl/-fett	Kraftübertr.-öl	Bohr- & Schneidöl	Ethylenglycol	Ethylenglycolether	Aceton	BTX	Cyclohexanon	Glykole	Methylenchlorid	Methanol	Methylethylketon	Petroleum	Phenol	Terpentin	Testbenzin	Xylenol	sonst. KW	Carbolineum	Rub (PAK)	Steinkohlenteer	Chlorbenzole	Chloroform	Dichlormethan	Per	Tetrachlorkohlenstoff	1 1 1 Trichlorethan	PCB	Pentachlorphenol	sonst. CKW	Acetonitril	Anilin	Beizen	Bleitetraäthyl	Cyclohexen	Diethanolamin	Dimethylanilin	1 2 Dihydroxybenzen	Dimethylsulfat	Formalin	Furfurol	Hydrochinon	Mercaptane	Ketol	Methylphenylendiamin	org. Quecksilberverb.	org. Säuren	Schwefelkohlenstoff	Trichlorethylen	org. Zinnverb.
I	Tankstellen	●	●		●			□	□		□				□			□			□		□				□	□	□	□	□	□																				
	Kfz-Werkstätten	□	□	□	●□		□	□	□		□										●		□				●□	□	●	●	●	●	□		□							□	□		□							□	
	Kfz-Lackierereien										●					□			□		●						●□		□		□											□□												
II	Zivile Flugplätze	●		□	□□		□	□			□					□					□						□□	□	□	□			□																				
	Militärflugplätze	□		●	□□		□	□			●					□					●						●□	□	●	□			□																				
	Verkehrsflughafen	□□		●	□□		□	□			●					□					●						□□	□	□	□			□																				
III	Mischschrottlagerplatz	□□			●□□		●	□□			□										□					□	●	□	●	□	●		□																				
	Autowrackiagerplatz	●●			●□			□□																								●	□																				
IV	Ausbesserungswerk		□□		●□□		●	□			□		□								●		●			□□	□□	□□	□□	□□	□□		□																				
	Bahnbetriebswerk		□□		●□□			□													●		□			□□	□□	□□	□□	□□	□□		□																				
	Lokeinsatzbahnhof		□●		●																●		□			□						□																						
	Personenwagenabstellbhf.		□□		□																		□									□																					
	Güterbahnhöfe		□□		□																											□										□											
	Tankanlagen		●●		□																											□																						
	Gleisstrecken		□□		□																			□								□																						
	Stahlbauten																																																					
	Holzimprägnierwerke																		□		□			●								□●																						
V	Schiffs-Bunkerstationen	●●			□□																											□										□											
	Tankwagen-, Kesselreinigung																				●					□	●□●□		□				□										□										
	Schiffs-Reparaturwerft	□□			●□□●						●										●			●		□□□□□						●	●																		●		●
VI	Chemischreinigung										□										●					□□	●●●	□					□										□										
	Industriewäschereien				□		□				□										□					□□	□□□	●□	□																									
VII	Graphische Dienstleistung	●									●□□			□			●●		□				□				●●●								□		□	□	□	□	□			□□□			□						
VIII	Universitäten	●□□			●		□				●●						●		□	□			□			□●●●●●					□	□		□		□		□	□●●					□				□□□					

Tab. 31: Umweltrelevante Stoffe in Dienstleistungsbetrieben (nach Kötter, Niklauß & Toennes 1989).

Matrix: Dienstleistungsbereiche / Stoffe

● Verlustquellen großer Bedeutung

□ Verlustquellen gegeben

| | | Säuren | | | | | | Laugen | | Schwermetalle | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

B. Rüstungsaltlasten

Die Gefährdung der Bevölkerung durch Rüstungsaltlasten geht zum einen von den Explosiv- und Kampfstoffen selbst, zum anderen aber von ihren Neben- und mikrobiellen Abbauprodukten aus. Diese sind zwar selten akut toxisch, aber oft carzinogen oder mutagen. Als Verdachtsflächen in Frage kommen hierbei Gelände ehemaliger Sprengstoff-, Pulver-, Kampfstoff- und Nebelstoffabriken, Füllstellen und Munitionsanstalten aus der Zeit der beiden letzten Weltkriege und allgemein Plätze, an denen Munition gelagert, gesprengt und vergraben wurde. Vielfach konnte die Gefährdung des Trinkwassers schon während der Betriebszeit der betreffenden Betriebe erkannt werden (Haas 1992, Preuß 1990). Die Erfahrungen mit diesen Altlasten können auf einen eventuellen zukünftigen Kampfeinsatz übertragen werden, wobei im folgenden Abschnitt eine besondere Betonung auf den Sprengstoffen und den damit einhergehenden chemischen Verbindungen liegen soll.

1, Nitroaromaten

Der wichtiste Sprengstoff während des zweiten Weltkrieges war 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT, $H_3C\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$). Es wird durch die Nitrierung (Austausch dreier -H durch jeweils eine NO_2-Gruppe am 2., 4. und 6. Kohlenstoffatom des Benzol-Ringes) von Toluol (Abb. 91a) hergestellt.

Abb. 91: Strukturformel von a) Toluol und b) o-Kresol (aus Latscha & Klein 1990).

Bei der dreistufigen Nitrierung des Toluol entstehen sehr viele verschiedene Nitroaromaten als Zwischen- oder Nebenprodukte: Mononitrotoluole, Nitrokresole (Abb. 91 b), Dinitrotoluole und Trinitrotoluole und deren Abkömmlinge, z. B. Nitrotoluolsulfonsäuresalze oder AminoVerbindungen (statt $-NO_2$-Gruppen hängen $-NH_2$-Gruppen am Ring), die erst durch biologischen Abbau im Untergrund entstehen. Diese Substanzen mit ihren äußerst unterschiedlichen Eigenschaften waren in teilweise hohen Konzentrationen z. B. in den Abwässern der Fabrikationsanlagen enthalten.

Nitroaromate besitzen akut toxische Wirkungen, die von Kopfschmerzen, Übelkeit über Diarrhoe, Cyanose, Anämie, Verfärbungen von Haut, Haaren

und Nägeln bis zu Vergiftungen mit Todesfolge reichen (Koss et al. 1989). Trinitrotoluole, Aminonitrotoluole und Aminodinitrotoluole zeigen im Mutagenitätstest nach Arnes von Salmonella typhimurium direkt mutagene Wirkung. Dinitrotoluole zeigen diese Wirkung nach Erhöhung einer speziellen Enzymaktivität; im Tierexperiment löste es Blasen- und Lebertumore aus. Der MAK-Wert für Mononitrotoluole liegt bei 30 mg/m^3 Luft, TNT ist als „im Tierversuch eindeutig krebserzeugend“ eingestuft. Akute Vergiftungen mit 4,6-Dinitro-o-kresol, das auch als Pestizid eingesetzt wird, führen zu einer Unterdrückung der ATP-Bildung mit Temperaturerhöhung, Krämpfen und Koma mit Todesfolge oder schweren Schädigungen von Herz, Leber oder Nieren. Es erwies sich außerdem im Arnes-Test als mutagen. Der MAK-Wert liegt bei 0,2 mg 4,6-Dinitro-o-kresol pro m^3 Luft.

Die Eigenschaften der Verbindungen vermitteln einen Eindruck von der Vielfalt der im Grundwasser vorkommenden Nitroaromaten und ihrem unterschiedlichen Verhalten; sie stellen sich folgendermaßen dar (aus Vogel 1974, Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA) 1987 und 1988 und Haas 1992):

-Mononitrotoluole (Molmasse 137,14)

2-Nitrotoluol (o-Nitrotoluol):
Schmelzpunkt: -4,45 °C; Siedepunkt: 221, 85 °C; leicht löslich in Ethanol, Diethylether und organischen Lösungsmitteln; sehr flüchtig, marzipanartiger Geruch; Wasserlöslichkeit bei 30 °C: 0,65 g/L, bei 20 °C: 437 mg/L.

3-Nitrotoluol (m-Nitrotoluol):
Schmelzpunkt: 15,53 °C; Siedepunkt: 231,87 °C; leicht löslich in Ethanol, Diethylether; sehr flüchtig, marzipanartiger Geruch; wasserdampfflüchtig; Wasserlöslichkeit bei 30 °C: 0,5 g/L, bei 20 °C: 419 mg/L.

4-Nitrotoluol (p-Nitrotoluol):
Schmelzpunkt: 51,8 °C; Siedepunkt: 238,9 °C; leicht löslich in Ethanol, Diethylether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Toluol und Aceton; löslich in Methanol; sehr flüchtig, marzipanartiger Geruch; Wasserlöslichkeit bei 30 °C: 0,44 g/L, bei 20 °C: 345 mg/L.

Haas (1989) konnte den Mononitrotoluol-Gehalt aus den Sickerwässern der Schlammhalde einer TNT-Fabrik in einem Oberflächengewässer verfolgen und stellte fest, daß die Konzentration nach einer Fließstrecke von etwa 100 m unter die Nachweisgrenze abgesunken war. Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus sind Nitrobenzol und Nitrobezoesäuren. Die Halbwertszeiten für den photolytischen Abbau in Wasser liegen bei 19 Stunden für 2-Nitrotoluol, bei 2,5 Stunden für 3-Nitrotoluol und bei 6 Stunden für 4-Nitrotoluol. Photolytischer Abbau in der Atmosphäre verläuft mit einer Halbwertszeit von 23 Tagen für 2-Nitrotoluol und mit 17 Tagen für 3-Nitrotoluol.

- Dinitrotoluole (Molmasse 182,14)

2,3-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 63°C, Nadeln bzw. Schuppen; wasserdampfflüchtig.

2,4-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 69,55°C; Nadeln; leicht löslich in Pyridin, Ethylacetat und Benzol; etwas flüchtig; Löslichkeit bei 15°C in: Chloroform 977 g/L, Ethanol 15 g/L, Aceton 654 g/L, Diethylether 68 g/L; Wasserlöslichkeit bei 22°C: 0,27 g/L, bei 20°C: 166 mg/L.

2,5-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 50,2°C; Nadeln; sehr leicht löslich in Ethanol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; wasserdampfflüchtig.

2,6-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 64,3°C; Nadeln; leicht löslich in Ethanol; Wasserlöslichkeit bei 20°C: 145 mg/L.

3,4-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 59,8°C; Nadeln; löslich in Ethanol und Diethylether; Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff bei 17°C: 27,5 g/L; wasserdampfflüchtig.

3,5-Dinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 93°C; Kristalle bzw. Nadeln; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Diethylether; löslich in Ethanol und Schwefelkohlenstoff; wasserdampfflüchtig.

Belebtschlamm-Versuche ergaben Abbauraten von 80 % innerhalb von 7 Tagen für 2,4-Dinitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol; für den photolytischen Abbau ergaben sich Halbwertszeiten von einem Tag. Als Metabolite des mikrobiellen Abbaus konnten Nitroso- und Amino-Derivate identifiziert werden (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe 1987).

- Trinitrotoluole (Molmasse 227, 13)

2,3,4-Trinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 112°C; Prismen; leicht löslich in Diethylether, Aceton und Benzol; wenig löslich in Ethanol; explosiv.

2,3,5-Trinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 97°C; Kristalle bzw. gelbe Prismen; explosiv.

2,3,6-Trinitrotoluol (TNT):
Schmelzpunkt: 111°C; Nadeln; leicht löslich in Aceton; explosiv; Wasserlöslichkeit bei 20°C: 120 mg/L.

2,4,5-Trinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 104°C; hellgelbe Prismen bzw, gelbliche Tafeln; leicht löslich in Diethylether, Aceton und Benzol; schwer löslich in Ethanol; explosiv.

2,4,6-Trinitrotoluol:
Schmelzpunkt: 80,35°C; Kristalle; sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Toluol; Löslichkeit bei 18°C in Chloroform 250 g/L, Ethanol 12,5 g/L, Diethylether 25 g/L; Wasserlöslichkeit bei 0,3°C: 0,11 g/L, bei 15°C: 0,21 g/L, bei 99,5°C: 1,47 g/L; explosiv.

3,4,5-Trinitrotoluol:

Schmelzpunkt: 132°C; gelbgrüne Prismen bzw. Tafeln; Löslichkeit in Ethanol bei 15°C: 7,9 g/L; explosiv.

Unter Laborbedingungen fand ein mikrobieller Abbau von TNT von mehr als 99 % innerhalb von 14 Tagen statt, wobei Aminodinitrotoluole und aromatische Amine als Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten (Neumeier et al. 1989, Löw et al. 1989). Diese Metabolite können in Bodenproben als Hinweis für mikrobiellen Abbau verwendet werden. Bei Geländeuntersuchungen (Preuß & Haas 1988) zeigte sich, daß im Untergrund aufgefundene TNT-Brocken aus der Zeit des ersten und zweiten Weltkriegs häufig unverändert waren, daß sie also in der Umwelt doch sehr stabil sein können.

-Aminodinitrotoluole (Molmasse 197,08)

2-Amino-4,6-dinitrotoluol:

Schmelzpunkt: 176°C; gelbe Kristalle.

4-Amino-2,2-dinitrotoluol:

Schmelzpunkt: 172°C; gelbe Nadeln; sehr leicht löslich in Ethanol und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure.

Aminonitrotoluole sind polarer als TNT und dürften daher eine Wasserlöslichkeit von mehr als 120 mg/L haben.

- Dinitrobenzole (Molmasse 168,11)

1,2-Dinitrobenzol:

Schmelzpunkt: 118,5°C; Blättchen; löslich in Ethanol, Methanol, Benzol, Toluol; unlöslich in Wasser.

1,3-Dinitrobenzol:

Schmelzpunkt: 90,0°C; rhombische Blättchen; leicht löslich in Ethanol, Benzol, Aceton; löslich in Methanol, Diethylether, Toluol; Wasserlöslichkeit bei 20°C: 20,9 g/L.

1,4-Dinitrobenzol:

Schmelzpunkt: 174°C; Nadeln; löslich in Benzol, Aceton, Toluol; unlöslich in Wasser.

- Trinitrobenzol (Molmasse 213,10)
1,3,5-Trinitrobenzol:
Schmelzpunkt: 121-122°C: rhombische Tafeln; leicht löslich in Aceton, Toluol; löslich in Benzol, Methylenchlorid; schwer löslich in Ethanol, Diethylether, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Wasser.

- Mononitrokresole (Molmasse 153,14)
2-Methyl-3-nitrophenol (3-Nitro-o-kresol):
Schmelzpunkt: 147°C; weißgelbe Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Diethylether und Ethanol.

2-Methyl-4-nitrophenol (4-Nitro-o-kresol):
Schmelzpunkt: 96°C; farblose Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Diethylether und Ethanol.

2-Methyl-5-nitrophenol (5-Nitro-o-kresol):
Schmelzpunkt: 118°C; gelbe Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in Diethylether, Ethanol und Benzol.

2-Methyl-6-nitrophenol (6-Nitro-o-kresol):
Schmelzpunkt: 70°C; gelbe Tafeln; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Diethylether und Ethanol.

3-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-m-kresol):
Schmelzpunkt: 41 °C; gelbe Nadeln; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; wasserdampfflüchtig.

3-Methyl-4-nitrophenol (4-Nitro-m-kresol):
Schmelzpunkt: 129°C; Prismen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Diethylether, Ethanol, Chloroform und Benzol.

3-Methyl-5-nitrophenol (5-Nitro-m-kresol):
Schmelzpunkt: 90°C; hellgelbe Kristalle; sehr wenig löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Diethylether und Ethanol; nicht wasserdampfflüchtig.

4-Methyl-2-nitrophenol (2-Nitro-p-kresol):
Schmelzpunkt: 33-34°C; Siedepunkt: 125°C (22 Torr); gelbe Nadeln; wenig löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Diethylether, Ethanol und Benzol; ethanoldampfflüchtig.

4-Methyl-2-nitrophenol (3-Nitro-p-kresol):
Schmelzpunkt: 76-77°C; gelbe Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Diethylether und Ethanol; nicht wasserdampfflüchtig.

5-Methyl-2-nitrokresol (6-Nitro-m-kresol):
Schmelzpunkt: 56°C; gelbe Tafeln, wenig löslich in Wasser; löslich in Diethylether und Benzol; leicht löslich in Ethanol; wasserdampfflüchtig.

- Dinitrokresol (Molmasse 198,14)

2,4-Dinitro-6-methylphenol (4,6-Dinitro-o-kresol) :
Schmelzpunkt: 83-85°C; Löslichkeit in Chloroform bei 15°C: 43 g/L, in Ethanol: 372 g/L; Wasserlöslichkeit bei 15°C: 130 mg/L; biologisch nur schwer abbaubar: in Wasser weder mikrobiell noch chemisch in merklichem Umfang, in Boden und Sediment mikrobieller Abbau mit Halbwertszeiten zwischen 3 und 21 Tagen, Abbauprodukte: Aminophenole und Phenol; Schädigung des Algenwachstums bei einer Konzentration von 30 bis 36 mg/L, Hemmung der Zellvermehrung bei Mikroorganismen ab 16 mg/L (Koch 1989); Einsatz als Herbizid und Insektizid; sehr giftig und hautreizend.

2,6-Dinitro-4-methylphenol (2,6-Dinitro-p-kresol):

Schmelzpunkt: 77-79°C; sehr giftig und hautreizend.

2. *Aromatische Amine*

Die aromatischen Amine Benzidin und α- und ß-Naphthylamin treten ebenfalls im Umfeld von Rüstungsaltlasten auf. Sie sind erwiesenermaßen carcinogen: sie lösen beim Menschen Blasenkrebs aus (Rehn 1895, Hueper 1969, Scott 1962, BUA 1986). Die chemischen Eigenschaften der Substanzen stellen sich folgendermaßen dar (Vogel 1974):

Benzidin (Molmasse 184,24)

Schmelzpunkt: 127,5°C; Siedepunkt: 401°C; Kristalle; wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol; Löslichkeit in siedendem Wasser: 1,1 g/L.
a-Naphthylamin (Molmasse 143,19)

Schmelzpunkt: 49,2°C; Siedepunkt: 300,8°C; leicht löslich in Alkohol und Ether; Wasserlöslichkeit: 170 mg/L; wasserdampfflüchtig.

β-Naphthylamin (Molmasse 143,19)

Schmelzpunkt: 110,1°C; Siedepunkt: 306,1°C; Blättchen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Ether; wasserdampfflüchtig.

3. Hexogen und Oktogen

Hexogen (Cyclo-1,3,5-trimethylen-2,4,6-trinitramin) und Oktogen (Cyclo-1,3,5,7-tetramethylen-2,4,6,8-tetranitramin) sind nicht-aromatische Ringverbindungen. Es wurde im zweiten Weltkrieg in großen Mengen hergestellt und als Sprengstoff in Mischungen mit TNT, Ammoniumnitrat (NH_4NO_3, „explosionsgefährlich“) und Montanwachs (zur Phlegmatisierung des Gemisches) in Bomben und Granaten verfüllt. Oktogen entsteht zu 1 bis 20 % als Nebenprodukt bei der Hexogen-Herstellung.

- Hexogen (engl. RDX) (Molmasse 222,1)

Hexogen zersetzt sich oberhalb von 185°C; farblose Kristalle; schwer löslich in Wasser, Ether und Alkohol; etwas löslich in Aceton und heißem Benzol; Wasserlöslichkeit bei 20°C: 44 mg/L (Meyer 1975, Spanggord et al. 1980 und Haas 1992).

Hexogen wird in Wasser durch Photolyse mit einer Halbwertszeit von ca. 14 Tagen zersetzt. Laborversuche unter anaeroben Bedingungen ergaben einen nahezu vollständigen Abbau innerhalb von 7 Tagen. Als Zwischenprodukte entstehen Nitroso-Derivate, unter anderem das stark carcinogene Dimethylnitrosamin. Eine zweijährige Futterstudie an Mäusen ergab eine signifikante Erhöhung von Leberkrebs (Lish 1987).

Oktogen (engl. HMX) (Molmasse 296,2)

Schmelzpunkt: 282°C; die Wasserlöslichkeit ist etwa so hoch wie die von Hexogen.

4. Nitropenta und Tetryl

Nitropenta (Pentaerythrittetranitrat, engl. PETN) wurde als Initialsprengstoff in Sprengkapseln eingesetzt. Nitropenta-Schnüre werden heute noch im Bergbau verwendet. Auch Tetryl (Trinitrophenylmethylnitramin, Tetranitromethylanilin) kam als Initialsprengstoff zum Einsatz.

Nitropenta verursacht akute Vergiftungserscheinungen wie Übelkeit, Erbrechen oder einen Kreislaufkollaps; bei Ratten konnten über einen Zeitraum von 1 Jahr keine chronischen Erkrankungen festgestellt werden, und im Arnes-Test erwies sich die Substanz als nicht mutagen. Tetryl verursacht akut Augen-, Haut- und Atemwegsreizungen, Leberschädigungen und chronische Hepatitis; auch Vergiftungen mit Todesfolge wurden beobachtet. Im Arnes-Test erwies sich Tetryl als mutagen.

Nitropenta (Molmasse 316,14)
Schmelzpunkt: 141,3°C; Zersetzung oberhalb von 150°C, Explosion oberhalb von 210°C; farblose Kristalle, stabil, nicht hygroskopisch, nicht flüchtig; Löslichkeit in Methanol bei 20°C: 4,6 g/L; Wasserlöslichkeit bei 25°C: 43 mg/L (Urbanski 1985, Stettbacher 1948, Haas 1992).

Tetryl (Molmasse 287,20)
Schmelzpunkt: 128°C; Zersetzung bei 185-195°C; gelbes Pulver; Löslichkeit in Alkohol: bei 0°C: 3200 mg/L, bei 20°C: 5630 mg/L; Wasserlöslichkeit: bei 0°C: 50 mg/L, bei 20°C: 75 mg/L (Kast & Metz 1944, Davis o. J.). Tetryl unterliegt einer langsamen Hydrolyse mit einer Halbwertszeit (pH 6,8 20°C) von 305 Tagen. Bei höheren pH-Werten und höheren Temperaturen verkürzt sich die Halbwertszeit. Als Zersetzungsprodukt wurde Pikrinsäure (2,4,6-Trinitrophenol) gefunden. Die photolytische Zersetzung läuft um eine Zehnerpotenz schneller ab als die Hydrolyse; ein Zersetzungsprodukt ist N-Methylpicramid.

C. **Kontaminationen im Verteidigungsfall**

Kampfstoffe sind zum Einsatz im Feld geeignete flüssige, gasförmige oder feste Substanzen, die mit entsprechenden Kampfmitteln (z. B. Explosivstoffe) angewendet werden können. Sie werden der Luft beigemengt oder verbleiben im Gelände über längere Zeit, um am lebenden Organismus (Menschen, Tiere, Pflanzen) Schädigungen irgendeiner Art (Reizung, Lähmung, Geistesstörung, Tötung) und damit Kampfunfähigkeit zu verursachen. Diese Eigenschaften werden von einer großen Palette von Stoffen mitgebracht, die bestimmungsgemäß sämtlich akut toxisch sind und vielfach außerdem gesundheitsschädliche Wirkung auf lange Sicht in sich bergen.

Hier ist vor allem die Frage, welche dieser Substanzen in der Lage sind, im Verteidigungsfall kurzfristig in das Grundwasser zu gelangen und so die Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser über Notbrunnen zu gefährden. Eine Reihe dieser Stoffe kann bereits zu zivilen Katastrophen in Friedenszeiten führen, weil sie, wie z. B. Phosgen und Blausäure, in großen Mengen zur Herstellung von chemischen Präparaten benötigt werden.

1. Chemische Kampfstoffe

Viele chemische Substanzen sind möglicherweise für die Anwendung im Krieg geeignet, und es ist denkbar, daß weitere neue entwickelt werden könnten. In dieser Studie kann nur eine Auswahl der bekannten und wahrscheinlicheren Anwärter für eine mögliche Verwendung als Kampfstoff betrachtet werden. Bei den meisten liegen (glücklicherweise) keine Erfahrungen aus dem Einsatz als Kampfstoff vor. Hier muß zur Gefahrenabschätzung auf das Verhalten anderer, ähnlicher Substanzen zurückgegriffen werden, deren Wirkungsweise besser bekannt ist.

Stark toxische Kampfstoffe

Phosgen (Carbonylchlorid $COCl_2$) ist ein Erstickungsgift, das Schleimhäute, Atmungswege und Lungengewebe angreift, so daß der Betroffene bei schweren Vergiftungsanfällen an den Folgen eines Lungenödems stirbt. Im ersten Weltkrieg waren sog. Grünkreuzkampfstoffe wie Phosgen für schätzungsweise 80 % der Todesfälle durch Gas verantwortlich (Bundesamt für Zivilschutz 1975). Die Substanz wird industriell als Synthesegrundstoff eingesetzt und ist daher auch friedensmäßig ständig in großen Mengen verfügbar (280.000 t im Jahr 1984 allein in der BRD, Falbe & Regitz 1984).

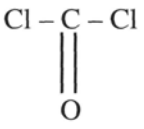


Abb. 92: Strukturformel von Phosgen.

Es tritt bei Temperaturen oberhalb von 10°C als farbloses Gas auf (Schmelzpunkt: -118°C, Siedepunkt: 8,2°C), das in niedrigen Konzentrationen einen Geruch hat, der an frischgemähtes Heu erinnert, mit zunehmender Konzentration aber stechender wird. Der Dampf ist dreimal dichter als Luft; in Wasser hydrolysiert Phosgen rasch zu Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff (HCl), in feuchter Luft etwas langsamer. Durch diesen schnellen Abbau ist eine Kontamination von Grundwasser durch Phosgen praktisch auszuschließen.

Blausäure (Cyanwasserstoffsäure, HCN) und *Cyanchlorid (ClCN)* sind blutschädigende Gifte. Sie entfalten ihre Wirkung vor allem über die Lungen, in starken Dosen auch über die Haut. Die Wirkung beruht darauf, daß die Substanzen dissoziieren und das giftige Cyanid (CN^-) entsteht. Das Cyanid-Anion blockiert den Sauerstofftransport in den Körper irreversibel, indem es eine feste Bindung mit dem Eisen des roten Blutfarbstoffes Hämoglobin eingeht. Diese Bindungsstelle wird normalerweise reversibel vom eingeatmeten Sauerstoff (O_2) über dessen freie Elektronenpaare besetzt, das heißt es wird O_2 in den Körper transportiert, an geeigneter Stelle abgegeben und dafür CO_2 aus dem Körper entfernt. Cyanid blockiert diesen Transport, so daß die von Cyanid besetzten Bindungsplätze nicht mehr für den Transport von Sauerstoff zur Verfügung stehen. Bei ausreichend hoher Dosis (niedriger bei Blausäure, höher bei Cyanchlorid) erstickt der Betroffene.

$$\text{a)}\ H-C\equiv N \qquad \text{b)}\ Cl-C\equiv N$$

Abb. 93: Strukturformel von Blausäure (a) und Cyanchlorid (b).

Blausäure ist bei Zimmertemperatur eine stark flüchtige, fast farblose Flüssigkeit (Schmelzpunkt: -13°C, Siedepunkt: 26°C), deren Dampf weniger dicht ist als Luft. Sie ist in Wasser unbegrenzt löslich.

Cyanchlorid ist bei Zimmertemperatur ein Gas, unterhalb von 15°C eine hochgradig flüchtige, farblose Flüssigkeit. Sein Dampf wirkt im Gegensatz zur Blausäure zusätzlich als Reizstoff auf Augen und Luftwege, aber Cyanchlorid ist weniger als halb so toxisch wie Blausäure. Seine Flüssigkeits- und Dampfdichten sind höher als die von Blausäure, und der Dampf ist weit weniger leicht entzündlich. Es löst sich zu 6 bis 7 % in Wasser. In Anwesenheit von Wasser zerfällt Cyanchlorid rasch zu Cyansäure (HOCN) und Salzsäure (HCl).

Cyanwasserstoff oder Blausäure (HCN) kommt in Wasser als Cyanid-Anion (CN“) und undissoziiert vor, wobei im Neutralbereich überwiegend die Säure auftritt. Cyanidverbindungen sind in der Regel gut wasserlöslich (Ausnahme: $Zn(CN)_2$ und AgCN, nach DVGW 1985 und 1988). Sie sind

häufig als Liganden an Komplexierungsreaktionen beteiligt; als wichtigste sind hier die Hexacyanoferrate (II) und (III) ($Fe(CN)_6^{4-}$ und $Fe(CN)_6$3-) zu nennen. Diese Komplexe sind gut wasserlöslich und werden im Bereich von Altlasten leicht mit dem Grundwasser verfrachtet (Nagel et al. 1982). In den verschiedenen Bindungsformen ist die toxische Wirkung sehr unterschiedlich. Hochgiftig sind vor allem die einfachen Cyanidverbindungen, wie KCN (Cyankali) und NaCN, während die Komplexsalze $Na_2[Zn(CN)_4]$, $Na_2[Cd(CN)_4]$, $Na_2[Cu(CN)_6]$, $K_4(Fe(CN)_6]$, $K_?[Fe(CN)_6]$, $K[Ag(CN)_6]$ und $Na[Hg(CN)_4]$ als nahezu ungiftig zu beurteilen sind (Knie 1966). Durch Zugabe von Eisen-II-Sulfat (Grünsalz-Lösung) lassen sich im Boden befindliche leicht freisetzbare Cyanide in weniger giftige wasserlösliche Eisen-II-Cyanokomplexe und unter Anwesenheit von Eisen-III-Ionen und unter Einhaltung eines pH-Wertes zwischen 5 und 6 (z. B. durch Zugabe von Kalk) schließlich in das wasserunlösliche Hexacyanoferrat-II oder „Berliner Blau“ ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) überführen und damit festlegen (Weber 1990).

Cyanid läßt sich mit starken Oxidationsmitteln (freies Chlor, Ozon, nach Montiel & Ouvrard 1985) über Cyanate (Salze der Cyansäure) in CO_2 und N_2 überführen. Durch Anheben des pH-Wertes in den basischen Bereich kann die Dissoziation von HCN verstärkt und damit die Oxidation forciert werden (Hoigné, J. 1985). Eisenhexacyanoferrate sind so stabil, daß sie einer Oxidation unzugänglich sind (DVQW 1989); sie können aber selektiv durch Anionenaustauscher entfernt werden. Cyanid wird im Boden und in Filtern durch Mikroorganismen zu Ammonium und organischen Stickstoff-Verbindungen umgesetzt (Lagas et al. 1982). Mikroorganismen-Populationen können sich auf Cyanid adaptieren. Angepaßte Biocoenosen können bis zu 50 mg/1 CN abbauen (Knie 1966).

Vorwiegend im ersten Weltkrieg wurden *arsenhaltige organische Kampfstoffe* (sogenannte Blaukreuz-Munition), die überwiegend die oberen Atemwege reizen, verwendet. Es handelte sich meist um aromatische organische Arsen-Verbindungen, wie z. B. Diphenylarsinchlorid oder Clark I, Diphenylarsincyanid oder Clark II, Diphenylaminchlorarsin oder Adamsit, Phenyldichlorarsin oder Pfiffikus, 2-Chlorethenyldichlorarsin oder Lewisit und Ethyldichlorarsin oder Dick. Diese Kampfstoffe wirken nachhaltig durch Schädigung der Zellen der sensiblen Nerven und der Kapillaren. Die Reizwirkung ist schon bei Konzentrationen von 0,1 mg/m^3 Luft sehr unangenehm. Arsen(III)-Verbindungen sind generell toxischer als Arsen(V)-Verbindungen (Diphenylarsonsäure enthält Arsen in fünfwertiger Form und ist nur sehr gering toxisch). Voraussetzung für die Reizwirkung ist, daß zwei Valenzen des Arsenatoms mit gleichartigen Atomen oder Molekülresten, die dritte mit einem anderen Atom oder Molekülrest verbunden ist (Triphenylarsin hat keine physiologische Wirkung). Hier nimmt die Wirksamkeit in der Reihenfolge Cyanogruppe, Chlor, Brom,

Jod ab. Aromatische Arsine besitzen eine stärkere Reizwirkung als aliphatische: Die Reizwirkung nimmt in der Reihenfolge Methyldichlorarsin, Phenyldichlorarsin und Diphenylchlorarsin um den Faktor 25 zu (Haas 1992). Anorganisches Arsen und z. B. Phenylarsonsäure (Abbauprodukt von Pfiffikus) besitzen außerdem carcinogenes Potential.

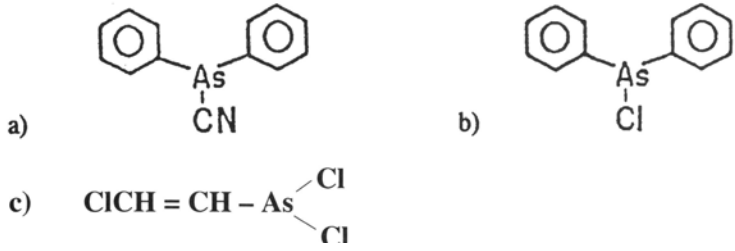


Abb. 94: Strukturformel von Clark I (a), Clark II (b) und Lewisit (c, Isomerengemisch) (aus Haas 1992 und Appler 1983).

Clark I (Diphenylarsinchlorid) ist eine dunkelbraune Flüssigkeit mit einer Molmasse von 264,58; in Reinform ist es weiß und kristallin, in seiner stabilen Form mit einem Schmelzpunkt zwischen 38,7° bis 38,9° C (Haas 1992). Der Siedepunkt liegt bei 333°C, der Dampfdruck bei 20°C

beträgt 0,067 Pa, die Flüchtigkeit bei 20°C hat einen Wert von 0,35 mg/m^3. Clark I löst sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Ethanol oder Tetrachlorkohlenstoff, ebenso in Phosgen und Chlorpikrin (Trichlornitromethan), weshalb sie als Zuschlagsstoffe verwendet wurden. Vor allem diese Zuschlagsstoffe sind grundwassergefährdend. Clark I kam im ersten Weltkrieg häufig im Gemisch mit anderen Kampfstoffen (Phosgen, Lost) zum Einsatz. Clark I hat mit 2 g/L eine hohe Wasserlöslichkeit. In Wasser findet eine Hydrolyse statt (HCl-Abspaltung, H_2O-Abspaltung), die im alkalischen Milieu beschleunigt abläuft. Im sauren Medium hydrolisiert Clark I nicht. Eine Biomethylierung des Kampfstoffes ist möglich. Die Abbauprodukte sind ebenfalls toxisch, da das stabile Diphenylarsin-Grundgerüst auch im Boden erhalten bleibt.

Clark II (Diphenylarsincyanid) hat eine Molmasse von 255,14 und bildet in Reinform farblose Kristalle. Der Geruch ist stechend nach Bittermandeln oder Knoblauch und erinnert an Blausäure. Die Angaben über den Schmelzpunkt liegen zwischen 31,5°C und 35°C, der Siedepunkt liegt bei 377°C.

Der Dampfdruck ist mit 0,004 Pa bei 20°C sehr gering, die Flüchtigkeit liegt bei 0,1 bis 0,15 mg/m^3. Clark II ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln wie Ether, Ethanol, Chloroform und Benzol, die Löslichkeit in Wasser entspricht mit 2 g/L der von Clark I. In Wasser findet eine langsame Hydrolyse unter HCN-Abspaltung statt.

Dick (Ethyldichlorarsin) hat einen Schmelzpunkt von -65°C und einen Siedepunkt von 155°C. Pfiffikus (Phenyldichlorarsin) besitzt einen Schmelzpunkt von -20°C und einen Siedepunkt von 256°C.

Lewisit schmilzt bei -10°C und beginnt bei 180°C zu sieden, ist also bei Zimmertemperatur eine Flüssigkeit. Es hat eine LCt_{50} für das Einatmen von 1300 mg x min/m^3, perkutan von 10000 mg x min/m^3. Das spezifische Gewicht liegt bei 1,9 und die Löslichkeit in Wasser beträgt etwa 5 %. Lewisit wird sehr schnell hydrolysiert, durch Alkalien noch beschleunigt (Appler 1983).

Aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und ihres Abbauverhaltens ist ein Eintrag von Clark I und Clark II in das Grundwasser möglich. Ein Grundwasserschadensfall durch 1918 vergrabene Blaukreuz-Munition ist 1958 bekannt geworden. Aus den organischen Arsenverbindungen wurde das Arsen durch Hydrolyse frei und anschließend zu AS_2O_3 oxidiert. Dieses löste sich langsam unter Bildung der stark toxischen arsenigen Säure (H_3AsO_3) und Arsensäure (H_3AsO_4). Die Arsen-Gehalte lagen bei 1 bis 10 mg As/1 und führten durch Wasser aus einem privaten Brunnen zu einem Vergiftungsfall (Koppe & Giebler 1965).

Senfgas (Bis(2-chlorethyl)sulfid, $(C_2H_4Cl)_2S$), auch als *Yperit* oder *Lost* bezeichnet, gehört zu den Gelbkreuzkampfstoffen (hautschädigender Kampfstoff), der im ersten Weltkrieg vor allem als langwirkendes Kontaktgift eingesetzt wurde. Lost enthielt zur Erniedrigung des Erstarrungspunktes bis zu 50 % Arsinöl, eine Mischung aus den Arsenkampfstoffen Clark I, Pfiffikus, Triphenylarsin und Arsen(III)chlorid (Haas 1992), was zusätzlich seine Wirksamkeit erhöhte. Senfgas wirkt ätzend auf Gewebe und besitzt eine zusätzliche Wirkung auf das Körpersystem. Bei reiner Hauteinwirkung ist es erst bei supraletalen Dosierungen tödlich. Es ist wirksamer in den Lungen und beim Einwirken auf Schleimhäute mit ähnlichen Folgen wie bei den Lungenreizstoffen.

In die Gruppe der hautschädigenden Kampfstoffe gehören auch die „Stickstoffsenfgase“ (N-Lost, Schmelzpunkt: -4°C, Siedepunkt: 230°C), die anstelle des Thioetherrückstandes einen Aminrückstand beinhalten, und die Dichlorarsin-Abkömmlinge (Lewisit, Pfiffikus, Dick). Die letale Konzentration für 50 % der Betroffenen (LCt_{50}) liegt für N-Lost bei 1500 mg x min/m^3, wenn die Substanz eingeatmet wird, und bei 10000 mg x min/m^3, wenn er über die Haut eindringt. Diese Stoffgruppen haben sich bei Menschen als stark cancerogen und mutagen erwiesen, besitzen also außer der akuten Toxizität eine nachträglich schädliche Wirkung. N-Lost löst sich nur zu 0,016 % in Wasser, bildet aber aufgrund seines basisch wirkenden Stickstoffatoms sehr leicht unbegrenzt wasserlösliche Salze mit gleicher Giftwirkung. Die Halbwertszeit für die erste Hydrolysestufe beträgt ca. 9 Stunden (Appler 1983).

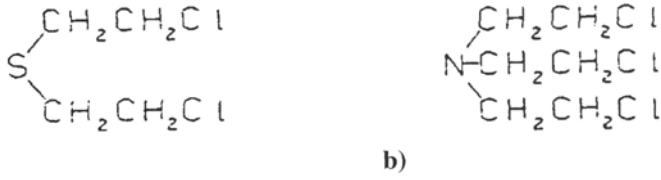


Abb. 95: Strukturformel von S-Lost (a) und N-Lost (B) (aus Appler 1983).

Senfgas (S-Lost) ist eine farblose bis gelbbraune ölige Flüssigkeit (Schmelzpunkt: 14°C, Siedepunkt: 218°C, spez. Gewicht: 1,27) neutraler Reaktion und mäßiger Flüchtigkeit. Es riecht bei höheren Konzentrationen stechend nach Meerrettich oder Knoblauch, was auf Verunreinigung der Substanz durch Synthese-Nebenprodukte wie Ethylsulfid zurückzuführen ist. Die LCt_{50} für S-Lost liegt für die Inhalation bei 1500 mg x min/m^3 und perkutan bei 10000 mg x min/m^3. Senfgas ist nur zu 0,08 % (Appler 1983) in Wasser löslich, löst sich aber gut in organischen Lösungsmitteln und Fetten. Durch diese Eigenschaften wird es auch gut an der organischen Substanz des Bodens adsorbiert und damit fixiert. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist hoch und nur gering pH-Wert-abhängig: der in Wasser gelöste Anteil zersetzt sich innerhalb von ca. 10 Minuten zur Hälfte. Eine Verlagerung in das Grundwasser ist damit unwahrscheinlich. Unter Einwirkung von Chlorkalk wird Senfgas zu seinem weniger giftigen Sulfoxid ($(O_2H_4Cl)_2SO$) oxidiert. Kontaminierter Boden ist allerdings durch Behandlung von Chlorkalk aufgrund der hohen Adsorption nur unvollständig von Senfgas zu befreien.

Bei den nervenschädigenden Kampfstoffen handelt es sich um phosphororganische Verbindungen, die chemisch und toxikologisch vielen handelsüblichen Insektiziden (z. B. Parathion) so sehr ähneln, daß die Krankheitssymptome praktisch identisch sind. Sie hemmen die Cholinesterase des Gewebes, so daß die Übermittlung von Nervenimpulsen unterbrochen wird. Daraus resultiert eine Lähmung der Atmungsmuskulatur, was bei letaler Dosis den Tod des Betroffenen zur Folge hat. Nervengifte sind Tabun oder GA (Dimethylaminocyanphosphorsäureethylester), Soman oder GD (Methylfluorphosphorsäurepinakolester), Sarin oder GB (Methylfluorphosphonsäureisopropylester) und der Kampfstoff VX (o-Ethyl-S-Diisopropylaminoethyl-methylphosphonothiolat). Sarin und VX sollen im folgenden besprochen werden.

Sarin ist einer der bedeutendsten nervenschädigenden Kampfstoffe. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit (Schmelzpunkt: -48°C, Siedepunkt: 151°C, spez. Gewicht: ca. 1), leicht flüchtig, die einen färb- und geruchlosen Dampf abgibt. Es hat eine LCt_{50} von 50-100 mg x min/m^3 beim Einatmen

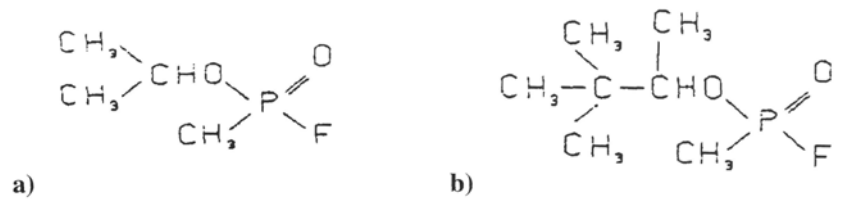


Abb. 96: Strukturformel von Sarin (a) und Soman (b) (aus Appler 1983).

und eine Haut-Toxizität von 200-1700 mg/70 kg. Sarin ist mit Wasser unbegrenzt mischbar und wird bei den im Boden üblichen pH-Werten zwischen 4 und 7 durch Hydrolyse abgebaut; im sauren und alkalischen Bereich läuft die Umsetzung beschleunigt ab. Appler (1983) gibt für Sarin eine Halbwertszeit von 150 Stunden an. Aufgrund dieser Stoffeigenschaften (gute Wasserlöslichkeit, relativ langsamer Abbau) könnte Sarin unter ungünstigen Umständen in der Lage sein, das Grundwasser zu erreichen.

Tabun hat einen Schmelzpunkt von -48°C und einen Siedepunkt von 240°C; das spezifische Gewicht liegt bei 1. Es hat eine Inhalations-LCt_{50} von 100-200 mg χ min/m3 und perkutan von 3000-4000 mg/70 kg. Tabun löst sich zu 12 % in Wasser; die hydrolytische Zersetzung verläuft mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden und verkürzt sich sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich noch.

Der Schmelzpunkt von *Soman* liegt bei -70°C, der Siedepunkt liegt bei 167°C, das spezifische Gewicht bei 1. Die LCt_{50} liegt für die Inhalation bei 20-40 mg x min/m3 und perkutan bei 700-1400 mg/70 kg. Soman löst sich zu 1 % in Wasser. Die Halbwertszeit für die Zersetzung des in Wasser gelösten Anteils beträgt 250 Stunden und ist wie bei Tabun und Sarin pH-Wert-abhängig.

Der *Kampfstoff VX* wurde als potentielles Insektizid entwickelt, machte aber dann als Kampfstoff „Karriere“. Es ist beträchtlich giftiger als Sarin (etwa eine Zehnerpotenz). Seine LCt_{50} für das Einatmen liegt bei 5-15 mg x min/m^3, perkutan bei 2-10 mg/70 kg. Zum Vergleich: das Insektizid E 605 hat ein LD_{50} (Ratte) von 3500 mg pro Tier mit einem Gewicht von 250 bis 300 g (Appler & Lohs 1992).

Der Kampfstoff VX ist eine bei Zimmertemperatur wenig flüchtige Flüssigkeit (Schmelzpunkt: -30°C, Siedepunkt: > 300°C) mit einem spezifischen Gewicht von 1, die sich etwa 1-prozentig in Wasser löst. VX enthält jedoch eine tertiäre Aminogruppe, die sehr leicht Mineralsalze bildet. Diese Salze lösen sich gut in Wasser und sind nach wie vor toxisch. In Wasser mit pH-Werten unterhalb von 4 löst sich VX gut (Appler 1983).

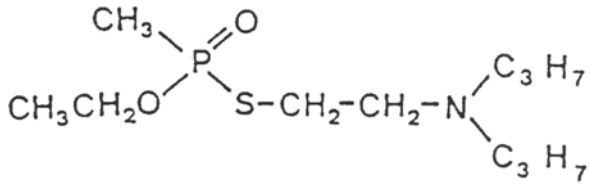


Abb. 97: Strukturformel von VX (aus Appler 1983).

VX ist durch Hydrolyse sehr schlecht abbaubar: die Halbwertszeit liegt im Bereich von mehreren Monaten, hydrolisiert also in Erde und Wasser praktisch nicht. VX würde als langanhaltendes Kontaktgift zur Geländekontaminierung zum Einsatz kommen, wobei von einer Menge von 0,5 bis 5 mg/m^2 bereits Gefahr ausgehen würde (Bundesamt für Zivilschutz 1975). Eine Verlagerung dieser Substanz bis in das Grundwasser kann aufgrund ihrer Stoffeigenschaften nicht ausgeschlossen werden. Allerdings wäre die Kontamination des Grundwassers eher ein untergeordnetes Problem im Vergleich zu den übrigen Gefahren beim tatsächlichen Einsatz von VX.

Botulinustoxine wirken ebenfalls als Nervengifte. Es sind die äußerst giftigen Proteine mit hohem Molekulargewicht der Bakterien Clostridium botulinum, dem Erreger der Fleischvergiftung (Botulismus). Sie können durch Züchtung der Bakterien und Isolierung des Giftstoffes in größeren Mengen hergestellt werden.

Es handelt sich um weiße geruchlose Kristalle, die sich in Wasser lösen lassen und bei Zimmertemperatur nur unwesentlich flüchtig sind. In kaltem Wasser sind die Substanzen eine Woche lang haltbar, unter Luftabschluß auch länger; sie lassen sich aber durch Abkochen zerstören.

In Anbetracht der Molekülgröße und der geringen Resistenz ist nicht mit einem Auftreten bakterieller Toxine im Grundwasser über die Bodenpassage zu rechnen.

Auswirkungen der akut wirkenden Kampfstoffe auf die Wasserversorgung im Notfall

Die meisten der akut wirkenden Kampfstoffe haben eine sehr geringe Wasserlöslichkeit und werden an Oberflächen im allgemeinen gut sorbiert und damit in den obersten Bodenschichten festgehalten. Sie zersetzen sich meist leicht durch Hydrolyse oder sind durch starke Oxidationsmittel (Chlortabletten) zersetzbar. Damit ist eine Kontamination des Grundwassers und des daraus gewonnenen Notbrunnenwassers praktisch auszuschließen.

Blausäure (HCN) könnte zwar bis in das Grundwasser verlagert werden, läßt sich aber ebenfalls durch Chlor leicht oxidieren.

Eine Verlagerung der Nervengifte Sarin und VX bis in das Grundwasser wäre vorstellbar, da sie gut wasserlöslich und nur schlecht durch Hydrolyse abbaubar sind. Auch bei diesen Substanzen wird der verzögernd wirkende Schutz des Grundwassers vor Verunreinigungen über die Geländeoberfläche durch die Deckschichten eine kurzfristige Kontamination des Grundwassers verhindern. Notbrunnen, die in der Umgebung des Einsatzgebietes dieser Kampfstoffe liegen, wären wegen des enormen toxischen Potentials dieser Substanz für lange Zeit nicht betretbar, so daß die Gefahr der Trinkwasserkontamination demgegenüber zurücktritt.

Außergefechtsetzende Kampfstoffe

Der Kampfstoff Benzilsäurechinuclidinylester oder *BZ* ist ein psychoaktiver Kampfstoff, der vor allem beim Einatmen als Aerosol wirksam wird und nur eine vorübergehende Wirkung entfaltet (Schmelzpunkt: 189°C, Siedepunkt: 322°C). Es wirkt als Wahrnehmungsdroge auf das Zentralnervensystem. Es handelt sich um ein Phenylglykolat-Ester eines Aminoalkohols. Über die Eigenschaften dieser Substanz ist zu wenig bekannt, um eine Aussage über eine Grundwassergefährdung machen zu können.

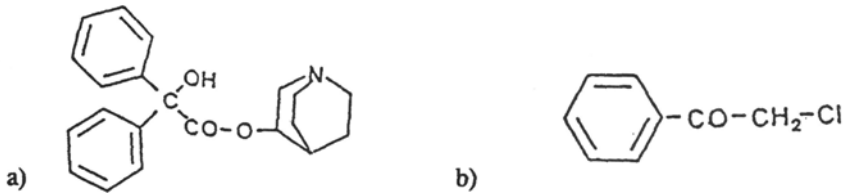


Abb. 98: Strukturformel von BZ (a) und CN (b) (Appler 1983).

Chloracetophenon oder *CN* ist ein Augenreizstoff mit vorübergehender Wirkung („Tränengas“)· Die für Menschen tödliche Einatmungsdosis wurde aus Tierexperimenten hochgerechnet und so auf etwa die gleiche Dosis wie für den Kampfstoff Cyanchlorid geschätzt. CN ist ein fester Stoff (Schmelzpunkt: 57°C, Siedepunkt: 245°C), der im Kampfeinsatz als Aerosol ausgebracht würde. Es handelt sich um eine relativ flüchtige, in Wasser etwas lösliche Substanz.

Ortho-Chlorbenzalmalondinitril oder CS wurde als Ersatzstoff für CN entwickelt, weil eine Substanz benötigt wurde, die schon bei geringeren Konzentrationen Kampfunfähigkeit verursacht, aber erst bei höheren Dosierungen lebensgefährlich wird.

Auch CS ist bei Raumtemperatur ein Feststoff (Schmelzpunkt: 95°C, Siedepunkt: 310°C). Er ist jedoch nicht in Wasser löslich und nur unwesentlich flüchtig. Durch diese Eigenschaften bedingt, wird die Substanz gut im Boden festgelegt (z. B. an organische Substanz adsorbiert) und könnte als

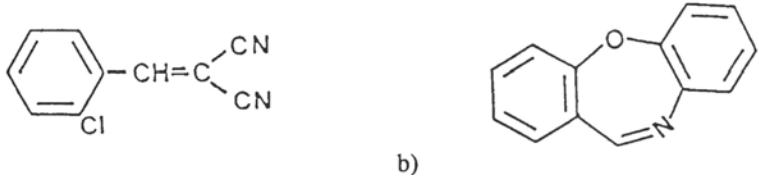


Abb. 99: Strukturformel von CS (a) und CR (t) (Appl 1983).

seßhafter Reizstoff mit einer Wirksamkeit von mehreren Wochen zum Einsatz kommen. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Wirkstoff in das Grundwasser gelangen kann.

Dibenz- (b,f)-l,4-oxazepin oder *CR* ist ebenfalls ein Feststoff (Schmelzpunkt 72°C), der als „Tränengas“ einsetzbar ist.

Diphenylaminoarsinchlorid, auch *Adamsit* oder *DM* genannt, ist ein Nasen-Rachen-Reizstoff, der während des ersten Weltkrieges entwickelt wurde. Er führt zu vorübergehender schwerer Reizung der oberen, bei höheren Dosierungen auch der unteren Atemwege, der Augen und der peripheren Sinnesnervenendungen.

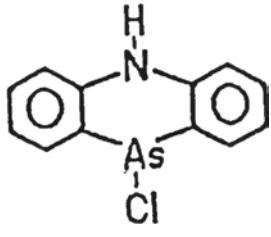


Abb. 100: Strukturformel von Adamsit (DM).

DM ist ein Feststoff (Schmelzpunkt: 195°C, Siedepunkt: 410°C), der in Wasser unlöslich und nur unwesentlich flüchtig ist. Er dürfte gut in den oberen Bodenschichten festlegbar sein.

Tabelle 32 zeigt noch einmal die Einsatzmöglichkeiten und Eigenschaften der besprochenen chemischen Kampfstoffe im Überblick.

Pflanzenschädigende Kampfstoffe

Außer den Substanzen, die im Kriegsfall zur Außergefechtsetzung von Menschen dienen können, wurden häufig auch pflanzenschädigende Kampfstoffe eingesetzt. Es handelt sich hierbei um Herbizide, Wachs-

tumsregulatoren und Entlaubungsmittel (Desiccatoren), die direkt auf die Pflanzen aufgetragen werden, um diese zu schädigen. Es gibt außerdem Mittel zur Unfruchtbarmachung des Bodens.

Tab. 32: Einige Eigenschaften von ausgewählten Kampfstoffen der chemischen Kriegsführung (nach Bundesamt für Zivilschutz 1975).

1	Sarin	VX	Blausäure	Cyan-chlorid	Phosgen	Senfgas	Botulinus-toxin A	BZ	CN	CS	DM
2	Tödlicher Kampfst. (Neurotoxin)	Tödlicher Kampfst. (Neurotoxin)	Tödlicher Kampfst. (blutschädi-gender Kampfst.)	Tödlicher Kampfst. (blutschädi-gender Kampfst.)	Tödlicher Kampfst. (Lungen-reizstoff)	Tödlicher und außer-gefecht-setzender Kampfst. (ätzend)	Tödlicher Kampfst.	Außerge-fechtsetzen-der Kampfst. (psycho-chemisch)	Reizstoff	Reizstoff	Reizstoff
3	Nebel, Aerosol oder Absprühen	Aerosol oder Absprühen	Nebel	Nebel	Nebel	Absprühen	Aerosol oder Pulver	Aerosol oder Pulver	Aerosol oder Pulver	Aerosol oder Pulver	Aerosol oder Pulver
4	Alle Arten chemischer Kampfmittel		Große Bomben	Große Bomben	Mörser, große Bomben	Alle Arten chem. Kampfmittel	Klein-bomben, Sprüh-Tank	Klein-bomben, Sprüh-Tank	Alle Arten chemischer Kampfmittel		
5	1000 kg	1000 kg	1000 kg	1000 kg	1500 kg	1500 kg	400 kg	500 kg	750 kg	750 kg	750 kg
6	100%	1-5%	100%	6-7%	hydrolysiert	0,05%	löslich	?	etwas lösl.	unlöslich	unlöslich
7	12100 mg/m³	3-18 mg/m³	873000 mg/m³	3300000 mg/m³	6370000 mg/m³	630 mg/m³	unwesentl.	unwesentl.	105 mg/m³	unwesentl.	0,02 mg/m³
8 (a) (b)	flüssig flüssig	flüssig flüssig	flüssig flüssig	fest gasförmig	flüssig gasförmig	fest flüssig	fest fest	fest fest	fest fest	fest fest	fest fest
9 (a) (b) (c)	¼-1 Std. ¼-4 Std. 1-2 Tage	1-12 Std. 3-21 Tage 1-16 Wochen	wenige Min. wenige Min. 1-4 Std.	wenige Min. wenige Min. ¼-4 Std.	wenige Min. wenige Min. ¼-1 Std.	12-48 Std. 2-7 Tage 2-8 Wochen	– 	– 	– 	– 2 Wochen f. CS 1; länger f. CS 2 –	–
10	5 mg-min/m³	0,5 mg-min/m³	2000 mg-min/m³	7000 mg-min/m³	1600 mg-min/m³	100 mg-min/m³	0,001 mg (oral)	100 mg-min/m³	Konzen-tration 5-15 mg/m³	Konzen-tration 1-5 mg/m³	Konzen-tration 2-5 mg/m³
11	100 mg-min/m³	10 mg-min/m³	5000 mg-min/m³	11000 mg-min/m³	3200 mg-min/m³	1500 mg-min/m³	0,02 mg-min/m³	?	10000 mg-min/m³	25000-150000 mg-min/m³	15000 mg-min/m³
12	1500 mg/ Mann	6 mg/ Mann	–	–	–	4500 mg/ Mann	–	–	–	–	–

Schlüssel:
1. Gebräuchlicher Name
2. Militärische Klassifizierung
3. Form, in der der Kampfstoff voraussichtlich verbreitet wird
4. Waffenarten, die zum Verbreiten des Kampfstoffes geeignet sind
5. Annähernides Maximalgewicht des Kampfstoffes, das wirksam von einem einzelnen leichten Bomber eingesetzt werden kann (4 Tonnen Bombenlast)
6. Annähernde Löslichkeit in Wasser bei 20° C
7. Flüchtigkeit bei 20° C
8. Aggregatzustand a) bei –10° C
   b) bei 20° C
9. Annähernde Gefahrenzeit (Berührung oder aus der Luft nach Vernebelung), die aus Bodenkontamination zu erwarten ist:
   a) 10° C, regnerisch, mäßiger Wind
   b) 15° C, sonnig, leichte Brise
   c) –10° C, sonnig, windstill, fest liegender Schnee
10. Dosen, die Ausfälle verursachen (für militärisch bedeutsame Verwundungen oder Kampfunfähigkeit)
11. Geschätztes, für Menschen tödliches Atmungsvolumen (LC_{50}): (Atmungsgeschwindigkeit etwa 15 l/min)
12. Bei geringer körperlicher Belastung: geschätzte, für Menschen tödliche perkutane Dosen

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und eine Vielzahl ihrer Salze und Ester werden als unkrautbekämpfendes Herbizid eingesetzt, das selektiv zweikeimblättrige Pflanzen angreift. Als Kampfstoff kam es in Mischung mit anderen Substanzen zum Einsatz, z. B. zusammen mit 2,4,5-T als Agent Orange in Vietnam. Die für Ratten akute orale LD_{50} wird mit 700 bis 1200 mg/kg angegeben (Perkow 1985); die Substanz wirkt leicht hautreizend und stark augenreizend und ist in die Giftklasse Xn (gesundheitsschädlich) eingestuft.

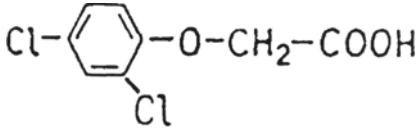


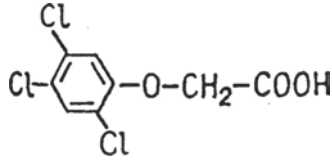
Abb. 101: Strukturformel von 2,4-D.

Es handelt sich um einen Feststoff mit sehr geringem Dampfdruck (< 1 x 10^{-7} mbar bei 20°C, ihr Isopropylester hat 1,4 x 10^{-2} mbar bei 25°C). Die Löslichkeit in Wasser beträgt 600 mg/1 bei 20°C. Der Wirkstoff ist bei

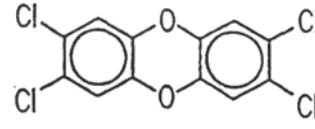
50°C mindestens 2 Jahre lang stabil (Perkow 1985), also sehr abbauresistent.

2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) ist in Esterform zusammen mit 2,4-D angewendet worden. Es wirkt über Blätter und Wurzeln gegen holzige Pflanzen und wird in der Landwirtschaft auf Nichtkulturland zur Kulturvorbereitung eingesetzt. Die akute orale LD_{50} bei Ratten beträgt 500 mg/kg. Es wird empfohlen, Einwirkungen auf Haut, Augen und Luftwege und eine langanhaltende Aufnahme auch kleiner Mengen zu vermeiden; die Substanz erhielt keine Giftklasseneinstufung.

Dieser Wirkstoff enthält unterschiedliche Konzentrationen von einer der giftigsten bekannten organischen Substanz, dem Synthesenebenprodukt 2,3,7,8-Tetrachloridibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD, „Seveso-Dioxin“). Die akute humantoxische Wirkung dieses gefährlichen Dioxins ist die Chlorakne: eitrige Geschwüre auf der Haut, die monate- bis jahrelang nicht ausheilen. Cancerogene und mutagene Wirkungen sind wahrscheinlich. Die Giftwirkung für den Menschen ist vor allem aus dem Vietnamkrieg bekannt geworden, wo das Entlaubungsmittel Agent Orange großflächig verwendet wurde.



a)



b)

Abb. 102: Strukturformel von 2,4,5-T (a) und 2,3,7,8-TCDD (b).

Bei 2,4,5-T handelt es sich um einen Feststoff mit einem äußerst geringen Dampfdruck (< 1 x 10^7 mbar bei 20°C). Es ist sehr stabil (bis 50°C mindestens zwei Jahre haltbar, Nachwirkzeit im Boden etwa 2 Monate) und löst sich in Wasser mit 278 mg/1. Die Ester sind praktisch unlöslich in Wasser, aber löslich in Mineralölen.

4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure (Picloram) wirkt gegen die meisten mehrjährigen breitblättrigen Pflanzen, besonders gegen Buschwerk, durch Aufnahme über Blätter und Wurzeln. Die akute orale LD_{50} für Ratten beträgt 8200 mg/kg (Perkow 1992), die Substanz erhielt keine Giftklasseneinstufung. Es wird als Kampfstoff zusammen mit 2,4-D angewandt.

Es handelt sich um einen Feststoff mit niedrigem Dampfdruck (8,2 x 10^5 mbar bei 35°C). Die Löslichkeit in Wasser beträgt 430 mg/1 (bei 25°C, Perkow 1992). Es wird durch UV-Strahlung in wäßriger Lösung abgebaut, die Nachwirkungsdauer im Boden wird mit 7 bis 14 Monaten angegeben.

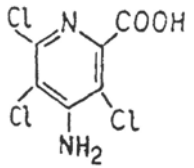
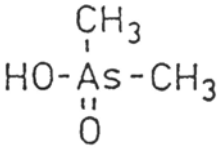
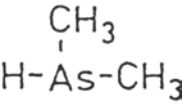


Abb. 103: Strukturformel von Picloram.

Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure) wurde auch zur Pflanzenschädigung eingesetzt, meist als wäßrige Lösung ihres Natriumsalzes. Kakodylsäure selbst ist weniger giftig, jedoch kann diese Substanz in Wasser durch Bakterien zu dem extrem toxischen Dimethylarsin umgebaut werden (Parlar &Angerhöfer 1991).



a)



b)

Abb. 104: Strukturformel von Kakodylsäure (a) und Dimethylarsin (b) (aus Parlar & Angerhöfer 1991).

S-Brom-S-sec.buthyl-o-methyluracil (Bromacil) ist ein nicht selektives sogenanntes Totalherbizid, das vor allem durch die Aufnahme über die Wurzel durch Hemmung der Photosynthese wirkt. Es hat eine akute orale Toxizität für Ratten von 5200 mg/kg und erhielt keine Giftklasseneinstufung.

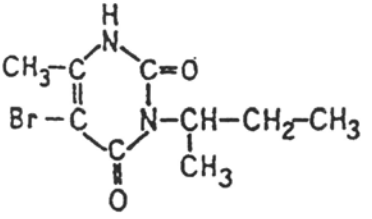


Abb. 105: Strukturformel von Bromacil.

Bromacil ist ein kristalliner Stoff mit einem Dampfdruck von 1 x 10^3 mbar bei 100°C. Seine Löslichkeit in Wasser ist 815 mg/1 bei 25°C, in unpolaren organischen Lösungsmitteln löst es sich noch besser, so daß es als Kampfstoff entweder in Pulverform oder als Lösung in Wasser oder Heizöl angewandt wird.

3-(p-Chlorphenyl)-l, 1-dimethylharnstoff (Monuron) wird in Pulverform seines Trichloracetatsalzes als Totalherbizid eingesetzt. Es dient zur Vernichtung von Pflanzenbewuchs und Moos auf Wegen, Plätzen und Gleisanlagen; es wirkt selektiv und wird in Baumwolle, Zuckerrohr, Spargel und Ziersträuchern eingesetzt. Die akute orale LD_{50} ist sehr hoch; für Ratten liegt sie bei 3600 mg/kg. Eine Einstufung in eine Giftklasse erfolgte nicht.

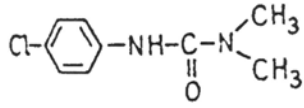


Abb. 106: Strukturformel von Monuron.

Bei Monuron handelt es sich um einen Feststoff mit einem Dampfdruck von 5 x 10^7 mbar bei 25°C. Es ist in Wasser mit 230 mg/1 löslich, aber kaum löslich in Kohlenwasserstoffen. Im Boden und in der Pflanze wird der Wirkstoff durch Entmethylierung, Ringhydroxylierung und mit weiteren Zwischenschritten über Ringspaltung abgebaut (Perkow 1983).

Tab. 33 zeigt im Überblick, in welchen Mengen die verschiedenen pflanzenschädigenden Kampfstoffe angewendet werden.

Tab. 33: Anwenungsquote verschiedener pflanzenschädigender Kampfstoffe (nach Bundesamt für Zivilschutz).

Form	Anwendungsquote (in kg pro ha)
2,4 D/2,4,5-T (1:1) (Kampfstoff orange)	15–50
Picloram/2,4-D (1:4) (Kampfstoff weiß)	8–15
Kakodylsäure (Kampfstoff blau)	3– 8
Bromacilformen	15–30
Monuronformen	20–30

2. *Atomare Waffen*

Beim Einsatz von Atomwaffen besteht die Gefahr der Zerstörung oder Beschädigung der Wassergewinnungsanlage durch tektonische Vorgänge. Bleibt die Anlage unbeschädigt, so kann der stark radioaktive Fallout die Umgebung von Brunnen durch die radioaktive Direktstrahlung unpassierbar machen. Der Aufenthalt im Freien ist überhaupt stark begrenzt. Demgegenüber tritt die Gefährdung durch radioaktiv belastetes Trinkwasser in den Hintergrund, zumal die dargelegte Schutzfunktion des Bodens ein kurzfristiges Eindringen von Radionukliden auch bei hoher Belastung der Erdoberfläche verhindert oder zumindest erschwert. Für die nachfolgende Zeit nach dem Abfall der Direktstrahlung gilt das oben über die Umweltbelastung durch radioaktiven Fallout Gesagte. In jedem Fall sollte aber versucht

werden, die zentrale Trinkwasserversorgung weiterzuführen oder bei Beschädigungen möglichst bald wieder in Gang zu setzen, um die äußere Strahlenbelastung, die in den Häusern und besonders in den Kellern zumindest um den Faktor 10 herabgesetzt ist, zu minimieren.

3. Biologische Kampfstoffe

Als biologische Kampfstoffe könnten Bakterien und Viren eingesetzt werden, die schwer verlaufende bis tödliche und hochgradig ansteckende Krankheiten bei Mensch und Tier verursachen. Hierfür kommen Erreger in Frage, für die eine geringe Immunität in der Bevölkerung besteht, die möglichst wenig labil gegenüber Umwelteinflüssen sind und die daher lange genug wirksam bleiben und bei denen eine geringe Dosis schnell die erwünschte Wirkung erzielt. Der Einsatz von biologischen Kampfstoffen bedeutet ein weit höheres Gefährdungspotential für die Menschheit, als der von chemischen Kampfstoffen, weil ansteckende Krankheiten unter Umständen nur schwer wieder unter Kontrolle gebracht werden können und weil sie die ständige Gefahr einer Neuinfektion in sich bergen, wenn sie im Lebenszyklus eines Landes erst einmal etabliert sind.

Das Grundwasser ist der natürliche Lebensraum für eine Vielzahl von Mikroorganismen. Die meisten pathogenen Keime gehören anderen Lebensräumen an, können aber unter Umständen in den Untergrund eingeschwemmt werden, wo sie aufgrund der für sie ungünstigen Lebensbedingungen meist nicht sehr lange überleben können. Möglicherweise mit dem Grundwasser transportiert werden die Bakteriengruppen Salmonella sp., Shigella sp., Vibrio cholerae, Yersinia enterocolitica, Y. pseudotuberculosis, Leptospira sp., Franciscella tularensis, Enterotoxine-bildende Escheria coli und Pseudomonas sp. sowie Hepatitis A-Viren, Poliomyelitis-Viren, Coxsackie-Viren und ECHO-Viren (ECHO = enteric cytopathogenic human orphan) (Mattheß 1990, Schlegel 1985).

Verschiedene Krankheitserreger kämen für den Einsatz als biologischer Kampfstoff in Frage: Arboviren werden normalerweise erst durch einen Zwischenwirt (Moskitos, Zecken) auf den Menschen übertragen. Diese Krankheitserreger würden daher oft erst mit einiger Verzögerung wirken; zum Teil wäre wohl auch beim Einsatz relativ hoher Konzentrationen eine Infektion über die Lungen oder die Haut möglich. Zu den von Arboviren verursachten Krankheiten gehören Gelbfieber, verschiedene Formen der Enzephalitis (Hirnhautentzündung), Denguefieber, Chikungunya, O'nyong-nyong und das Rift-Valley-Fieber. Grippeviren werden durch Tröpfcheninfektion übertragen und eignen sich daher gut zum Einsatz als Kampfstoff. Auch der Pockenvirus (Variola major) verbreitet sich natürlicherweise über die Atemwege oder durch Hautkontakt.

Rickettsien sind Bakterien, die zu ihrer Vermehrung auf andere lebende Zellen angewiesen sind. Sie werden über Zecken, Läuse, Milben oder Flöhe übertragen, für die sie häufig harmlos sind. Erst wenn sie auf andere Wirte übertragen werden, lösen sie schwere Krankheiten aus. Zu diesen Krankheiten gehört das Fleckfieber (durch Rickettsia prowazekii verursacht), das Nordamerikanische Fleckfieber (Rickettsia rickettsi) und das Q-Fieber (Coxiella burneti). Das Q-Fieber überträgt sich hauptsächlich durch Einatmen von Tröpfchen oder Staub oder durch Genuß ungenügend erhitzter Milchprodukte (pasteurisieren mit 60°C genügt nicht). Der Erreger ist auch gegen Umwelteinflüsse relativ resistent und hochinfektiös: zur Infizierung eines Menschen bedarf es nur eines einzigen Bakteriums (Bundesamt für Zivilschutz 1975).

Die Pest wird durch Bakterien (Pasteurella pestis) verursacht, die über Rattenflöhe auf den Menschen übertragen werden. Durch Einatmen kleiner Tröpfchen, die das Bakterium enthalten, kann der Erreger auch direkt von Mensch zu Mensch übertragen werden und verursacht Lungenpest. Milzbrand wird durch ein Bakterium verursacht (Bacillus anthracis), das Sporen bildet, die sich in der Außenwelt jahrzehntelang halten. Der Mensch infiziert sich über die Haut oder durch Einatmen infizierten Staubes. Mit Sporen verunreinigter Boden ist für unbestimmte Zeit verseucht und nur sehr schwer zu desinfizieren. Ein Beispiel hierfür war bis 1986 die Insel Gruinard vor der Westküste Schottlands. Dort waren in den Kriegsjahren 1942 und 1943 B-Waffen-Tests mit Sporen des Milzbrand-Bakteriums gemacht worden, und seitdem war die Insel nicht mehr betretbar. Erst nachdem der gesamte Boden mit Formaldehyd entseucht worden war, überlebten 40 im Sommer 1987 dort ausgesetzte Schafe den Aufenthalt auf der Insel (Ries 1988). Tularämie ist ebenfalls ein Bakterium (Pasteurella tularensis). Es ist über Aerosole und über Nahrungsmittel übertragbar, und die für Menschen infektiöse Dosis liegt bei nur 25 Bakterien. Brucellose ist ein Bakterium, das den Menschen über die Nahrungsaufnahme, durch Einatmung oder durch unbedeutende Hautverletzungen befällt. Sie behalten ihre Virulenz in der Außenwelt wochenlang. Typhus wird durch Salmonella typhi übertragen, einem unempfindlichen Mikroorganismus, der bei normalen Umweltbedingungen überlebensfähig ist. Klassische Epidemien breiten sich über die Verseuchung der öffentlichen Wasserversorgung aus, lassen sich aber durch Chlorung des Wassers abtöten.

Auch Pilze sind in der Lage, Infektionen hervorzurufen, wie z. B. die Coccidioidomykose, die durch Einatmen des Pilzes Coccidioides immitis hervorgerufen wird. Dieser Pilz bildet auch Arthrosporen, die gegen Umwelteinflüsse resistent sind und die daher z. B. im Boden lange virulent bleiben.

Die Bakterien und Viren sind unterschiedlich persistent, also widerstandsfähig gegenüber biologischen, chemischen und physikalischen Angriffen. Die

pathogenen Keime können ihre Virulenz mehrere Monate behalten, Viren sind z. T. nahezu unbegrenzt persistent (Althaus et al. 1982, Mattheß et al. 1985). Bei dauernder Belastung des Bodens und Grundwassers mit bestimmten organischen und bakteriellen Verschmutzungen bildet sich dort eine auf den Abbau dieser Substanzen spezialisierte mikrobiologische Lebensgemeinschaft (Biofilm) aus. Die Mikroorganismen können zwar nicht die durch die thermodynamischen Bedingungen festgelegte Reaktionsrichtung beeinflussen, wohl aber die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen (Hern 1961). Ein Beispiel hierfür ist die Wasserreinigung über Sandfilter und die Gewinnung von Uferfiltrat. Treffen plötzlich biologische Kampfstoffe auf ein „nicht eingearbeitetes“ Biotop, so könnten sie bis in das Grundwasser transportiert werden.

Mikroorganismen können über oberirdische Gewässer, die Kontakt mit dem Grundwasser haben, in den Aquifer infiltriert werden. Ob Keime über die Bodenpassage in die Tiefe verfrachtet werden können, hängt von den Untergrund-Verhältnissen ab. Auch gegen Mikroorganismen bieten eine geschlossene sorptionsfähige Bodendecke und feinkörnige Deckschichten einen guten Schutz, während unbedeckte Kluft- und Karstwasserleiter sowie Porengrundwasserleiter mit hohen Fließgeschwindigkeiten eher gefährdet sind.

Früheren Felduntersuchungen zufolge (Knorr 1937, 1951 sowie Knorr & Muselmann 1940) reicht eine Verweildauer des Grundwassers im Untergrund von 40 bis 60 Tagen aus, um pathogene Keime absterben zu lassen. Aus diesem Grund wird die äußere Begrenzung für Wasserschutzgebiete der Zone II so angelegt, daß das Grundwasser etwa 50 Tage benötigt, um in der Fassungsanlage einzutreffen. In Poren-Grundwasserleitern ergibt sich daraus ein Radius um die Wasserfassung zwischen 50 m und 500 m.

Die Trinkwasserversorgung aus Grundwasser wird also bei gut geschützten Aquiferen kaum durch Mikroorganismen gefährdet werden. Durch den vorgesehenen Einsatz von Desinfektionstabletten für das Notbrunnenwasser im Katastrophenfall werden die ggf. doch im Grundwasser vorkommenden Mikroorganismen zudem sicher abgetötet.

IV. Vorhersage des Schadstoffverhaltens: Transportmodelle

Grundwassermodelle können als Bindeglied zwischen theoretischer Grundlagenforschung und praktischer Anwendung verwendet werden, um Strömungsvorgänge im Aquifer zu simulieren. Sie sind auch geeignet, die Bewegung von Schadstoffen mathematisch zu erfassen. Es gibt verschiedene experimentelle und theoretische Ansätze, die geeignet sind, das Verhalten von Umweltchemikalien im Grundwasserbereich zu beschreiben (Abb. 107).

ANALOG MODELLE	MATHEMATISCHE MODELLE
KONTINUUMSMODELLE	
Sandmodell	Analytische Lösungen
Hele-Shaw-Modell	
Elektr. Widerstandspapier	
Elektrolytischer Trog	
DISKRETMODELLE	
Elektr. Widerstandsnetzwerk	Differenzenverfahren
Elektr. Widerstandskapazitätsnetzwerk	Methode endlicher Elemente

Abb. 107: Einteilung der Grundwassermodelle (nach DVGW 1975).

Es kann zunächst zwischen Analog-Modellen und mathematischen Modellen unterschieden werden (Abb. 107). Analogiemodelle stellen den Versuch dar, die Natur unter kontrollierten Laborbedingungen repräsentativ nachzubauen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist ein mit Sand gefüllter Versuchsaufbau im Maßstab 1:1 mit den typischen Schwierigkeiten, die schon bei der Wahl des verwendeten Sandes beginnt und sich in der detaillierten Messung verschiedener Daten im laufenden Versuch fortsetzt. Umfassende Analogiemodelle sind sehr kostenintensiv und können daher nur an wenigen Instituten zur Lösung spezieller wissenschaftlicher Probleme eingesetzt werden. Mathematische Modelle hingegen versuchen mit Hilfe möglichst detaillierter Geländedaten die Ausbreitung von Flüssigkeiten zu berechnen. Der große Vorteil der mathematischen Grundwassermodelle ist, daß sie im allgemeinen weniger kostenintensiv sind als umfassende Laborversuche und sich durch Variation der zugrundeliegenden Parameter auf unterschiedliche hydrologische Bedingungen übertragen lassen.

Kontinuumsmodelle sind Anlagen, die das Verhalten an jeder Stelle des Aufbaus, also kontinuierlich, simulieren bzw. berechnen.

Diskretmodelle hingegen erlauben die Berechnung nur an bestimmten (diskreten) Punkten des Versuchsaufbaus oder Geländemodells. Diese Punkte sind zu einem Gitternetz verbunden und ergeben so ein zweidimensionales Schnittbild des Ganzen.

Um die Bewegungen von Wasser und Schadstoffen im Untergrund mathematisch erfassen zu können, müssen zunächst die wesentlichen, diesen Transport beeinflussenden Prozesse verstanden und beschrieben werden: *Konvektion, Diffusion* und *Dispersion, Adsorption* sowie *chemische und biochemische Reaktionen* (z. B. Abbau) (Abb. 108).

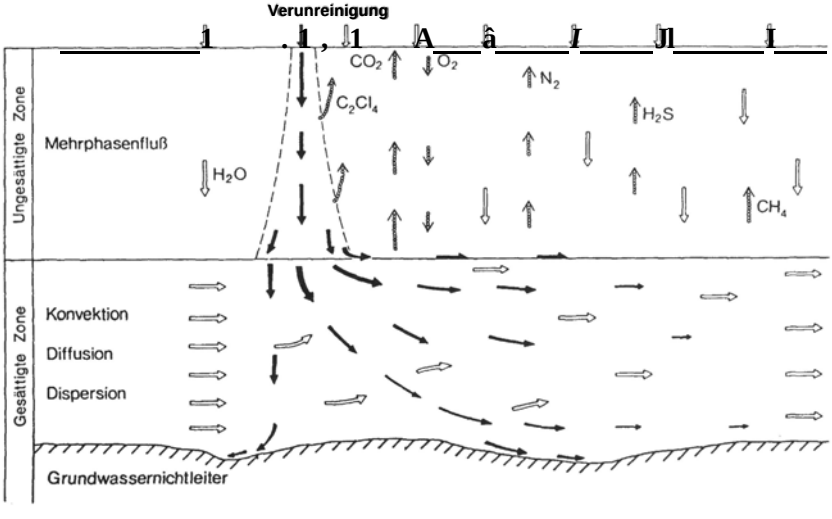


Abb. 108: Transportvorgänge im Untergrund und ihre Bedeutung im Profil (nach Golwer 1983).

Der *konvektive Transport* ist die Bewegung in Richtung und mit der Abstandsgeschwindigkeit der Grundwasserströmung. Hierbei werden Fließrichtung und -geschwindigkeit als Mittelwerte um den betreffenden Punkt über ein repräsentives Volumen verstanden.

Diese mittlere Bewegung eines Schadstoffs wird durch Prozesse überlagert, die zu einer Vermischung und weiteren Verteilung führen: Diffusion, korngerüstbedingte Dispersion und Makrodispersion (vgl. Kapitel II.A.4).

Die *molekulare Diffusion* wird durch Konzentrationsunterschiede verursacht. Sie fällt aber nur bei extrem geringen Fließgeschwindigkeiten ins Gewicht: Wasser von 10°C hat einen Diffusionskoeffizienten von 10^9 mVs, was bedeutet, daß bei einem Konzentrationsgefälle von 1 mg/(m^3 x m)

durch eine Fläche von 1 m^2 nur 10^9 mg Schadstoff von der Quelle wegtransportiert werden (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg, 1983).

Die *korngerüstbedingte Dispersion* spielt eine größere Rolle. Hier wird durch unterschiedliche Porengröße, ungleichförmiges Geschwindigkeitsprofil in der einzelnen Pore und die gewundenen Fließwege um das Korngerüst herum eine Auffächerung z. B. eines Schadstoffes im Verlauf der Fließstrecke verursacht.

Die *Makrodispersion* wird dann dominant, wenn die Schadstoffausbreitung über größere Entfernungen betrachtet werden soll. Sie wird durch größere Inhomogenitäten, wie Sandlinsen und die Schichtung des Gesteins, verursacht, weil durch die unterschiedlichen Durchlässigkeiten Schwankungen in der Fließgeschwindigkeit hervorgerufen werden. Bei großräumiger Betrachtung eines Schadstofftransportes sind in der Hauptsache die vertikalen Durchlässigkeits-Unterschiede für die unterschiedliche Verteilung verantwortlich.

Die Dispersion läßt sich mit Dispersionskoeffizienten erfassen: D_L für die longitudinale Dispersion (Vermischung in Fließrichtung) und D_T für die transversale Dispersion (Vermischung senkrecht zur Fließrichtung). Die Dispersionskoeffizienten setzen sich wie folgt zusammen:

Longitudinaler Dispersionskoeffizient $D_L = a_L \cdot u$ (in m^2/s)
Transversaler Dispersionskoeffizient $D_T = a_T \cdot u$ (in m^2/s),

hierbei ist:

a_L = longitudinale Dispersivität (in m)
α_T = transversale Dispersivität (in m)
u = Betrag der Abstandsgeschwindigkeit (in m/s).

Die korngerüstbedingte Dispersivität wächst mit abnehmender Porosität, wachsender Korngröße, abnehmendem Rundungsgrad der Körner und wachsendem Ungleichförmigkeitsgrad eines Lockergesteins (Klotz 1973, in: Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg, 1983). Tracerversuche ergaben für die longitudinale Dispersivität (a_L) von Sand einige cm bis einige dm, für Kies einige dm bis 1 m, für Grobkies einige m und für Kluftgestein 2 m bis 100 m (Lenda & Zuber 1970, in: Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg, 1983). Die transversale Dispersivität (a_T) ist generell etwa eine Größenordnung kleiner als die longitudinale, weshalb oft ein Verhältnis von a_T/a_L von 0,1 angenommen wird. Feldstudien ergaben Werte zwischen 0,01 und 0,3 (Pickens & Grisak 1980, in: Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg, 1983).

Die meisten Wasserinhaltstoffe werden an die Kornmatrix des Untergrunds adsorbiert. Geht die *Adsorption* im Vergleich zum konvektiven Transport schnell vonstatten, so kann sich ein Gleichgewicht zwischen gelöster und adsorbierter Konzentration einstellen, das sich mit einer Adsorptionsisotherme beschreiben läßt. Im einfachsten Fall besteht über verschiedene Konzentrationen hinweg ein linearer Zusammenhang zwischen adsorbierter Konzentration und gelöster Konzentration, so daß sich das Verhalten einer Substanz in einem Untergrund durch die Steigung dieser Geraden, dem K_D-Wert, beschreiben läßt.

Durch chemische und biochemische Reaktionen werden die Konzentrationen mancher Schadstoffe im Untergrund mit der Zeit verringert. In der einfachsten Form geht man hier von einem Abbau 1. Ordnung aus, bei dem die Abbaurate der vorhandenen Konzentration direkt proportional ist. Wie in der Radioaktivität kann die Abbaurate dann mit Hilfe einer Halbwertszeit ausgedrückt werden, der Zeit also, in der die Schadstoffmenge um die Hälfte reduziert wird, über die Gleichung:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda},$$

hierbei ist: $T_{1/2}$ = Halbwertszeit (in s)

λ = Zerfallskonstante (in 1/s).

Abb. 109 (s. S. 172) zeigt zur Verdeutlichung der Transporteffekte die Verteilung eines Schadstoffes mit nacheinander folgender „Zuschaltung“ der oben beschriebenen Faktoren.

Die Gesamtheit der beim Transport einer Substanz im Aquifer auftretenden Prozesse läßt sich in einer Transportgleichung zusammenfassen. Sie entsteht aus einer Massenbilanz in einem Kontrollvolumen mit den horizontalen Abmessungen Δx und Δy über ein bestimmtes Zeitintervall Δt:

Zunahme der gelösten Schadstoffmasse = Nettoeintrag durch Konvektion + Nettoeintrag durch Diffusion und Dispersion + Eintrag aus Schadstoffquelle – Entnahme durch Brunnen – Verluste durch Abbaureaktionen – Adsorption a

Läßt man Δx, Δy und Δt gegen Null gehen, so entsteht eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, die Transportgleichung (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg 1983):

$$\underbrace{\frac{\delta c}{\delta t}}_{1} = \underbrace{-\frac{\delta}{\delta x}(u_x c) - \frac{\delta}{\delta y}(u_y c)}_{2} + \underbrace{\frac{\delta}{\delta x} D_{xx} \frac{\delta c}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta x} D_{xy} \frac{\delta c}{\delta y}}_{3}$$

$$\underbrace{+\frac{\delta}{\delta y} D_{yx} \frac{\delta c}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} D_{yy} \frac{\delta c}{\delta y}}_{3} - \underbrace{\frac{p \cdot K_D}{n_e} \cdot \frac{\delta c}{\delta t}}_{4}$$

$$\underbrace{-\lambda c \left(1 + \frac{pK_D}{n_e}\right)}_{5} \underbrace{+\frac{W}{n_e}}_{6} \underbrace{-\frac{q}{Hn_e}}_{7} c$$

1 Speicherung
2 Konvektion
3 Diffusion und Dispersion
4 Adsorption
5 Abbaureaktion
6 Eintrag durch Schadstoffquellen
7 Entnahme durch Brunnen

c = gelöste Schadstoffkonzentration (Tiefenmittel) [mg/m³]
t = Zeit [s]
x, y = horizontale Ortskoordinaten [m]
u_x, u_y = x, y-Komponente der Abstandsgeschwindigkeit (Tiefenmittel) [m/s]
u = Betrag der Abstandsgeschwindigkeit [m/s]

$$\begin{pmatrix} D_{xx} D_{xy} \\ D_{yx} D_{yy} \end{pmatrix} = \text{Diffusions-Dispersionstensor } [m^2/s]$$

$$D_{xx} = \alpha_L \frac{u_x^2}{u} + \alpha_T \frac{u_y^2}{u} + D_m$$

$$D_{yy} = \alpha_T \frac{u_x^2}{u} + \alpha_L \frac{u_y^2}{u} + D_m$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_x u_y}{u}$$

α_L = longitudinale Dispersivität [m]
α_T = transversale Dispersivität [m]
D_m = molekularer Diffusionskoeffizient [m²/s]
n_e = effektive Porosität [–]
p = Schüttdichte des Kornmaterials [kg/m³]
K_D = Adsorptionskoeffizient [m³]
λ = Zerfallskonstante [l/s]
W = Volumenbezogene Quellstärke [mg/m³/s]
q = auf die Fläche bezogene Entnahmerate [m/s]
H = Mächtigkeit des Aquifers [m]

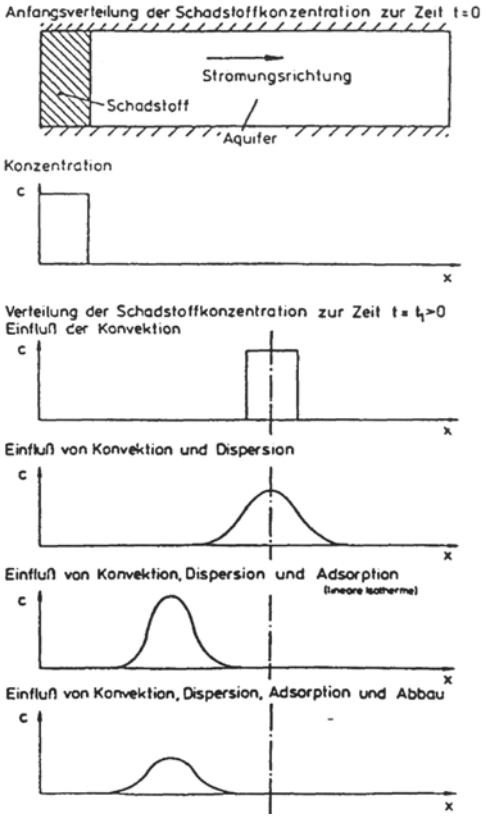


Abb. 109: Schematische Darstellung der Wirkungsweise der am Transport beteiligten Prozesse (aus Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg 1983).

Ist ein Schadstoff bis zum Grundwasser vorgedrungen, so ist die Rekonstruktion (zur Identifikation von Verursachern) und die Voraussage des Schadstofftransports notwendig, um Schaden von Wasserfassungen abzuwenden und Sanierungen zu planen. Hierfür können Modelle eingesetzt werden, denen die Transportgleichung zugrunde liegt. Je nach Fragestellung, Qualität und Quantität der zur Verfügung stehenden Daten und dem möglichen Aufwand werden in der Praxis die Diffusions- und Dispersionsvorgänge vernachlässigt, geschlossene Lösungen der Transportgleichung eingesetzt (bei stark idealisierten Strömungs- und Eintragsverhältnissen) oder numerische Modelle verwendet.

Eine Möglichkeit der Näherung soll hier an einem Beispiel, dem Auftreten von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) in einem reinen Sand- und Kiesaquifer, demonstriert werden. Dort können Diffusion und Dispersion vernachlässigt werden, es ist nur mit geringen Verzöge-

rungsfaktoren durch Adsorption zu rechnen (zwischen 1.0 und 1.3), und die meisten CKW werden im Aquifer praktisch nicht abgebaut. Somit bleibt von der Transportgleichung nur der Term des konvektiven Transportes übrig; die Transportgleichung wird zu einer Bahnliniengleichung. Der konvektive Transport kann dann aus einem Grundwasser-Höhengleichenplan, einer Kartierung der Durchlässigkeiten und der effektiven Porosität des Geländes, bestimmt werden. Die Berechnung erfolgt vom Schadensherd aus in Zeitschritten, die so gewählt sein müssen, daß sich innerhalb der sich während dieser Zeit ergebenden Fließstrecke keine wesentlichen Änderungen der Eigenschaften des Untergrunds ergeben. Die Zeitschritte werden bis zu einer vorgegebenen Zeit oder bis zur Ankunft an einem Brunnen wiederholt. Diese Berechnungen erlauben bei detaillierten Geländedaten also die Abschätzungen der Hauptausbreitungsrichtung einer Kontaminationsfahne. Hierbei wird allerdings die Fortbewegung der Schadstoff-Hauptfront berechnet; die erste Ankunft von geringeren Konzentrationen in einem Brunnen erfolgt aufgrund der Dispersion mitunter erheblich früher.

Lassen sich die Strömungsverhältnisse auf einen einfachen Fall – wie eine parallele Strömung mit konstanter Geschwindigkeit – reduzieren, so kann man für ebenfalls einfache Einleitebedingungen (momentaner Eintrag einer Stoffmenge oder permanente Schadstoffquelle mit konstanter Rate) geschlossene Lösungen der Transportgleichung anwenden. Bei Kenntnis oder Vernachlässigung von Adsorption und Abbau können dann die Dispersivitäten, der Anfangszeitpunkt und die Eintragsrate abgeschätzt werden.

Meist liegen aber komplexe Strömungsverhältnisse vor, für die sich die vollständige Transportgleichung nur mit numerischen Verfahren lösen läßt. Hier existieren verschiedene Verfahren, die sich aber in den grundsätzlichen Ansätzen gleichen. Die numerischen Modelle benötigen für jeden Knotenpunkt des Rasternetzes eine Reihe von Eingabedaten: einen Datensatz zur Modellierung der Strömung von Wasser im Aquifer und einen für die Ausbreitung des betreffenden Schadstoffes (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg 1983):

Daten zur Strömungsmodellierung:

Durchlässigkeit bzw. Transmissivität
Speicherkoeffizient
Grundwasserneubildung durch Niederschlag
Sohlenhöhen
Zugaben und Entnahmen von Wasser
Leakage-Faktoren und Gewässerstände
festgelegte Grundwasserstände (Festpotentiale)
Randzuflüsse

Daten zur Transportmodellierung:

effektive Porosität
Dispersivitäten
Zugaben und Entnahmen von Schadstoff
Abbau- bzw. Zerfallskonstante
Adsorptionsparameter.

Es haben sich zwei verschiedene numerische Diskretmodelle durchgesetzt und praktisch bewährt: die Differenzenmethode und die Methode endlicher Elemente (finite elements). Es handelt sich hierbei in beiden Fällen um einschichtige (zweidimensionale) Netzwerke, die das inhomogene Untersuchungsgebiet in kleine Räume mit konstanten Parametern untergliedern und so eine Berechnung überhaupt erst ermöglichen. Die Netze repräsentieren dann verschiedene horizontale Schnitte durch einen Grundwasserleiter, die aber mit einigem Rechneraufwand zu einem dreidimensionalen Bild vereinigt werden können.

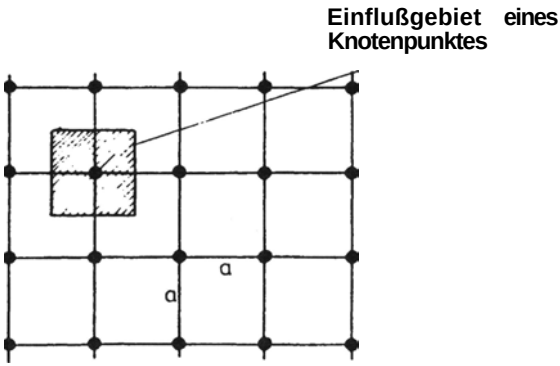


Abb. 110: Das Berechnungsnetz beim Differenzenverfahren (aus Lühr 1975).

Bei der *Differenzenmethode* besteht das Rasternetz aus starr festgelegten quadratischen oder rechteckigen Elementen. Die Berechnung erfolgt ausgehend von den Potentialhöhen, Durchlässigkeiten und Speicherfaktoren an den Knotenpunkten und deren Einzugsgebiet (Abb. 110).

Die Durchlässigkeit wird für den Einzugsbereich jedes Knotenpunktes als konstant angenommen, berechnet wird die Potentialhöhe des einzelnen Knotenpunktes in Abhängigkeit von den acht direkt benachbarten Knotenpunkten. Diese Methode läßt sich auch für dreidimensionale Gitternetze herleiten, wobei dann die hinzukommende vertikale Komponente den Rechenaufwand vergrößert.

Die *Methode der Finiten Elemente* verwendet beliebig geformte Dreiecke als Berechnungsgrundlage, die in Größe und Form sehr gut den Besonderheiten des Strömungsfeldes angepaßt werden können. Sie werden also um so

kleiner gewählt, je differenzierter die Simulation an einem bestimmten Geländepunkt sein soll. Diese Methode beschreibt, ausgehend von den Potentialhöhen in den Knotenpunkten, die Strömungsverhältnisse im Innern und an den Rändern der Masche (Abb. 111); innerhalb der Elemente wird die Durchlässigkeit als konstant angenommen.

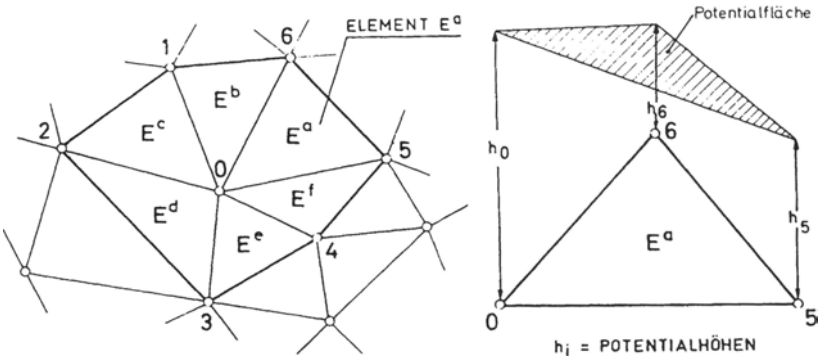
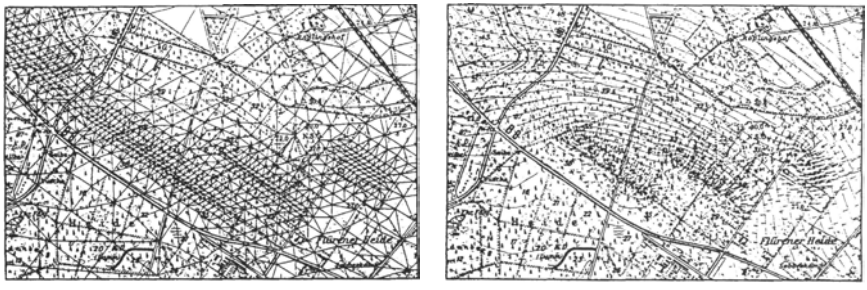


Abb. 111: Berechnungsnetz der Methode der endlichen Elemente (aus Lühr 1975).

Zur Erstellung dieser mathematischen Modelle müssen die Ausgangsbedingungen des Simulationsmodells durch im Feld gewonnene Daten festgestellt werden. Da die erforderlichen Eingabedaten praktisch nie komplett zur Verfügung stehen, müssen beobachtete Druckhöhen und Konzentrationen zur Bestimmung fehlender Daten verwendet werden. Dieser Vorgang wird als Eichung oder Kalibrierung bezeichnet. Anschließend wird die Zuverlässigkeit dieses grundlegenden Datensatzes mit einer Verifizierung ermittelt: es wird überprüft, ob der durch die Eichung bestimmte Datensatz der Untergrund-Kenngrößen auch für eine nicht für die Eichung verwendete Situation zutreffende Ergebnisse liefert. Wenn dies nicht der Fall ist, kann das Gitternetz an den problematischen Punkten noch verfeinert werden (z. B. mit zusätzlichen Geländedaten); erst wenn Realität und Modell gut genug übereinstimmen, kann mit der Variation der planerischen Parameter begonnen werden.

Abb. 112 a zeigt ein Finite-Elemente-Netz eines für ein bestimmtes Gebiet und eine bestimmte Fragestellung angefertigten Grundwassermodells, Abb. 112 b die mit diesem Modell errechneten Grundwasserstände und Hießvektoren. An den Abbildungen wird deutlich, daß das Berechnungsnetz gezielt dort besonders dicht gewählt wird, wo die Veränderungen der hydraulischen Bedingungen auf besonders kleinem Raum stattfinden oder worauf ein besonderes Augenmerk gerichtet werden soll.



a) b)

Abb. 112: a) Finite-Elemente-Diskretisierung und b) Grundwasserstände und Fließvektoren eines Wasserwerksgeländes (aus Lahmeyer International 1991).

Die betrachtete Schnittfläche kann beliebig im Raum orientiert sein, so daß z. B. auch vertikale Geländeschnitte möglich sind, wie Abb. 113 am Beispiel eines unterströmten Wehres zeigt.

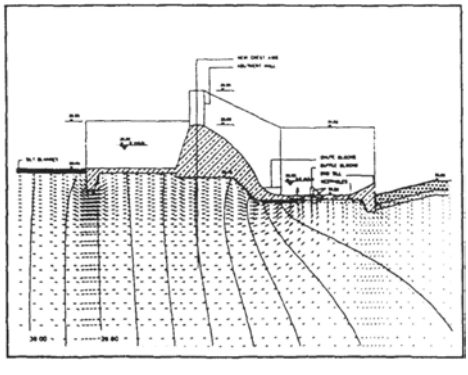


Abb. 113: Modellberechnungsergebnis einer Wehrunterströmung (aus Lahmeyer International 1991).

Dennoch stellen auch die komplexen numerischen Modelle eine starke Idealisierung der tatsächlichen Verhältnisse dar: Sie liefern gemittelte Ergebnisse (Abb. 114).

Diese Modelle sind zur Beurteilung von Fragestellungen zu regionaler Sanierung und Bewirtschaftung gut einsetzbar, Fälle, wo sich die tendenziellen Auswirkungen unterschiedlicher Maßnahmen auch bei relativ geringer Genauigkeit gut simulieren lassen. Möglich sind auch Worst-Case-Modellierungen einer Schadstoffausbreitung, wenn z. B. eine Behörde mit ihren Maßnahmen auf der sicheren Seite sein möchte. Modellrechnungen ermöglichen auch die Planung und Errichtung aussagekräftiger Pegel. Immer ist eine gewisse Datengrundlage zur Erstellung eines Modells notwendig. Für den Fall des Einsatzes von Modellrechnungen für Notbrunnen müßten diese Daten schon in Friedenszeiten gesammelt und

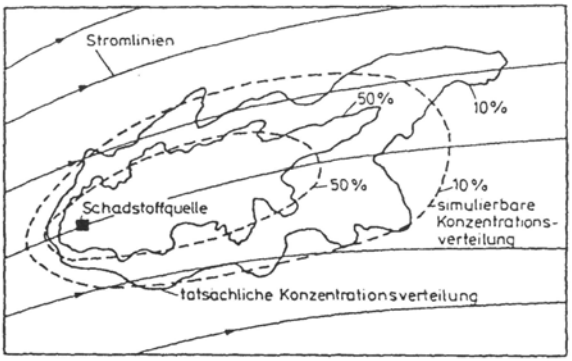


Abb. 114: Schematische Darstellung von realen und durch Modellrechnung simulierbaren Konzentrationsgleichen (aus Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten von Baden-Württemberg 1983).

nötigenfalls erhoben werden, um dann im Notfall die Gefährdung der Wasserversorgung durch bestimmte Schadstoffe abschätzen zu können.

V. Aufbereitung des Grundwassers zur Notversorgung

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 5. Dezember 1990 regelt, wie das in Friedenszeiten an die Verbraucher abgegebene Trinkwasser beschaffen sein muß. In der TrinkwV sind Grenzwerte für schädliche Inhaltstoffe festgelegt:

Das Trinkwasser muß frei sein von Krankheitserregern. Es darf in 100 ml keine coliformen Keime und keine Fäkalstreptokokken enthalten. Die Gesamtkeimzahl soll 100 je ml in undesinfiziertem Trinkwasser und nach Abschluß der Desinfektion 20 je ml nicht überschreiten. Damit diese hygienischen Anforderungen auch im Leitungsnetz erfüllt bleiben, muß das Trinkwasser einen Restgehalt von mindestens 0,1 mg/l freiem Chlor oder 0,05 mg/l Chlordioxid enthalten.

In der TrinkwV sind auch Grenzwerte für chemische Stoffe festgelegt, die auch in belasteten Grundwässern auftreten können:

Tab. 34: Grenzwerte für anorganische chemische Stoffe (TrinkwV vom 5.12.1990).

Substanz	Grenzwert (mg/L)	berechnet als
Aluminium	0,2	Al
Antimon	0,01	Sb
Arsen	0,01	As
Barium	1	Ba
Blei	0,04	Pb
Bor	1	B
Cadmium	0,005	Cd
Calcium	400	Ca
Chlorid	250	Cl
Chrom	0,05	Cr
Eisen	0,2	Fe
Fluorid	1,5	F^-
Kalium	12	K
Stickstoff	1	N
Kupfer	3	Cu
Magnesium	50	Mg
Mangan	0,05	Mn
Natrium	150	Na
Nickel	0,05	Ni
Nitrat	50	NO_3^-
Nitrit	0,1	NO_2^-
Phosphor	6,7	PO_4^{3-}
Quecksilber	0,001	Hg
Selen	0,01	Se
Silber	0,01	Ag
Sulfat	240	SO_4^{2-}
Zink	5	Zn

Tab. 35: Grenzwerte für weitere anorganische und für organische chemische Stoffe (TrinkwV vom 5.12.1990).

Substanz	Grenzwert (mg/L)	bestimmt als
Ammonium Cyanid	0,5 0,05	NH_4^- CN^-
Kohlenwasser- stoffe, gelöste	0,01	
Organische Chlorverbindungen Tetrachlormethan	insgesamt 0,01 0,003	 CCl_4
Pestizide und polychlorierte Biphenyle und Terphenyle	einzelne Substanz 0,0001 insgesamt 0,005	
Phenole	0,00005	C_6H_5OH
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	insgesamt 0,0002	C
Tenside	0,2	

In Notfällen können diese Grenzwerte für einen befristeten Zeitraum bis zu einer von der zuständigen Behörde festgelegten Höhe überschritten werden. Die Überschreitung der Richtwerte soll unter Berücksichtigung der gesundheitlichen Risiken, die sich durch Trinkwassermangel (Extremfall: Verdursten) einerseits und durch den erhöhten Schadstoffgehalt andererseits ergeben, festgelegt werden. Hierbei muß beachtet werden, daß die Trinkwasser-Notversorgung nur für Kurzzeitaufnahmen geringerer Trinkwassermengen gedacht ist und somit vor allem die akute Toxizität einer Substanz eine Rolle spielt. Eine Substanz, die nur bei Langzeitaufnahme ihre Toxizität entfaltet, stellt demzufolge keine Gefährdung dar. Ausführungen zur Bemessung des lebensnotwendigen Bedarfs an Trinkwasser und zu dessen Beschaffenheit enthält die erste Wassersicherstellungsverordnung (WasSV) vom 31. März 1970 und die amtliche Begründung.

Unter diesen Vorgaben wurden von einer Expertengruppe im Auftrag des Bundesministeriums des Innern (BMI) vorläufige Richtwerte für Qualitätsstandards zur Trinkwasser-Notversorgung erarbeitet:

Tab. 36: Richtwerte für Qualitätsstandards zur Trinkwasser-Notversorgung; Geltungsbereich: Allgemeinbevölkerung ab schulpflichtigem Alter mit Ausnahme von Schwangeren, angenommener Bedarf: max. 2,5 Liter/Tag, * für Säuglinge darf nicht mehr als 150 mg/L Nitrat enthalten sein.

Substanz	Grenzwert (mg/L) kurzfristig 1 Tag	mittelfristig 7 Tage	längerfristig 6 Monate
Arsen	2	0,3	0,08
Blei	0,5	0,2	0,1
Cadmium	0,3	0,05	0,01
Chrom	5	1	0,1
Nitrat	250	250	250*
Nitrit	5	5	5
Quecksilber	0,1	0,02	0,005
Sulfat	600	600	600
Zink	15	10	10
CKW			
Tetrachlormethan	1	0,3	0,1
Summe aus Trichlorethen Tetrachlorethen 1,1,1 Trichlorethan Dichlormethan	1	0,3	0,1

Für Inhaltsstoffe, die hauptsächlich die Farbe oder den Geschmack des Wassers beeinträchtigen, wie Eisen, Mangan oder Chlorid, ohne daß gesundheitliche Beeinträchtigungen zu erwarten sind, müssen für den Notstandsfall ebenfalls erhöhte Gehalte hingenommen werden. Der pH-Wert des Wassers soll zwischen 5,0 und 9,2 liegen.

Zur Verhinderung von Seuchen durch das Trinken des Wassers aus Notbrunnen werden vom Bund Trinkwasserdesinfektionstabletten mit einer Mindestmenge von 330 mg und einer Höchstmenge von 400 mg Kalium- oder Natriumdichlorisocyanurat als desinfizierende Komponente und den Hilfsstoffen Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Aldipidinsäure, Natriumbenzoat und Polyoxymethylenpolyglykolwachse zentral beschafft,

bevorratet und im Notfall dem Trinkwasser zugesetzt. Eine Tablette enthält rund 200 mg Chlor, das in Form von freiem Chlor bzw. Hypochloritionen für die Desinfektion von 10 L auch mikrobiell höhergradig belasteten Wassers ausreicht. Für diesen Ausnahmefall der Höchstchlorung darf von der zuständigen Gesundheitsbehörde eine Ausnahmegenehmigung erteilt werden, Wasser mit einem höheren Restchlorgehalt als 0,6 mg Cl_2/L als Trinkwasser zu verwenden (DVGW 1961). Diese Höchstchlorung ist hauptsächlich dafür gedacht, das Wasser in einen seuchenhygienisch unbedenklichen Zustand zu versetzen. Viele organische Stoffe, wie Huminstoffe, aber auch einige Pestizide und Kampfstoffe, werden bei Zusatz dieser Stoffe aber gleichzeitig durch Oxidation in eine ungefährliche chemische Form überführt, oder, wie z. B. Mineralölbestandteile, in weniger stark riechende Oxidationsprodukte umgewandelt. Das Wasser ist anschließend wegen des Chlorgehaltes allerdings geschmacklich stark beeinträchtigt, und bei höheren Gehalten des Wassers an natürlichen oder anthropogen bedingten organischen Bestandteilen besteht die Gefahr der Entstehung von Desinfektions-Nebenprodukten in größeren Konzentrationen durch Chlorierung dieser Bestandteile. Als alleinige Aufbereitungsmöglichkeit im Notfall sind „Chlortabletten“ also nicht ideal, verhindern aber wirkungsvoll die Ausbreitung von gefährlichen Seuchen über das Trinkwasser.

Für bereits in Friedenszeiten problematische Brunnen und für Standorte, deren Grundwasser aufgrund der hydrologischen Gegebenheiten im Hinblick auf kurzfristige Verschmutzungen gefährdet ist, wären Kleinanlagen zur Trinkwasseraufbereitung zu empfehlen.

Für die Trinkwasseraufbereitung kommen prinzipiell in Frage (siehe Grombach, Haberer, Merkl & Trüeb, 2. Aufl. 1993).

- chemische Verfahren: Flockung und Fällung, Oxydation und
- physikalische Verfahren: Belüftung, Adsorption,

wobei zur Entfernung unterschiedlicher Schadstoffe häufig eine Kombination durch Hintereinanderschalten mehrerer Aufbereitungsschritte notwendig ist. Die Art und Reihenfolge der Prozesse, hängt von der *Schadstoff-Situation* und dem *Aufbereitungsziel* ab.

Flockung und Fällung:

Unter Flockung versteht man die Erzeugung von abfiltrierbaren Flocken aus Eisen- oder Aluminiumoxidhydraten, mit denen im Wasser nicht erwünschte suspendiert oder kolloidal vorliegende Partikel abgeschieden werden können. Da diese kleinsten Teilchen häufig negative elektrische Ladungen tragen, die ein Koagulieren verhindern, werden diese durch Zugabe des Flockungsmittels (Aluminium- oder Eisen(III)-Salze)

zunächst durch Ladungsneutralisation in einen aggregationsbereiten Zustand versetzt und dann an den durch Hydrolyse gebildeten Flocken adsorbiert. Auf diese Weise lassen sich Tonpartikel, Metalloxidhydrate und auch emulgiert vorliegende organische Stoffe (Huminsäuren, Mineralöl) ausflocken (Grombach, Haberer & Trüb 1985 und Arbeitskreis Wasser und Mineralöl 1970). Die Flockung führt echt gelöste Bestandteile des Wassers in eine absetzbare oder abfiltrierbare Form über. Ähnliche Effekte werden auch durch Fällung, beispielsweise von Calciumcarbonat aus dem Wasser, erzielt. Nach der Flockung oder Fällung muß ein Prozeßschritt folgen, der diese Partikel vom Wasser abtrennt, meist Filtration mit oder ohne vorausgegangener Sedimentation.

Oxidation und Desinfektion:

Als Oxidationsmittel können verschiedene Substanzen dienen: Sauerstoff, der durch einfache Belüfung zugeführt wird, Kaliumpermanganat, zur Desinfektion eingesetztes Chlor in verschiedenen Bindungsformen oder Ozon. Hiermit kann die Umsetzung von Nitrit zu weniger toxischem Nitrat und auch die Oxidation und Ausflockung von Eisen- und Mangansalzen bewirkt werden.

Für die Oxidation organischer Spurenstoffe muß ein starkes Oxidationsmittel verwendet werden, z. B. Ozon. Mit sehr starken Oxidationsmitteln kann ein Redoxpotential bis + 800 mV erreicht werden, womit auch eine Desinfektion des Wassers gewährleistet ist. Chlordioxid tritt zur Desinfektion von Wasser gegenüber der Verwendung von anderen Chlorverbindungen immer mehr in den Vordergrund, weil es nicht zur Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen führt. Generell kommt es bei Anwesenheit von Phenolen selbst in geringen Spuren bei der Reaktion mit Chlor im Wasser zur Bildung von Substanzen, die einen sehr unangenehmen Geruch und Geschmack haben. Chlordioxid ist weniger leicht zu handhaben als andere chlorhaltige Desinfektionsmittel, weil es an Ort und Stelle hergestellt werden muß (meist aus Salzsäure und Natriumchlorit).

Das stärkste zur Verfügung stehende Oxidations- und damit auch Desinfektionsmittel ist Ozon. Durch die Dosierung von 1 bis 7 g/m^3 Wasser kann ein guter Abbau von organischen Schadstoffen zu biologisch leichter abbaubaren Substanzen erzielt werden (Grombach, Haberer & Trüeb 1985), die dann allerdings meist polarer sind und nachgeschaltete Filter leichter passieren können. Ozon ist auch in der Lage, Huminstoffe oxidativ zu zersetzen, wodurch die durch diese natürlichen und unschädlichen Stoffe verursachte unerwünschte Gelbfärbung des Wassers beseitigt wird. Ozon begünstigt auch das Ausflocken einiger organischer Stoffe, so daß diese anschließend abfiltriert werden können. Ozonung kann aber auch zur Bildung von unerwünschten Substanzen (unter anderem Ketone und Aldehyde) führen, weshalb sich der Ozonung unbedingt eine Aktivkohle-

filtration anschließen sollte. Dies ist generell zur Entfernung von verbleibenden organischen und anorganischen Schadstoffen empfehlenswert.

Für Kleinversorgungen kommt auch eine Desinfektion mit UV-Licht in Frage; hier ist aber besonders wichtig, daß das Wasser vorher schon eine möglichst geringe Trübung aufweist, also durch Flockung und Filtration vorbehandelt wurde.

Adsorption:

Als Adsorptionsmittel zur Entfernung von überschüssigem Chlor, von halogenierten Kohlenwasserstoffen und sonstigen gelösten unpolaren organischen Störstoffen aus dem Wasser, zur Verbesserung von Geruch, Geschmack und Farbe wird vielfach Aktivkohle in gekörnter, geformter oder pulverisierter Form eingesetzt. Aktivkohle besteht aus kleinsten Graphitkriställchen, die die Wände eines schwammartigen Systems bilden, das einen sehr hohen Anteil an Hohlräumen molekularer Dimension beinhaltet. Bei der Aktivkohleherstellung wird Stein-, Holz-, Torfkohle oder andere organische Materie durch Behandlung mit Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Luft bei Temperaturen zwischen 700°C und 1000°C aktiviert, was bedeutet, daß die Kohle durch das teilweise Abbrennen des Kohlenstoffs durchlöchert wird. Durch diese Struktur steht eine außerordentlich große innere Oberfläche (zwischen 800 und 1200 mVg) für die Anlagerung von Molekülen jeder Art zur Verfügung. Da Aktivkohlefilter mit der Zeit auch durch Mikroorganismen besiedelt werden, kann auch ein biologischer Abbau von Schadstoffen stattfinden; Aktivkohlefilter leisten außerdem eine mechanische Filtration. Bei der Entfernung von Oxidationsmitteln aus dem Wasser (Chlor, Chlordioxid, Ozon, Permanganat-Ionen, Sauerstoff) wirkt die Aktivkohle als Katalysator.

Filtration:

In der Wasseraufbereitung hat die Filtration die Aufgabe, um die feste und flüssige Phase einer Suspension voneinander zu trennen, etwa nach der Flockung. Außerdem finden Wechselwirkungen zwischen Filtermaterial und Wasserinhaltstoffen statt – bei der Aktivkohlefilterung beruht sogar die wesentliche erwünschte Wirkung auf Sorptionsprozessen -, und auch ein beschleunigter Abbau bestimmter Wasserinhaltstoffe durch angepaßte Mikrooganismen (z. B. bei Langsamsandfiltern) ist möglich. Die Filter haben generell eine begrenzte Laufzeit, nach der entweder die Poren des Filtermaterials so weit zugesetzt sind, daß der Durchfluß zu gering wird, die zu entfernenden Substanzen „durchbrechen“, weil die Aufnahmekapazität des Filters erschöpft ist. Danach werden die Filter rückgespült, bei Kohlefiltern wird die Kornkohle i. a. regeneriert (reaktiviert). Welches Filtermaterial das richtige ist, hängt von der Aufbereitungsaufgabe ab. In Tab. 37 sind die wichtigsten Filtermaterialien und ihre Anwendungsgebiete aufgelistet.

Tab. 37: Filtermaterialien und ihre Anwendungsgebiete in der Wasseraufbereitung (aus Grombach, Haberer & Trüeb 1985).

Material		Anwendungsbereich (Hauptanwendungen)		Dichte d. Kornsmt. kg m^{-3}	Schüttgutdichte kg m^{-3}			Körnungen mm			DIN	**
		Abschnitt			min	üblich	max	min	üblich	max		
Fluss-Sand	div.	2.3.3.1+2	Mineralisation	2000/2700		2000		0,5/2,0	1,0/2,0	2,0/3,15	19 623	2
Filtersand	$Si\ O_2$	2.3.3.1	Feststoffentfernung	2500/2670	1700	1800	2300	0,6/0,8	0,6/1,25	0,7/1,25	19 623	1,4
Bimskies	$Si\ O_2$	2.3.3.1	Feststoffentfernung	1 180	400	500	600	1,0/1,6	1,6/2,5	2,0/3,15	19 623	1,2
Lavakies	$Si\ O_2$	2.3.3.1	Feststoffentfernung	2 000	900	1300	1600	2,0/3,15	3,15/5,6	5,6/8,0	19 623	1,2
Glas	$Si\ O_2$		Sonderfälle	2 200		-			-		-	1,0
Kunststoff	Styropor	2.3.3.6	Enteisenung	20	5	10	15		1,0/2,0		-	1,0
Dolomit	$Ca\ CO_3/MgO$	2.3.3.3	Entsäuerung	2 700	1400	1600	2200	0,5/1,2	2,0/4,5	4,0/7,0	19 621	1,2
Jurakalk	$Ca\ CO_3$	2.3.3.3	Entsäuerung	2 700	1300	1600	2300	0,5/1,2	2,0/4,5	4,0/7,0	-	1,2
Anthrazit	C-C-	2.3.3.1	Feststoffentfernung	2000/2200		1700		1,25/1,8	1,6/2,5	2,0/3,15	-	1,2
Aktivkohle	C_x	2.3.3.8	Spurenstoffentferng.	1000/2000	290/350	350/500	>500	0,5/1,6	1,6/2,5	2,5/4	19 603	1,0
Kationenaustauscher*		2.3.3.5	Entsalzung	1000/1200		500			1,6/2,5		402	1,0
Anionenaustauscher *		2.3.3.7	Nitratreduktion	1000/1200		500			1,6/2,5		403	1,0

* Ionenaustauscher sind in manchen Staaten für die Trinkwasser-Aufbereitung nicht zugelassen. ** Ungleichförmigkeitsgrad

So sind Kies- und Sandfilter hauptsächlich zur Feststoffentfernung geeignet. Bei Kalkfiltern reagiert das Filtermaterial chemisch mit den Wasserinhaltsstoffen, Aktivkohle entfernt hauptsächlich organische Spurenstoffe, und Ionenaustauscher können ihre eingelagerten, locker gebundenen Kationen oder Anionen relativ gezielt gegen im filtrierten Wasser befindliche Ionen gleicher Ladung austauschen und damit aus dem Wasser entfernen. Bei der Membranfiltermethode werden dem Wasser Stoffe (durch Umkehrosmose) oder Anionen oder Kationen (durch Elektrodialyse mit ionenselektiven Membranen) entzogen, soweit sie größer sind als die Poren der Membran.

Bei hohem Nitratgehalt ist mindestens mit der doppelten bis fünffachen Menge weiterer Anionen wie Chlorid und Hydrogencarbonat zu rechnen, die mit entfernt werden, so daß je nach Wasserbeschaffenheit die Membranfiltermethode zur Entfernung von Nitrat und Sulfat zu aufwendig sein kann. Entsprechendes gilt für Anionenaustauscher. Zum Schutze der Membrane muß zur vollständigen Entfernung von Trübstoffen, Eisen und Mangan eine Feinfiltration vorgeschaltet werden. Weitere modernere Möglichkeiten zur Entfernung von Nitrat und Nitrit sind durch biologische und katalytische Verfahren gegeben. Hierbei erfolgt eine Reduktion von Nitrat und Nitrit zu gasförmigem Stickstoff, der an die Luft abgegeben wird. Bei den biologischen Verfahren geschieht das mit Hilfe von heterotrophen und autotrophen nitrat-reduzierenden Bakterien; noch effektiver arbeitet die katalytische Nitratreduktion. Hier wird Nitrat mit Hilfe von Wasserstoff und einer beschleunigend wirkenden Katalysatorfläche aus Palladium und Kupfer zu gasförmigem Stickstoff, Wasser und OH“ -Ionen umgesetzt; Betriebsstoffe sind Wasserstoff und Kohlendioxid als Neutralisationsmittel.

In Tab. 38 ist zusammengefaßt, welche Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von unerwünschten Spurenstoffen geeignet sind. Schwermetalle treten allgemeinhin als Ionen auf und sind daher durch geeignete Ionenaustauscher aus dem Wasser zu entfernen, oder sie werden bei der Fällung und Flockung miterfaßt. Auch Aktivkohlefilter halten manche Schwermetalle in unterschiedlichem Umfang zurück. Wenn organische Spurenstoffe aus dem Wasser entfernt werden müssen, ist Aktivkohle das wirksamste Filtermaterial. Problematisch sind hier nur polare Substanzen, die selbst eine ausgefeilte Trinkwasseraufbereitung passieren können. Hier können u. U. makroporöse Ionenaustauscher weiterhelfen.

Zur Trinkwasseraufbereitung im Notfall werden von verschiedenen Herstellern mobile Aufbereitungsanlagen angeboten. Organisationen wie das Technische Hilfswerk, das Deutsche Rote Kreuz, die Feuerwehr oder die Bundeswehr verfügen über Anlagen dieser Art, die sich im Notfall nutzen ließen. In einer Studie aus dem Jahr 1990 wurden die auf dem Markt erhältlichen „fahrbaren Trinkwasserquellen“ und ihre Aufbereitungsstufen zusammengestellt. Aus dieser Studie stammt die auf Seite 188 folgende Tab. 39.

8: Wirkung von Aufbereitungsverfahren auf Spurenstoffe im Wasser (aus Grombach, Haberer & Trüeb 1985).

Spurenstoff-Klasse	Stoffbeispiele	Grenzwert g m^{-3}	Verfahren der Wahl	Bemerkungen (Verfahrens-Varianten)
Unerwünschte Schwermetalle	Kupfer	10^{-1}	Ionenaustausch	kein anderes befriedigendes Verfahren
	Zink	10^{-1}	Untergrundpassage	Langsamfiltration, o. Ionenaustausch
Toxische Schwermetalle	Arsen	$5 \cdot 10^{-2}$	Flockung	Enthärtung oder Ionenaustausch
	Cadmium	$5 \cdot 10^{-3}$	Untergrundpassage	Flockung od. Enthärtung od. Ionenaustausch
	Quecksilber	10^{-3}	Flockung	Aktivkohle od. Ionenaustausch
	Blei	$5 \cdot 10^{-2}$	Untergrundpassage	Flockung oder Enthärtung
Niedermolekulare, unpolare, abbaubare Organika	Fett, Fettsäuren, Benzin, leichtes Heizöl	10^{-3}	Aktivkohle mit Vorozonung	Untergrundbelüftung oder Enthärtung
Niedermolekulare, unpolare, schwer abbaubare Organika	Pestizide, Tri- und Tetrachloräthylen, Chloroform, and. Trihaloforme	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	Ozonung und Aktivkohlefilterung	Teilentfernung mit Untergrundpassage
Niedermolekulare, polare, abbaubare Organika	Alkohole, Amminosäuren, Zucker, Ausscheidungen von Algen und Pilzen	$2 \cdot 10^{-4}$	Adsorbtion an Aktivkohlepulver	Grenzwert durch Geruch, Pulverdosierung bei Bedarf
Niedermolekulare, polare, schwer abbaubare Organika	Nitrosamine, Aflatoxin, Penicillin, Chlorphenol	10^{-4}	Ozonung und Aktivkohlefilterung	Grenzwert durch den Geschmack bedingt
Hochmolekulare, polare, abbaubare Organika	Stärke, Zellulose, Eiweiss	-	Flockungsfiltration	Aufbereitung wegen Gefahr der Keimvermehrung im Netz
Hochmolekulare, polare, schwer abbaubare Organika	Huminsäuren, Ligninsulfonsäuren	10^{-1}	Intensivflockung u. Filterung	Ionenaustausch

Die Angaben dieser Tabelle geben nur Richtwerte. Bei Auftreten von Schad-oder Störstoffen in signifikanter Menge müssen die geeigneten Massnahmen in Zusammenarbeit von Hydrogeologe, Chemiker, Verfahrenstechniker und Hygieniker bestimmt werden. Die Massnahmen müssen immer auch die Möglichkeit der Elimination oder Abschirmung der Störquellen in Betracht ziehen.

Tab. 39: Überblick über mobile Wasseraufbereitungsanlagen (nach Haberer & Drews 1993, verändert).

Herstellerfirma oder Betrieber	Durchsatz m³/h		Oxidation	Flockung	Sedimentation	Schnell-filtration	Anschwemm-filter	Adsorption A-Kohle	Mehrschichtfiltration	Desinfektion	Konservierung	Ionaustausch	Umkehrosmose	Elektrodialyse	Remineralisierung	Enteisenung,Entmanganung	Entsäuerung	Fällung	Stripping	Entchlorung	aktiv. Aluminium
Seitz/Mannheim	1	Baukasten-	X	X	X				X			X			X						
System 1000 ABC		system																			
Bionic/Wiesbaden	0,15 - 2,5	Baukasten-		X		X		X		X		X				X	X				
		system																			
Water-Line/CH-Mezzovico	1,2 in Tüten à 1l	Lieferwagen				X		X			X										
910-950	abgefüllt	u. Abhänger																			
910-950	1,2 in Tüten à 1l	Kompaktanlage	X	X	X	X		X			X										
	abgefüllt	in Containern																			
410-450	3,6 in Tüten à 1l	Kompaktanlage	X	X	X	X		X			X										
	abgefüllt	in Container																			
Kraftanlagen/	2 - 5	Container, Bau-		X	X	X		X					X					X	X		
Heidelberg AG		kastensystem																			
VEB/Markkleberg																					
MWA 1000 T	1	mobile Anlage					X	X		X										X	
		auf Anhänger																			
MWA 5000 T	5	mobile Anlage				X		X											X		
		auf Lkw																			
MWA 10000 T	10	mobile Anlage				X		X		X									X		
		in 3 Containern																			

Herstellerfirma oder Betrieber	Durchsatz m³/h		Oxidation	Flockung	Sedimentation	Schnell-filtration	Anschwemm-filter	Adsorption A-Kohle	Mehrschichtfiltration	Desinfektion	Konservierung	Ionaustausch	Umkehrosmose	Elektrodialyse	Remineralisierung	Enteisenung,Entmanganung	Entsäuerung	Fällung	Stripping	Entchlorung	aktiv. Aluminium
Sulzer/Escher-Wyss AG/	3-10	Kompaktbau	X	X	X			X	X	X			X								
CH-Zürich		in Containern																			
Krupp/Essen	8	mobile Anlage		X		X		X		X		X									
		auf Lkw																			
Katastrophenschutz/	8	mobile Anlage	X	X		X		X		X		X			X						
Rhein-Sieg-Kreis		auf Lkw																			
Bundeswehr /System	8-10		X	X	X		X	X		X											
"Berkefeld"	8-10			X			X	X		X			X								
Berkefeld/Celle		Transportables																			
TWA 6, TWA 10	6-10	Kleinwasser-		X	X		X			X											
Transit 14	14	werk		X		X		X		X		X									
SEDAC (Fa.Christ)/Leonberg	bis 35	Kompaktanlage	X	X	X	X				X			X								
Europure-Sedac		in Containern																			
Europure-Contac	bis 160	Kompaktanlage	X	X	X	X				X			X								
		in Containern																			
EPA	0,48	Kompaktanlage										X	X	X							X
		auf LKW																			

Die mobilen Aufbereitungsanlagen können für ein spezifisches Wasserproblem besser oder schlechter geeignet sein. Grundlage für die im Einzelfall richtige Wahl kann also nur die Kenntnis problematischer Fälle bereits in Friedenszeiten sein.

Auch bereits vorhandene Aufbereitungsanlagen, die aber normalerweise nicht zur Trinkwasserherstellung genutzt werden, sind u. U. im Notfall zur Erzeugung von Trinkwasser verwendbar. So wird in vielen öffentlichen Hallen- und Freibädern eine Verfahrenskombination aus Flockung, Filterung, Ozonung, Aktivkohlefiltration und Chlorung eingesetzt, die sehr gut zur Notwasseraufbereitung verwendet werden könnte, zumal die Becken als Kurzzeit-Speicher zur Verfügung stünden (Gronwald 1979, Brummel 1988).

In Ausnahmesituationen kann es einige Zeit dauern, bis Maßnahmen zur Notversorgung der Bevölkerung eingeleitet sind. Für diese Überbrückungszeit kann in den einzelnen Haushalten oder in Schutzräumen eine Wasseraufbereitung mit einfachsten Mitteln versucht werden. Hierzu gehört die Entfernung von Trübstoffen z. B. durch Filtern des Wassers durch Haushaltsfilter. Durch längeres Rühren oder Umschütten des Wassers können leichtflüchtige Stoffe beseitigt werden. Noch wirkungsvoller ist das Abkochen des Wassers, weil eine zusätzliche keimabtötende Wirkung damit verbunden ist. Auch Chlortabletten sind zur provisorischen Wasseraufbereitung geeignet (z. B. Calciumhypochlorit-Tabletten, Haberer & Drews 1993). Um den unangenehmen Chlorgeschmack nach der Desinfektion mit Chlortabletten zu mildern, kann man den Restchlorgehalt zum Teil durch Umschütten oder Abkochen des Wassers wieder aus dem Wasser entfernen, nachdem es seine Wirkung über die vorgeschriebene Zeit entfaltet hat.

Die im Grundwasser zu erwartenden unerwünschten Stoffe natürlichen Ursprungs sind:

- Mikroorganismen,
- Eisen, Mangan, Ammonium, Schwefelwasserstoff (reduzierte Grundwässer),
- Huminstoffe (anmoorige Gebiete),
- Trübstoffe (Tonpartikel),
- Kohlendioxid (sehr weiche Wässer),
- Härtebildner (sehr harte Wässer),
- geogen bedingte Metalle und Metalloide (Arsen, Selen, Blei, Zink).

Die im wesentlichem im Grundwasser vorkommenden anthropogen bedingten Störstoffe, verursacht durch Abwässer, landwirtschaftliche Betätigung, Industrie, Altlasten und Deponien oder durch über die Luft getragene Schadstoffe ohne Punktquelle, sind:

- Krankheitserreger,
- Nitrat und Ammonium,
- Pestizide und deren Abbauprodukte,
- leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW),
- Schwermetalle,
- Aluminium,
- Stoffgemische aus Altlasten und Deponien.

Die bei der Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser häufig eingesetzten Methoden sind daher:

- Desinfektion,
- Enteisenung und Entmanganung,
- Entsäuerungsfiltration,
- Enthärtung.

Bei speziellen Problemen kommen zum Einsatz:

- Flockungsfiltration,
- Oxidationsverfahren,
- Aktivkohleanwendung,
- Langsamsandfiltration,
- Nitrateliminierung,
- Ammoniumeliminierung,
- Entsalzung.

Generell ist zur Herstellung von Trinkwasser aus Oberflächengewässern eine wesentlich intensivere Aufbereitung notwendig als bei Grundwässern. So sind die Teilstufen Flockungsfiltration, Oxidation, Aktivkohlefilterung und zum Teil auch die Entfernung von Ammonium für Flußwasserwerke obligat. Dieser Vergleich zeigt nochmals deutlich, wie gut Grundwasser im Vergleich zu Oberflächengewässern gegen Verunreinigungen geschützt ist. Im Katastrophenfall würde sich die Qualität der Oberflächengewässer daher schlagartig verschlechtern, während das Grundwasser (bis auf Ausnahmefällen) in der Zusammensetzung noch für längere Zeit unverändert bliebe.

VI. Zusammenfassung und Ergebnisse

A. Kurzfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Studie wird das Verhalten von Umweltchemikalien in Boden und Grundwasser untersucht, und zwar speziell auf die Frage hin, ob ein kurzfristiges schnelles Eindringen bestimmter Schadstoffe – auch von Kampfstoffen und Kampfmitteln im Verteidigungsfall – in das Grundwasser möglich ist. Diese Fragestellung ist vor allem im Hinblick auf das Grundwasser wichtig, das im Katastrophenfall aus den vorhandenen Notbrunnen gewonnen und ohne aufwendige Aufbereitung als Trinkwasser an die Bevölkerung ausgegeben werden soll. Für diese Fragestellung sind die Vorgänge von hydrologisch sehr verschiedenen Bereichen des Untergrunds, nämlich Bodenzone, ungesättigte Zone und Aquifer, sowie die Eigenschaften des betrachteten Schadstoffs maßgeblich.

Die *Bodenzone* ist der oberste belebte Bereich des Untergrunds, in dem sich durch Mineralisation von pflanzlichem und tierischem Material organische Substanz anreichert und die mineralischen Anteile der Verwitterung preisgegeben sind. So entsteht mit der Zeit aus einem Gestein durch Verwitterung, Mineralneubildung, Zersetzung, Humifizierung und Stoffumlagerung ein Bodenprofil, das aus mehreren Horizonten mit jeweils unterschiedlichen Eigenschaften und Inhaltsstoffen besteht und das sich ständig verändert und weiterentwickelt.

Für das Verhalten von Chemikalien im Boden sind bestimmte Bodeninhaltstoffe äußerst wichtig, die in der Lage sind, chemische Bindungen einzugehen und dadurch den Transport von Substanzen zu verzögern oder zu beschleunigen (Sorbenten und Austauscher): Tonminerale, Oxide und Hydroxide und organische Substanz.

Tonminerale besitzen an ihrer Oberfläche einen permanenten negativen Ladungsüberschuß, wodurch Austauscherplätze für positiv geladene Kationen (z. B. Schwermetalle) zur Verfügung stehen. Außerdem verfügen Tonminerale durch funktionelle Gruppen wie =SiOH, =Al0H und $=Al(OH)_2$ über variable Ladungen, deren Dichte vom Boden-pH-Wert abhängt. Im neutralen und schwach alkalischen pH-Bereich werden Protonen abgespalten und somit Austauscherplätze für andere Kationen geschaffen. =SiOH und =Al0H geben erst bei leicht basischen pH-Werten ihr Proton ab, während $=Al(OH)_2$ schon bei neutralem pH dissoziiert. Allophane, die auch zur Tonfraktion gehören, aber nicht zu den Schichtsilikaten, verhalten sich amphoter: bei pH-Werten > 6 besitzen sie eine negative, bei pH-Werten < 6 eine positive Ladung und sind dann in der Lage, Anionen zu binden.

Die *Oxide* und *Hydroxide* des Eisens und des Aluminiums verhalten sich ebenfalls amphoter. Oberhalb ihres isoelektrischen Punktes – zwischen pH 5 und pH 6 – stehen sie für den Kationenaustausch zur Verfügung; unterhalb dieses Punktes werden Anionen (z. B. Phosphat, Sulfat) sorbiert. Mit zunehmendem Kristallisationsgrad verringert sich die Ionenaustauschkapazität der Oxide und Hydroxide.

Amorphe Kieselsäure und feinste Quarzteilchen haben ebenfalls = SiOH-Gruppen an ihrer Oberfläche, die im alkalischen Bereich Kationenaustauschplätze bieten.

Die *organische Substanz* des Bodens besitzt variable Austauscherplätze, deren Verfügbarkeit stark pH-abhängig ist. Sie werden hauptsächlich durch die COOH- und phenolischen OH-Gruppen geliefert. Die Kationenaustauschkapazität steigt mit steigendem pH-Wert durch die verstärkte Dissoziation von Protonen, die wiederum Austauscherplätze hinterlassen. Art und Mengenverhältnis der funktionellen Gruppen und damit die Höhe der Kationenaustauschkapazität sind vom Zersetzungs- und Humifizierungsgrad der organischen Substanz abhängig.

Durch die Austauschereigenschaften und ihre große spezifische Oberfläche (bis zu 1000 m^2/g) beeinflussen organische Substanz und Tonminerale je nach Art und Menge das Verhalten von Substanzen im Boden am stärksten.

Die Bestandteile des Bodens haben die Fähigkeit, vor allem die *anorganischen Kationen* an sich zu binden und gegen andere einzutauschen (Kationenaustauschkapazität). Hierbei hängt die Bindungsstärke der Kationen von deren Ladung und Größe ab: sie steigt mit zunehmender Ladung und abnehmender Größe. Einige Kationen werden im Boden bevorzugt und zum Teil sehr fest gebunden. In solchen Fällen findet nicht nur eine Adsorption an die Oberflächen, sondern ein Einbau in Kristallgitter (Tonminerale) oder in die Molekülstruktur (organische Substanz) der Bodenbestandteile statt. Eine Adsorption wird vor allem dann bevorzugt, wenn ein Kation von der Größe her ideal in die Kristallstruktur paßt, wie z. B. Magnesium-, Ammonium- und Kalium-Ionen in die Zwischengitterräume von aufweitbaren Mehrschicht-Tonmineralen.

Auch *anorganische Anionen* können adsorbiert werden, wenn auch in sehr viel geringerem Maße als Kationen. Dies ist vor allem im Hinblick auf die anionisch auftretenden Nährstoffe und Schadstoffe wichtig. Eine unspezifische Adsorption von Anionen erfolgt durch einen positiven Ladungsüberschuß der Bodenpartikel, der durch Anlagerung eines zusätzlichen Protons zustande kommt. Diese Adsorption ist also stark pH-Wert-abhängig (stärker bei sauren pH-Werten). Auch Anionen können spezifisch gebunden werden, z. B. aufgrund ihrer hohen Affinität zu Aluminium

und Eisen-Ionen der Bodenpartikel, wie z. B. Phosphat und Arsenat. Diese Bindungen sind dann fester und relativ unabhängig vom pH-Wert.

Organische Moleküle finden im Boden eine noch größere Vielfalt an Wechselwirkungen und Bindungsmöglichkeiten. In wäßriger Lösung geladene organische Verbindungen verhalten sich ähnlich wie die anorganischen Ionen. Einige organische Verbindungen reagieren im Boden basisch, neigen also dazu, H+-Ionen (Protonen) aufzunehmen, wodurch sie zu Kationen werden. Für diese organischen Kationen bestehen an den in der Regel negativ geladenen Oberflächen der Bodenbestandteile Bindungsmöglichkeiten, die der Kationenaustauschkapazität für anorganische Kationen entspricht. Saure organische Verbindungen geben in wäßriger Lösung Protonen ab, werden also zu Anionen, die im Boden wesentlich geringere Bindungsmöglichkeiten vorfinden als Kationen. In Bodenlösung neutrale organische Moleküle können Nebenvalenzkräfte nutzen, vor allem Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungsarten besitzen zwar eine geringere Stärke, da aber die organischen Moleküle oft zu einer Vielzahl solcher Bindungen fähig sind, können sie trotzdem sehr fest sein.

Weitere für den Transport von Schadstoffen wichtige Eigenschaften des Untergrunds sind die Fähigkeiten, Wasser zu speichern oder weiterzuleiten, Säuren abzupuffern und Substanzen zu oxidieren oder zu reduzieren. Diese Vorgänge sind nicht allein auf die oberste Bodenzone beschränkt.

Die *Bodenacidität* ist einer der wichtigsten der die Bodeneigenschaften bestimmenden Faktoren: Saure Böden sind meist nährstoffarm, biologisch weniger aktiv und hierdurch bedingt auch arm an sorptionsstarken Austauschern (z. B. Podsolboden). Ein saurer Boden-pH-Wert wird durch eine große Menge an abspaltbarem Wasserstoff (H^+) verursacht, die nicht neutralisiert werden kann. Die Säure wird bei den natürlichen Lebensabläufen (z. B. Wurzelatmung) in Form von Kohlensäure gebildet oder in Form von sauren Niederschlägen geliefert. Ein Boden, dem mehr H+-Ionen zugeführt werden als er neutralisieren kann, versauert allmählich. Die Pufferfunktion des Bodens ist hauptsächlich auf Carbonat zurückzuführen. Solange es vorhanden ist, liegt der Boden-pH-Wert im schwach basischen Bereich. Böden, die von Natur aus wenig Carbonat enthalten (z. B. aus Sandstein oder Granit) sind besonders anfällig für Versauerung. Hier wird auch deutlich, in welchem Maße das Gestein, aus dem ein Boden entsteht, dessen Eigenschaften und damit das Schadstoffverhalten beeinflußt. Wenn der Boden-pH-Wert in den sauren Bereich abgesunken ist, übernehmen andere Bodeninhalt Stoffe die Pufferfunktion: Tonminerale oder andere Silikate, organische Substanz, Oxide und Hydroxide.

Chemische Oxidations- und Reduktionsvorgänge spielen im Untergrund eine große Rolle: Die Mobilisierung und Festlegung von Ionen und Verbindungen wird im wesentlichen von den Redox-Eigenschaften bestimmt.

Mit einem Oxidationsvorgang verbindet sich die Abgabe von Elektronen, bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen, die Wertigkeit von Kationen wird reduziert (z. B. Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}). Da eine Oxidation immer nur dann ablaufen kann, wenn Elektronen aus einem Reduktionsvorgang zur Verfügung stehen, ist die Oxidation eines Stoffes immer mit der Reduktion einer anderen Verbindung gekoppelt. Solche Vorgänge werden als Redoxreaktionen bezeichnet. Welche Substanzen reduzieren und welche oxidiert werden, ist vom Redoxpotential der Teilreaktionen und den Milieubedingungen abhängig, die im Untergrund herrschen, vor allem von der verfügbaren Sauerstoffmenge (Oxidationsmittel) und dem pH-Wert. Da an Redoxreaktionen im Boden fast immer Protonen beteiligt sind, beeinflußt die Protonenmenge das Redoxpotential: es steigt mit sinkendem pH-Wert. Das Milieu in einer Bodenlösung läßt sich in Form der Redoxspannung messen. Die natürlichen Potentiale in Böden bewegen sich etwa zwischen – 0,35 V (reduzierende Bedingungen) und + 0,85 V (oxidierende Bedingungen). Unter oxidierenden Bedingungen herrschen oxidierte Formen wie Fe^{3+}, SO_4^{2}- und NO_3- vor, unter reduzierenden Bedingungen finden sich Verbindungen wie Fe^{2+}, S^{2}- oder NH_3.

Die für den Grundwasserschutz so positiven Eigenschaften der belebten Bodenzone sind in tieferen Schichten, also im wasserungesättigten Unterboden und im Grundwasserleiter (Aquifer), nur noch in sehr viel geringerem Maße vorhanden. Durch laufende Sorption und Desorption werden zwar auch hier die Schadstoffe gegenüber der Grundwasserbewegung mehr oder weniger stark verzögert, jedoch erfolgt die Bewegung von gelösten Schadstoffen häufig mit dem Sicker- oder Grundwasser. Durch Oberflächenabfluß und Verdunstung dringt nicht mehr als ein Drittel bis ein Viertel des Niederschlagswassers durch den ungesättigten Bereich bis zum Grundwasser vor (Grundwasserneubildungsrate). Höhere Raten finden sich z. B. in Kalksteinen, die durch Lösungsvorgänge sehr weite Klüfte und Spalten enthalten (Karstgebiete).

In der *ungesättigten Zone* sind die Gesteinshohlräume nicht vollständig mit Wasser gefüllt. Das Wasser sickert, der Schwerkraft folgend, mehr oder weniger senkrecht nach unten. Wasserspeichervermögen und Wasserleitfähigkeit sind vom Spektrum der vorhandenen Porten und damit auch vom Korngrößenspektrum des Untergrundmaterials abhängig. So hat ein Ton durch seine unzähligen winzigen Poren zwar ein hohes Wasserspeichervermögen, jedoch nur eine äußerst geringe Wasserleitfähigkeit. Das Wasser in diesen winzigen Poren wird sehr stark festgehalten. Im Gegensatz hierzu besitzt ein grober Sand durch seine großen Porenöffnungen eine gute Wasserleitfähigkeit, ist aber kaum in der Lage, Wasser zu speichern. Die Wasserleitfähigkeit im ungesättigten Bereich ist außer vom effektiven Porenraum vor allem vom Wassergehalt des Materials abhängig: Die Entwässerung betrifft wegen der wirkenden Kapillarkräfte

zuerst die großen Poren. Die Wasserbewegung findet mit abnehmendem Wassergehalt, also zunehmend in kleineren Poren statt. Das Material infiltriert dann so, als gäbe es keine großen Poren. Die Entwässerung eines Teils der Poren vermindert also deutlich die Wasserleitfähigkeit.

Im *Grundwasserbereich* ist die wichtigste hydromechanische Eigenschaft die Wasserleitfähigkeit des Gesteins, wobei es sich sowohl um ein Locker- als auch um ein Festgestein handeln kann, um Poren- oder Klufthohlräume. Die Wasserbewegung erfolgt mit dem Grundwasserstrom vorwiegend horizontal; die Fließrichtung ist durch das Grundwassergefälle festgelegt. Auch hier ist, wie in der ungesättigten Zone, nur ein Teil der Hohlräume für Wasserbewegungen geeignet, nämlich vor allem die Hohlräume, aus denen das Wasser unter Einwirkung der Schwerkraft von selbst abfließen würde (spezifische Ergiebigkeit). Der andere Teil bleibt als Haftwasser zurück und ist auch für die Fließbewegungen nicht relevant; er wird als das spezifische Rückhaltevermögen eines Gesteins bezeichnet. Die tatsächliche Grundwasserbewegung, charakterisiert durch seine Abstandsgeschwindigkeit, verläuft in Kluftgrundwasserleitern (Granit, Kalkstein, Sandstein) oft viel schneller als in Porengrundwasserleitern (Sand, Kies), obwohl der Hohlraumanteil dort meist viel kleiner ist, weil es sich um weite Hohlräume handelt. Die Fließgeschwindigkeiten in großen Gesteinsklüften oder in Kalksteinhöhlen (Karsthohlräume) können im Extremfall denen von Fließgewässern nahekommen (> 10 km/Tag), während die Abstandsgeschwindigkeiten in Porengrundwasserleitern meist im Bereich von weniger als einem Meter pro Tag liegen. Als Vergleichswert der Gesteinsdurchlässigkeiten wurde der Durchlässigkeitsbeiwert (k_fWert) definiert. Dieser Wert schwankt für die verschiedenen Gesteine im Bereich von 12 Zehnerpotenzen (z. B. 10^{-1} m/s für einen sehr gut durchlässigen Kies, 10^{-12} m/s für einen sehr schlecht durchlässigen Ton). Die natürliche Grundwasserbewegung kann durch das Eingreifen des Menschen – wie Abpumpen von Grundwasser oder Einleiten von Flüssigkeiten – erheblich beeinflußt werden. Rund um eine Grundwasserentnahmestelle senkt sich der Grundwasserspiegel, es bildet sich ein Absenkungstrichter. Durch das so entstandene Gefälle fließt dem Brunnen Wasser aus dem Grundwasserleiter zu, und nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Entnahme und Zufluß verbleibt der Absenkungstrichter in einem mehr oder weniger stationären Zustand.

In diesen drei unterschiedlichen Bereichen des Untergrunds, Bodenzone, ungesättigte Zone und Grundwasserbereich, mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften werden Stoffe gelöst, transportiert oder festgelegt, je nachdem, welche Eigenschaften diese Stoffe aufweisen.

Gebundener Stickstoff als einer der Hauptnährstoffe von Pflanzen wird dem Boden im Rahmen der intensiven Landbewirtschaftung in Form von

organischen oder anorganischen Dünger zugeführt. In diesen Düngern ist der Stickstoff meist in Form von *Nitrat* enthalten oder er wird im Boden zu Nitrat umgesetzt. Nitrat wird als Anion nicht an feste Bodenbestandteile gebunden, sondern nur durch den Einbau in die Körpersubstanz von Pflanzen und Tieren aus der Bodenlösung entfernt. Der weitaus größere Teil wird etwa zur Hälfte durch Bodenorganismen in elementaren Stickstoff überführt und kann als Gas aus dem Boden entweichen, zur anderen Hälfte in das Grundwasser ausgewaschen. Der Boden besitzt keine Depotmöglichkeiten für Nitrat. Daher führt eine Überdüngung oder Düngerausbringung in der vegetationslosen Zeit in jedem Falle zu einer weiteren Grundwasserbelastung durch Nitrat.

Als *Schwermetalle* werden die Metalle bezeichnet, die eine Dichte über 5 g/cm^3 besitzen. Als Kationen werden Schwermetalle unter normalen Bodenbedingungen fest an die organische Substanz oder an die Tonminerale gebunden oder in Form von schwerlöslichen Salzen festgelegt, so daß eine Verlagerung bis in den Grundwasserbereich nur sehr langsam stattfindet. Allerdings können sie in einem sauren Milieu (pH-Wert unter 5) in Lösung gehen und bis in das Grundwasser transportiert werden. Im allgemeinen sind Schwermetallverbindungen niedrigerer Oxidationsstufe leichter wasserlöslich (Eisen, Mangan); einige Schwermetalle (Vanadium, Molybdän, Uran) können in reduzierter Form, also in niedrigen Oxidationsstufen, schwerer wasserlösliche Verbindungen bilden als bei höheren. Daher kann die Herstellung von oxidierenden Bedingungen, z. B. durch Luftsauerstoff, zu einer Mobilisierung dieser Schwermetalle führen. Generell ist unter reduzierenden Bedingungen die Fixierung von Schwermetallen in Form von schwerlöslichen Sulfiden möglich, die jedoch bei ggf. anschließend eintretenden oxidierenden Verhältnissen wieder in Lösung gehen können. Unter oxidierenden Bedingungen werden Schwermetalle in der Regel in Form von schwerlöslichen Hydroxiden ausgefällt.

Arsen ist in seiner dreiwertigen Form generell toxischer als in seiner fünfwertigen Form. Es ist wie die meisten Schwermetalle (Ausnahme: Eisen und Mangan) unter oxidierenden Bedingungen und bei sauren pH-Werten besonders mobil. Als Arsenat-Anion wird es in geeigneten Böden durch seine hohe Affinität zu Eisen-Ionen spezifisch an Bodenpartikel gebunden. Unter bestimmten Voraussetzungen kann Arsen sowohl in dreiwertiger als auch in fünfwertiger Form schwerlösliche Verbindungen bilden: Unter reduzierenden Bedingungen bildet sich das schwer lösliche Arsensulfid; im oxidierenden Milieu entsteht bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen oder zweiwertigem Mangan schwerlösliches Eisenarsenat oder Manganarsenat.

Radioaktive Ionen verhalten sich im Untergrund entsprechend ihrer nichtstrahlenden Isotope. Radiojod 131 tritt im Boden als Anion auf, könnte also grundwassergefährdend sein. Es wird jedoch an die organische Substanz

des Bodens spezifisch gebunden und somit festgelegt. Nur unter reduzierenden Bedingungen könnte eine Mobilisierung möglich sein. Cäsium 137 und Strontium 90 treten wie die meisten anderen freigesetzten Radionuklide in gelöster Form als Kationen auf und werden abhängig von Austauschereigenschaft und pH-Wert des Bodens fixiert, Cäsium wird durch spezifische Adsorption sogar besonders fest gebunden. Auch die radioaktiven Schwermetalle sind bei sauren pH-Werten mobiler.

Minderalölprodukte stellen immer ein Gemisch aus verschiedenen chemischen Verbindungen dar: gerad- oder verzweigtkettige, gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Teil verbunden mit Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff. Diese organischen Moleküle lösen sich unterschiedlich gut in Wasser und können im Boden an Tonminerale und organische Substanz adsorbiert werden. Bei Unfällen und Leckagen wird vielfach eine so große Menge Öl in den Untergrund abgegeben, daß sie sich als eigene getrennte Phase neben dem Wasser im Untergrund bewegen und so das Grundwasser erreichen kann. Das Vermögen des Untergrunds, Öl gegen die Schwerkraft zurückzuhalten, ist vor allem abhängig von seinem Porenspektrum. Hierbei ist zu beachten, daß es sich bei Öl um eine nicht benetzende Flüssigkeit handelt, die nicht in die kleinen Poren eindringen kann. Flüssigkeiten, die spezifisch leichter und noch dazu viskoser sind als Wasser, wie die meisten Mineralölprodukte, bewegen sich im Untergrund, abhängig von der jeweiligen Porensättigung, langsamer als das Wasser (in Größenordnungen von Zentimetern bis Milimetern pro Tag). Überschreitet die Menge das Rückhaltevermögen der ungesättigten Zone, so kann ein Teil das Grundwasser erreichen. Das Öl schwimmt dem Grundwasser auf. Während dieser Bewegung als Phase lösen sich Teile der Mineralölprodukte; sie können mit dem Sicker- oder Grundwasser verfrachtet werden.

Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe verhalten sich im Boden ähnlich wie Mineralöl (nicht benetzende Flüssigkeit), mit dem wesentlichen Unterschied jedoch, daß sie eine höhere Dichte und eine niedrigere Viskosität besitzen als Wasser. Dadurch bewegen sie sich im Untergrund schneller nach unten als das Wasser; sie sinken an den Boden des Grundwasserleiters ab und sammeln sich dort in Mulden. Aufgrund dieser Eigenschaften können sie auch durch Lücken, sogenannte „geologische Fenster“ in abdichtenden Schichten, in tiefere Grundwasserstockwerke gelangen. Dazu kommt noch, daß die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe im Gegensatz zu Mineralölprodukten kaum abgebaut werden.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe werden in starkem Maße durch die Huminstoffe des Bodens gebunden; sie besitzen eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Auch *polychlorierte Biphenyle* und *Terphenyle*, *Dioxine* und *Furane* werden in der Regel im Oberboden festgelegt.

Als *Pflanzenschutzmittel* kommen meist organische Verbindungen der verschiedensten Stoffklassen zum Einsatz. Dementsprechend vielfältig ist ihr Verhalten im Untergrund. Generell sind polare organische Verbindungen in Wasser leichter löslich und dadurch von Mikroorganismen besser abbaubar; sie lassen sich aber auch leichter in tiefere Bodenschichten verlagern. Die in Bodenlösung als Anion auftretenden Pestizide (saure Pestizide) werden schlechter adsorbiert als kationische (basische Pestizide).

Im Umfeld von *Deponien* und *Altlasten* können sich aufgrund der Vielfalt der dort auftretenden Substanzen in Abhängigkeit von den vorhandenen Milieubedingungen (vor allem von den Redoxverhältnissen und dem pH-Wert) die verschiedensten Schadstoffe in Boden und Grundwasser auftreten. Redoxverhältnisse und pH-Werte verändern sich mit in solchen Fällen auch mit der Zeit, so daß Schwermetalle gelöst und wieder festgelegt, organische Schadstoffe transportiert und abgebaut werden. *Rüstungsaltlasten* sind vor allem durch die im Boden befindlichen Nitroaromaten, die sich aus den Sprengstoffen abspalten, grundwasserrelevant.

Die meisten der akut wirkenden *Kampfstoffe* haben eine geringe Wasserlöslichkeit und werden an Oberflächen gut adsorbiert und damit in den obersten Bodenschichten festgehalten. Sie zersetzen sich gut durch Hydrolyse oder sind durch starke Oxidationsmittel (Desinfektionsmittelzusatz) zersetzbar. Damit ist eine Kontamination des Grundwassers und des daraus gewonnenen Notbrunnenwassers praktisch auszuschließen. Einzig einige extrem toxische Nervengifte könnten das Grundwasser erreichen, da sie gut wasserlöslich und nur schlecht abbaubar sind. Die Kontamination des Grundwassers dürfte beim Einsatz dieser Substanzen allerdings eines der geringeren Probleme sein. Speziell zur Notbrunnenproblematik läßt sich aussagen, daß auch bei diesen Substanzen die verzögernd wirkenden Deckschichten als Schutz vor einer kurzfristigen Kontamination des Grundwassers wirksam sind.

Die eingehende Untersuchung der vielfältigen Untergrund- und Schadstoffeigenschaften und des daraus resultierenden Verhaltens lieferte zu der speziellen Fragestellung der Studie folgende Ergebnisse:

Notbrunnen sind – z. T. bedingt durch ihre Lage inmitten großer Städte – vor allem durch jene Schadstoffe gefährdet, die bereits in Friedenszeiten längerfristig in das Grundwasser eindringen, z. B. aus Industriestandorten.

Wenn die Pufferwirkung der ungesättigten Bodenzone nicht naturgemäß schlecht ist (oberflächennahes Grundwasser, schlecht entwickelte Bodenzone, sehr gut durchlässige Gesteinsschichten) oder durch Kampf – mitteleinw Kiesverfüllung) außer Kraft gesetzt wird, sind die Notbrunnen vor kurzfristigen Einflüssen von der Oberfläche her geschützt.

B. Hinweise zur Standortwahl und Wartung von Notbrunnen

Grundwasser ist durch die Bodenüberdeckung vor Einflüssen von der Geländeoberfläche weitgehend geschützt. Dieser Schutz ist zwar nicht so generell wirksam, wie man früher dachte, was an zahlreichen Schadensfällen in den letzten Jahrzehnten deutlich wird; dennoch ist die Förderung von Grundwasser gerade auch in Notsituationen immer noch die sicherste Methode, um Wasser zu gewinnen, das ohne allzu aufwendige Aufbereitungsverfahren als Trinkwasser nutzbar ist.

Die oberste Schicht des Bodens ist in unseren Breiten, soweit nicht durch Bebauung (Häuser, Straßen, Plätze) versiegelt, meist von Vegetation bewachsen: in Form von Wald, Wiesen oder landwirtschaftlich genutzten Flächen. Sie enthält als entwickelte Bodenzone eine aktive Mikroflora und sorptionsstarke Bestandteile (organische Substanz, Tonminerale, Eisenoxide), die für die erhebliche Dezimierung oder Festlegung der auf die Bodenoberfläche auftreffenden Schadstoffmengen sorgen. Ein Teil der Stoffe kann mit den Niederschlägen in tiefere Bodenschichten eingetragen werden, zum Teil auch gefördert durch Umpflügen und künstliche Bewässerung. Verläßt ein Schadstoff den obersten belebten Bodenbereich oder wird er direkt in tiefere Schichten eingetragen (z. B. über ein defektes Kanalnetz), erfolgt die Bewegung des Sickerwassers in der gesamten ungesättigten Zone oberhalb des Grundwassers in der Regel so langsam, daß es Jahre dauern kann, bis ein Schadstoff in relevanten Konzentrationen im Grundwasser zu finden ist. Dies gilt im besonderen Maße für ein Grundwasser, das zwar eine gut durchlässige Deckschicht aufweist, zusätzlich aber durch eine schlecht durchlässige wasserstauende Gesteinsschicht von der Erdoberfläche getrennt ist. Ein schnelleres Eindringen von Sickerwasser, und damit auch von Schadstoffen, ist nur unter sehr ungünstigen Umständen möglich, etwa bei wenig mächtigen Deckschichten oder bei einem geologischen Untergrund aus verkarstetem Kalkgestein, grob geklüftetem Festgestein oder sehr grobem Kies zusammen mit einer schlecht entwickelten Bodenschicht.

Dies gilt grundsätzlich auch für mögliche Grundwasserverunreinigungen im Verteidigungsfall, wobei hier allerdings auch eine ursprünglich intakte Decksicht durch äußere Einwirkungen zerstört werden kann. Die Notwasserversorgung wird somit kurzfristig in der Hauptsache durch die Verunreinigungen gefährdet, die auch in Friedenszeiten ihren Weg bis zum Grundwasser finden. Um solche Verunreinigungen zu vermeiden, sollten die gleichen Richtlinien gelten, die auch zum Schutz normaler Trinkwasserbrunnen zur Anwendung kommen. Doch auch dann stellen Notbrunnen in vieler Hinsicht einen Sonderfall dar:

- Da sich die Bevölkerung großer Städte in Notlagen über diese Brunnen mit Trinkwasser versorgen soll, liegen sie zum großen Teil inmitten der

Städte mit ihren oft undichten Kanalisationsnetzen, unfallgefährdeten Industrieanlagen und Verkehrswegen, unter versiegelten Böden und ohne die für Trinkwassergewinnungsanlagen sonst üblichen Schutzzonen. Solche Brunnen sind schon in Friedenszeiten verschmutzungsgefährdet; kein Versorgungsunternehmen würde dort einen regulären Trinkwassergewinnungsbrunnen anlegen.

- Notwasserbrunnen sind auch deshalb nicht mit normalen Trinkwassergewinnungsbrunnen zu vergleichen, weil sie für Notfälle angelegt und mit Ausnahme der jährlichen Wartungsarbeiten auch nur dann betrieben werden. Ein sonst für Brunnen üblicher Absenktrichter der Grundwasseroberfläche mit entsprechendem verstärkten Zufluß kann sich bei Notbrunnen also erst dann entwickeln, wenn der Notfall eintritt und Wasser gefördert wird (vgl. Abb. 40, S. 68). Durch die Inbetriebnahme im Notfall nach längerer Stillstandszeit können im Aquifer befindliche Schadstoffe beschleunigt zum Brunnen hin transportiert werden und im geförderten Wasser auftreten, obwohl bei den Kontrolluntersuchungen (in der Regel alle fünf Jahre) nur unwesentliche Schadstoffkonzentrationen im Wasser festgestellt wurden. Unter diesem Aspekt wäre es nützlich, wenn die Notbrunnen hin und wieder für andere Zwecke (Feuerwehr, Bewässerung von Grünflächen etc.) genutzt werden würden, wie es in seltenen Fällen mancherorts auch schon geschieht.

- Mit dem vorangegangenen Punkt spielt ein weiteres Problem zusammen, denn im Gegensatz zu Trinkwasserbrunnen, die regelmäßig und in kurzen Abständen auf ihre Wasserqualität hin überprüft werden, so daß sich eine Verschmutzung schon in den Anfängen bemerkbar macht, werden Notbrunnenwässer nur alle 5 Jahre analysiert.

- Die Analysedaten und die anderen Ergebnisse der vorgeschriebenen Wartungsdienste werden im Hinblick auf die direkte Verwendung als Trinkwasser im Notfall berücksichtigt. Organische Verunreinigungen werden durch Zusatz von Chlortabletten beseitigt. Andere zulässige Grenzwerte sind in den Bestimmungen des Bundes zur Ausführung des Wassersicherstellungsgesetzes (WasSG AB) unter Ziffer 1.2.2 „Anforderungen an die Notwasserbeschaffenheit“ und 1.2.3 „Richt- und Grenzwerte für die Qualität des Trinkwassers bei Notbrunnen“ festgelegt.

Das Anlegen und die Wartung von Notbrunnen ist in den „Bestimmungen des Bundes zur Ausführung des Wassersicherstellungsgesetzes (WasSG)“ und im „Regelwerk für Maßnahmen zur Sicherstellung der Trinkwasser-Notversorgung nach dem WasSG“ geregelt. Zur Wartung und Kontrolle der Wasserqualität heißt es dort zusammengefaßt:

„Die bakterielle Untersuchung und chemische Analyse des Notbrunnenwassers ist jeweils für das Ende des Leistungspumpversuches beim

großen Wartungsdienst alle 5 Jahre vorgeschrieben. Die Leistungspflichtigen sind die Städte und Gemeinden, die diese Aufgabe in der Regel an die örtlichen Wasserversorgungsunternehmen delegieren. Diese führen dann eine Analyse gemäß der Trinkwasserverordnung durch (solange noch keine verbindlichen Grenzwerte für Notbrunnen-Wasser existieren). Die Analysedaten werden in das Brunnenbuch eingetragen, das für jeden Notbrunnen zu führen ist. Das örtliche Wasserversorgungsunternehmen hat die Pflicht, die Gefährdung der Wasserqualität der Notbrunnen festzustellen. Im Falle der Grundwasserverunreinigung obliegt die Einleitung von Abwehr- und Sanierungsmaßnahmen den auch friedensmäßig zuständigen wasserwirtschaftlichen Landesbehörden, wobei die Kosten der Maßnahmen zu Lasten des Verursachers gehen sollen."

Diese Vorschrift hat das verständliche Ziel, die Kosten des Bundes für die Bereitstellung einer Trinkwasser-Notversorgung so niedrig wie möglich zu halten. Eine Kontrolle der Wasserqualität in kurzen Zeitintervallen ist hierbei allerdings nicht möglich. Eine regelmäßige bakterielle und chemische Untersuchung der Notbrunnen-Wässer wird aber vorgeschrieben. Eine Untersuchungsperiode der Wasserqualität von 5 Jahren ist unter dem Aspekt der direkten Abgabe als Trinkwasser an die Bevölkerung im Notfall zu lang. Die Analysedaten sollten durch einen Spezialisten hinsichtlich der Eignung als Trinkwasser im Notfall ausgewertet werden. Für Notbrunnen, die sich als problematisch erweisen, wäre von dieser Stelle auch eine Empfehlung für die auf das jeweilige Problem abgestimmte Wasseraufbereitung oder Sanierungsmaßnahmen auszusprechen. Siehe dazu auch die Ausführungen unter Abschnitt V über die Aufbereitung des Notbrunnenwassers im Notfall.

Die vorangegangenen Ausführungen über das Verhalten grundwasserrelevanter Schadstoffe zeigen, daß die Versorgung über Notbrunnen kaum durch eine sehr schnelle Verlagerung der bei einer Katastrophe freiwerdenden Stoffe durch die Deckschichten hindurch bis in das Grundwasser gefährdet ist. Eine Ausnahme bilden die Brunnen, die entlang der ganzen Verrohrung mit Filterkies verfüllt sind und nicht entlang des Vollrohres mit einer Tonabdichtung versehen wurden. In solchen Fällen beschränkt sich der Schutz vor Verschmutzungen von der Erdoberfläche her im Katastrophenfall auf die Schutzwirkung, die ein reiner Feinkies bietet, direkt am Brunnen; der Schutz ist also eher gering.

Notbrunnen sollten vor allem auch so angelegt sein, daß sie vor Verunreinigungen, die bereits in Normalsituationen auftreten, möglichst geschützt sind. Hierfür wäre eine Erkundung der potentiellen Verschmutzungsgefahr z. B. durch Industrie im Zustrom des Brunnens notwendig.

Bei der Anlage von Notbrunnen ist zu beachten:

- Ein guter Schutz des Notbrunnenwassers vor kurzfristig von der Erdoberfläche her eindringenden Verunreinigungen wird durch ausreichend mächtige Deckschichten, eine schützende Bodenzone und eine ggf. vorhandene abdichtende Schicht über dem Grundwasserleiter im Einzugsgebiet des Brunnens gewährleistet.

- Die Entstehung eines künstlichen „Kontaminationsfensters“ in einer solchen schützenden Schicht durch das Anlegen eines Brunnens muß durch spezielle Abdichtungsmaßnahmen verhindert werden. Dies gilt auch für alle anderen Bohrungen, die abgeteuft werden (z. B. auch Sondierungsbohrungen), weil an tieferen Grundwasserstockwerken ein nicht wieder gutzumachender Schaden, z. B. durch das Eindringen von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen, entstehen kann.

- Da bei Notbrunnen kein Schutz des Einzugsgebietes durch die unterschiedlichen Zonen eines Wasserschutzgebietes besteht, der verhindert, daß sich in diesen Bereichen stark wassergefährdende Industrie etc. ansiedelt, sollte schon vor dem Anlegen von Notbrunnen das potentielle Brunneneinzugsgebiet historisch und aktuell erkundet werden. Die Beprobung umliegender Pegel mit umfassender Analyse des Wassers gibt weitere Sicherheiten, wenn die Möglichkeit einer Verschmutzung gegeben ist.

- Mit der potentiellen Verschmutzungsgefahr verknüpft ist natürlich eine möglichst genaue Kenntnis der hydrogeologischen Gegebenheiten des Geländes und der Veränderungen, die sich durch den möglichen Betrieb des Brunnens ergeben. Bei dem Fachgutachten, das der Neuanlegung eines Notbrunnens vorausgeht, sollte dieser Aspekt mitbeachtet werden.

- Wenn es nicht möglich ist, industrielle Verschmutzungen mit Sicherheit auszuschließen, weil Notbrunnen in den Städten liegen müssen, in denen nur bestimmte Gelände zur Anlegung von Notbrunnen geeignet sind (möglichst öffentliche Plätze) oder wenn die hydrogeologische Situation das Anlegen von ausreichend ergiebigen Brunnen in den erforderlichen räumlichen Abständen nur in sehr eingeschränkter Form erlaubt, sollte auf Hersteller einfacher und transportabler Wasseraufbereitungsanlagen mit ausreichender Leistung, die z. T. bei den Organisationen des Katastrophenschutzes und der Bundeswehr für den Notfall zur Verfügung stehen, hingewiesen werden.

- Notbrunnenwässer können auch von ihrer natürlichen Beschaffenheit her als unaufbereitetes Trinkwasser unzumutbar sein, z. B. wegen eines zu großen Gehaltes an Färbe-, Geruchs- oder Trübstoffen, gegen die auch Chlortabletten keine Abhilfe schaffen. Für problematische Fälle

dieser Art sollte ein Aufbereitungskonzept für den Notfall entwickelt werden und ggf. eine für diesen Zweck ausreichende Aufbereitungsanlage zur Verfügung stehen. Da es einer Katastrophe eigen ist, daß sie nicht in geordneten Bahnen verläuft und daher auch nicht in allen Einzelheiten und Abläufen vorausplanen läßt, müßte allerdings eine derartige Anlage auch von Nicht-Fachleuten in Betrieb gesetzt werden können.

C. Offene Fragestellungen

Die Qualität des aus Notbrunnen geförderten Grundwassers ist durch deren Lage inmitten dichtbesiedelter Großstädte und ggf. in unmittelbarer Nachbarschaft zu Industrie- und Gewerbebetrieben besonders gefährdet: Es besteht die vielfältige Möglichkeit der Verunreinigung durch vorhandene Untergrundsbelastungen (Altlasten) und durch die Freisetzung von grundwassergefährdenden Substanzen als Folge von Unfällen und Leckagen.

Während bei kontinuierlich betriebenen Brunnen zur Trinkwasserversorgung eine Belastung des Grundwassers frühzeitig auffällt, zumal die Wasserbeschaffenheit hier in kurzen Zeitabständen kontrolliert wird, liegen bei Notbrunnen andere Verhältnisse vor: Diese Brunnen werden nur einmal jährlich für kurze Zeit in Betrieb genommen, meist zu kurz, um einen Einfluß von Grundwasserbelastungen feststellen zu können. Eine Wasseranalyse wird in der Regel nur alle fünf Jahre durchgeführt. Während sich bei den ständig betriebenen Brunnen der zentralen Trinkwasserversorgung ein Einzugsgebiet mit einem verstärkten Zufluß zur Entnahmestelle hin entwickelt, wodurch auch Schadstoffe verstärkt zum Brunnen transportiert werden, wird ein Notbrunnen in Normalzeiten nur vom natürlichen Grundwasserfluß angeströmt. Erst im Krisenfall, wenn der Notbrunnen für eine längere Zeit zum Einsatz kommt, bildet sich auch hier ein verstärkter Zufluß (Absenktrichter) aus, und auch erst dann können sich Verunreinigungen des Untergrundes im Einzugsgebiet des Brunnens auf die Qualität des geförderten Wassers auswirken.

Hieraus ergeben sich folgende Fragen:

- Was geschieht, wenn ein Notbrunnen in der Nähe von potentiellen Verschmutzungsherden für einen längeren Zeitraum in Betrieb genommen wird?
- Können Schadstoffe in der für Notbrunnen vorgesehenen Betriebsdauer bis zur Entnahmestelle gelangen?
- Wie läßt sich die Schadstoffzufuhr minimieren?
- Welche Schadstoffe sind unter diesem Aspekt besonders zu beachten?

- Wie kann man neuere technologische Entwicklungen einsetzen, um die Schadstoffe im Notfall aus dem Wasser zu entfernen?
- Spielen sich im stilliegenden Notbrunnen, der nur äußerst selten in Betrieb ist, qualitätsbeeinflussende Vorgänge ab (z. B. Verkeimung, Redoxreaktionen durch Luftzutritt), ist er mehr als ein „Loch im Boden“?
- Welche besonderen Vorgänge (z. B. Lösung und Ausfällung) im Zusammenhang mit Schadstoffen werden durch den seltenen Betrieb der Brunnen ausgelöst?

Die erstgenannten Fragen müßten an beispielhaften Standorten in Großstädten mit unterschiedlichen hydrogeologischen Gegebenheiten untersucht werden. Auch hier sind besonders die möglicherweise sehr verschiedenen Beschaffenheiten der Grundwasserleiter und der Grundwässer zu beachten.

VII. Literatur- und Quellenangaben

Kapitel II.A: Die Vorgänge im Untergrund: Standortfaktoren

ALTHAUS, H., JUNG, K. D., MATTHESS, G. & PEKDEGER, A. (1982): Lebensdauer von Bakterien und Viren in Grundwasserleitern. – Erich Schmidt Verlag, Berlin.

ARBEITSGEMEINSCHAFT RHEIN-WASSERWERKE e. V. (HRSG.) (1989): Jahresbericht '89 der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. – Karlsruhe.

BERTHOLD, G. (1991): Untersuchungen zur N-Dynamik weinbaulich genutzter Flächen unter besonderer Berücksichtigung der Bewirtschaftungsform. – Geisenheimer Berichte 7.

BIESKE, E. (1992): Bohrbrunnen – Oldenbourg, München.

BUNDESUMWELTMINISTERIUM (HRSG.) (1992): Umweltschutz in Deutschland. – Bonn.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1989): Geowissenschaften. – Mitteilungen der Senatskommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung XVII.

DVWK (HRSG.) (1989): Stofftransport im Grundwasser. – DVWK-Schriften 83.

DVWK (HRSG.) (1989): Stoffbelastung der Fließgewässerbiotope. – DVWK-Schriften 88.

FÖRSTNER, U., DE HAAR, U., JÜTTNER, F., MÜLLER, H., SONNEBORN, M. & WINKLER, H. A. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser: Metalle-Phenole-Algenbürtige Schadstoffe. – DFG, Kommission für Wasserforschung Mitteilung IV.

GANSSEN, R. & HÄDRICH, F. (1965): Meyers großer physischer Weltatlas: Atlas zur Bodenkunde. – Bibliographisches Institut Mannheim.

GISI, U. (1990): Bodenökologie. – Georg Thieme, Stuttgart.

GOLWER, A. (1983): Underground purification capacity. – IHP-Symposium Groundwater in Water Resources Planing 23. 8.-3. 9. 83 in Koblenz, II, S. 1063-1072.

GROMBACH, P., HABERER, K., MERKL, G. H. & TRÜEB, E. U. (1993): Handbuch der Wasserversorgungstechnik. – Oldenbourg, München, Wien.

HEATH, R. C. (1988): Einführung in die Grundwasserhydrologie. – Oldenbourg, München.

HEINTZ, A. & REINHARDT, G. (1991, 2. AUFLAGE): Chemie und Umwelt. – Vieweg, Braunschweig.

HEITELE, H. (1968): Versickerungsvorgänge in der Buntsandsteinzone des südlichen Saarlandes. – Diss.-Schrift, Tübingen.

HÖLTING, B. (1984): Hydrogeologie. – Enke, Stuttgart.

HÖLTING, B. (1992): Ökologische Aspekte der Grundwassergewinnung in der Bundesrepublik Deutschland. – Gas- u. Wasserfach, Wasser Abwasser, 12, S. 609-614.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1991): Bodenfruchtbarkeit (Folienserie). – IVA Frankfurt am Main.

JEDICKE, E. (1989): Natur erleben: Boden, Entstehung, Ökologie, Schutz. – Otto Maier, Ravensburg.

KORTE, F. (HRSG.) (1992): Lehrbuch der ökologischen Chemie. – Georg Thieme, Stuttgart.

KRIETER, M. (1986): Bodenerosion in rheinhessischen Weinbergen-Ursachen, Folgen und Verhinderung aus landschaftsökologischer Sicht. – Mainzer Geographische Studien, 20.

LATSCHA, H. P. & KLEIN, H. A. (1984): Anorganische Chemie, Chemie-Basis wissen I. - Springer-Verlag, Berlin.

LATSCHA, H. P. & KLEIN, H. A. (1990): Organische Chemie, Chemie-Basiswissen IL – Springer-Ve

LUCKNER, L. & SCHESTAKOW, W. M. (1986): Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasserbereich. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

MASON, B. & MOORE, C. B. (1985): Grundzüge der Geochemie. – Enke, Stuttgart.

MATTHES, S. (1990): Mineralogie. – Springer, Berlin.

MATTHESS, G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie: Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Gebrüder Bornträger, Berlin.

MATTHESS, G., FRIMMEL, F., HIRSCH, P., SCHULZ, H. D. & USDOWSKI, H.-E. (HRSG.): Progress in Hydrogeochemistry. – Springer, Berlin.

MÜCKENHAUSEN, E. (1985): Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen und petrologischen Grundlagen. – DLG-Verlag, Frankfurt am Main.

MÜLLER, H., JÜTTNER, F. & DE HAAR, U. (Hrsg.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band ΙΠ: Algenbürtige Schadstoffe. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

MULL, R. (HRSG.) (1987): Anthropogene Einflüsse auf den lokalen Bodenwasserhaushalt. – DFG-Forschungsbericht, VCH, Weinheim.

MULL, R., BATTERMANN, G. & BOOCHS, P. (1979): Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser. – DVWK-Vorträge (Bonn), 13. Seminar zur Berufsfortbildung.

NIEDER, H., KUNTZE, H., HEYNS, K., OBERMANN, P. & KOHLMEYER, M. (1985): Nitrat im Grundwasser, Herkunft, Wirkungen, Vermeidung. – VCH, Weinheim.

PARLAR, H. & ANGERHÖFER, D. (1991): Chemische Ökotoxikologie. – Springer, Berlin, Heidelberg, New York.

REICHERT, J. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band I: Metalle. - DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND WASSERTECHNOLOGIE GMBH (1990): Probleme der Öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen. – Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH, 5.

RICHTER, D. (1986): Sammlung Göschen: Allgemeine Geologie. – Walter der Gruyter, Berlin.

RICHTER, J. (1986): Der Boden als Reaktor – Modelle für Prozesse im Boden. – Enke, Stuttgart.

RÜBELT, C, DIETZ, F., KICKUTH, R., KOPPE, P., KUNTE, H., PESCHEL, G. & SONNEBORN, M. (1982): Schadstoffe im Wasser Band II: Phenole. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt, Boppard.

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde. – Enke, Stuttgart.

SCHLICHTING, E. (1965): Chemie der Erde. – 11/24.

SCHMIDT, K. (1978): Sammlung Göschen: Erdgeschichte. – Walter de Gruyter, Berlin.

SCHROEDER, D. (1983): Bodenkunde in Stichworten. – Hirt, Unterägeri.

SCHWEDT, G. (1992): Taschenatlas der Analytik. – Thieme, Stuttgart.

UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K.-H. (HRSG.) (1984): Recent Investigations in the Zone of Aeration (RIZA). – Department of Hydrogeology and Hydrochemistry, TU Munich.

ZAKOSEK, H. & ZEPP, H. (1988): Wasser- und Stoffbewegungen in Boden und Untergrund. – Jber. Mitt

ZIECHMANN, W. & MÜLLER-WEGENER, U. (1990): Bodenchemie. – BI Wissenschaftsverlag, Mannheim.

Kapitel ILB: Die Vorgänge im Untergrund: Substanzspezifische Faktoren

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER GROSSFORSCHUNGSEINRICHTUNGEN (AGF; HRSG.) (1991): Belastungen von Böden und Grundwässern. – AGF, Bonn/Bad Godesberg.

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER GROSSFORSCHUNGSEINRICHTUNGEN (AGF) (1985): Wege und Wirkungen von Umweltchemikalien. – AGF, Bonn-Bad Godesberg.

ARBEITSGEMEINSCHAFT RHEIN-WASSERWERKE e. V. (HRSG.) (1989): Jahresbericht '89 der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. – ARW, Karlsruhe.

AURAND, K. & FISCHER, M. (HRSG.) (1981): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Berichte, 3.

BEIRAT BEIM BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (1991): Katalog wassergefährdender Stoffe. – Umweltbundesamt (Hrsg.), Bonn.

BUNDESMINISTERIUM DES INNERN (HRSG.) IN VERBINDUNG MIT DEM VEREIN FÜR WASSER-; BODEN-; LUFTHYGIENE (1975): Uferfiltration. – Bonn.

CHENG, H. H. (1990): Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modering. – Soil Science Society of America, Madison.

CHIOU, C. T., FREED, V. H., SCHMEDDING, D. W. & KOHNERT, R. L. (1977): Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. – Environ. Sei. Technol., 11, S. 475-478.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1989): Geowissenschaften, Mitteilungen XVII der Senatskommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung. – VCH, Weinhei

DIBBERN, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan, und Terbuthylazin im Boden und Grundwasser. – Berichte des Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel 49.

DOMSCH, K. H. (1992): Pestizide im Boden – Mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. – VCH, Weinheim.

DVGW (HRSG.) (1981): Halogenkohlenwasserstoffe in Grundwässern, Kolloquium des DVGW-Fachausschusses „Oberflächenwässer“. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1982): Wasserfachliche Aussprachetagung Hamburg 1982, Wassergüte, Wasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 31, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1983): Vermeidung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen. – DVGW-Sc

DVGW (HRSG.) (1988): Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe, Kolloquium des DVWG-Fachausschusses „Gewässergüte“. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1992): Wasserfachliche Aussprachetagung Wiesbaden 1991: Wassergewinnung, Wasserwirtschaft, Gewässerschutz. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 72, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1992): Forum Stoffdynamik im Grundwasserbereich Wiesbaden 1991. – DVGW-Sch

DVGW (HRSG.) (1985): Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer. – DVWK-Schriften Nr. 74.

DVGW (HRSG.) (1989): Stoffbelastung der Fließgewässerbiotope. – DVWK-Schriften Nr. 88.

FACHGEBIET SIEDLUNGS WAS SERWIRTSCHAFT DER GESAMTHOCHSCHULE KASSEL (HRSG.) (1986): Stickstoff und Phosphor in Fließgewässern – Wissensstand und Folgerungen für die Abwasserreinigung. Kasseler siedlungswasserwirtschaftliches Symposium. – Wasser – Abwasser – Abfall 1.

FÖRSTNER, U., DE HAAR, U., JÜTTNER, F., MÜLLER, H., SONNEBORN, M. & WINKLER, H. A. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser: Metalle-Phenole-Algenbürtige Schadstoffe. – DFG, Kommission für Wasserforschung Mitteilung IV, Harald Boldt-Verlag, Boppard.

FÖRSTNER, U. & MÜLLER, G. (1974): Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

FÖRSTNER, U. (1991, 2. AUFLAGE): Umweltschutztechnik. – Springer-Verlag, Berlin.

GISI, U. (1990): Bodenökologie. – Georg Thieme, Stuttgart.

HABERER, K. (1969): Radionuklide im Wasser. – Karl Thiemig, München.

HABERER, K. (1989): Entfernung von anorganischen Spurenstoffen einschließlich Radionukliden bei der Trinkwasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 62.

HABERER, K. & DREWS, M. (1985): Umweltbundesamt-Texte: Verhalten von organischen Schadstoffen bei der künstlichen Grundwasseranreicherung und Entwicklung von speziellen Methoden zu deren Überwachung. – Umweltbundesamt, Berlin.

HABERER, K. & DREWS, M. (1986): Entfernung organischer Stoffe aus dem Wasser mit Hilfe der Langsamfiltration unter verschiedenen Betriebsbedingungen – Forschungsbericht 102 02 408, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums des Innern im Auftrag des Umweltbundesamtes. – ESWE-Institut, Wiesbaden.

HAGENDORF, U., LESCHBER, R., MILDE, G. & NERGER, M. (1986): Erkennung, Ortung und Bewertung von Untergrundkontaminationen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Hefte, 7.

HEINTZ, A. & REINHARDT, G. (1991): Chemie und Umwelt. – Vieweg, Braunschweig.

HINGSTON, F. (1972): J. Soil Sci. 23/177.

HÖLTING, B. (1984): Hydrogeologie. – Enke, Stuttgart.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, physikalisch-chemische und toxikologische Daten. – BLV Verlagsgesellschaft München, Wien.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1991): Bodenfruchtbarkeit (Folienserie). – IVA Frankfurt am Main.

JEDICKE, E. (1989): Natur erleben: Boden, Entstehung, Ökologie, Schutz. – Otto Maier, Ravensburg.

KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (HRSG.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater, Proceedings of the international Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart 4.-6. April 1989. – A. A. Balkema, Rotterdam.

KORTE, F. (HRSG.) (1992): Lehrbuch der ökologischen Chemie. – Georg Thieme, Stuttgart.

LATSCHA, H. P. & KLEIN, H. A. (1984): Anorganische Chemie, Chemie-Basiswissen I. - Springer-Verlag, Berlin.

LATSCHA, H. P. & KLEIN, H. A. (1990): Organische Chemie, Chemie-Basiswissen IL – Springer-Ve

MASON, B. & MOORE, C. B. (1985): Grundzüge der Geochemie. – Enke, Stuttgart.

MATTHES, S. (1990): Mineralogie. – Springer, Berlin.

MATTHESS, G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie: Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Gebrüder Bornträger, Berlin.

MERIAN, E. (HRSG.) (1984): Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik, biologische Relevanz. – Verlag Chemie, Weinheim.

MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT, UMWELT UND FORSTEN, BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.) (1983): Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. - Wasserwirtschafts Verwaltung 13.

MÜCKENHAUSEN, E. (1985): Die Bodenkunde und ihre geologischen, geomorphologischen, mineralogischen und petrologischen Grundlagen. – DLG-Verlag, Frankfurt am Main.

MÜLLER, H., JÜTTNER, F. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band III: Algenbürtige Schadstoffe. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

NIEDER, H., KUNTZE, H., HEYNS, K., OBERMANN, P. & KOHLMEYER, M. (1985): Nitrat im Grundwasser, Herkunft, Wirkungen, Vermeidung. – VCH, Weinheim.

NORMANN-SCHMIDT, S. (1991): Adsorptionsverhalten polarer organischer Mikroverunreinigungen in Aktivkohlefiltern. – Vom Wasser 76.

PERKOW, W. (1988): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. – Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg.

PARLAR, H. & ANGERHÖFER, D. (1991): Chemische Ökotoxikologie. – Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

PESTEMER, W. & NORDMEYER, H. (1990): Modelluntersuchung mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil im Hinblick auf die Beurteilung einer Grundwasserbelastung. – Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem 259.

RAIL, C. D. (1989): Groundwater Contamination-Sources, Control and Préventive Measures. – Technomic Publishing Company, Lancaster.

RECKE, M., LEMM, E. & SCHÜTTLER, U. (1992): Untersuchungen zur dauerhaften Festlegung von Schwermetallen in natürlichen Filtersystemen unter besonderer Berücksichtigung saurer Niederschläge. – Umweltbundesamt (UBA)-Forschungsbericht W 102 02 607, Berlin.

REICHERT, J. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band I: Metalle. – DFG-Forsc

RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE; WASSERTECHNOLOGIE GMBH (1990): Probleme der Öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen. – Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH 5.

ROUVÉ, G. (HRSG.) (1991): Vorträge Wasserbau-Seminar, Wintersemester 1990/91: Schadstofftransport in Grund- und Oberflächengewässern. – Mitteilungen Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen 81.

RÜBELT, C, DIETZ, F., KICKUTH, R., KOPPE, P., KUNTE, H., PESCHEL, G. & SONNEBORN, M. (1982): Schadstoffe im Wasser Band II: Phenole. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt, Boppard.

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1984): Lehrbuch der Bodenkunde. – Enke, Stuttgart.

SCHLEYER, R., RENNER, I. & MÜHLHAUSEN, D. (1991): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe. – WaBoLu-Hefte, 5.

SCHROEDER, D. (1983): Bodenkunde in Stichworten. – Hirt, Unterägeri.

SCHWARZENBACH ET AL. (1981): In: Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten, Baden-Württemberg (Hrsg.) (1983): Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. -Wasserwirtschaftsverwaltung 13.

SCHWEDT, G. (1992): Taschenatlas der Analytik. – Thieme, Stuttgart.

TJUTJUNOWA, F. I. (1980): Physiko-chemische Prozesse in Grundwässern. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

UDLUFT, P., MERKEL, B. & PRÖSL, K.-H. (HRSG.) (1984): Recent Investigations in the Zone of Aeration (RIZA). – Department of Hydrogeology and Hydrochemistry, TU Munich.

ZIECHMANN, W. & MÜLLER-WEGENER, U. (1990): Bodenchemie. – BI Wissenschaftsverlag, Mannheim.

Kapitel III.A: Potentielle Grundwasserkontaminanten: Kontaminationen in Friedenszeiten

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER GROSSFORSCHUNGSEINRICHTUNGEN (AGF; HRSG.) (1991): Belastungen von Böden und Grundwässern. – AGF, Bonn/Bad Godesberg.

ARBEITSGEMEINSCHAFT DER GROSSFORSCHUNGSEINRICHTUNGEN (AGF) (1985): Wege und Wirkungen von Umweltchemikalien. – AGF, Bonn/Bad Godesberg.

ARBEITSGEMEINSCHAFT RHEIN-WASSERWERKE e. V. (HRSG.) (1989): Jahresbericht '89 der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V.. – ARW, Karlsruhe.

ARBEITSKREIS WASSER UND MINERALÖL (1970): Beurteilung und Behandlung von Mineralölunfällen auf dem Lande im Hinblick auf den Gewässerschutz. – Bundesministerium des Innern, Bonn.

ARNETH, J.-D., KERNDORFF, H., BRILL, V., SCHLEYER, R., MILDE, G. & FRIESEL, P. (1986): Leitfaden für die Aussonderung grundwassergefährdender Problemstandorte bei Altablagerungen. – WaBoLu-Hefte 5.

AURAND, K. & FISCHER, M. (HRSG.) (1981): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Berichte 3.

BACHHUBER, H., BUNZEL, K., DIETL, F., KRETNER, R., SCHIMMACK, R. & SCHULTZ, W. (1981): Ausbreitung von Radionukliden im oberflächennahen Boden. GSF-Bericht S. 788.

BAILEY, R. A., CLARKE, H. M., FERRIS, J. P., KRAUSE, S. & STRONG, R. L. (1978): Chemistry of the Environment. – Academic press, New York, San Francisco, London.

BAYER AG (1986): – Research, 1.

BAYER AG (1987/88): – Research, 2.

BAYER AG (1989): – Research, 3.

BAYER AG (1990): – Research, 4.

BAYER AG (1991): – Research, 5.

BAYER AG (1992): Pflanzenschutz auf neuen Wegen. – Bayer AG, Leverkusen.

BEHRENS, H. (1984): Chemie des Radiojods in Oberflächengewässern und Böden unter dem Einfluß von biogeochemischen Vorgängen. – In: Bericht der Tagung der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (Hrsg.) (1984), Bonn/Bad Godesberg, S. 21-24.

BEIRAT BEIM BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (1991): Katalog wassergefährdender Stoffe. – Umweltbundesamt (Hrsg.), Bonn.

BERNHARDT, H. (HRSG.) (1978): Phosphor – Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland. – VCH, Weinheim.

BERTHOLD, G. (1991): Untersuchungen zur N-Dynamik weinbaulich genutzter Flächen unter besonderer Berücksichtigung der Bewirtschaftungsform. – Geisenheimer Berichte 7.

BÖHNKE, B. (HRSG.) (1987): Schlämme, Deponien, Altlasten: Sondierung, Beprobung, Analytik. – Gewässerschutz – Wasser – Abwasser 99.

BOESTEN, J. J. T. I. (1986): Behaviour of Herbicides in Soil: Simulation and Expérimental Assessment. – Doctoral thesis, Institute for Pesticide Reseach, Wageningen.

BÖTTCHER, U., ZUCHA, U. & HABERER, K. (1992): Untersuchungen zum Eintrag von Weinbauspezifischen Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser auf repräsentativen Standorten im Rheintal. – BMFT-Forschungsbericht 02-WT 89137.

BOUCHARD, D. C, WILLIAMS, M. K. & SURAMPALLI, R. Y. (1992): Nitrate contamination of groundwater: sources and potential health effects. – Journal AWWA 9, S. 85-90.

BRILL, V., KERNDORFF, H., SCHLEYER, R., ARNETH, J.-D., MILDE, G. & FRIESEL, P. (1986): Fallbeispiele für die Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen aus der Bundesrepublik Deutschland. – WaBoLu-Hefte 6.

BROWN, R. E., PARKER, H. M. & SMITH, J. M. (1955): Disposai of liquid wastes to the ground. – Proc. Int. Conf. PUAE, Geneva, 8, S. 1201-1212.

BUNDESUMWELTMINISTERIUM (HRSG.) (1992): Umweltschutz in Deutschland. – Bundesumwel

CHENG, H. H. (1990): Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. – Soil Science Society of America, Madison.

CHEREMISINOFF, P. N., GIGLIELLO, K. A. & O'NEILL, TH. K. (1984): Groundwater-Leachate, Modeling, Monitoring, Sampling. – Technomic Publishing Company, Lancaster.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1992): Schadstoffe im Grundwasser, Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser; Forschungsbericht. – VCH Verlag, Weinheim.

DIBBERN, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan, und Terbuthylazin im Boden und Grundwasser. – Berichte des Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel 49.

DOMSCH, K. H. (1992): Pestizide im Boden – Mikrobieller Abbau und Nebenwirkungen auf Mikroorganismen. – VCH, Weinheim.

DVGW (HRSG.) (1981): Halogenkohlenwasserstoffe in Grundwässern, Kolloquium des DVGW-Fachausschusses „Oberflächenwasser“. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 29, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1982): Wasserfachliche Aussprachetagung Hamburg 1982, Wassergüte, Wasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 31, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1983): Vermeidung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen. – DVGW-Sch

DVGW (HRSG.) (1982): Trinkwasserversorgung und Radioaktivität. – DVGW-Regelwerk Wasserversorgung, Radioaktivität W 253.

DVGW (HRSG.) (1988): Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe, Kolloquium des DVWG- Fachausschusses „Gewässergüte“. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1989): Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 65.

DVGW (HRSG.) (1992): Wasserfachliche Aussprachetagung Wiesbaden 1991: Wassergewinnung, Wasserwirtschaft, Gewässerschutz. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 72, Eschborn.

DVWK (HRSG.) (1985): Datensammlung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Pflanzenschutzmittel-Wirkstoffen für Gewässer. – DVWK-Schriften 74.

DVWK (HRSG.) (1989): Stoffbelastung der Fließgewässerbiotope. – DVWK-Schriften 88.

DVWK (HRSG.) (1991): Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten – Anwendbarkeit und Beurteilung. – DVWK-Schriften 98.

ECKERT, P. & RÜBER, O. (1992): Hydrochemische Untersuchungen und Stofftransport – Modellrech
Rheinfähre der Städtischen Wasserwerke Krefeld AG. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch 56.

FACHGEBIET SIEDLUNGS WAS SERWIRTSCHAFT DER GESAMTHOCHSCHULE KASSEL (HRSG.) (1986): Stickstoff und Phosphor in Fließgewässern – Wissensstand und Folgerungen für die Abwasserreinigung, 1. Kasseler siedlungswasserwirtschaftliches Symposium. – Wasser – Abwasser – Abfall 1.

FÖRSTNER, U., DE HAAR, U., JÜTTNER, F., MÜLLER, H., SONNEBORN, M. & WINKLER, H. A. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser: Metalle-Phenole-Algenbürtige Schadstoffe. – DFG, Kommission für Wasserforschung Mitteilung IV.

FÖRSTNER, U. (1991, 2. Auflage): Umweltschutztechnik. – Springer-Verlag, Berlin.

FRESENIUS, W., KNOLL, K. H., LEONHARDT, H.-W., MATTHESS, G., TANGERMANN, H. & SCHNEIDER, W. (1977): Qualitative und quantitative Untersuchung des Sickerwassers einer Hausmülldeponie mit Basisabdichtung. – Müll u. Abfall, 7, S. 190-206.

FRIMMEL, F. H. (BEARB.) (1982): Komplexierung und Remobilisierung in Gewässern. – In: Reiche

FRIMMEL, F. H. & HUBER, S. A. (1991): Untersuchungen zur Wechselwirkung von natürlichem DOC mit einigen ausgewählten Pestiziden. – Statusbericht BMFT 02-WT-89137/6, Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe.

GÖTZ, R. (1984): Untersuchungen an Sickerwässern der Mülldeponie Georgswerder Hamburg (Auswertung der Analyseergebnisse bis einschl. 1982). – Müll u. Abfall, 12, S. 349-356.

GOLWER, A., KNOLL, K.-H., MATTHESS, G., SCHNEIDER, W. & WALLHÄUSER, K.-H. (1976): Belastung und Verunreinigung des Grundwassers durch feste Abfallstoffe. – Abhandlungen

HAAS, R. (1992): Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltlasten. – Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis 55.

HABERER, K. (1969): Radionuklide im Wasser. – Karl Thiemig, München.

HABERER, K. (1989): Umweltradioaktivität und Trinkwasserversorgung. – Oldenbourg Verlag GmbH, München.

HAGENDORF, U., LESCHBER, R., MILDE, G. & NERGER, M. (1986): Erkennung, Ortung und Bewertung von Untergrundkontaminationen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Hefte 7.

HAMZEHI, E. (1980): Adsorption von Erdöl und Erdölprodukten an Tonmineralen und tonigen Gesteinen. – Dissertationsschrift, Göttingen.

HEINTZ, A. & REINHARDT, G. (1991, 2. AUFLAGE): Chemie und Umwelt. – Vieweg, Braunschweig.

HEINZ, I. (1984): Trinkwasserversorgung bei steigender Umweltbelastung: verfahrenstechnische und finanzielle Konsequenzen für Trinkwassergewinnung und -aufbereitung. – Wasser und A

HONERT, R. & TOUSSAINT, B. (1993): Die hydrogeologische Erkundung einer Grundwasserkontamination durch halogenierte Kohlenwasserstoffe (HKW) mit Hilfe eines Informationssystems. – Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM) 37, H. 1/2.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1990): Stickstoff und Umwelt (Folienserie mit Begleittext). – IVA Frankfurt am Main.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1990): Phosphat – unentbehrlich für Boden und Pflanze. – IVA, Frankfurt am Main.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, physikalisch-chemische und toxikologische Daten. – BLV Verlagsgesellschaft München, Wien.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (HRSG.) (1991): Bodenfruchtbarkeit (Folienserie). – IVA Frankfurt am Main.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (IVA) (1987): Die Pflanzen schützen – den Menschen nützen. Eine Geschichte des Pflanzenschutzes. – Pressehaus-Bintz-Verlag, Offenbach.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (IVA) (1991): Ackerbau und Umweltschutz für Neugierige und Nachdenkliche. – IVA, Frankfurt am Main.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR e. V. (IVA) (1992): Bilanz in Grün – Pflanzenschutz, Pflanzenernährung, Umwelt. – BLV Verlagsgesellschaft mbH, München.

ISERMANN, K. (1990): Die Stickstoff- und Phosphor-Einträge in die Oberflächengewässer der Bundesrepublik Deutschland durch verschiedene Wirtschaftsbereiche unter besonderer Berücksichtigung der Stickstoff- und Phosphor-Bilanz der Landwirtschaft und der Humanernährung. – Vortrag anläßlich des DLG-Arbeitskreises Umwelt-, Gesundheitspflege und spezielle Ernährungsfragen in der tierischen Produktion am 14./15. 3. 1989 in Kleve.

KAUL, A. (1987): Die radiologischen Folgen von Tschernobyl. – Atomwirtschaft 32, S. 532-537.

KAYSER, R. & WALTHER, W. (HRSG.) (1982): Anthropogene Einflüsse auf die Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen, Fallstudien. – Veröffentlichung des Institutes für Stadtbauwesen 34.

KERNDORFF, H., BRILL, V., SCHLEYER, R., FRIESEL, P. & MILDE, G. (1985): Erfassung grundwassergefährdender Altablagerungen – Ergebnisse hydrogeochemischer Untersuchungen. – WaBoLu-Hefte 5.

KINNER, U., KÖTTER, L. & NICLAUSS, M. (1986): Branchentypische Inventarisierung von Bodenkontaminationen – ein erster Schritt zur Gefährdungsabschätzung für ehemalige Betriebsgelände. – Umweltbundesamt 31/86, Berlin.

KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (HRSG.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater, Proceedings of the international Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart 4.-6. April 1989. – A. A. Balkema, Rotterdam.

KOCH, R. (1989): Umweltchemikalien. – VCH, Weinheim.

KÖRDEL, W. & WAHLE, U. (1990): Pilotprojekt zur Entwicklung eines allgemeinen Analyseschemas für organische Chemikalien im Boden. – Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek.

KÖTTER, L., NIKLAUSS, M. & TOENNES, A. (1989): Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten. – Arbeitshefte Ruhrgebiet, A 039.

LANGGUTH, H. R. & TOUSSAINT, B. (1991): Avons nous surestimé le pouvoir épurateur du sous-sol? Quelques exemples. – Communications du colloque „Géologie et Santé“, Toulouse 14.-17. 5. 1991 (AGSO, BRGU, UPS), S. 141-154.

LIETH, H. & MARKERT, B. (HRSG.) (1990): Element Concentration Cadasters in Ecosystems. – VCH, Weinheim.

MATTHESS, G. & WESSLING, E. (1990): Chemische Fixierung. – In: Weber, H. H. (1990): Altlasten erkennen, bewerten, sanieren. – Springer, Berlin, Heidelberg, S. 363-372.

MERIAN, E. (HRSG.) (1984): Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. – Verlag Chemie, Weinheim.

MILLER, J. R. & REITEMEIER, R. F. (1963): The leaching of radiostrontium and radiocesium through soils. – Soil Sci. Proc, zitiert nach: Renger, M., Wessolek, G. & Kaschanian, B. (1986): Forschung aktuell (TU Berlin), 3, S. 26-29.

MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT, UMWELT UND FORSTEN BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.) (1983): Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – Wasserw

MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT, UMWELT UND FORSTEN, BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.) (1987): Der Unfall in Tschernobyl und seine Auswirkungen auf Baden-Württemberg. – Eine Zusammenstellung des Ministeriums für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten, Baden-Württemberg, Stuttgart.

MINISTERIUM FÜR UMWELT BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG.) (1989): Leitfaden: Umgang mit leichtflüchtigen chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. – Wasserwirtsch

MIRVISH, S. S., WALLCAVE, L., EAGEN, M. & SHUBIK, P. (1972): Ascorbate-nitrite reaction: possible means of blocking the formation of carcinogenic N-nitroso Compounds. – Science (U

MÜLLER, H., JÜTTNER, F. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band III: Algenbürtige Schadstoffe. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

MULL, R., BATTERMANN, G. & BOOCHS, P. (1979): Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser. – DVWK-Vorträge (Bonn), 13. Seminar zur Berufsfortbildung.

NIEDER, H., KUNTZE, H., HEYNS, K., OBERMANN, P. & KOHLMEYER, M. (1985): Nitrat im Grundwasser, Herkunft, Wirkungen, Vermeidung. – VCH, Weinheim.

OBERMAIER, R. (1992): Müllverbrennungsanlagen und Dioxinmeßprogramme. – UTA 5, S. 288-293.

PANKRATZ, K. (1992): Zum Transportverhalten der Herbizide Chlortoluron, Terbuthylazin und Pendimethalin in glazifluviativen Ablagerungen. – Kiel.

PARLAR, H. & ANGERHÖFER, D. (1991): Chemische Ökotoxikologie. – Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

PERKOW, W. (1988): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. – Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg.

PESTEMER, W. & NORDMEYER, H. (1990): Modelluntersuchung mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Bodenprofil im Hinblick auf die Beurteilung einer Grundwasserbelastung. – Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Berlin-Dahlem 259.

PETRI, H. (1977): Nitrat und die Trinkwasserversorgung. – Erich-Schmidt-Verlag, Berlin, S. 75-91.

PREUSSMANN, R. (1982): Nitrosaminbedingte Cancerogenese. – In: Selenka, F. (Bearb.) (1982): Nitrat – Nitrit – Nitrosamine. – DFG, Mitteilung III der Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen, VCH, Weinheim, S. 143-148.

RAIL, C. D. (1989): Groundwater Contamination-Sources, Control and Préventive Measures. – Technomic Publishing Company, Lancaster.

REICHERT, J. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band I: Metalle. - DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

RESEARCH FOR MAN AND ENVIRONMENT (RIVM) & INSTITUTE FOR INLAND WATER MANAGEMENT AND WASTE WATER TREATMENT (RIZA) (HRSG.) (1991): Sustainable Use of Groundwater – Problems and Threats in the European Communities. – Report No. 600025001, Ministersseminar Den Haag 26727. 11. 1991.

RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND WASSERTECHNOLOGIE GmbH (1990): Probleme der Öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen. – Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH 5.

RORDORF, B. F. (1989): Prediction of vapour pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins and fifty-five dibezofurans by vapour pressure correltation method. – Chemosphere, 18, S. 783ff.

RORDORF, B. F. (1990): Vapor pressure measurements on halogenated PCDD/PCDF. An extended data set for a corrélation method. – Chemosphere, 20, S. 1603ff.

ROUVÉ, G. (HRSG.) (1991): Vorträge Wasserbau-Seminar, Wintersemester 1990/91: Schadstofftransport in Grund- und Oberflächengewässern. – Mitteilungen Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen 81.

RÜBELT, C, DIETZ, F., KICKUTH, R., KOPPE, P., KUNTE, H., PESCHEL, G. & SONNEBORN, M. (1982): Schadstoffe im Wasser Band II: Phenole. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt, Boppard.

SANDER, J. (1982): Endogene Nitrosaminentstehung. – In: Selenka, F. (Bearb.) (1982): Nitrat - Nitrit – Nitrosamine. – DFG, Mitteilung III der Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen, VCH, Weinheim, S. 149-156.

SANDER, J. & BÜRKLE, G. (1969): Induktion maligner Tumoren bei Ratten durch gleichzeitige Verfütterung von Nitrit und sekundären Aminen. – Z. Krebsforsch. 13, S. 54-66.

SAUERBECK, D. (1985): Funktionen, Güte und Belastbarkeit aus agrikulturchemischer Sicht. – Kohlhammer, Stuttgart.

SCHLEYER, R., RENNER, I. & MÜHLHAUSEN, D. (1991): Beeinflussung der Grundwasserqualität durch luftgetragene organische Schadstoffe. – WaBoLu-Hefte 5.

SCHWILLE, F. (1981): Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. – Stud. in Environ. Sci. (Elsevier, Amsterdam), 17, S. 451-464.

SELENKA, F. (BEARB.) (1982): Nitrat – Nitrit – Nitrosamine. – DFG, Mitteilung III der Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen, VCH, Weinheim.

SKIN, W. Y. (1988): Physical-chemical properties of PCDD. – Environ. Sci. Technol., 22, S.651ff.

SPILLMANN, P. (HRSG.) (1986): Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkungen auf Gewässer, Ergebnisse eines fünfjährigen interdisziplinären Forschungsprogramms. – DFG-Forschungsbericht, VCH, Weinheim.

STADTWERKE WIESBADEN AG (HRSG.) (1990): Analytik und Bewertung von Pflanzenschutzmitteln in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser. – ESWE-Schriftenreihe 1.

STADTWERKE WIESBADEN AG (1991): Strategien zur Vermeidung der Trinkwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel. – ESWE-Schriftenreihe 3.

STEFFENS, W., MITTELSTADT, W., FÜHR, F., FÖRSTEL, H. & KLAES, J. (1986): Abschätzung der Aufnahme der abgelagerten Cs-137 und Sr-90 über der Wurzel. – Atomwirtschaft 86, S. 389-392.

STEPHANY, R. & SCHULLER, P. L. (1978): Niederländische Untersuchungen im Rahmen der Nitrit-, Nitrat- und Nitrosamin-Problematik. – Kolloquiumsbericht der Arbeitsgruppe Nitrat, Nitrit, Nitrosamine der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn/Bad Godesberg.

TOUSSAINT, W. & WÜRKERT, K. (1982): Methämoglobinämie im Säuglingsalter. – In: Selenka, Fi
Kommission für Wasserforschung in Verbindung mit der Kommission zur Prüfung von Lebensmittelzusatz- und Inhaltsstoffen, VCH, Weinheim, S. 136-143.

WEBER, J. B. (1973): Weeds Today, 4, S. 16ff. -: In: Nash, R. G. (1988): Disspation from soil. – Environmental Chemistry of Herbicides, 1, CRS-Press, Florida, S. 132-169.

WEBER, H. H. (1990): Altlasten erkennen, bewerten, sanieren. – Springer, Berlin, Heidelberg.

WITT, E. (BEARB.) (1988): Strahlenschutzverordnung. – BGBl. I S. 2905, 1977 I S. 184, 269, BGBl. I S. 445, BGBl. I S. 114, Textausgabe mit Anm. von Ernst Witt, Carl Heymanns Verlag, Köln.

WÜRKERT, K. (1977): Dissertationsschrift, Mainz.

ZILLIOX, L. (1980): In: Jackson, R. E. (1980): Aquifer contamination and protection. – Stud. a. Rep. in Hydrol., 30, UNESCO, Paris.

ZILLIOX, L. (1985): Notions d'hydraulique et mécanismes hydrodynamiques de propagation en milieu poreux sature. – Int. Assoc. Hydrogeol., Int. Contrib. Hydrogeol., 6, S. 87-110.

ZIMMERMANN, W. (1967): Wasser und Mineralöle. – Schriftenreihe Wasser, Abwasser 13.

ZOETEMAN, B. C. J., DE GREEF, E. & BRINKMANN, F. J. J. (1981): Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil pollution incidents in the Netherlands. – Stud. in Envi

Kapitel III.B: Potentielle Grundwasserkontaminanten: Rüstungsaltlasten

BEIRAT BEIM BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (1991): Katalog wassergefährdender Stoffe. – Umweltbundesamt (Hrsg.), Bonn.

BERATERGREMIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1986): Umweltrelevante alte Stoffe. – VCH, Weinheim.

BERATERGREMIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1987): Dinitrotoluole. – BUA-Stoffbericht 12, VCH, Weinheim.

BERATERGREMIUM FÜR UMWELTRELEVANTE ALTSTOFFE (BUA) (1988): Nitrotoluole. – BUA-Stoffbericht 41, VCH, Weinheim.

DAVIS, T. L.: The chemistry of powder and explosives. – New York.

DVWK (HRSG.) (1991): Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten – Anwendbarkeit und Beurteilung. – DVWK-Schriften 98.

FÖRSTNER, U., DE HAAR, U., JÜTTNER, F., MÜLLER, H., SONNEBORN, M. & WINKLER, H. A. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser: Metalle-Phenole-Algenbürtige Schadstoffe. – DFG, Kommission für Wasserforschung Mitteilung IV.

FÖRSTNER, U. (1991): Umweltschutztechnik. – Springer-Verlag, Berlin.

FRANKE, S. (1977): Lehrbuch der Militärchemie, Band 1: Entwicklung der chemischen Kriegsführung, Chemie der Kampfstoffe. – Militärverlag der DDR, Berlin.

HAAS, R. (1989): Umweltgefahrdung durch Rüstungsaltlasten am Beispiel der ehemaligen TNT-Fabrik „Barbara I“ in Stadtallendorf/Hessen. – Altlasten der Rüstungsindustrie, Göttingen, S. 74-87.

HAAS, R. (1992): Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltlasten. – Abfall Wirtschaft in Forschung und Praxis 55.

HEINTZ, A. & REINHARDT, G. (1991, 2. AUFLAGE): Chemie und Umwelt. – Vieweg, Braunschweig.

HUEPER, W. C. (1969): Occupational and environmental cancers of urinary System. – YaIe University

KAST, H. & METZ, L. (1944): Chemische Untersuchungen der Spreng- und Zündstoffe. – Braunschwe

KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (HRSG.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater, Proceedings of the international Symposium on Contaminant Transport in Groundwater in Stuttgart/4.-6. April 1989. – A. A. Balkema, Rotterdam.

KOCH, R. (1989): Umweltchemikalien. – VCH, Weinheim.

KOSS, G., LOMMEL, A., OLLROGE, I., TESSERAUX, L, HAAS, R. & KAPPOS, A. D. (1989): Zur Toxikologie der Nitrotoluole und weiterer Nitroaromaten aus rüstungsbedingten Altlasten. – Bundesgesundheitsblatt, 32, S. 32-37.

LÖW, E. V., KAMINSKI, L., NEUMEIER, W., HAAS, R. & STEINBACH, K. (1989): Mikrobieller Abbau von Nitroaromaten aus einer ehemaligen Sprengstoffproduktion, Teil 2: Migration und mikrobielle Metabolisierung von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) im Grundwasser. – Forum St

LOHS, K. (1974): Synthetische Gifte. – Militärverlag der DDR, Berlin.

LISH, P. M. (1987): Govt. Rep. Announcements and Index, Issue 19. – Abstract DIMDI.

MERIAN, E. (HRSG.) (1984): Metalle in der Umwelt: Verteilung, Analytik und biologische Relevanz. – Verlag Chemie, Weinheim.

MEYER, R. (1975): Explosivstoffe. – Essen.

MÜLLER, H., JÜTTNER, F. & DE HAAR, U. (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band III: Algenbürtige Schadstoffe. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt Verlag, Boppard.

NEUMEIER, W., HAAS, R. & LÖW, E. V. (1989): Mikrobieller Abbau von Nitroaromaten aus einer ehemaligen Sprengstoffproduktion, Teil 1: Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). – Forum Städte-Hygiene, 40, S. 32-37.

PARLAR, H. & ANGERHÖFER, D. (1991): Chemische Ökotoxikologie. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

PFAFF-SCHLEY, H. & SCHIMMELPFENG, L. (HRSG.) (1992): Rüstungsaltlasten '92 – Erkundung

PREUSS, J. (1990): Vorerkundung und Bewertung des Gefährdungspotentials altlastenverdächtiger Betriebsflächen der ehemaligen chemischen Rüstungsindustrie – Stadtaliendorf, Landkreis Marburg-Biedenkopf, Habilitationsschrift Marburg.

REHN, L. (1895): Blasengeschwülste bei Fuchsin-Arbeitern. – Arch. Klin. Chir., 50, S. 588-600.

REICHERT, J. & DE HAAR, U (HRSG.) (1982): Schadstoffe im Wasser Band I: Metalle. – DFG-Forsc

RÜBELT, C, DIETZ, F., KICKUTH, R., KOPPE, P., KUNTE, H., PESCHEL, G. & SONNEBORN, M. (1982): Schadstoffe im Wasser Band II: Phenole. – DFG-Forschungsbericht, Harald Boldt, Boppard.

SARTORI, M. (1935): Die Chemie der Kampfstoffe. – Braunschweig.

SCOTT, T. S. (1962): Carcinogenic and chronic toxic hazards of aromatic aminés. – Elsevier, Amsterdam.

SPANGORD, R. J., MILL, T., CHOU, T. W., MABEY, W. R., SMITH, J. H. & LEE, S. (1980): Environmental Fate Studies on Certain Munition Wastewater Constitutents. – ADA-Report No

STETTBACHER, A. (1948): Spreng- und Schießstoffe. – Zürich.

URBANSKI, T. (1985): Chemistry and technology of powder and explosives. – Oxford.

VOGEL, H. U. (1974): Chemiker-Kalender. – Berlin.

WEBER, H. H. (HRSG.) (1990): Altlasten erkennen, bewerten, sanieren. – Springer, Berlin, Heidelberg.

Kapitel III.C: Potentielle Grundwasserkontaminanten: Kontaminationen im Verteidigungsfall

ALTHAUS, H., JUNG, K. D., MATTHESS, G. & PEKDEGER, A. (1982): Lebensdauer von Bakterien und Viren in Grundwasserleitern. – Umweltbundesamt Materialien, 1/82, E. Schmidt, Berlin.

APPLER, B. (1983): Chemische Kampfstoffe – Eigenschaften, Nachweis, Schutzmaßnahmen. – Wehrwissenschaftliche Dienststelle der Bundeswehr für ABC-Schutz, 71.

APPLER, B. (1984): Vorschriftensammlung zur Analyse chemischer Kampfstoffe. – Wehrwissenschaft

APPLER, B. & LOHS, KH. (1992): Chemische Kampfstoffe – eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften. – Wehrwissenschaftliche Dienststelle der Bundeswehr für ABC-Schutz, 140.

BRAUCH, H. G. & MÜLLER, R. (HRSG.) (1985): Chemische Kriegsführung, chemische Abrüstung – Dokumente und Kommentare, Teil 1. – Verlag Arno Spitz, Berlin.

BUNDESAMT FÜR ZIVILSCHUTZ (HRSG.) (1975): Gefahren aus der Retorte. – Zivilschutz-Schriftenreihe, alte Serie 6.

DVGW (HRSG.) (1961): Vorläufige Hinweise zur Notstandsplanung in der zentralen öffentlichen Trinkwasserversorgung. – DVGW-Regelwerk Wasserversorgung, Notstandsvorsorge, Arbeitsblatt W 801.

DVGW (HRSG.) (1985): Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen, Teil 1. – DVGW-Schriftenr

DVGW (HRSG.) (1988): Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen, Teil 1. – DVGW-Schriftenr

DVGW (HRSG.) (1989): Entfernung von anorganischen Spurenstoffen einschließlich Radionukliden bei der Trinkwasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser, 62.

ECKERT, P. & RÜBER, O. (1992): Hydrochemische Untersuchungen und Stofftransport – Modellrechn Rheinfähre der Städtischen Wasserwerke Krefeld AG. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch 56.

FALBE, J. & REGITZ, M. (HRSG.) (1985): Römpp Chemie Lexikon. – Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

FÖRSTNER, U. (1991): Umweltschutztechnik. – Springer-Verlag, Berlin.

FRANKE, S. (1977): Lehrbuch der Militärchemie. – Militärverlag der DDR, Berlin.

HAAS, R. (1992): Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltlasten. – Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis 55.

HABERER, K. (1969): Radionuklide im Wasser. – Karl Thiemig, München.

HABERER, K. (1989): Umweltradioaktivität und Trinkwasserversorgung. – Oldenbourg Verlag GmbH, München.

HABERER, K. (1989): Entfernung von anorganischen Spurenstoffen einschließlich Radionukliden bei der Trinkwasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 62.

HEINTZ, A. & REINHARDT, G. (1991): Chemie und Umwelt. – Vieweg, Braunschweig.

HEM, J. D. (1961): Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies. – J. Amer. Water Works Assoc., 53/2, S. 211-228.

HOIGNE, J., BADE, H., HAAG, W. R. & STAEHELIN, J. (1985): Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic Compounds in water III. – Water Res., 19, S. 993-1004.

INDUSTRIEVERBAND AGRAR E. V. (HRSG.) (1990): Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, physikalisch-chemische und toxikologische Daten. – BLV Verlagsgesellschaft München, Wien.

KATER, H. (1984): Verseuchung durch Großkatastrophen, Teil II. – Zivilverteidigung 12.

KLIMMEK, R., SZINICZ, L. & WEGER, N. (1983): Chemische Gifte und Kampfstoffe – Wirkung und

KNIE, K. (1966): Cyan, Vorkommen und Untersuchung. – Österr. Abwasser Rdsch., 11, S. 58-61.

KNORR, M. (1937): Die Schutzzonenfrage in der Trinkwasserhygiene. – GWF, 80, S. 330-334, 350-355.

KNORR, M. (1951): Zur Beurteilung der Ergänzung und des Schutzes großer Grundwasservorkommen. – GWF, 95, S. 104-110, 151-155.

KNORR, M. & MUSELMANN, R. (1940): Infiltration und Filtration in ihrer Bedeutung für die Schutzzonenfrage. – Arch. Hyg. u. Bakt., 23, S. 343-366.

KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (HRSG.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater, Proceedings of the international Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart 4.-6. April 1989. – A. A. Balkema, Rotterdam.

KOPPE, P. & GIEBLER, G. (1965): Über die Gefährdung einer öffentlichen Wasserversorgung durch die Verunreinigung des Grundwassers mit Arsen. – Städtehygiene, 16, S. 241-245.

LAGAS, P., LOCH, J. P. G. & HARMSEN, K. (1962): The behaviour of cyanide in a landfill and the soil beneath it. – Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publ., 139, S. 169-178.

LOHS, KH. (1974): Synthetische Gifte. – Militärverlag der DDR, Berlin.

LOHS, KH. & MARTINEZ, D. (1983): Entgiftung und Vernichtung chemischer Kampfstoffe. – Militärver

MATTHESS, G. (1990): Lehrbuch der Hydrogeologie: Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Gebrüder Bornträger, Berlin.

MATTHESS, G., ALEXANDER, H., ALTHAUS, H., DIZER, H., FILIP, Z., HAVEMEISTER, G., HIRSCH, P., JUNG, K. D., KADDU-MULINDWA, D., KÄSS, W., LOPEZ, J., MILDE, G., NASSER, A., PEKDEGER, A., RADES-ROHKOHL, E., RIEMER, R., RITTER, R., SACRÉ, C, SCHRÖTER, J., SEIDEL, K. & SEILER, K. P. (1985): Lebensdauer von Bakterien und Viren in Grundwasserleitern. – Bundesumweltamt Materialien, 2/85, E. Schmidt, Berlin.

MONTIEL, A. & OUVRARD, J. (1985): Elimination spéfique des cyanures sur pilote de potabilisation d'eau. – T.S.M.-i'eau, 80, no 1.

NAGEL, G., KÜHN, W., WERNER, P. & SONTHEIMER, H. (1982): Grundwassersanierung durch Infiltration von ozontem Wasser. – GWF Wasser Abwasser, 123, S. 399-408.

PARLAR, H. & ANGERHÖFER, D. (1991): Chemische Ökotoxikologie. – Springer Verlag Berlin, Heidelberg.

PERKOW, W. (1988): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. – Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg.

RIES, R. (1988): B-Waffen, die Pandorabüchse der modernen Immunologie. – GEO-Wissen, Abwehr – Aids – Allergie, 1.

SARTORI, M. (1935): Die Chemie der Kampfstoffe. – Braunschweig.

SCHLEGEL, H. G. (1985): Allgemeine Mikrobiologie. – Thieme, Stuttgart.

Kapitel IV.: Vorhersage des Schadstoffverhaltens: Transportmodelle

CHEREMISINOFF, P. N., GIGLIELLO, K. A. & O'NEILL, TH. K. (1984): Groundwater-Leachate, Modeling, Monitoring, Sampling. – Technomic Publishing Company, Lancaster.

BOESTEN, J. J. T. I. (1986): Behaviour of Herbicides in Soil: Simulation and Experimental Assessment. – Doctoral thesis, Institute for Pesticide Reseach, Wageningen.

DVGW (HRSG.) (1975): Grundwassermodelle und ihr praktischer Einsatz. Arbeitstagung an der Universität Karlsruhe vom 18. bis 24. Februar. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 9.

DVGW (HRSG.) (1992): Wasserfachliche Aussprachetagung Wiesbaden 1991: Wassergewinnung, Wasserwirtschaft, Gewässerschutz. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 72.

DVWK (HRSG.) (1989): Stofftransport im Grundwasser. – DVWK-Schriften 83.

CHENG, H. H. (1990): Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling. – Soil Science Society of America, Madison.

DIBBERN, H. (1992): Zur Simulation des Ausbreitungsverhaltens der Pflanzenschutzmittel Atrazin, Chlortoluron, Isoproturon, Lindan, und Terbuthylazin im Boden und Grundwasser. – Berichte des Geol. Paläont. Inst. Univ. Kiel 49.

DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT (1992): Schadstoffe im Grundwasser, Wärme- und Schadstoff transport im Grundwasser; Forschungsbericht. – VCH Verlag, Weinheim.

GOLWER, A. (1983): Underground purification capacity. – IHP-Symposium Groundwater in Water Resources Planing 23. 8.-3. 9. 83 in Koblenz, II, S. 1063-1072.

JURY, W. A. & ROTH, K. (1990): Transfer Functions and Solute Movement through Soil. – Birkhäuser, Basel.

KOBUS, H. E. & KINZELBACH, W. (HRSG.) (1989): Contaminant Transport in Groundwater, Proceedings of the international Symposium on Contaminant Transport in Groundwater, Stuttgart 4.-6. April 1989. – A. A. Balkema, Rotterdam.

KÖNIG, C. & SCHUBBERT, J. (HRSG.) (1992): Grundwassermodelle für die Uferfiltration – Vorträge zum Kolloquium am 29. 9. 1992 an der Ruhr-Universität Bochum.

LAHMEYER INTERNATIONAL (1991): Mathematische Grundwassermodelle. – Broschüre, Frankfurt am Main.

LUCKNER, L. & SCHESTAKOW, W. M. (1986): Migrationsprozesse im Boden- und Grundwasserbereich. – VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.

LÜHR, H.-P. (1975): Modellmäßige Erfassung physikalischer Vorgänge – Analytische Modelle. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 9: Grundwassermodelle und ihr praktischer Einsatz. Arbeitstagung an der Universität Karlsruhe vom 18. bis 24. Februar, S. 35-46.

MATTHESS, G., FRIMMEL, F., HIRSCH, P., SCHULZ, H. D. & USDOWSKI, H.-E. (HRSG.) : Progress in Hydrogeochemistry. – Springer, Berlin.

MINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT, UMWELT UND FORSTEN, BADEN-WÜRTTEMBERG (HRSG) (1983): Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch leichtflüssige Chlorkohlenwasserstoffe. -Wasserwirtschaftsverwaltung 13.

MULL, R. (HRSG.) (1987): Anthropogene Einflüsse auf den lokalen Bodenwasserhaushalt. – DFG-Forschungsbericht, VCH, Weinheim.

MULL, R., BATTERMANN, G. & BOOCHS, P. (1979): Ausbreitung von Schadstoffen im Grundwasser. – DVWK-Vorträge (Bonn), 13. Seminar zur Berufsfortbildung.

PANKRATZ, K. (1992): Zum Transportverhalten der Herbizide Chlortoluron, Terbuthylazin und Pndimethalin in Glazifluviativen Ablagerungen. – Kiel.

RICHTE,R J. (1986): Der Boden als Reaktor – Modelle für Prozesse im Boden. – Enke Stuttgart.

ROUVE, G. (HRSG.) (1991): Vorträge Wasserbau-Seminar, Wintersemester 1990/91: Schadstofftransport in Grund- und Oberflächengewässern. – Mitteilungen Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen 81.

RÜSSEL, T. F., EWING, R. E., BREBBIA, C. A., GRAY, W. G. & PINDER, G. F. (HRSG.) (1992): Numerical Methods in Water Resources, Vol. 1. – Computation Methods in Water Resources IX, Elsevier Applied Science, London, New York.

SONTHEIMER, H. (1991): Trinkwasser aus dem Rhein – Bericht über ein Verbundvorhaben zur Sicherheit der Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat. – Academia-Verlag, Sankt Augustin.

VOGT, M. (1992): Ein praxisnahes Verfahren zur kombinierten Berechnung von geochemischen Prozessen und Stofftransportvorgängen im Grundwasserleiter. – GWF Wasser Abwasser 133, Nr. 1.

VOGT, M., HORST, R. & SCHMIDT, M. (1992): Pre- und Postprocessing von Finite Elemente Grundwassermodellen mit Hilfe neuester CAD-Programmier-, Animations- und Präsentations verfahren. – XXI. Internationaler Finite Elemente Kongreß Baden-Baden 16./17. 11. 1992.

Kapitel V.: Aufbereitung des Grundwassers zur Not Versorgung

ARBEITSKREIS WASSER UND MINERALÖL (1970): Beurteilung und Behandlung von Mineralölunfällen auf dem Lande im Hinblick auf den Gewässerschutz. – Bundesministerium des Innern, Bonn.

AURAND, K. & FISCHER, M. (HRSG.) (1981): Gefährdung von Grund- und Trinkwasser durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Berichte, 3.

AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., LANGE-ASSCHENFELDT, H. & STEUER, W. (1991): Die Trinkwasserverordnung. – Erich Schmidt Verlag, Berlin.

BRUMMEL, F. (1988): Schwimmbeckenwasseraufbereitung: Entwicklung, Status, Zukunft. – bbr, 39, S. 473-478.

BUNDESAMT FÜR ZIVILSCHUTZ (HRSG.) (1975): Gefahren aus der Retorte. – Zivilschutz-Forschung Bd. 6.

BUNDESMINISTERIUM DES INNERN (HRSG.) IN VERBINDUNG MIT DEM VEREIN FÜR WASSER-; BODEN-; LUFTHYGIENE (1975): Uferfiltration. – Bonn.

BUNDESMINISTER DES INNERN (HRSG.) (1985): Künstliche Grundwasseranreicherung – Stand der Technik und des Wissens in der Bundesrepublik Deutschland. – Erich Schmidt Verlag, Berlin.

DVGW (HRSG.) (1961): Vorläufige Hinweise zur Notstandsplanung in der zentralen öffentlichen Trinkwasserversorgung. – DVGW-Regelwerk – Wasserversorgung, Notstandsvorsorge, W 801.

DVGW (HRSG.) (1979): Vorsorgeplanung für Notstandsfälle in der öffentlichen Trinkwasserversorgung. – DVGW-Regelwerk Wasserversorgung, Notstandsvorsorge W 801.

DVGW (HRSG.) (1982): Wasserfachliche Aussprachetagung Hamburg 1982, Wassergüte, Wasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 31, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1983): Wasserfachliche Aussprachetagung München 1983, Wassergewinnung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 34, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1983): Vermeidung und Sanierung von Grundwasserverunreinigungen. – DVGW-Sc

DVGW (HRSG.) (1985): Kolloquium Grundwasseranreicherung in Forschung und Praxis. – DVGW-S

DVGW (HRSG.) (1988): Wasserwerks- und trinkwasserrelevante Stoffe, Kolloquium des DVWG-Fachausschusses „Gewässergüte“. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 60, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1989): Pflanzenschutzmittel im Grundwasser. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 65, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1990): Neue Technologien in der Trinkwasserversorgung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 108, Eschborn.

DVGW (HRSG.) (1992): Forum Stoffdynamik im Grundwasserbereich Wiesbaden 1991. – DVGW-Sch

DVGW (HRSG.) (1982): Artificial Groundwater Recharge. – DVWK-Bulletin 11,1.

DVGW (HRSG.) (1982): Artificial Groundwater Recharge. – DVWK-Bulletin 12, 2.

DVGW (HRSG.) (1982): Artificial Groundwater Recharge. – DVWK-Bulletin 13, 3.

DVGW (HRSG.) (1982): Artificial Groundwater Recharge. – DVWK-Bulletin 14, 4.

DVGW (HRSG.) (1991): Sanierungsverfahren für Grundwasserschadensfälle und Altlasten – Anwendbarkeit und Beurteilung. – DVWK-Schriften 98.

DVGW (HRSG.) (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. – DVWK-Re

ECKERT, P. & RÜBER, O. (1992): Hydrochemische Untersuchungen und Stofftransport – Modellrech
Rheinfähre der Städtischen Wasserwerke Krefeld AG. – Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch 56.

FACHGEBIET SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT DER GESAMTHOCHSCHULE KASSEL (HRSG.) (1986): Stickstoff und Phosphor in Fließgewässern – Wissensstand und Folgerungen für die Abwasserreinigung, 1. Kasseler siedlungswasserwirtschaftliches Symposium. – Wasser – Abwasser – Abfall 1.

FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSINSTITUT FÜR INDUSTRIE- UND SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT SOWIE ABFALLWIRTSCHAFT E. V. STUTTGART (HRSG.) (1993): Fortschrittliche Technologien in der Trinkwasseraufbereitung. – Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 121.

GROMBACH, P., HABERER, K. & TRUEB, E. U. (1985): Handbuch der Wasserversorgungstechnik. – Oldenbourg, München, Wien.

GROMBACH, P., HABERER, K., MERKL, G. H. & TRÜEB, E. U. (1993): Handbuch der Wasserversorgungstechnik. – Oldenbourg, München, Wien.

GRONWALD (1979): Trinkwasserversorgung im Katastrophenfall. – ZS-Magazin, 3, S. 26-27.

HABERER, K. (1989): Entfernung von anorganischen Spurenstoffen einschließlich Radionukliden bei der Trinkwasseraufbereitung. – DVGW-Schriftenreihe Wasser 62.

HABERER, K. & DREWS, M. (1986): Entfernung organischer Stoffe aus dem Wasser mit Hilfe der Langsamfiltration unter verschiedenen Betriebsbedingungen – Forschungsbericht 102 02 408, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums des Innern im Auftrag des Umweltbundesamtes. – ESWE-Institut, Wiesbaden.

HABERER, K. & STÜRZER, U. (1991): Einfache anorganische und radiologische Methoden zur Wasseruntersuchung an Ort und Stelle. – Schriftenreihe der Schutzkommission beim Bundesminister des Innern, Bundesamt für den Zivilschutz 8.

HABERER, K. & DREWS, M. (1993): Beiträge zur dezentralen Trinkwasserversorgung, Teil 2: Untersuchungen über Maßnahmen zur Nutzbarmachung kontaminierter Wässer und deren Analyse möglichst an Ort und Stelle. – Zivilschutz-Forschung, Neue Folge, Band 15, Bundesamt für Zivilschutz, Bonn.

HAGENDORF, U., LESCHBER, R., MILDE, G. & NERGER, M. (1986): Erkennung, Ortung und Bewertung von Untergrundkontaminationen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe. – WaBoLu-Hefte 7.

HAMPEL, W. (1979): Wasser – lebensnotwendig – Die Sicherung der Trinkwasserversorgung im Rahmen des Wassersicherstellungsgesetzes. – Zivilschutz-Magazin 7.

HERBERTZ, R. (1981): Mobile Wasseraufbereitungsanlagen nach dem Prinzip der umgekehrten Osmose. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 2.

HINTERBERGER, J., STREUBEL, U. & SPROCKHOFF, V., H. (1981): Zur Technologie der Trinkwasserentkeimung für Zwecke der Bundeswehr. – GWF Wasser/Abwasser 5.

HÖHER (1973): Der Plan nach dem Wassersicherstellungsgesetz. – Lehrumdruck des Bundesamtes für Zivilschutz 15. 09.

KÖRDEL, W. & WAHLE, U. (1990): Pilotprojekt zur Entwicklung eines allgemeinen Analyseschemas für organische Chemikalien im Boden. – Forschungszentrum Jülich Zentralbibliothek.

LASKE, C. & OEHLER, K. E. (1983): Trinkwasserbevorratung im Beutel. – GWF Wasser/Abwasser 4.

MERKL, G. H. (1985): Notwasserversorgung (Teil 1) – Bemerkungen zur Wasserversorgung im Notstandsfall. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 6.

MERKL, G. H. (1985): Notwasserversorgung (Teil 2) – Bemerkungen zur Wasserversorgung im Notstandsfall. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 7.

MUTSCHMANN, J. & STIMMELMAYR, F. (1983): Taschenbuch der Wasserversorgung. – Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

NORMANN-SCHMIDT, S. (1991): Adsorptionsverhalten polarer organischer Mikroverunreinigungen in Aktivkohlefiltern. – Vom Wasser 76.

RECKE, M., LEMM, E. & SCHÜTTLER, U. (1992): Untersuchungen zur dauerhaften Festlegung von Schwermetallen in natürlichen Filtersystemen unter besonderer Berücksichtigung saurer Niederschläge. – Umweltbundesamt (UBA)-Forschungsbericht W 102 02 607 Berlin.

RHEINISCH-WESTFÄLISCHES INSTITUT FÜR WASSERCHEMIE UND WASSERTECHNOLOGIE GmbH (1990): Probleme der Öffentlichen Wasserversorgung mit metallischen Spurenstoffen. – Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH 5.

ROEBER (1976): Bedeutung und Grundsätze des Wassersicherstellungsgesetzes in der Wasserwirtschaft. – Lehrumdruck des Bundesamtes für Zivilschutz 15.07.1.

ROEBER (1976): Die verwaltungsmäßige Durchführung des Schwerpunktprogramms „Sicherstellung der Trinkwassernotversorgung“. – Lehrumdruck des Bundesamtes für Zivilschutz 15.07.03.

SONTHEIMER, H. (1991): Trinkwasser aus dem Rhein – Bericht über ein Verbundvorhaben zur Sicherheit der Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat. – Academia-Verlag, Sankt Augustin.

SUCH, W. (1976): Katastrophenabwehr und -planung in der öffentlichen Wasserversorgung. – Lehrumdruck des Bundesamtes für Zivilschutz 15.13.

SUCH, W. (1981): Der Instandsetzungsdienst des Technischen Hilfswerks. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 11.

SUCH, W. (1983): Vorsorge für Notstände und Katastrophen in der öffentlichen Wasserversorgung. – Zivilverteidigung 1.

SUCH, W. (1983): Wassersicherstellung im Verteidigungsfall. – Zivilverteidigung 2.

SUCH, W. (1983): Notbrunnen – vom Stromnetz unabhängig. – Zivilschutz-Magazin 4.

SUCH, W. (1983): Mobile Trinkwasseraufbereitungsanlagen. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 6.

SUCH, W. (1984): Neue Entwicklungen für die Trinkwasser-Notversorgung nach dem Wassersicherstellungsgesetz. – Wasserwirtschaft 6.

SUCH, W. (1985): Im Vergleich zum Nachbarn: Trinkwasser-Notversorgung in den Niederlanden. Zivilschutz-Magazin 9.

SUCH, W. & BERTEL, B. (1984): Transportable Faltbehälter zur Trinkwasser-Notversorgung. – Zivilschutz-Magazin 1.

SUCH, W. & HAMPEL, W. (1979): Vorsorgeplanung und Maßnahmen zur Trinkwassernotversorgung. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 8.

SUCH, W. & HAMPEL, W. (1981): Entwicklung und Stand der Trinkwasser-Notversorgung in der Bundesrepublik nach dem Wassersicherstellungsgesetz. – GWF Wasser, Abwasser H. 9.

SUCH, W. & HAMPEL, W. (1982): Vorsorgemaßnahmen zur Trinkwasser-Notversorgung und zum großräumigen Ausgleich nach dem Wassersicherstellungsgesetz im Zukunftsinvestitionsprogramm. – Brunnenbau, Bau von Wasserwerken, Rohrleitungsbau (bbr) 9.

SUCH, W. & KEIL, R. (1985): Stand der Vorsorgemaßnahmen zur Trinkwasser-Notversorgung nach dem Wassersicherstellungsgesetz. – Zivilschutz-Magazin 5.

STADTWERKE WIESBADEN AG (HRSG.) (1990): Analytik und Bewertung von Pflanzenschutzmitteln in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser. – ESWE-Schriftenreihe 1.

STADTWERKE WIESBADEN AG (1991): Strategien zur Vermeidung der Trinkwasserbelastung durch Pflanzenschutzmittel. – ESWE-Schriftenreihe 3.

TRÜEB, E. (1982): Notstandswasserversorgung für die Schweiz. – AC Tiefbau 14.

WOLFSKEHL (1973): Probleme der Wassergewinnung bei ABC-Gefährdung aus Flüssen und aus stehenden Gewässern. – Lehrumdruck des Bundesamtes für Zivilschutz 15.01 a.

VIII. Die Autoren

Klaus Haberer
Professor Dr., Diplom-Chemiker
ehem. Geschäftsführender Direktor des ESWE-Instituts für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Wiesbaden

Uta Böttcher
Diplom-Geologin
ehem. wissenschaftliche Mitarbeiterin am ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Wiesbaden

Zivilschutz-Forschung

Schriftenreihe der Schutzkommission beim Bundesminister des Innern
Herausgegeben vom Bundesamt für Zivilschutz

Bisher erschienen:

Band 1
Schutzkommission beim Bundesminister des Innern vergriffen
25 Jahre Forschung für den Zivil- und Katastrophenschutz
1975, 124 Seiten, 9 Abb.
ISBN 3-7894-0038-6

Band 2
H. Muth und H. Pauly
Beiträge zur Frage der Erholung von Strahlenschäden
1975, 108 Seiten, 69 Abb.
ISBN 3-7894-0039-4

Band 3
Rainer Lesch
Strahlenempfindlichkeit und die akute und chronische Strahlenschädigung der Leber
1976, 128 Seiten, 39 Abb., 14 Tabellen
ISBN 3-7894-0048-3

Band 4
Hartwig Schönborn
Untersuchungen zu Therapie und Prognose des Kreislaufschocks beim Menschen
1976, 160 Seiten, 46 Abb., 14 Tabellen
ISBN 3-7894-0048-3

Band 5
Otfried Messerschmidt
Kombinationsschäden als Folge nuklearer Explosionen
1977, 64 Seiten, 23 Abb.
ISBN 3-7894-0055-6

Band 6
Anke Kindt und Ernst-Ludwig Sattler
Literaturübersicht zur Frage der Erholung nach Ganzkörperbestrahlung vergriffen
1977, 64 Seiten, 2 Abb., 7 Tabellen
ISBN 3-7894-0058-0

Band 7
Joachim Steinert
Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesbeton aus dem Wassereindringverhalten
1977, 64 Seiten, 22 Abb., 13 Tabellen
ISBN 3-7894-0056-4

Band 8
Albert Sittkus und Hans Mönig
Beiträge zur Neutronenwaffe vergriffen
1978, 72 Seiten, 26 Abb., 15 Tabellen
ISBN 3-7894-0061-0

Band 9
J. F. Dirr, J. Kugler, M. C. Laub, K. Schröder
Veränderung von Befinden und Leistung bei einem Bunkerbelegungsversuch
1979, 44 Seiten, 16 Abb., 1 Tabelle
ISBN 3-7894-0062-9

Band 10
Gerhard Weigel
Wirkungen des Luftstoßes von nuklearen und konventionellen Explosionen
1980, 71 Seiten
ISBN 3-7894-0078-5

Band 11
O. Carlowitz, T. Krone, R. Jeschar
Brandgefahrdung von Wohngebieten durch Flächenbrände
1981, 56 Seiten
ISBN 3-7894-0079-3

Band 12
H. Schüssler, H. Pauly, B. Glöbel, H. Muth, E. Oberhausen
Untersuchungen zum Strahlenrisiko
1981, 134 Seiten
ISBN 3-7894-0083-2

Band 13
30 Jahre Schutzkommission – Ausgewählte Vorträge
1981, 150 Seiten, 12 Abb.
ISBN 3-7894-0084-1

Band 14
Lars Clausen und Wolf R. Dombrowsky
Einführung in die Soziologie der Katastrophen vergriffen
1983, 209 Seiten, 10 Abb., 9 Tabellen
ISBN 3-7894-0090-4

Band 15
Ulmer Vorträge – Festschrift für Franz Gross
1983, 145 Seiten, 45 Abb., 10 Tabellen
ISBN 3-7894-0091-2

Band 16
M. Ackenheil, M. Albus, R. R. Engel und H. Hippius
Streß und Individuum
1984, 111 Seiten, 32 Abb., 6 Tabellen
ISBN 3-7894-0092-0

Band 17
H. Mönig, O. Messerschmidt, C. Streffer
Chemischer Strahlenschutz bei Säugetieren und beim Menschen
1984, 127 Seiten, 18 Abb., 12 Tabellen
ISBN 3-7894-0096-3

Band 18
Forschungen für den Zivil- und Katastrophenschutz 1975-1985
1986, 114 Seiten
ISBN 3-7894-0097-1

Band 19
Beiträge zur Wirkung von Kernwaffen
1988, 64 Seiten, zahlreiche Abb. und Tabellen

Band 20
Beiträge zur Katastrophenmedizin
1988, 64 Seiten

Band 21
Arbeiten aus dem „Fachausschuß II: Radioaktive Niederschläge“
1988, ca. 240 Seiten, zahlreiche Abb. und Tabellen vergriffen

Band 22
G. Schmidt, R. Zechetal.:
Organophosphate
Biochemie – Toxikologie – Therapie
1988, 184 Seiten, zahlreiche Abb.
und Tabellen

Neue Folge

Band 1
Lars Clausen und Wolf R. Dombrowsky
Zur Akzeptanz staatlicher Informationspolitik vergriffen
bei technischen Großunfällen und Katastrophen
1990, 115 Seiten, Broschur

Band 2
Gerfried Hehn
Gammastrahlung aus radioaktivem Niederschlag vergriffen
Berechnung von Schutzfaktoren
1990, 66 Seiten, Broschur

Band 3
Burkhard Lommler, Eberhard Pitt, Arthur Scharmann und Rolf Simmer
Der Nachweis schneller Neutronen in der vergriffen
Katastrophendosimetrie mit Hilfe von
Ausweisen aus Plastikmaterial
1990, 66 Seiten, Broschur

Band 4
Wolf R. Dombrowsky
Computereinsatz im Zivil- und Katastrophenschutz vergriffen
Möglichkeiten und Grenzen
1991, 94 Seiten, Broschur

Band 5
Rudolf E. Grillmaier und Franz Kettenbaum
Strahlenexposition durch Ingestion von radioaktiv
kontaminiertem Trinkwasser
1991, 104 Seiten, Broschur

Band 6
Otfried Messerschmidt und Alfons Bitter
Neutronenschäden
Untersuchungen zur Pathophysiologie,
Diagnostik, Prophylaxe und Therapie
1991, 96 Seiten, Broschur

Band 7
Ernst Pfenninger und Friedrich Wilhelm Ahnefeld
Das Schädel-Hirn-Trauma
Klinische und tierexperimentelle
Untersuchungen zur Pathogenese und neuen Behandlungsansätzen
im Rahmen der Katastrophenmedizin vergriffen
1991, 208 Seiten, Broschur

Band 8
Beiträge zur dezentralen Trinkwasserversorgung in Notfällen
Teil I: Klaus Haberer und Ursula Stürzer vergriffen
Einfache anorganische und radiologische Methoden zur
Wasseruntersuchung an Ort und Stelle
1991, 78 Seiten, Broschur

Band 9
39. und 40. Jahrestagung der Schutzkommission beim
Bundesminister des Innern – Vorträge -
1993, 264 Seiten, Broschur

Band 10
Wolf R. Dombrowsky
Bürgerkonzeptionierter Zivil- und Katastrophenschutz
Das Konzept einer Planungszelle Zivil- und Katastrophenschutz
1992, 79 Seiten, Broschur

Band 11
Beiträge zur Katastrophenmedizin:
1.1. L. Schweiberer et al.: Korrelation biochemischer und klinischer Parameter mit dem morphologischen Verletzungsmuster bei schweren Mehrfachverletzungen als Grundlage der kausalen Therapie
1.2 M. Siebeck et al.: Sekundäres Organversagen im Tierversuch ...
IL Karlheinz Schmidt et al.: Liposomale Wirkstoffsysteme in der Behandlung des progressiven Lungenversagens
III. Horst Finger: Untersuchungen zur Steigerung der unspezifischen Resistenz gegenüber bakteriellen Krankheitserregern unter besonderer Berücksichtigung von hochresistenten Bakterien
1993, 135 Seiten, Broschur

Band 12
Biologische Dosimetrie
I. Hans Mönig, Wolfgang Pohlit, Ernst Ludwig Sattler:
Einleitung: Dosisabschätzung mit Hilfe der Biologischen Dosimetrie
IL Hans Joachim Egner et al.: Ermittlung der Strahlenexposition aus Messungen an Retikulozyten
III. Hans Mönig, Gerhard Konermann: Strahlenbedingte Änderung der Chemilumineszens von Granulozyten als biologischer Dosisindikator
IV. Paul Bidon et al: Zellmembranänderungen als biologische Dosisindikatoren. Strahleninduzierte Membranänderungen im subletalen Bereich. Immunbindungsreaktionen an Lymphozyten
1993, 206 Seiten, Broschur

Band 13
H. Mönig, W. Oehlert, M. Oehlert, G. Konermann
Modifikation der Strahlenwirkung und ihre Folgen für die Leber
1993, 90 Seiten, Broschur

Band 14
Beiträge zu Strahlenschäden und Strahlenkrankheiten
I. H. Schüßler: Strahleninduzierte Veränderungen an Säugetierzellen als Basis für die somatischen Strahlenschäden
IL K. H. von Wangenheim, H.-P. Peterson, L. E. Feinendegen: Hämopoeseschaden, Therapieeffekte und Erholung
III. T. M. Fliedner, W. Nothdurft: Präklinische Untersuchungen zur Beschleunigung der Erholungsvorgänge in der Blutzellbildung nach Strahleneinwirkung durch Beeinflussung von Regulationsmechanismen
IV. G. B. Gerber: Radionuklid Transfer
1993, 268 Seiten, Broschur

Band 15
Beiträge zur dezentralen Trinkwasserversorgung in Notfällen
Teil IL Klaus Haberer und Monika Drews
1. Einfache organische Analysenmethoden
2. Einfache Aufbereitungsverfahren
1993, 144 Seiten, Broschur

Band 16
Fr. Ed. Müller, W. König, M. Köller
Einfluß von Lipidmediatoren auf die Pathophysiologie der Verbrennungskrankheit
1993, 42 Seiten, Broschur

Weitere Bände in Vorbereitung

Die Bände können kostenlos bezogen werden bei:
Bundesamt für Zivilschutz – Referat IL 4 – Deutschherrenstraße 93-95
53177 Bonn-Bad Godesberg