



Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.3

– Fachliche Hintergrundinformationen –
Vergleich von Untersuchungsmethoden





Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.3

– Fachliche Hintergrundinformationen –
Vergleich von Untersuchungsmethoden

Impressum

Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen – Anhang 2.3 Vergleich von Untersuchungsmethoden

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: (08 21) 90 71-0
Fax: (08 21) 90 71-55 56
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de

Bearbeitung/Text/Konzept:

Alexander Schwendner
LGA Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH
Tillystraße 2
90431 Nürnberg
Tel.: (0911 655-5620
Fax: (0911) 655-5699
E-Mail: geo@lga.de
Internet: www.lga-geo.de

Redaktion:

LfU Referat 95 "Altlasten, schädliche Bodenveränderungen"

Bildnachweis:

Alexander Schwendner - LGA Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH

Stand:

September 2009

Diese Druckschrift wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Sofern in dieser Druckschrift auf Internetangebote Dritter hingewiesen wird, sind wir für deren Inhalte nicht verantwortlich.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1 Einführung	8
2 Modellstandorte	9
3 Probenahme und Untersuchungsverfahren	10
3.1 Methanol-Extrakt (10 g)	11
3.2 Methanol-Extrakt (10 g) - gemörsert	11
3.3 Methanol-Extrakt (200 g)	11
3.4 Eluat n. SCHWENDNER/HAAS	12
3.5 S4-Eluat	12
3.6 Wannenuelat	12
3.7 Muldenelat	13
3.8 Zylinderersuche	15
3.9 Vorabinweise zu den einzelnen Untersuchungsverfahren	18
4 Ergebnisse und Interpretation	20
4.1 Standort MF	20
4.1.1 Schurf 1	21
4.1.2 Schurf 2	32
4.1.3 Schurf 3	32
4.1.4 Schurf 4	33
4.1.5 Schurf 5	35
4.1.6 Schurf 6	36
4.2 Standort SD	36
4.2.1 Schurf 1	37
4.2.2 Schurf 2	38
4.2.3 Schurf 3	38
4.2.4 Schurf 4	39
4.2.5 Schurf 5	39
4.2.6 Schurf 6	40
4.2.7 Schurf 9	41

5	Folgerungen	42
5.1	Inhomogenität der Stoffverteilung	42
5.2	Belastungsgrad	42
5.3	Eignung der Verfahren	42
5.4	Nachgewiesene STV-Konzentrationen / STV-Mengen	45
6	Fazit	49
6.1	Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Emissionspotenzials	49
6.2	Untersuchungsverfahren für die Sickerwasserprognose	50
6.3	Ergänzende Ergebnisse aus aktuellen Untersuchungen	56
7	Schlussbetrachtung	60

Zusammenfassung

Die Erkundung von Sprengstoffkontaminationen auf Sprengplätzen ist generell durch eine **heterogene Verteilung** der Explosivstoffreste im Boden erschwert. Die Heterogenität gewinnt für Untersuchungsergebnisse umso mehr an Bedeutung, je kleiner die Bodenmengen sind, die entnommen und analysiert werden. Bei einer modellhaften Untersuchung im Rahmen des vorliegenden Projekts sollten alternative Untersuchungsverfahren die Einflüsse der jeweiligen Untersuchungsmethodik auf den Befund aufzeigen.

Das Bodenmaterial aus 13 Schürfgruben zweier Standorte wurde zum einen mit den Standardverfahren „**Methanol-Extrakt**“ (10 g bzw. 200 g Boden mit 20 ml bzw. 400 ml Methanol = 1:2 extrahiert) und „**S4-Eluat**“ (100 g Boden mit 1.000 ml deionisiertem Wasser = 1:10 eluiert) untersucht. Zum anderen wurde ein „**Wanneneluat**“ (20 kg Boden mit 20 l Wasser = 1:1 eluiert) und ein „**Eluat nach SCHWENDNER/ HAAS**“ (200 g Boden mit 750 ml Wasser = 1:3,75 eluiert) sowie als Großversuche ein „**Muldeneluat**“ (etwa 5 t Boden mit 0,8 m³ Wasser = 6:1 eluiert) durchgeführt. Zur ergänzenden Simulation der Auslaugung von Sprengtrichtern mit Niederschlagswasser dienten Versuche, bei denen Bodenmaterial in **Auslauf-Säulen** von 1 bis 3 m Länge eingebaut und diskontinuierlich bewässert wurde. Im Ergebnis ist Folgendes festzustellen:

In 100% der Bodenproben, die an den insgesamt 13 untersuchten Schürfen entnommen wurden, konnten mit mindestens einem, meist aber mit mehreren der angewendeten Verfahren positive STV-Nachweise erbracht werden. Die Konzentrationsniveaus sind überwiegend als hoch einzustufen. In allen Proben waren Hexogen und TNT sowie dessen Metabolite (ADNT) nachzuweisen. Dies belegt die bei der Auswertung verschiedener Gutachten (Anhang 2.1) gemachten Erfahrungen, dass bei der Sprengung von größeren Mengen an Munition auch nachweisbare Rückstände verblieben sind.

Pulvertypische Parameter (Nitroglycerin, Diethylenglykoldinitrat, Diphenylamin, Dinitrotoluole, Phthalate) traten analytisch nicht in Erscheinung, obwohl Pulverreste bzw. angesprengte Kartuschhülsen auf beiden Standorten visuell vorhanden waren. Dies deutet darauf hin, dass diese teils gut wasserlöslichen und im Boden teilweise mobilen Zusätze in der Nitrocellulose-Matrix der Pulver gebunden sind.

Die getesteten Analyseverfahren zeichnen sich durch eine unterschiedliche „**Nachweisstärke**“ aus. Hexogen konnte mit dem „Methanol-Extrakt“ (ME) in der hier durchgeführten Form und mit der hier erreichten Nachweisgrenze (0,1 mg/kg) in keiner der untersuchten Proben analytisch erfasst werden. TNT war dagegen mittels Methanol-Extrakt relativ häufig nachweisbar. Dies ist auch dadurch bedingt, dass insbesondere Hexogen und die TNT-Metabolite im Boden oft in einem Konzentrationsbereich vorhanden sind, der unterhalb der Nachweisgrenze des Methanol-extrakts liegt. Mit den empfindlicheren Eluatverfahren ist jedoch in der Regel ein Nachweis möglich. Da insbesondere Hexogen aufgrund seiner hohen Mobilität auch bei Feststoffgehalten unterhalb der üblichen Bestimmungsgrenze des Methanolextrakts (0,1 mg/kg) eine Gefahr für das Grundwasser darstellt, ist die Durchführung von Eluatuntersuchungen bei Sprengplätzen unverzichtbar.

Die verschiedenen hier angewandten Eluat-Untersuchungsverfahren lieferten z. T. erheblich **unterschiedliche Stoffkonzentrationen für gleiche Probenahmeorte**. Dies ist einerseits auf die inhomogene Verteilung der STV im Boden zurückzuführen; trotz sorgfältiger Probenahme und Probenhomogenisierung gelang die Gewinnung von einheitlich belastetem Probenmaterial nicht immer. Andererseits zeigt der Vergleich der Verfahren, dass auch die Probenaufbereitung

und die Bedingungen bei der Elution einen erheblichen Einfluss auf die Freisetzungsraten und damit auf die sich im Eluat einstellenden Konzentrationen haben. Dies muss bei der Entnahme von Probenmaterial auf Sprengplätzen und der Wahl des Untersuchungsverfahrens berücksichtigt werden.

Für eine **Sickerwasserprognose** muss bei Sprengtrichtern die Konzentration des Sickerwassers, das den Trichtergrund verlässt, bestimmt bzw. abgeschätzt werden. Die direkte Untersuchung von Sickerwasser stellt dabei das optimale Verfahren dar. Die im Sickerwasser ermittelte Konzentration kann in der Regel mit den Konzentrationen am Ort der Probenahme gleichgesetzt werden. Sofern eine Beprobung von Sickerwasser nicht möglich ist, müssen die Konzentrationen am Ort der Probenahme anhand von Eluatanalysen geeigneter Bodenproben abgeschätzt werden.

Die geprüften Verfahren lassen sich zusammenfassend wie folgt bewerten:

Die Untersuchungen der **Originalsubstanz mittels Methanolextrakt (ME)** zeigen, dass einerseits das Verfahren in der derzeitigen Ausführung (übliche Bestimmungsgrenze 0,1 mg/kg) zu unempfindlich ist und dass andererseits die ermittelten Konzentrationen sehr starken Schwankungen unterliegen. Dies ist in erster Linie auf die heterogene Verteilung der STV im Boden und die geringe Analysenmenge zurückzuführen, die beim ME extrahiert wird. Der Methanolextrakt ist als Untersuchungsmethode zur Feststellung von Belastungen der Originalsubstanz auf Sprengplätzen **nur bedingt geeignet** und ohne Anreicherung des Extrakts bzw. Erniedrigung der Nachweisgrenze nicht bzw. nur unter Vorbehalt zu empfehlen. Sofern Feststoffgehalte mittels Methanolextrakt ermittelt werden, ist dringend anzuraten, Doppelt- oder Dreifachbestimmungen durchzuführen. Auch bei einem negativen Befund des Methanolextrakts kann in der Regel nicht davon ausgegangen werden, dass im Boden von Sprengtrichtern keine Sprengstoffe vorhanden sind; meist sind Positivnachweise erst mittels wässriger Eluatverfahren möglich.

Das „**Muldeneluat**“ wird trotz der zumindest teilweise als plausibel anzusehenden Konzentrationen an STV nicht als Untersuchungsverfahren empfohlen, da es sehr aufwändig ist und das Vermischen von Elutionsmittel (Wasser) und Boden technisch vor Ort nicht ausreichend möglich ist.

Die „**Auslauf- Zylinderversuche**“ sollten aufgrund theoretischer Überlegungen zumindest den zeitweise im Feld gegebenen Bedingungen entsprechen, da die natürliche Durchsickerung des Bodens und das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis prinzipiell realitätsnäher simuliert werden als bei den Schüttel- bzw. Rührversuchen. Die z. T. sehr hohen Hexogenkonzentrationen sind darauf zurückzuführen, dass sehr wenig Wasser mit sehr viel Boden in Berührung kommt. Die Zylinderversuche in der durchgeführten Form sind als Grundlage für eine Sickerwasserprognose jedoch nicht zu empfehlen, da sie sehr aufwändig sind und die Reproduzierbarkeit bisher nicht geprüft wurde.

Das „**DEV-S4-Eluat**“ (1:10-Eluat) verwendet in der Regel 100 g Boden als Analysenmenge und weist dadurch eine höhere Repräsentativität gegenüber dem Standard-Methanolextrakt auf. Das Verfahren eignet sich sehr gut, um die mobilisierbaren Anteile zu bestimmen. Da sich das S4-Elutionsverfahren in der konventionellen Altlastenbearbeitung bisher bewährt hat und die Vorgehensweise festgelegt ist, wird dieses Verfahren bis auf weiteres zur Untersuchung von Sprengplätzen empfohlen. Für die Abschätzung der Sickerwasserkonzentration am Ort der Probenahme mittels S4-Eluat ist jedoch zu berücksichtigen, dass das geringe Feststoff / Flüssigkeitsverhältnis zu einer deutlichen Verdünnung und somit eher zu Minder- als Mehrbefunden führen kann.

Weiterhin kann die intensive mechanische Beanspruchung eine erhebliche Beeinflussung der Freisetzung von STV sowie ggf. des Adsorptionsverhaltens des Bodens zur Folge haben.

Das „**Eluat nach SCHWENDNER/HAAS**“ verwendet 200 g Boden und 750 ml Wasser (Feststoff / Flüssigkeitsverhältnis von 1:3,75). Das Freisetzungsverhalten und die Adsorptionseigenschaften des Bodens werden durch das nur einstündige Schütteln in geringerem Maß als beim S4-Eluat beeinflusst. Die im **S4-Eluat** und im **Eluat nach SCHWENDNER/HAAS** gemessenen STV-Konzentrationen liegen jedoch häufig nahe beieinander, sodass ein wesentlicher Vorteil des SCHWENDNER/HAAS-Verfahrens derzeit nicht erkennbar ist.

Das „**Wanneneluat**“ mit einem Feststoff / Flüssigkeitsverhältnis von 1:1 kommt natürlichen Verhältnissen deutlich näher als das DEV-S4- (1:10) oder das SCHWENDNER/HAAS-Verfahren (1:3,75). Die große Analysenmenge von 5 bis 20 kg erhöht zudem die Repräsentativität gegenüber den anderen Verfahren. Daher kann das Wanneneluat in Ergänzung zum S4-Eluat zur Anwendung kommen. Eine Verlängerung der Wannenstandzeit auf maximal 96 h und die Entnahme von drei zeitlich gestaffelten Proben (nach 24 h, 48 h und 96 h) kann unter Umständen zusätzliche Informationen zum Freisetzungs- bzw. Adsorptionsverhalten liefern.

Da die Eluat-spezifischen Versuchsbedingungen die sich in den Eluaten einstellenden Konzentrationen beeinflussen, müssen die ermittelten Ergebnisse stets im gesamten Kontext und unter Berücksichtigung der örtlichen Gegebenheiten interpretiert und bewertet werden. Dabei sind im Rahmen der Sickerwasserprognose bzw. der Emissionsabschätzung nach Möglichkeit auch Sicker- und Grundwasserproben in die Bewertung einzubeziehen.

Anhand künftiger Erfahrungen bei der Sickerwasserprognose insbesondere im Vergleich mit tatsächlich am Trichteruntergrund angetroffenen Sickerwasserkonzentrationen ist die Belastbarkeit der angewandten Eluatverfahren zu überprüfen.

1 Einführung

Rückstände aus Sprengungen sind räumlich extrem heterogen im Boden verteilt. Dies konnten Untersuchungen in den USA zeigen (Anhang 2.2). Die Ursachen dafür liegen im speziellen Prozess des Schadstoffeintrags nach einer detonativen Umsetzung, der mit üblichen Schadstoffszenarios im Altlastenbereich nicht vergleichbar ist. Die Herangehensweise für die Prüfung bodenschutzrechtlicher Fragestellungen muss diesen besonderen Bedingungen auf Sprengplätzen angepasst werden. Allerdings kann derzeit kaum auf Erfahrungen zurückgegriffen werden, inwieweit die konventionellen Methoden der Altlastenerkundung den speziellen Anforderungen der Sprengplätze gerecht werden. Der nachfolgend beschriebene Methodenvergleich soll weitere Grundlagen dafür schaffen.

Zur Erhöhung der Aussagesicherheit ist bei der Sprengplatzerkundung vor allem auf die Entnahme größerer Probenmengen zu setzen. Nur wenn die Repräsentativität der entnommenen Teilmenge bzw. des entnommenen Probenguts gewährleistet ist, lassen sich reproduzierbare und damit belastbare Ergebnisse erzielen. Prinzipiell gilt im Feld:

- Je mehr Probengut (über Einzelproben) entnommen wird, desto größer ist die Repräsentativität der Gesamtmischprobe. Dies konnte durch US-Studien gezeigt werden (Anhang 2.2).

Vor der Einengung der Rohprobe¹⁾ auf die Laborprobe²⁾ muss das Material homogenisiert werden. Da die Sprengstoff-Rückstände auch in Partikelform vorliegen, kann aber selbst bei gut mischbaren, sandigen Böden oft keine ausreichende Homogenität der entstehenden Mischprobe erreicht werden. Das Problem wird umso größer, je bindiger das Probengut ist. Der Effekt setzt sich über die Laborprobe bis zur Analysenprobe³⁾ fort. Prinzipiell gilt auch hier:

- Je größer die Analysenprobe, desto weniger Einfluss haben die Inhomogenitäten der Laborprobe auf die Repräsentativität des Ergebnisses.

Die Repräsentativität kann natürlich auch durch die Untersuchung von Parallelproben überprüft werden. Dies ist in der Praxis jedoch (bisher) die Ausnahme.

Im Rahmen der Arbeitshilfe wurden zwei Sprengplätze (Standorte MF und SD⁴⁾) modellhaft untersucht. Hierbei kamen die konventionellen Untersuchungsmethoden „Methanol-Extrakt“ und „S4-Eluat“ (1:10) gemeinsam mit alternativen Untersuchungsverfahren zur Anwendung. Um den Einfluss der heterogenen Verteilung von Explosivstoffresten auf Analyseergebnisse auszuloten, arbeiten die angewandten Alternativverfahren vor allem mit größeren Analysenmengen. Im Folgenden sind die Versuche und die Prüfergebnisse dargestellt und hinsichtlich Aussagekraft und Vergleichbarkeit der Verfahren bewertet. Es werden Anwendungsempfehlungen gegeben. Ein besonderer Aspekt liegt hierbei auf die Verwendbarkeit von Messergebnissen für die Sickerwasserprognose.

¹ Rohprobe: gesamtes Probengut (Misch-/Sammelprobe) als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer Laborprobe

² Laborprobe: i. S. der LAGA PN98 Probenmaterial, das für die Durchführung der Untersuchung(en) an das Labor geht

³ Analysenprobeprobe: i. S. der LAGA PN98 der Anteil des Probenmaterials, der tatsächlich für die chemische Untersuchung verwendet wird

⁴ Standorte werden vereinbarungsgemäß anonymisiert.

2 Modellstandorte

Der **Standort MF** ist ein ehemaliger US-Sprengplatz. Die historischen Dokumente lassen erkennen, dass es sich, sowohl was die vernichteten Munitionsarten als auch was die gesprengten Mengen betrifft, um einen „durchschnittlichen“ Sprengplatz gehandelt hat. Das Sprengfeld war rechteckig und bestand aus vier Trichterreihen zu je zehn Sprengtrichtern. Sechs davon wurden im Rahmen des Methodenvergleichs mit einem Bagger näher untersucht.

Die Baggerschürfe erschlossen sandige, stark tonige Schluffe, deren „körniges“ breckziöses Aussehen typisch ist für bindiges Erdreich, das Sprengungen ausgesetzt war. Die Einblicke in den Boden lassen darauf schließen, dass die 40 zwei bis vier Meter tiefen Trichter vermutlich nahezu vollständig mit Auswurf rückverfüllt worden sind.

Gemäß Geologischer Karte stehen auf dem Standort Myophorienschichten (Mittlerer Keuper, Trias) im Übergangsbereich zum Unteren Keuper an. Hierbei handelt es sich um ein rund 50 m mächtiges Schichtpaket aus grauen bis rotviolett Tonsteinen, die von Steinmergellagen unterbrochen sind. Die Tonsteine weisen einen hohen Illit-Gehalt auf.

Der **Standort SD** ist zunächst von US-Truppen, dann auch kurzzeitig von der StEG zur Munitionsvernichtung genutzt worden. Zurück blieben 50 teilweise verstreut liegende Trichter. Neun davon wurden im Rahmen des Methodenvergleichs näher untersucht. Einige erwiesen sich als ungewöhnlich flach. Der Bagger schloss sehr unterschiedliche, teils externe Verfüllungen⁵ auf, sodass der ursprünglich vorgesehene Untersuchungsumfang zum Teil reduziert wurde.

Gemäß Geologischer Karte von Bayern besteht der natürliche Untergrund bei diesem Standort aus quartären Schmelzwasserschottern.

3 Probenahme und Untersuchungsverfahren

Für die Durchführung der vergleichenden Untersuchungen mussten Sprengtrichter geöffnet und ausreichend Probenmaterial möglichst einheitlicher Qualität entnommen werden. Die Entnahmemethode war dafür so zu gestalten, dass geringe Probenmengen, wie sie für die konventionellen Laborverfahren benötigt werden (maximal 1- 2 kg), möglichst identische Kontaminationen enthielten wie die weit- aus größeren Probenmengen für die Feldversuche (90 – 5.000 kg). Gleichzeitig waren Sicherheitsanforderungen einzuhalten. Am besten geeignet für die Entnahme der Proben erschien deswegen ein Bagger. Zum Öffnen der ausgewählten Trichter hob der Bagger stets zunächst den Oberboden ab und lagerte ihn getrennt. Danach grub er den Schurf bis zum Erreichen des natürlichen Untergrunds.

Aus Sicherheitsgründen war die Entnahme von Proben erst bei der Rückverfüllung eines Schurfs möglich. Vom schrumpfenden Haufwerk wurde hierbei schrittweise mittels Kelle eine größere Menge von Probengut genommen und in eine 90 Liter Kunststoff-Wanne gegeben. Besonderes Augenmerk lag stets darauf, dass das Material von vielen verschiedenen Stellen des Aushubs stammte.

Zur Gewährleistung vergleichbarer Ausgangsbedingungen war es notwendig, die Kunststoffwanne mit der Rohprobe auf einer digitalen Präzisionswaage (*Mettler Toledo VIPER SW35 IntCal*) zu wiegen und die Probenmasse auf (zunächst) 30 kg zu verringern. Anschließend fand über mehrere Minuten Dauer eine intensive Homogenisierung der Rohprobe mittels Spaten statt. Hierbei wurde auch versucht, vorhandene Bodenaggregate zu zerteilen. Am Standort MF war dies auf Grund des bindigen Bodenmaterials nur sehr eingeschränkt möglich, weil das Probengut am Boden der Wanne festklebte. Im weiteren Fortgang der Probenahme wurde deswegen die entnommene Bodenmenge auf rund 20 kg reduziert, die sich besser homogenisieren ließen.

Aus der homogenisierten Rohprobe entnahm der Probennehmer an möglichst vielen Stellen kleine Teilproben, die in Glasbehältern mit einem Liter Inhalt und Schraubverschluss zu Laborproben mit jeweils etwa 2 kg Masse vereint wurden. Bis zur Überführung ins Labor lagerten die Gläser mit den Laborproben zunächst in Kühlboxen auf der Baustelle und danach in einem gekühlten Probenlager.

Nach Überführung ins Analysenlabor dienten die Laborproben für die Untersuchungen der Stoffgehalte in der Originalsubstanz bzw. im Eluat (Methanol-Extrakte, Labor-Eluate). Dazu wurde die Laborprobe von ca. 2 kg Masse zunächst aus dem Probengefäß in eine Edelstahlschüssel entleert und fünf bis zehn Minuten lang mit einem Löffel homogenisiert. Wegen seiner bindigen Eigenschaften ließ sich aber insbesondere der Boden vom Standort MF erneut nur stark eingeschränkt homogenisieren. Auch hier verklebte das Material beim Mischen.

Etwa 20 kg Bodenmaterial, das nach Entnahme der Proben für die Laborversuche in der Wanne zurückblieb, wurden zur Durchführung der nachfolgend als „Wanneneluat“ bezeichneten Versuche verwendet. Sie sollten Aufschluss geben, ob sich durch Elution großer Bodenmengen unter „Feldbedingungen“ der Einfluss von Inhomogenitäten im Probengut eliminieren lässt.

Mit einer Versuchsmethode, die im Folgenden als „Muldeneluat“ bezeichnet wird, sollte ergänzend die Kontamination von Wasser beim Durchsickern einer sehr großen Bodenmenge simuliert werden, um eine erste Datengrundlage für zukünftige Sickerwasserprognosen zu schaffen. Dazu entnahm der Bagger beim Rückverfüllen der Schürfe Probengut vom Haufwerk und warf es in eine wannenförmige Kippmulde, wie sie üblicherweise zum Abfalltransport verwendet wird.

Die chemisch-analytischen Untersuchungen wurden mittels HPLC und Diodenarraydetektion durchgeführt. Die Absicherung der Ergebnisse über das UV-Spektrum ist notwendig, um Peaküberlagerungen mit Störsubstanzen zu erkennen. Die Kalibrierung wurde mit externem Standard mittels Referenzsubstanzen regelmäßig vorgenommen. Die Bestimmung von Wiederfindungsraten war nicht Bestandteil des Projektes.

Der Parameterumfang umfasste die Sprengstofftypischen Parameter Hexogen (RDX), Oktogen (HMX), Mononitroso-Hexogen (MNX), Nitropenta (PETN), 1,3-Dinitrobenzol (DNB), 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-A-4,6-DNT) und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-A-2,6-DNT) sowie die Pulvertypischen Parameter Nitroglycerin (NgI), Diphenylamin (DPA), Diethylglycoldinitrat (DEGDN), Ethylenglycoldinitrat (EGDN), 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol (2,4-DNT, 2,6-DNT) und die Phthalate Dimethylphthalat (DMP), Diethylphthalat (DEP), Dipropylphthalat (DPP), Dibutylphthalat (DBP) und Ethylhexylphthalat (EHP).

3.1 Methanol-Extrakt (10 g)

Für die Bestimmung der Feststoffgehalte an STV mit Methanol als Extraktionsmittel, entsprechend dem derzeitigen Basisverfahren bei Untersuchungen auf STV, werden 10 g des homogenisierten Bodenmaterials entnommen, mit 20 ml Methanol versetzt und 15 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde über Blaubandfilter (Porenweite ca. 2 µm) filtriert und im Kühlschrank bei + 4°C verwahrt. Die Methanolextrakte wurden im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen vor der HPLC-Messung nicht eingeeengt. Die Extrakte wurden vor der Messung mit der äquivalenten Menge an Wasser versetzt. Mit einer separaten 10 g-Teilprobe wurde der Trockenrückstand bestimmt und das Ergebnis auf Trockensubstanz bezogen. Die Bestimmungsgrenze dieses Verfahrens lag bei 0,1 mg/kg.

Da nur 10 g der Laborprobe als Analysenmenge verwendet werden, kann bei dieser Methode der Einfluss von Inhomogenitäten sehr groß sein.

3.2 Methanol-Extrakt (10 g) - gemörsert

Parallel zum Methanol-Extrakt 10 g wurden 10 g Boden zur Trocknung mit Natriumsulfat vermengt, in einem Mörser mit einem Stößel zerrieben und dann ebenfalls mit 20 ml Methanol versetzt und 15 Minuten lang im Ultraschallbad extrahiert.

Der Extrakt wurde über Blaubandfilter (Porenweite ca. 2 µm) filtriert und im Kühlschrank bei + 4°C verwahrt. Die Methanolextrakte wurden im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen vor der HPLC-Messung nicht eingeeengt. Die Extrakte wurden vor der Messung mit der äquivalenten Menge an Wasser versetzt. Mit einer separaten 10 g-Teilprobe wurde der Trockenrückstand bestimmt und das Ergebnis aus Trockensubstanz bezogen. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,1 mg/kg.

Mit diesem Versuch sollte überprüft werden, ob das Ultraschallbad allein ausreicht, bei bindigen Böden sämtliche Bodenaggregate bzw. Partikel aufzulösen und die Sprengstoffe vollständig in Lösung zu überführen, oder ob ein zusätzliches Zerreiben weitere Stoffanteile mobilisieren kann.

Auf das ursprünglich vorgesehene Mahlen der Böden musste wegen ihrer bindigen Eigenschaften verzichtet werden.

3.3 Methanol-Extrakt (200 g)

Zur Überprüfung des Einflusses von Inhomogenitäten der Laborproben wurden parallel zu den 10 g-Methanol-Extrakten Analysenproben mit 200 g eingewogen, mit 400 ml Methanol versetzt und 15 Minuten lang im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde über Blaubandfilter (Porenweite ca. 2 µm) filtriert und im Kühlschrank bei + 4°C verwahrt. Die Methanolextrakte wurden im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen vor der HPLC-Messung nicht eingeeengt. Die Extrakte wurden vor der Messung mit der äquivalenten Menge an Wasser versetzt. Mit einer separaten 10 g-Teilprobe wurde der Trockenrückstand bestimmt und das Ergebnis aus Trockensubstanz bezogen. Die Bestimmungsgrenze

grenze liegt bei 0,1 mg/kg.

Der Versuch sollte zeigen, ob abweichende Ergebnisse erzielt werden, wenn die Qualität der Stichprobe durch Erhöhung der Analysenmenge verbessert wird.

3.4 Eluat n. SCHWENDNER/HAAS

Für die Herstellung des wässrigen Eluats nach SCHWENDNER/HAAS wurden 200 g der Laborprobe in eine 1-Liter-Weithalsflasche eingewogen, mit 750 ml destilliertem Wasser versetzt (Mischungsverhältnis von Boden zu Wasser = 1:3,75) und eine Stunde lang geschüttelt. Nach einer Absetzzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wurden mittels Schlauchpumpe 500 ml des dann meist nur noch leicht trüben Überstands abgezogen, ein- bis zweimal über Blaubandfilter filtriert und nach Festphasenextraktion (LichroLut EN) mit 3 ml Acetonitril / Wasser (80/20) extrahiert.

Die Festphase wurde mit 3 ml Methanol, 3 ml Acetonitril und 10 ml Wasser aktiviert. Mit dieser Extraktion können auch polare Nitroverbindungen bestimmt werden. Die Angabe des Untersuchungsergebnisses erfolgt nach Umrechnung in „µg/l“. Die Bestimmungsgrenze liegt bei dieser Methode bei 0,25 µg/l, dies entspricht umgerechnet 1 µg/kg.

Bei der Methode nach SCHWENDNER/HAAS wird die doppelte Analysenmenge wie beim DEV-S4-Eluat verwendet. Dies reduziert den Einfluss von Inhomogenitäten.

3.5 S4-Eluat

Für das Herstellen der „S4-Eluate“ wurden 100 g der homogenisierten Laborprobe mit einem Liter destilliertem Wasser überschichtet und 24 Stunden lang geschüttelt. Das Mischungsverhältnis Boden / Wasser beträgt 1:10. Nach einer Absetzzeit von 6 Stunden bei Raumtemperatur wurden 500 ml des Überstands mittels Schlauchpumpe abgezogen, das Eluat ein- bis zweimal über Blaubandfilter filtriert und nach Festphasenextraktion (LichroLut EN) mit 3 ml Acetonitril / Wasser (80/20) extrahiert.

Die Festphase wurde mit 3 ml Methanol, 3 ml Acetonitril und 10 ml Wasser aktiviert. Die Angabe des Untersuchungsergebnisses erfolgt nach Umrechnung in „µg/l“. Die Bestimmungsgrenze liegt bei dieser Methode bei 0,4 µg/l.

Die Abtrennung der flüssigen von der festen Phase soll entsprechend den Vorgaben der BBodSchV bzw. der DIN nach einer Absetzphase von ca. 15 min. mittels Zentrifuge bzw. Membranfiltration (Porenweite 0,45 µm) erfolgen. Bezüglich der Abtrennschritte und des Filtermaterials wurde von den Vorgaben abgewichen.

3.6 Wannenuelat

Für die „Wannenuelate“ wurden 30 kg homogenisiertes Rohprobenmaterial in einer Kunststoffwanne auf eine Analysenmenge von 20 kg verjüngt (Kontrolle mittels Waage). Dann wurden 20 Liter Leitungswasser aus dem öffentlichen Trinkwassernetz zugegeben (Mischungsverhältnis 1:1) und das Boden-Wassergemisch mittels Spaten mehrere Minuten lang gerührt. Größere Bodenaggregate wurden hierbei durch Einstechen zerkleinert. Die größten Bodenaggregate hatten danach einen maximalen Durchmesser von wenigen cm.

Nach Abdecken der Wannen mit einer UV-dichten Kunststoffolie ruhten die Eluatansätze. Die Absetzzeit war vom Probenahmefortschritt abhängig und lag zwischen 75 Minuten und 19 Stunden. Die am ersten Probenahmetag angesetzten Wannen standen zum Teil über Nacht (Standort MF), die am Nachmittag des zweiten Tags angesetzten Wannen weisen relativ kurze Standzeiten auf. Detaillierte

Angaben sind den Fußnoten der **Tabelle 1** zu entnehmen.

Nach der Ruhephase erfolgte die Entnahme von Eluatproben aus dem Überstand des Eluatansatzes mittels Schöpfbecher. Die Flüssigkeit über dem Probenmaterial war zu diesem Zeitpunkt meist nur noch leicht getrübt. Je Wanne wurden zwei mal ein Liter Eluat in Braunglasflaschen abgefüllt, zunächst in Kühlboxen zwischengelagert und am Abend in ein kühles Probenlager überführt. Für die chemische Untersuchung wurde jeweils ein Liter des Eluats verwendet.

Das Wasser wurde über Blaubandfilter filtriert und mittels Festphasenextraktion (LichroLut EN) mit 3 ml Acetonitril / Wasser 80/20 extrahiert. Die Festphase wurde mit 3 ml Methanol, 3 ml Acetonitril und 10 ml Wasser aktiviert. Die Angabe des Untersuchungsergebnisses erfolgt nach Umrechnung in „ $\mu\text{g/l}$ “. Die Bestimmungsgrenze liegt bei dieser Methode bei 0,2 $\mu\text{g/l}$.

Die „Wanneneluat“ sollten zeigen, ob durch die Elution einer großen Probenmenge im Feld die Repräsentativität der Untersuchungsergebnisse erhöht werden kann.

3.7 Muldeneluat

Ursprünglich war geplant, die Muldenversuche in Kippmulden mit Abläufen durchzuführen, um damit das „Durchsickern“ von kontaminiertem Bodenmaterial zu simulieren. Geeignete Mulden ließen sich aber nicht beschaffen, sodass mit dichten Kippmulden gearbeitet werden musste.



Abb. 1:
„Wanneneluat“ bei
SCH6 (Standort SD).
Nach Zugabe von
Wasser und Vermi-
schen verblieben nur
relativ kleine Bodenag-
gregate.

Bei der Rückverfüllung der Trichter nahm der Baggerführer dazu nach Vorgabe des Projektleiters pro Schurf von verschiedenen Stellen des Haufwerks jeweils acht etwa zur Hälfte gefüllte Baggerschaufeln (insgesamt ca. 5 t), warf sie in die Kippmulde und homogenisierte das Probengut in der Mulde - soweit mittels Baggerschaufel möglich. Die Kippmulde wurde danach aufgenommen und außerhalb der Sicherheitszone abgestellt. Ein Techniker bewässerte die Behälter mit jeweils 800 Liter Trinkwasser aus dem örtlichen Wassernetz.

Nach der Überschichtung mit Wasser wurde das Material nochmals mit der Baggerschaufel so gut wie möglich vermischt. Ein händisches Vermengen mittels Spaten gelang wegen der bindigen Eigenschaften des Probenguts nicht.

Nach dem Ansetzen des Eluats und dem Abdecken der Mulden mit UV-undurchlässiger Folie ruhten die Versuche - je nach Verlauf der Probenahmen - für eine Dauer von 40 Minuten bis 17,25 Stunden. Details sind in den Fußnoten der **Tabelle 1** enthalten.

Nach der Ruhephase hatte sich - wie bei den Wannenversuchen - die Feinfraktion weitgehend abge-

setzt. Daraufhin konnten von verschiedenen Stellen des nur noch leicht trüben Überstands mittels Schöpfbecher zwei Liter Eluat entnommen und in Braunglasflaschen abgefüllt werden. Das Probenhandling und die Aufbereitung erfolgten analog zu den Proben des „Wanneneluats“, die Bestimmungsgrenzen sind dieselben.



Abb. 2:
„Mulden-Eluat“ (SCH6;
Standort MF) vor der
Bewässerung.



Abb. 3:
„Mulden-Eluat“ (SCH6;
Standort MF) nach der
Bewässerung. Nach
einer unterschiedlich
langen Kontaktzeit, die
probenahmetechnisch
bedingt war, wurde der
Überstand mittels
Schöpfbecher beprobt.

Die Möglichkeit einer „plangemäßen“ Versuchsdurchführung bot sich für das Material aus Schurf SCH1 (Standort MF). Bei der Entnahme von Eluat aus der Mulde von Schurf SCH1 wurde am Rand des Muldenbodens ein Loch festgestellt, aus dem Eluat sickerte. In diesem Fall wurden sowohl der

Überstand (Muldeneluat SCH1a) als auch das unten austretende Wasser (Muldeneluat SCH1b) beprobt. Dies bot die Möglichkeit, die ursprünglich geplante Methode (s. o.) mit der Kompromisslösung zu vergleichen.

Die Muldenversuche sollten ursprünglich die STV-Freisetzung einer sehr großen Menge unter möglichst realitätsnahen Verhältnissen (vertikale Durchsickerung) simulieren. Das dazu gewählte Mischungsverhältnis Boden / Wasser von ca. 6:1 entspricht eher den natürlichen Verhältnissen als bei den Versuchsdurchführungen mit dominierenden Wasseranteilen. In Mulden mit Ablauf hätte das Elutionsmittel das Bodenmaterial komplett „durchsickert“ und wäre am Auslauf als „Sickerwasser“ aufgefangen worden. Die stattdessen durchgeführte Methode des „Begießens und Abschöpfens“ in vollständig geschlossenen Mulden stellte somit einen Kompromiss dar. Vor allem war dabei nicht auszuschließen, dass das zugegebene Wasser durch die eingeschränkte Mischmöglichkeit nur mit einem Teil des Aushubs in Kontakt trat.

3.8 Zylinderversuche

Der Einbau und das „Durchsickern“ von kontaminiertem Material in Edelstahlzylindern von einem Meter, zwei Meter und drei Meter Länge sollte zeigen, ob das Konzentrationsniveau der Zylinderausläufe mit der Länge der durchsickerten kontaminierten Strecke korreliert. Es ist zu erwarten, dass tiefere Trichter stärker belastetes Sickerwasser generieren als flache. Darüber hinaus war ein Vergleich der Auslaufkonzentrationen der Zylinder mit den Konzentrationen der Labor- und Feldeluate von Interesse. Die Versuchsanordnung war prinzipiell nicht dahingehend konzipiert, das dynamische Auslaugungsverhalten des Materials unter realitätsnahen Bedingungen zu simulieren.

Die Zylinderversuche fanden unter Laborbedingungen statt. Sie wurden jeweils am Tag nach den Probenahmen gestartet. Bedingt durch die begrenzte Anzahl an Edelstahlzylindern, mussten die Versuche jeweils in zwei Etappen gefahren werden. Von Standort MF wurde Bodenmaterial aller sechs Schürfe sowohl in die 1m- als auch in die 2m- und die 3m-Säule eingebaut. Für Standort SD stand nur Material von den Schürfen SCH1, SCH4, SCH5 und SCH6 zur Verfügung.

Für die Zylinderversuche wurden vor Ort je Schurf sechs (Standort SD) bzw. acht (Standort MF) Eimer (10 l) mit Aushubmaterial befüllt. Auch hier erfolgte die Probenentnahme bei der Rückverfüllung der Schürfe durch repräsentative Entnahme von Einzelproben an vielen verschiedenen Stellen des Aushubhaufwerks und Vereinigung der Einzelproben zu einer Sammelprobe. Es ist darauf hinzuweisen, dass die für die Zylinder entnommene Rohprobenmenge von jeweils 60 - 80 kg nicht identisch war mit der Probenmenge, die für die Wannneluate (30 bzw. 20 kg) entnommen wurden. Die Bildung einer gemeinsamen Rohprobenmenge von rund 100 kg erschien nicht sinnvoll, da sich derart große Mengen im Feld nicht mehr manuell homogenisieren lassen. Es kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass Rohproben für Wannneluate bzw. Laboreluate und für Zylindereluate identisch belastet waren. Gleiches gilt für das Muldeneluat. Ein Einfluss der im Feld eventuell vorhandenen makroskopischen Heterogenität konnte folglich probenahmetechnisch nicht eliminiert werden. Nur Wannneluat und Laborversuche griffen auf offensichtlich identisches Material zurück.

Die Füllmenge der Eimer betrug abhängig vom Bodenzustand, zehn bis zwölf Kilogramm, sodass pro Entnahmestelle insgesamt zwischen 70 und 90 kg an Bodenmaterial entnommen wurden.

Vor dem Bodeneinbau in die Zylinder wurde das Probengut je Schurf zunächst zu etwa gleichen Anteilen auf vier 90-Liter-Kunststoffwannen aufgeteilt, weil nur so ein wirksames Homogenisieren mit dem Spaten möglich war. Das Homogenisieren erwies sich insbesondere für das bindige Material vom Standort MF – wie schon im Gelände – erneut als sehr schwierig. Besonders bindig war der Boden aus SCH5. Teilweise mussten Bodenklumpen mit der Hand zerdrückt werden.

Um zu gewährleisten, dass die Zylinder für die Versuche mit repräsentativen Bodenanteilen aus den vier Wannen (Rohprobe) befüllt waren, wurden zu Beginn der Versuche gleiche Bodenmengen je Wanne in einen 10-Liter-Kunststoffeimer umgefüllt, aus dem das Material in die Zylinder eingebaut wurde.

Im weiteren Fortgang zeigte sich, dass sich kleinere Teilmengen effektiver homogenisieren lassen. So wurde das Probenmaterial auf nur noch drei 90-Liter-Wannen aufgeteilt, grob homogenisiert und aus etwa gleichen Teilen je Wanne eine weitere Wanne mit nur noch etwa 15 kg Inhalt befüllt. Die reduzierte Bodenmenge wurde dann intensiv homogenisiert, in einen Eimer umgefüllt und nach Verwiegen der Versuchsprobe in die 1m-, 2m- und 3m-hohen Edelstahlzylinder gefüllt.

Die Zylinder sind am oberen Ende offen. Am unteren Ende ist ein feines Metallgitter angebracht, das verhindert, dass der Boden aus dem senkrecht stehenden Zylinder rutscht. Für die Versuchsdurchführung ruhte jeder Zylinder auf einem dreibeinigen Standfuß, so dass ausreichenden Arbeitsraum für das Auffangen des Eluats blieb (vgl. Abb. 4).



Abb. 4:
Auslaufzylinder, Füll-
trichter (Mitte) und Auf-
fangbehälter.

Nach Einfüllen einer etwa 10 cm hohen Lage aus Quarzkies als Filterschicht am Boden der Zylinder erfolgte die lagenweise Befüllung mit dem Probegut bis zum Erreichen der geplanten Einbauhöhe. Nach Einfüllen von jeweils rund zwei bis drei Kilogramm Bodenmaterial wurde der Zylinderinhalt mit einem Fallgewicht leicht verdichtet, um größere Hohlräume zu beseitigen. Zeigten sich bei der ersten Bewässerung zu hohe Durchlässigkeiten der Säule (Wasseraustritt am Boden innerhalb weniger Minuten), so wurde nachverdichtet. Die obersten 15 Zentimeter der Zylinder blieben leer, um ein unkontrollierbares Überlaufen von Stauwasser - vor allem zu Versuchsbeginn - zu verhindern bzw. um einen Wasserüberstau gezielt zuzulassen. Das am Fuß der Zylinder austretende Eluat wurde in Edelstahlbehältern aufgefangen.

Die in den Zylindern erzielten Lagerungsverhältnisse sind sicherlich nicht „gleichmäßig“ im Sinne von ungestörten Böden. Es ist jedoch zu bedenken, dass auch in einem Trichter keine ungestörten Verhältnisse sondern sehr heterogene Verhältnisse gegeben sind, weil es sich im Regelfall um rückverfüllte Auswurfmassen handelt. Auch für den Fall, dass an verschiedenen Stellen innerhalb eines Trichters ungestörte Bodenzylinder entnommen werden, ist zu erwarten, dass sie ebenfalls sehr unterschiedliche Lagerungsdichten und Durchlässigkeitsbeiwerte aufweisen. Die Laborsimulation eines derart inhomogenen Systems wird somit die Verhältnisse in einem Sprengtrichter stets nur näherungsweise wiedergeben können.

Zur Bewässerung diente entmineralisiertes Wasser des LGA-Hauswassernetzes (Leitfähigkeit 10 μS , pH 5,6, Sauerstoffgehalt 5,5 mg/l).

Die Einzelversuche liefen jeweils so lange, bis ca. 2,35 l Wasser am Fuß des Zylinders ausgetreten waren. Diese Wassermenge wurde in Anlehnung an eine angenommene Grundwasserneubildungsrate von 300 Liter pro Quadratmeter und Jahr gewählt.

Das Wasser wurde in der Regel mittels ein bis zwei Bewässerungen pro Tag über mehrere Tage verteilt zugegeben. In Abhängigkeit von der Zylinderlänge betrug die Wassermenge, die je Bewässerungsschritt innerhalb weniger Minuten eingefüllt wurde, etwa ein bis zwei Liter. Bei stark verdichteten Zylindern bildete sich Stauwasser, das für längere Zeit auf der Bodenoberfläche stehen blieb. Die zugegebenen sowie die aufgefangenen Teilmengen wurden protokolliert. Die Bewässerungen wurden beendet, wenn sich in den Auffangbehältern mindestens 2,35 l Eluat gesammelt hatten. Die letztlich aufgefangenen Gesamtmengen variieren zwar geringfügig, ein Einfluss auf die Konzentrationen im aufgefangenen Auslauf ist jedoch nicht zu erwarten, weil davon auszugehen ist, dass die Schadstoffaufnahme des Wassers auf dem Sickerweg zunächst über mehrere Wochen konstant bleibt. Erst nach längerer Auslaugung, wenn die leicht freisetzbaren Anteile des Schadstoffreservoirs - bedingt durch Homogenisierung, Einbau und Veränderung des Korngefüges - eluiert sind, ist anzunehmen, dass die Konzentrationen im Ablauf sinken. Dieser „first flush“ wird auch in [208] und [224] beschrieben.

Das aufgefangene Wasser aus den Zylindern wurde in Abständen von maximal zwei Tagen in Braunglasflaschen gefüllt und die jeweilige Menge protokolliert. Als wichtige Einfluss- und Kontrollgrößen wurden Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur und Sauerstoffgehalt gemessen. Am Ende eines jeden Versuchs wurden die gesammelten Teilmengen zu einer Laborprobe vereinigt und die Kontrollparameter abschließend noch einmal bestimmt.

Das Verhältnis zwischen Bodenmenge und Eluat betrug für die 1-Meter-Säule rund 3:1, für die 2-Meter-Säule etwa 10:1 und für die 3-Meter-Säule rund 20:1. Diese Werte dienen nur der Orientierung. Sie sind vom prinzipiellen Versuchsaufbau nicht mit Feststoff/Wasser-Quotienten von „Batch-Versuchen“ zu vergleichen.

Die jeweilige Versuchsdauer für die Zylindertests schwankte zwischen 42 h und 212 h, je nach Durchlässigkeit bzw. Verdichtungsgrad des eingebauten Materials. Die Versuchszeiten bei den 1-Meter-

Zylindern waren erwartungsgemäß am niedrigsten, die der 3-Meter-Zylinder am längsten.

Bei MF-SCH6/3 m wurde versehentlich ein Teil des aufgefangenen Eluats verworfen. Weil die Repräsentativität dieser Probe fraglich war, wurde der Versuch von 04.09. bis zum 06.09.2007 mit rückgestelltem Probengut wiederholt. Die Probe erhielt die Bezeichnung SCH6/3 (Wdh.).

Das Probenhandling und die Aufbereitung der Eluate aus den Zylinderausläufen für die Analyse erfolgten analog zu den Proben des „Wanneneluats“. Die Bestimmungsgrenzen sind dieselben.

3.9 Vorabinweise zu den einzelnen Untersuchungsverfahren

Um die Interpretation der Ergebnisse besser verstehen zu können, sollen vorab kurz die wichtigsten Faktoren beschrieben werden, die einen Einfluss auf die in den Versuchen ermittelten Konzentrationen haben können.

Als dominierender Faktor ist stets in Betracht zu ziehen, dass die STV-Rückstände trotz angepasster Probenahme und Homogenisierung vor der Teilmengenbildung in **heterogen verteilter Form** in den untersuchten Analysenmengen vorliegen können. Dies kann Auswirkungen auf die verfahrensbedingt generierten Eluatkonzentrationen haben bzw. im Extremfall zu falsch-negativen Ergebnissen führen.

Je nach verwendetem **Elutionsmittel** bzw. dessen Lösungsvermögen werden unterschiedlichen Mengen an STV gelöst.

Von entscheidender Bedeutung ist das gewählte **Mischungsverhältnis von Boden zu Elutionsmittel**. Natürliche Verhältnisse von Boden zu Wasser liegen in Abhängigkeit der vorausgegangenen Niederschläge üblicherweise bei 1:1 oder > 1. Hohe Niederschläge führen durch verstärkte Sättigung des Bodens meist zu verstärkter Mobilisierung von STV. Bei Elutionsversuchen ist jedoch zu beachten, dass mit einer Verschiebung des Verhältnisses zum Elutionsmittel hin zunehmend auch eine Verdünnung gegeben sein kann. Die Mischungsverhältnisse reichten von ca. 6:1 (Muldeneluat) bis 1:10 (S4-Eluat).

Die 1984 eingeführte „S4-Methode“ (DIN 38414-S4) war bzw. ist für die Bestimmung wasserlöslicher Stoffe in Schlämmen und Sedimenten konzipiert. Als Feststoff / Flüssigkeits-Verhältnis wurde 1:10 entsprechend einem erheblichen Überschuss an Elutionsmittel gewählt, um auszuschließen, dass der Sättigungspunkt des Lösemittels erreicht wird. Dieses Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis kann zu einer Verdünnung führen. Entsprechende Zusammenhänge konnten z. B. in [178] für Sprengstofftypische Verbindungen aufgezeigt werden. Für anorganische Schadstoffe und für PAK werden daher neuerdings auch modifizierte Verfahren erprobt [222, 223, 224, 225]. Die Löslichkeiten der Hauptschadstoffe RDX, TNT und deren Metaboliten liegen im Bereich von zehntel bis hundertstel Gramm pro Liter. Dies sind Größenordnungen, die in „S4-Eluaten“ von repräsentativen Sprengplatz-Bodenproben in der Regel nicht erreicht werden. Aus analytischer Sicht können deshalb problemlos niedrigere Mischungsverhältnisse von 1:3,75 („Eluat nach SCHWENDNER / HAAS“) oder 1:1 (Wanneneluat) zum Einsatz kommen.

Die **Lösungsrate** von partikulären Sprengstoffen ist abhängig von der Höhe der **eingebrachten Energie**, dies haben US-Untersuchungen gezeigt. Die hier miteinander verglichenen Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich der eingebrachten Energie erheblich – beim S4-Eluat wird 24 h geschüttelt, beim Eluat nach SCHWENDNER/HAAS nur 1 h, beim Wanneneluat wird lediglich wenige Minuten verrührt, bei den Zylinderversuchen wird ohne zusätzliche Energie eluiert.

Generell sollte daher erwartet werden, dass Proben, die intensiv geschüttelt wurden, höhere Konzentrationen an STV aufweisen. Entsprechende Zusammenhänge konnten z. B. in [178] für Sprengstoffty-

pische Verbindungen aufgezeigt werden. Dies trifft jedoch nicht immer zu, da gleichzeitig ein konträrer Effekt auftreten kann: Sprengstoffe, insbesondere TNT und dessen Metaboliten **adsorbieren** an bestimmte Tonminerale (reversibel), Huminstoffe (irreversibel) und Fe^{2+} -Überzüge (reversibel). Jede mechanische Beanspruchung eines (bindigen) Bodens führt zwar zu einer vermehrten Freisetzung, zieht aber gleichzeitig eine Veränderung der Adsorptionseigenschaften des Bodens nach sich, da durch die mechanische Beanspruchung Bodenkonkretionen zerstört werden und sich durch Abrieb neue Grenzflächen bilden, auf denen Adsorption stattfinden kann. Generell sind daher Elutionsmethoden zu bevorzugen, die sich durch eine geringe mechanische Beanspruchung auszeichnen. Die Adsorption der Sprengstoffe ist darüber hinaus zeitabhängig. Wird innerhalb der Versuchszeit kein Gleichgewicht erreicht, so stellt das Eluatergebnis lediglich einen Messwert auf einer Desorptions-/Adsorptionskurve dar. Auch der pH-Wert scheint in Kombination mit bestimmten Redox-Bedingungen einen Einfluss auf Retardationsvorgänge zu haben [146, 147, 152, 153, 155, 178 u. a].

Bei den (relativ niedrigen) Kontaminationsniveaus, die auf Sprengplätzen üblich sind, werden im Feld und im Labor die maximalen Sättigungskonzentrationen der Sprengstoffe nicht erreicht. D. h., die sich einstellenden Konzentrationen sind möglicherweise auch abhängig von der Kontaktzeit. Der Faktor „Elutions- bzw. Kontaktzeit“ entspricht im Feld der Aufenthaltsdauer von Sickerwasser in der kontaminierten Lage. Er hängt damit auch deren Mächtigkeit ab. Bisher ist nicht geklärt, ob eine einzige Eluierungsdauer von 24 h die diesbezüglich sehr unterschiedlichen Bedingungen im Feld (gering mächtige Auswurfungen und mehrere Meter tiefe Trichter) hinreichend wiedergeben kann (vgl. Kap.6.3).

Insbesondere gelöstes TNT kann einem **Abbau** zu ADNT unterliegen. Hierbei handelt es sich um einen biotisch/abiotischen Vorgang. ADNT entstehen häufig unmittelbar nach Zugabe von Wasser zum Boden. Sind die Bedingungen (z.B. Temperatur, Nährstoffangebot, Redoxpotenzial, Sauerstoffgehalt) für einen mikrobiologischen Abbau günstig, so verläuft die **biotisch/abiotische Metabolisierung** wesentlich schneller als die rein abiotische. Auf Grund dieser Zusammenhänge ist ein Teil der in den Eluat gemessenen ADNT sicherlich versuchsbedingten Ursprungs.

Letztendlich spielen auch die Eigenschaften der untersuchten Sprengstoffe eine große Rolle. Von großer Bedeutung ist neben dem Abbauverhalten vor allem der **Verteilungskoeffizient Boden/Wasser** bzw. der Koeffizient für die Transferrate. Im Allgemeinen zeichnen sich Sprengstoffe durch eine sehr geringe Adsorption aus; insbesondere RDX bindet sehr schlecht an Bodenbestandteile. In diesem Zusammenhang ist noch einmal darauf hinzuweisen, dass die Kontaminationen durch Sprengstofftypische Verbindungen in Partikelform vorliegen, d.h. sie werden praktisch kontinuierlich aus der Festphase nachgeliefert. Je nach Lösungsrate bzw. „Lösbarkeit“ (die abhängig von der Korngröße und der Zugänglichkeit der Rückstände ist) kann in einem Eluatversuch möglicherweise nur ein Teil der insgesamt vorhandenen STV mobilisierbar sein. Diese Zusammenhänge wurden von MICHELS [178] in Versuchen bestätigt, in denen die STV Belastung in „Brockenform“ vorlag.

Die verschiedenen Faktoren, die die in den Eluat gemessenen Konzentrationen beeinflussen, müssen bei der Beurteilung der Ergebnisse geeignet berücksichtigt werden.

4 Ergebnisse und Interpretation

Nachfolgend werden die Untersuchungsbefunde unterteilt nach Standorten und gegliedert nach Schürfen vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse sämtlicher Versuche sind in **Tabelle 1** getrennt nach Standorten und relevanten Parametern zusammengestellt. Soweit das Abbauprodukt MNX mit untersucht und nachgewiesen wurde, ist es zusätzlich unter dem Hexogen-Wert in Klammern vermerkt.

Der aus den Eluat-Konzentrationen errechnete mobilisierbare Anteil bezogen auf 1 kg Versuchsmenge ist in **Tabelle 2** dargestellt. Die nachfolgenden Abbildungen dienen der Verdeutlichung der Zusammenhänge.

In allen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass ausschließlich RDX und TNT sowie dessen Metabolite von Bedeutung sind. Pulvertypische Parameter (Ngl, DEGDN, DPA, DNTs, Phth) traten analytisch nicht in Erscheinung, obwohl Pulverreste bzw. angesprengte Kartuschhülsen auf beiden Standorten visuell vorhanden waren. Dies deutet darauf hin, dass diese teils gut wasserlöslichen und im Boden teilweise mobilen Zusätze in der Nitrocellulose-Matrix der Treibmittel gebunden sind (vgl. Anhänge 2.1 und 2.2).

4.1 Standort MF

Der Standort MF ist sowohl hinsichtlich seiner Entstehung als auch hinsichtlich der aufgeschlossenen Bodenprofile als typisch zu bezeichnen. Die Trichtertiefen schwanken zwischen 2,6 und 4,7 m.

Die Schürfe erschlossen zunächst eine tonige, schluffige, humose Auflage dunkelbrauner Farbe mit geringem Kies- und Steinanteil. Darunter folgen überwiegend braune oder grau- bis schwarzbraune, z. T. stark tonige Schluffe. Die Böden zeichnen sich durch eine körnige, breckziöse Textur aus.

In der breckziösen Lage sind örtlich schluffigtonige Bodenaggregate unterschiedlicher Größe und manchmal bunter Farbe enthalten. Ihre Konsistenz liegt im Sinn der DIN 4022 zwischen „weich“ und „steif“. Teilweise finden sich auch schwarz verfärbte Bereiche, die vermutlich durch die hohen Temperaturen beim Sprengen entstanden sind. In fast allen Schürfen fanden sich faserig zersetzte Überreste von Aluminiumhaltigen Zünderteilen typisch grauer, weißlicher und grünweißer Farbe. Daneben sind Pulverreste (Röhrenpulver) sowie kleinere rote Bröckchen im Boden enthalten. Bei letzteren handelt es sich möglicherweise um Rückstände von Leuchtpursätzen. Das Material ist insgesamt sehr heterogen und damit typisch für rückverfüllten Auswurf, der einer Sprengung ausgesetzt war.

Im Bereich von SCH5 war der Boden extrem bindig. Auf Grund des starken organischen Geruchs und der ausgeprägten dunklen Verfärbungen machte dieser Schurf den am stärksten kontaminierten Eindruck. SCH1 und SCH2 erschienen dagegen sensorisch relativ unauffällig.

Unter dem Verfüllmaterial folgt der natürliche Untergrund in Form von tonigen Schluffen bzw. plattigen Schluffsteinen hellbrauner Farbe. Lediglich in SCH4 waren der Untergrund bzw. die Schluffsteine dunkelgrau verfärbt. Dies kann auf die thermische Beanspruchung des Materials zurückgehen, aber auch auf biologische Prozesse. Das Phänomen zeigte sich nur an diesem Aufschluss.



Abb. 5:
Detailaufnahme des Aushubs von SCH4 (MF). Deutlich ist die breckziöse Textur aus unterschiedlich farbigen Komponenten des rückverfüllten Aushubs zu erkennen.

4.1.1 Schurf 1

Bei **SCH1** handelte es sich um einen sensorisch unauffälligen Aufschluss (vgl. oben). Weil hier eine undichte Kippmulde für den Muldenversuch Verwendung fand (vgl. Kap. 3.7), bot sich an SCH1 – als Sonderfall – die Möglichkeit, das Eluat der Mulde als „Überstand“ und als „Ablauf“ zu beproben und zu untersuchen.

Mittels der drei Methanol-Extraktverfahren konnten keine Sprengstofftypischen Verbindungen (STV) nachgewiesen werden. Die Eluat-Verfahren ergaben **RDX**-Gehalte von rund 70 bis 150 µg/l, entsprechend einem relativ geringen Schwankungsbereich. Nur das „Muldeneluat“ (Überstand) ist mit 20 µg/l an RDX deutlich geringer belastet. In diesem Fall mag das Elutionsmittel nur sehr eingeschränkt mit dem Bodenmaterial in Berührung gekommen sein.

Auffällig ist das Fehlen von RDX-Nachweisen bei Anwendung der Methanol-Extrakt-Verfahren, wogegen deutliche RDX-Konzentrationen in den Eluaten vorliegen. Dies liegt jedoch an den deutlich niedrigeren Nachweisgrenzen der Eluat-Methoden.

Noch einmal deutlich höhere Eluatkonzentrationen an Hexogen lieferten die Zylinderversuche. Aus allen drei Zylindern von Schurf 1 wird RDX in der Größenordnung von 1200 bis 1.500 µg/l ausgetragen. Die Konzentrationen betragen somit etwa das 10 bis 15-fache der Feld- und Labor-Eluatwerte. Ein Zusammenhang zwischen der Zylinderlänge und der Eluat-Konzentration ist bei Schurf 1 nicht zu erkennen. Eine weitere Erkenntnis der Zylindertests ist, dass beim Durchlauf offensichtlich ein geringer Anteil des Hexogens zu Mononitroso-Hexogen abgebaut worden ist.

Berechnet man die RDX-Mengen, die durch das Elutionsmittel theoretisch pro Kilogramm Boden mobilisiert worden sind, so ergeben sich die größten Mengen beim „S4-Eluat“ und danach folgen das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ und das „Wanneneluat“. Offensichtlich übersteigt somit beim „S4-Eluat“ die durch das lange Schütteln bewirkte höhere Freisetzungsrates die Minderung durch Rückadsorption.

Für **TNT** ergibt sich bei SCH1 ein anderes Bild. Hier weist das Methanol-Extrakt-Verfahren Mengen zwischen rund 1 und 10 mg/kg nach, wobei die höchste Konzentration im Extrakt mit 200 g Boden vorliegt.

Bei den Eluat-Ergebnissen ergaben das „Muldeneluat“, das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ und das „S4-Eluat“ mit TNT-Konzentrationen zwischen 70 und 150 µg/l annähernd vergleichbare Größenordnungen. Nur im „Wanneneluat“ war die TNT-Konzentration mit annähernd 600 µg/l etwa fünf bis sechs Mal so hoch wie bei den anderen Eluaten. Dies kann an der geringen Beeinflussung des Adsorptionspotenzials des Bodens bei diesem Verfahren liegen, aber auch an Inhomogenitäten in den Analysenmengen.

Die TNT-Konzentrationen aus den Zylinderversuchen liegen erneut höher als bei den Labor- und Feld-Eluaten. Nur das „Wanneneluat“, das für Boden aus Schurf 1 überraschend hohe TNT-Nachweise gebracht hat, zeigt sich vergleichbar. Die TNT-Konzentrationen der Zylindereluat stehen aber – anders als beim Hexogen – in deutlicher Abhängigkeit von den Zylinderlängen. Sie steigen von 414 µg/l an der 1-Meter-Säule über 645 µg/l bei zwei Meter Zylinderlänge bis auf 972 µg/l an der 3-Meter-Säule.

Im Überstand des „Muldeneluats“ resultiert - wie schon beim Hexogen - durch den eingeschränkten Kontakt mit dem Bodenmaterial eine deutlich niedrigere TNT-Konzentration als im Ablauf-Eluat der Mulde (29 bzw. 71,2 µg/l).

2-A-4,6-DNT war in keinem der Methanol-Extrakte nachzuweisen. Die Konzentrationen in den wässrigen Eluaten bewegten sich zwischen 7 und 20 µg/l und damit in einer vergleichbaren Größenordnung. Die niedrigsten 2-A-4,6-DNT-Konzentrationen fanden sich im Muldeneluat. In den Zylinderversuchen eluierte das 2-A-4,6-DNT dagegen rund vier- bis fünffach höher (um 60 µg/l). Eine Ausnahme bildete das Eluat der 2-Meter-Säule, das mit nur 6,9 µg/l unter dem Durchschnitt aller Eluat-Werte lag.

Die Methanol-Extrakte vermochten auch kein **4-A-2,6-DNT** nachzuweisen. Die Eluat-Konzentrationen mit wässrigem Elutionsmittel lagen mit rund 30 µg/l in einer Größenordnung, die der des 2-A-4,6-DNT entspricht. Die niedrigsten Stoffgehalte enthielten die „Muldeneluat“ mit 9,6 µg/l im Ablauf und 3,2 µg/l im Überstand. Die Eluat-Konzentrationen der Zylinder sind – wie schon beim 2-A-4,6-DNT – fünf bis sechs Mal höher, wobei die 2-Meter-Säule erneut niedrigere Konzentrationen lieferte.

Abschließend ist hervorzuheben, dass der sensorisch „saubere“ Eindruck, den das Bodenmaterial an SCH1 vermittelte, getäuscht hat. Das Probengut enthielt deutliche Kontaminationen mit Sprengstofftypischen Verbindungen. Eine organoleptische Erstbewertung von Trichterfüllungen ist somit nicht möglich.

Tab. 1: Versuchsergebnisse; Eluatproben in µg/l linksbündig dargestellt; zur Vollständigkeit sind Originalsubstanzuntersuchungen rechtsbündig dargestellt [mg/kg].

	Standort MF	SCH1		SCH2		SCH3		SCH4		SCH5		SCH6	
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]
RDX	Eluat nach SCHWENDNER/HAAS	70,4		86,9		18,0		7,9		3,8		n. n.	
	Wanneneluat	148		109		35,1		30,6		54,6		240	
	Muldeneluat 1a Überstand Muldeneluat 1b Ablauf	20,8 100		22,4		65,5		39,6		71,4		295	
	S4-Eluat	83,4		58,1 (4,1 MNX)		18,2		n. n.		n. n.		n. n.	
	Methanol-Extrakt 10 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extrakt 10 g gemörsert		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	1725 (25,5 MNX)		969 (15,3 MNX)		202 (n. b. MNX)		87,6 (8,7 MNX)		8,5		311 (3,7 MNX)	
	Zylinderversuch 2 m	1245 (12,3 MNX)		984 (14,7 MNX)		296 (n. b. MNX)		199 (20,9 MNX)		n. n.		310 (12,1 MNX)	
	Zylinderversuch 3 m	1605 (7,2 MNX)		1135 (22,5 MNX)		579 (12,6 MNX)		110 (17,6 MNX)		n. n.		632 / 1620 (Wdh.) (n. b. MNX)	
TNT	Eluat nach SCHWENDNER/HAAS	138		169		1,8		293		1760		3,8	
	Wanneneluat	588		1610		139		124		12300		131	
	Muldeneluat 1a Überstand Muldeneluat 1b Ablauf	29 71,2		15,4		39,9		60		48,3		8	
	S4-Eluat	146		348		10,2		n. n.		2175		197	
	Methanol-Extrakt 10 g		3,75		3,63		n. n.		n. n.		27,6		n. n.
	Methanol-Extrakt 10 g gem.		1,4		18,7		n. n.		n. n.		26,9		4,7
	Methanol-Extrakt 200 g		10,8		5,9		n. n.		17,3		47,2		14,7
	Zylinderversuch 1 m	414		65,1		111		45,8		2,3		61,8	
	Zylinderversuch 2 m	645		95,1		79,8		148		n. n.		108	
	Zylinderversuch 3 m	972		42		39,6		112		n. n.		311 /345	

	Standort MF	SCH1		SCH2		SCH3		SCH4		SCH5		SCH6	
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]
2-A-4,6-DNT	Eluat nach SCHWENDNER/HAAS	12		28,4		n. n.		n. n.		n. n.		8	
	Wanneneluat	20,6		41,6		10,6		n. n.		4530		11	
	Muldeneluat 1a Überstand Muldeneluat 1b Ablauf	3,5 7,7		7,2		5,2		n. n.		n. n.		15,2	
	S4-Eluat	18,6		31,6		n. n.		n. n.		120		7,4	
	Methanol-Extrakt 10 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	56,6		36,9		12,4		n. n.		n. n.		8,6	
	Zylinderversuch 2 m	6,9		31,5		11,4		8,3		n. n.		16,6	
	Zylinderversuch 3 m	65,7		41,7		36,6		9		n. n.		20,3 / 29,1 Wdh..	
4-A-2,6-DNT	Eluat nach SCHWENDNER/HAAS	30,4		22,7		3,1		2		8,2		7,9	
	Wanneneluat	30,7		41,2		16,8		22,5		1425		7,9	
	Muldeneluat 1a Überstand Muldeneluat 1b Ablauf	3,2 9,6		4,2		5,9		n. n.		n. n.		11,2	
	S4-Eluat	28,3		18		1,4		2		62,6		10,3	
	Methanol-Extrakt 10 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	180		101		9,8		n. n.		n. n.		15,6	
	Zylinderversuch 2 m	21,6		68,1		15,2		36,2		n. n.		36,7	
	Zylinderversuch 3 m	201		91,8		40,2		93		n. n.		51,1 / 51	

	Standort SD	SCH1		SCH2		SCH3		SCH4		SCH5		SCH6		SCH9	
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]
RDX	Eluat n. SCHW/HAAS	4,8		3,2		157		n. n.		45,4		32,3		n. n.	
	Wanneneluat	n. n.		nicht ausgeführt		n. n.		n. n.		n. n.		nicht ausgeführt		n. n.	
	Muldeneluat	n. n.		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		n. n.		n. n.		nicht ausgeführt		n. n.	
	S4-Eluat	5,3		3		7,2		1,2		71		127		n. n.	
	Methanol-Extrakt 10 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		0,6		n. n.
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		5,2		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	361		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		10,9		1230 (n. n. MNX)		nicht ausgeführt		106	
	Zylinderversuch 2 m	687 (4,2 MNX)		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		14,9		1570 (16,2 MNX)		nicht ausgeführt		142	
	Zylinderversuch 3 m	2505 (16,5 MNX)		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		16,1		1710 (11,1 MNX)		nicht ausgeführt		96	
	Schichtwasser	nicht vorhanden		8,6		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden	
TNT	Eluat n. SCHW/HAAAs	0,8		2,2		56,9		22,6		1,1		70,4		0,5	
	Wanneneluat	111		nicht ausgeführt		239		93,6		60		nicht ausgeführt		3,7	
	Muldeneluat	1,7		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		1		1720		nicht ausgeführt		1,7	
	S4-Eluat	16,2		n. n.		n. n.		20,6		9,7		7,8		n. n.	
	Methanol-Extrakt 10 g		0,3		n. n.		n. n.		3,8		0,4		0,1		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		n. n.		n. n.		n. n.		1,6		n. n.		n. n.		0,6
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		1,5		n. n.		11,9		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	1,8		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		7,7		60,3		nicht ausgeführt		690	
	Zylinderversuch 2 m	5,7		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		11,9		63		nicht ausgeführt		437	
	Zylinderversuch 3 m	29,4		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		24,2		41,4		nicht ausgeführt		2530	
	Schichtwasser	nicht vorhanden		5,7		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden	

	Standort SD	SCH1		SCH2		SCH3		SCH4		SCH5		SCH6		SCH9	
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]
2-A-4,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	n. n.		n. n.		n. n.		10,3		6,3		n. n.		3	
	Wanneneluat	1,6		nicht ausgeführt		n. n.		3,7		3,8		nicht ausgeführt		n. n.	
	Muldeneluat	n. n.		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		n. n.		42		nicht ausgeführt		n. n.	
	S4-Eluat	1,2		n. n.		0,9		5,8		3,2		2,2		n. n.	
	Methanol-Extrakt 10 g		n. n.		n. n.		0,1		n. n.		0,1		0,1		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		2,2		n. n.
	Zylinderversuch 1 m	9,6		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		0,8		10,2		nicht ausgeführt		27,4	
	Zylinderversuch 2 m	6		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		0,8		7,5		nicht ausgeführt		19,9	
	Zylinderversuch 3 m	20,1		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		2,16		6,6		nicht ausgeführt		55,4	
	Schichtwasser	nicht vorhanden		0,4		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden	
		SCH1		SCH2		SCH3		SCH4		SCH5		SCH6		SCH9	
4-A-2,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	0,61		n. n.		n. n.		16,2		1,4		3,6		0,7	
	Wanneneluat	5,9		nicht ausgeführt		n. n.		7,3		4,9		nicht ausgeführt		n. n.	
	Muldeneluat	0,8		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		n. n.		42		nicht ausgeführt		n. n.	
	S4-Eluat	1,9		n. n.		5,2		10,4		5,6		1,9		n. n.	
	Methanol-Extrakt 10 g		0,1		n. n.		0,1		0,2		0,2		0,2		n. n.
	Methanol-Extr. 10 g gem.		0,6		n. n.		0,6		0,4		0,7		n. n.		0,6
	Methanol-Extrakt 200 g		n. n.		n. n.		n. n.		n. n.		0,7		1,9		0,7
	Zylinderversuch 1 m	4,3		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		1,4		14,4		nicht ausgeführt		69	
	Zylinderversuch 2 m	5,4		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		1,4		10,8		nicht ausgeführt		57,5	
	Zylinderversuch 3 m	4,8		nicht ausgeführt		nicht ausgeführt		4,9		13,6		nicht ausgeführt		131	
	Schichtwasser	nicht vorhanden		0,8		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden		nicht vorhanden	

Anmerkungen:**Boden/Wasser-Mischungsverhältnisse:**

S4-Eluat: 1:10; Eluat n. SCHWENDNER/HAAS: 1:3,75; Wanneneeluat 1:1; Muldeneeluat: ca. 6:1; Zylinderversuche Standort MF (Verhältnis von Füllmenge zu erfasster Auslaufmenge) SCH1/1 (9 kg / 2,5 l = 3,6 : 1); SCH1/2 (21 kg / 2,4 l = 8,8 : 1); SCH1/13 (33 kg / 2,3 l = 14,3:1); SCH2/1 (8 kg 1,2 = 6,7 : 1); SCH2/2 (18,5 kg 2,3 l = 8:1), SCH2/3 (30 kg / 2,4 l = 12,5 :1); SCH3/1 (9,5 kg / 2,4 l = 3,9 : 1); SCH3/2 (20 kg / 1 l = 20:1); SCH3/3 (33,5 kg / 2,1 l = 15,9:1); SCH4/1 (8 kg / 2,5 l = 3,2 : 1); SCH4/2 (19 kg / 2,4 l = 7,9 : 1); SCH4/3 (31 kg / 1,7 l = 18,2 : 1); SCH5/1 (6,5 kg / 2,4 l = 2,7 : 1); SCH5/2 (18 kg / 2,4 l = 7,5 :1); SCH5/3 (26,5 kg / 2,3 l = 11,5 :1); SCH6/1 (9 kg / 2,3 l = 3,9 : 1); SCH6/2 (20 kg / 2,5 l = 8:1); SCH6/3 (Wdh.) (32 kg / 2,4 l = 13,3 :1); Zylinderversuche Standort SD MF (Verhältnis von Füllmenge zu erfasster Auslaufmenge): SCH1/1 9 kg / 2,2 l = 4:1; SCH1/2; 20 kg / 2,4 l = 8,3:1; SCH1/3, 32 kg / 2,4 l = 13:1; SCH4/110 kg / 2,4 l = 4,1 : 1); SCH4/2, 22 kg / 2,4 l = 9,1 : 1; SCH4/3, 35 kg / 2,3 l = 15,2 : 1; SCH5/1 9 kg / 2,3 l = 3,9 : 1; SCH5/2, 20 kg / 2,4 l = 8,3 : 1); SCH5/3, 32 kg / 2,3 l = 13,9 :1); SCH9/1; 10 kg / 2,4 l = 4,1 : 1), SCH9/2, 21 kg / 2,6 l = 8 : 1); SCH9/3 34 kg / 2,8 l = 12,1 : 1);

Kontaktzeiten Standort MF

Wanneneeluate: 1 h 15 min (SCH1); 2 h 20 min (SCH2); 2 h 45 min (SCH3), 15 h 30 min (SCH4); 17 h (SCH5) und 19 h (SCH6)

Muldeneeluate: 4 h 10 min (SCH1); 40 min (SCH2); 45 min (SCH3), 14 h (SCH4); 15 h 40 min (SCH5) und 17 h 15 min (SCH6).

Zylinderversuch: 9 kg / 110 h (SCH1/1), 21 kg / 110 h (SCH1/2), 33 kg / 89 h (SCH1/3), 8 kg / 110 h (SCH2/1), 18,5 kg / 89 h (SCH2/2), 30 kg / 110 h (SCH2/3), 9,5 kg / 110 h (SCH3/1), 20 kg / 134 h (SCH3/2), 33,5 kg / 134 h (SCH3/3), 8 kg / 43,5 h (SCH4/1), 19 kg / 42 h (SCH4/2), 31 kg / 43,5 h (SCH4/3), 6,5 kg / 43,5 h (SCH5/1), 18 kg / 43,5 h (SCH5/2), 26,5 kg / 43,5 h (SCH5/3), 9 kg / 43,5 h (SCH6/1), 20 kg / 43,5 h (SCH6/2), 29 kg / 212 h (SCH6/3), 32kg / 41 h (SCH6/3 Wiederholung)

Kontaktzeiten Standort SD:

Wanneneeluat: 6 h (SCH1); 2 h 45 min (SCH3); 3 h 20 min (SCH4), 2 h 45 min (SCH5); 1 h 35 min (SCH9).

Muldeneeluat: 5 h 25 min (SCH1), 4 h 25 min (SCH4), 3 h (SCH5) und 1 h 45 min (SCH9)

Zylinderversuch: 9 kg / 66 h (SCH1/1), 20 kg / 84 h (SCH1/2), 32 kg / 84 h (SCH1/3), 10 kg / 84 h (SCH4/1), 22 kg / 84 h (SCH4/2), 35 kg / 84 h (SCH4/3), 9 kg / 84 h (SCH5/1), 20 kg / 84 h (SCH5/2), 32 kg / 84 h (SCH5/3), 10 kg / 41 h (SCH9/1), 21 kg / 42 h (SCH9/2), 34 kg / 42 h (SCH9/3)

Tab. 2: Eluierbare Sprengstoffmengen [$\mu\text{g}/\text{kg}$]; berechnet auf jeweils 1 kg Bodenmaterial; die Angabe 0 in dieser Tabelle entspricht n. n. im zugehörigen Eluat.

	Standort MF	SCH1	SCH2	SCH3	SCH4	SCH5	SCH6
		[$\mu\text{g}/\text{kg}$]					
RDX	Eluat n. SCHW/HAAS	264	326	67,5	29,6	14,2	0
	Wanneneluat	148	109	35,1	30,6	54,6	240
	S4-Eluat	834	581	182	0	0	0
	Methanol-Extrakt 10 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extr. 10 g gemörsert	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Zylindersuch 1 m	479	145	51	27,3	3,1	79,4
Zylindersuch 2 m	142	122	14,8	25	0	38,7	
Zylindersuch 3 m	111	90,8	36	6	0	121 (Wdh.)	
TNT	Eluat n. SCHW/HAAS	517	633	6,75	1098	6.600	14,25
	Wanneneluat	588	1610	139	124	12300	131
	S4-Eluat	1460	3480	102	0	21.750	1970
	Methanol-Extrakt 10 g	3750	3630	< 100	< 100	27600	< 100
	Methanol-Extr. 10 g gem.	1400	18700	< 100	< 100	26900	4700
	Methanol-Extrakt 200 g	10800	5900	< 100	17300	47200	14700
	Zylindersuch 1 m	115	9,7	28	14,3	0,8	15,8
Zylindersuch 2 m	73	11,8	4	18,6	0	13,5	
Zylindersuch 3 m	67	3,4	2,4	6,1	0	25,8	
2-A-4,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	45	106,5	0	0	0	30
	Wanneneluat	20,6	41,6	10,6	0	4530	11
	S4-Eluat	186	316	0	0	1200	74
	Methanol-Extrakt 10 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extr. 10 g gem.	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Zylindersuch 1 m	15,7	5,5	3,1	0	0	2,2
Zylindersuch 2 m	0,78	3,9	0,57	1,0	0	2,1	
Zylindersuch 3 m	4,5	3,3	2,3	0,5	0	2,1	

	Standort MF	SCH1	SCH2	SCH3	SCH4	SCH5	SCH6
		[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]
4-A-2,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	114	85,1	11,6	7,5	30,75	29,6
	Wanneneluat	30,7	41	16,8	22,5	1425	7,9
	S4-Eluat	283	180	14	20	620	103
	Methanol-Extrakt 10 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extr. 10 g gem.	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Zylinderversuch 1 m	50	15	2,5	0	0	4
	Zylinderversuch 2 m	2,5	8,5	0,76	4,5	0	4,5
	Zylinderversuch 3 m	14	7,3	2,5	5,1	0	3,8

	Standort SD	SCH1	SCH2	SCH3	SCH4	SCH5	SCH6	SCH9
		[µg/kg]						
RDX	Eluat n. SCHW/HAAS	18	12	588	0	170,2	121,1	0
	Wanneneluat	0	-	n. n.	0	0	-	0
	S4-Eluat	53	30	72	12	701	1270	0
	Methanol-Extrakt 10 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Meth.-Extr. 10 g gem.	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	600	< 100
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	5200	< 100
	Zylinderversuch 1 m	88	-	-	2,6	314	-	25,4
	Zylinderversuch 2 m	82	-	-	1,6	188	-	17,6
	Zylinderversuch 3 m	187	-	-	1,0	122	-	7,9
TNT	Eluat n. SCHW/HAAS	3	8,25	213,3	84,7	4,1	264	1,8
	Wanneneluat	111	-	239	93,6	60	-	3,7
	S4-Eluat	162	0	0	206	97	78	0.
	Methanol-Extrakt 10 g	300	< 100	< 100	3.800	400	100	< 100
	Meth.I-Extr. 10 g gem.	< 100	< 100	< 100	1.600	< 100	< 100	600
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	1.500	< 100	11.900	< 100
	Zylinderversuch 1 m	0,44	-	-	1,8	15,4	-	165
	Zylinderversuch 2 m	0,7	-	-	1,2	7,6	-	54
	Zylinderversuch 3 m	2,2	-	-	1,6	2,9	-	208
2-A-4,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	0	0	0	38,6	23,6	0	11,2
	Wanneneluat	1,6	-	0	37	3,8	-	n. n.
	S4-Eluat	12	0	9	58	32	22	0
	Methanol-Extrakt 10 g	< 100	< 100	100	< 100	100	100	< 100
	Meth.-Extr. 10 g gem.	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	2.200	< 100
	Zylinderversuch 1 m	2,3	-	-	0,2	2,6	-	6,5
	Zylinderversuch 2 m	0,72	-	-	0,08	0,9	-	2,5
	Zylinderversuch 3 m	1,5	-	-	0,14	0,47	-	4,5

	Standort SD	SCH1	SCH2	SCH3	SCH4	SCH5	SCH6	SCH9
		[µg/kg]						
4-A-2,6-DNT	Eluat n. SCHW/HAAS	2,3	0	0	60,7	6,3	13,5	3,5
	Wanneneluat	5,9	-	0	7,3	4,9	-	0
	S4-Eluat	19	0	52	104	56	19	0
	Methanol-Extrakt 10 g	100	< 100	100	200	200	200	< 100
	Meth.-Extr. 10 g gem.	600	< 100	600	400	700	< 100	600
	Methanol-Extrakt 200 g	< 100	< 100	< 100	< 100	700	1.900	700
	Zylinderversuch 1 m	1	-	-	0,3	3,7g	-	16,5
	Zylinderversuch 2 m	0,6	-	-	0,15	1,3	-	7,11
	Zylinderversuch 3 m	0,36	-	-	0,3	0,97	-	10,8

4.1.2 Schurf 2

Der Boden aus **SCH2** erschien visuell ebenfalls wenig auffällig.

Auch hier konnten mittels der drei Methanol-Extrakt-Verfahren lediglich TNT, jedoch kein RDX und keine ADNT nachgewiesen werden. Die Eluat-Konzentrationen bewegen sich für **RDX** – ähnlich wie bei SCH1 – zwischen rund 60 und 110 µg/l mit geringen Unterschieden zwischen den Methoden. Der Maximalwert entfällt dabei, vermutlich wegen des niedrigen Boden/Eluent-Verhältnisses (1:1), auf das „Wanneneluat“. Das „Muldeneluat“ ergab wiederum mit 22,4 µg/l deutlich niedrigere Stoffgehalte. Mit den Zylinderversuchen wurden erneut zehnfach höhere RDX-Konzentrationen erzeugt. Für SCH2 sind nur geringfügig steigende Werte mit zunehmender Zylinderlänge zu erkennen. Geringe Mengen an Mononitroso-Hexogen deuten auf Abbauvorgänge in der Säule hin.

Die mit den Methanol-Extrakt-Verfahren messbaren **TNT**-Konzentrationen variieren zwischen rund 3,63 und knapp 18,7 mg/kg. Anders als bei SCH1 ist aber für das Material von SCH2 nicht im „Methanol-Extrakt 200g“ sondern im „Methanol-Extrakt 10 g gemörsert“ die höchste Konzentration zu verzeichnen. Die Unterschiede sind jedoch zu gering, um signifikant für die jeweiligen Verfahren zu sein. In den wässrigen Eluaten treten größere Schwankungen auf, wobei das „Wanneneluat“ mit 1.610 µg/l die höchste TNT-Konzentration enthielt. Das „Muldeneluat“ lieferte wiederum mit nur 15,4 µg/l einen niedrigen Wert. Wie bereits bei SCH1 erläutert kann dies auf eingeschränkten Kontakt mit dem Bodenmaterial zurückgehen.

Im Unterschied zu SCH1 wurden bei SCH2 mit den Zylindern TNT-Konzentrationen verzeichnet, die weit unterhalb denen der Eluate lagen. Möglicherweise enthielt das Material aus SCH2 eine große Menge von Adsorbentien in Form von Tonmineralen, organischem Kohlenstoff (C_{org}) und/oder (Hydro-)Oxiden, sodass das TNT während des mehrtägigen Versuchs (Versuchsaue 89 bis 100 h) merklich adsorbiert worden ist. Im „Wanneneluat“ ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da möglicherweise die Standzeit zu kurz war (2 h 20 min). Auf den vollständigen Einbau von TNT (und dessen Metaboliten) bei bestimmten Bodentypen hat auch [208] hingewiesen. Beim Bodenmaterial aus dem Schurf SCH5 trat der Effekt erneut und noch ausgeprägter als bei SCH2 auf.

Beim **2-A-4,6-DNT** sind die Eluatwerte von 30 bis 40 µg/l mit den Konzentrationen der Zylindereluat vergleichbar.

Die Eluatwerte bei **4-A-2,6-DNT** liegen mit 20 bis 40 µg/l in der Größenordnung des 2-A-4,6-DNT (der Muldentest ergab wiederum geringere Werte). Um den Faktor 2 bis 3 höhere Eluatkonzentrationen in den Zylinderausläufen weisen jedoch unter Umständen auf eine höhere Mobilität bzw. geringere Bindung des 4-A-2,6-DNT gegenüber dem 2-A-4,6-DNT hin. Ersteres wird offensichtlich weniger gut von den Tonmineralen adsorbiert. Ein Zusammenhang zwischen Zylinderlänge und Ablauf-Konzentration ist für die ADNT nicht zu erkennen.

Auch beim Bodenmaterial aus SCH2 gingen mit dem „S4-Eluat“ bezogen auf ein Kilogramm Boden von allen vier Hauptparametern die größten Mengen in Lösung.

4.1.3 Schurf 3

Die Methanol-Extrakte von SCH3 ergaben ebenfalls keine Nachweise für Sprengstofftypische Verbindungen.

Die **Hexogen**-Konzentrationen in den Eluaten lagen zwischen rund 20 und 65 µg/l, wobei das „Muldeneluat“ (Überstand) die höchsten Konzentrationen enthielt. Dies erscheint nach den Erkenntnissen aus den ersten beiden Schürfen nicht plausibel und kann nur durch eine heterogene Zusammensetzung des analysierten Materials erklärt werden. Die Hexogen-Konzentrationen lagen in den Eluaten der Zylinder wieder um den Faktor 10 höher als in den sonstigen Eluaten. Für SCH3 liegt ein Zusam-

menhang zwischen der Zylinderlänge und der Hexogen-Konzentration im Eluat vor. Von der 1-Meter- über die 2-Meter- zur 3-Meter-Säule nimmt der Hexogen-Anteil von 200 µg/l über 300 µg/l auf 600 µg/l zu.

Wie bei SCH2 variieren die **TNT**-Konzentrationen in den Eluaten stark (2 bis 140 µg/l). Die Labor-Eluate erbrachten die niedrigsten, das „Wanneneluat“ die höchsten Konzentrationen. Auch hier kommen als Erklärung vor allem Adsorptionsvorgänge oder Heterogenität des untersuchten Materials in Frage.

Bei den Zylindern liegen die TNT-Werte im Bereich von 40 bis 110 µg/l und sie nehmen mit zunehmender Zylinderlänge ab. Dies kann auf Sorptionseffekte zurückzuführen sein, die wegen der längeren Versuchszeiten von 110 bis 134 Stunden bei SCH3 zum Tragen kommen und bei langen Zylindern ausgeprägter sind, da hier das Elutionsmittel länger Kontakt mit dem Boden hat. Die Unterschiede zwischen (geschüttelten) Labor-Eluaten (mit Zerstörung des Korngerüstes und Schaffung neuer Sorptionsplätze) und Wanneneluat (Erhaltung des Korngerüstes) können ebenfalls als Anzeichen von Sorption gedeutet werden.

2-A-4,6-DNT konnte nur im „Wannen-„ und „Muldeneluat“ in geringen Konzentrationen bis 10 µg/l nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass bei Verwendung größerer Analysenmengen Nachweise zuverlässiger gelingen, was insbesondere bei geringen Schadstoffverunreinigungen im Boden von Vorteil ist. Die Konzentrationen von 2-A-4,6-DNT in den Eluaten der Zylinder übertreffen die Stoffgehalte der übrigen Eluate um das Zwei bis Dreifache. Die ausgetragenen Mengen nehmen mit zunehmender Zylinderlänge zu. Hierfür kann zusätzlich auch eine Metabolisierung von TNT innerhalb der Säule verantwortlich sein.

Beim **4-A-2,6-DNT** sind die Ergebnisse ähnlich. Die Eluat-Konzentrationen schwanken zwischen 1,4 µg/l („S4-Eluat“) und 16,8 µg/l („Wanneneluat“). Die Werte der Zylindereluat liegen zwischen 10 und 40 µg/l und damit etwa doppelt so hoch. Wie beim 2-A-4,6-DNT steigen die Konzentrationen mit zunehmender Zylinderlänge tendenziell an.

Der pro Kilogramm Boden mobilisierbare Anteil ist bei Schurf SCH3 für Hexogen im „S4-Eluat“ am höchsten, für TNT und dessen Metabolite dagegen im „Wanneneluat“, was eventuell durch Rückadsorption im „S4-Eluat“ erklärt werden kann.

4.1.4 Schurf 4

Beim Boden aus SCH4 lag **Hexogen** in drei der vier Eluatversuche in vergleichbarer Konzentration vor (zwischen 8 und 40 µg/l). Im „Muldeneluat“ fanden sich die höchsten Konzentrationen, während mit dem „S4-Eluat“ kein RDX-Nachweis möglich war. Als Ursachen sind wieder Inhomogenitäten, oder bessere Nachweisbarkeit durch größere Probenmengen zu nennen. In den Zylindereluaten ließen sich RDX-Konzentrationen mit Werten zwischen 100 und 200 µg/l nachweisen. Eine Abhängigkeit von der Zylinderlänge war nicht zu erkennen.

Überraschenderweise konnte **TNT** im „Methanol-Extrakt 200 g“ in einer relativ hohen Konzentration von 17,3 mg/kg nachgewiesen werden. Dies lässt sich nur mit Inhomogenitäten des Probenguts plausibel erklären.

Wie schon RDX blieb auch TNT im „S4-Eluat“ des Bodens aus SCH4 unterhalb der Nachweisgrenze. Erneut sind extreme Inhomogenitäten als Ursache anzunehmen, denn mit allen anderen Eluat-Methoden konnte TNT nachgewiesen werden.

Die TNT-Konzentrationen der Eluate lagen ansonsten zwischen 60 µg/l („Muldeneluat“) und annähernd 300 µg/l („Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“). Die extreme TNT-Konzentration im „SCHWENDNER/HAAS-Eluat“ ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf Sprengstoffkörnchen zurückzu-

führen, die zufällig in der Analysenprobe enthalten waren und die hohen Werte erzeugt haben.

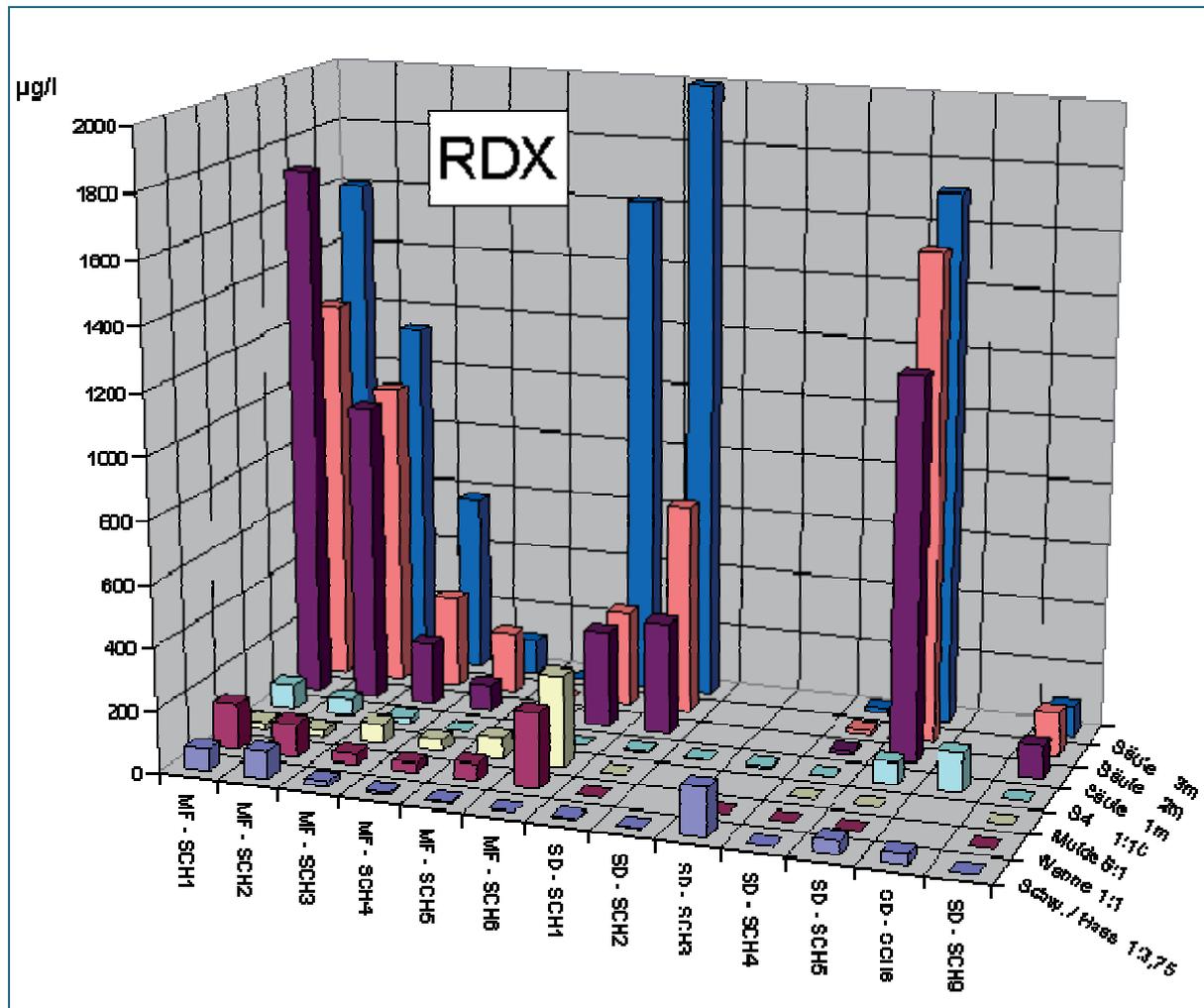


Abb. 6: RDX-Konzentrationen der Eluate, dargestellt nach Schürfen. Auf die maßstabgerechte Darstellung des Maximalwerts (SD SCH1 2.505 µg/l) wird aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

In den Zylindern wurde TNT in Konzentrationen von 46 bis 148 µg/l und damit in vergleichbarer Größenordnung zu den anderen Eluatversuchen nachgewiesen. Auch hier können wieder längere Durchlaufzeiten (um 40 h bei SCH4) und Sorptionseffekte eine Rolle gespielt haben.

2-A-4,6-DNT scheint in der entnommenen Probenmenge nur in Spuren enthalten gewesen zu sein. Alle Eluate (wie auch die Methanol-Extrakte) waren negativ. Die Zylindereluat enthielten ebenfalls nur sehr geringe 2-A-4,6-DNT-Konzentrationen (< 10 µg/l).

4-A-2,6-DNT konnte in den Labor-Eluaten mit 2 µg/l nachgewiesen werden. Das Wannenuelat lieferte einen zehnfach höheren Wert. Bei dem kurzen Zylinder (1m) war kein Austrag festzustellen. Bei den mittleren und der langen Zylindern überstiegen die Konzentrationen mit rund 40 bzw. 100 µg/l die Werte der übrigen Eluate wieder signifikant.

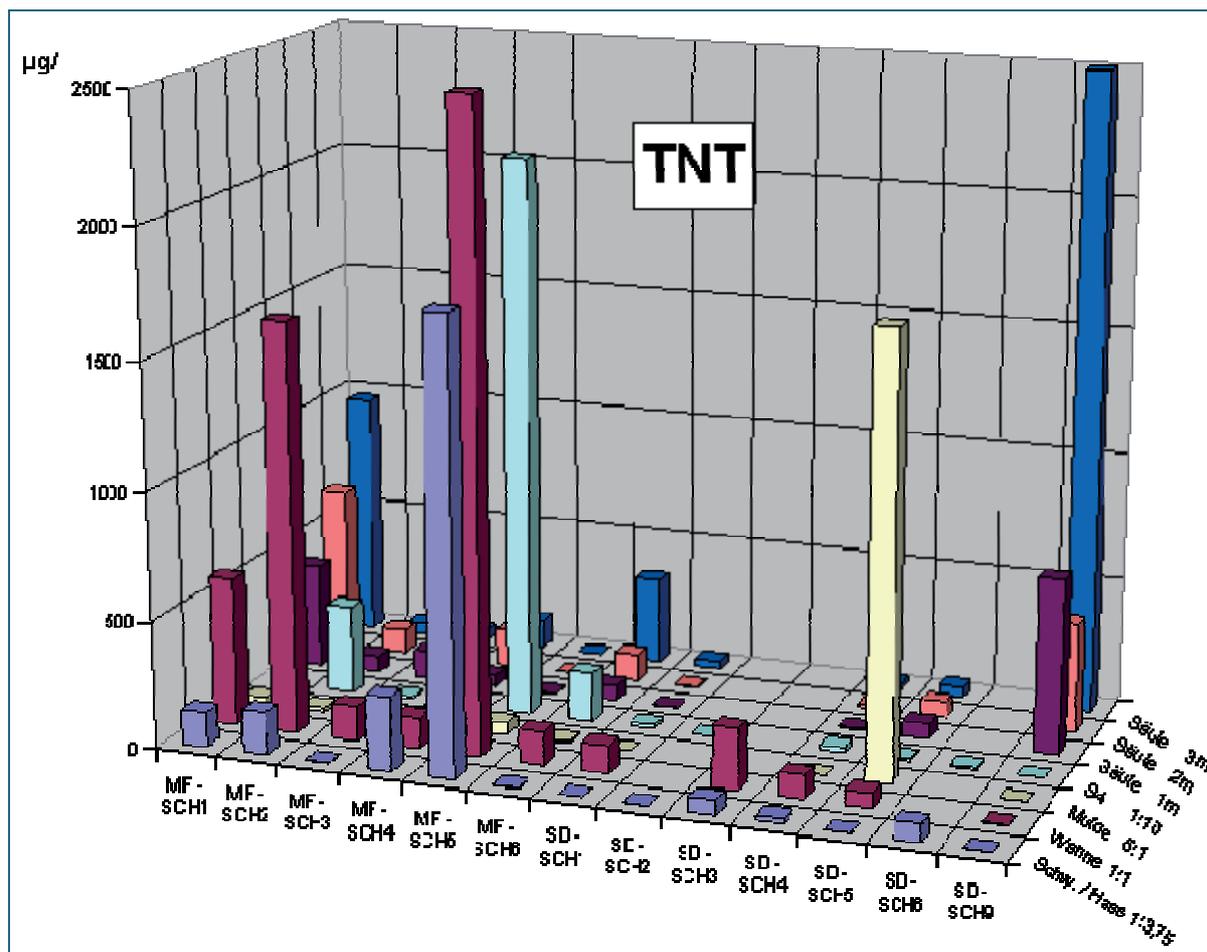


Abb. 7: TNT-Konzentrationen der Eluate, dargestellt nach Schürfen. Auf die maßstabsgerechte Darstellung der Maximalwerte (MF SCH5/Wanne 12.300 µg/l und SD SCH9/3m Säule 2.530 µg/l) wird aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit verzichtet.

4.1.5 Schurf 5

Im „Wannen- und Muldeneluat“ von Bodenmaterial aus SCH5 konnten für **RDX** wiederum die höchsten Konzentrationen ermittelt werden (50 bzw. 70 µg/l). Das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ ergab mit knapp 4 µg/l einen deutlich niedrigeren Wert. Das „S4-Eluat“ erbrachte keinen Nachweis. Als Erklärung für den Minderbefund kommt entweder Sorption oder eine inhomogenen Schadstoffverteilung in Frage. Die Ergebnisse bei den Schürfen 4, 5 und 6 lassen erneut erkennen, dass Verunreinigungen umso schlechter nachweisbar sind, je kleiner die eingesetzten Analysenmengen werden. Am bemerkenswertesten war im Fall von SCH5, dass sich mit den Zylinderversuchen – erstmalig innerhalb der Versuchsreihe - praktisch kein Hexogen mobilisieren ließ. Da das hoch mobile und schlecht an Böden sorbierende Hexogen nicht in den Zylindereluaten ankam, ist anzunehmen, dass das Bodenmaterial in den Zylindern aus SCH5 entweder kein Hexogen enthalten hat oder organische Inhaltsstoffe des bindigen Bodenmaterials, die bereits bei der Probenentnahme geruchlich auffielen (vgl. oben) Retentionseigenschaften für RDX besitzen.

Mit allen drei Methanol-Extrakten wurde **TNT** in sehr hohen Konzentrationen von etwa 30 bis 50 mg/kg nachgewiesen. Diese Konzentrationen übersteigen übliche Belastungen auf Sprengplätzen bei weitem. Die hohen Bodenbelastungen finden ihr Abbild auch in den sehr hohen Eluat-Konzentrationen, die zwischen 2.760 µg/l (Labor-Eluate) und 12.300 µg/l („Wanneneluat“) liegen. Nur das „Muldeneluat“ löste, vermutlich auf Grund des rein oberflächlichen Kontakts des Elutionsmittels mit

den Bodenklumpen, nur knapp 50 µg/l an TNT. Der hohe Tongehalt des Bodenmaterials und seine organischen Inhaltsstoffe führen offensichtlich dazu, dass TNT in den Labor-Eluaten zu wesentlichen Anteilen und in den Zylinderversuchen sogar vollständig adsorbiert wird und nicht im Endablauf der Zylinder ankommt. Lediglich im Eluat der 1-Meter-Säule fanden sich noch 2,3 µg/l.

Für 2ADNT und 4ADNT wurden nur mit dem „Wanneneluat“ (4.530 / 1.425 µg/l) und dem „S4-Eluat“ (120 / 62 µg/l) deutliche Nachweise erbracht. Die auffallend hohen Konzentrationen an TNT-Abbauprodukten in den „Wanneneluaten“ sind möglicherweise auf Metabolisierungsvorgänge während der längeren Kontaktzeit (17 h) zurückzuführen, da in den Methanol-Extrakten keine Metabolite nachweisbar waren. Beide Abbauprodukte waren auch in den Eluaten der Zylinderversuche nicht nachweisbar. Es ist vorstellbar, dass die Verbindungen bei ausreichend langer Kontaktzeit bzw. bei der Durchsickerung des Bodens von Tonen oder anderen Adsorbentien zurückgehalten werden. Das Material von SCH5 weist damit deutliche, von den anderen Schürfen dieses Standorts abweichende Eigenschaften auf.

4.1.6 Schurf 6

Wie bei SCH5 erbrachten nur die Versuche mit „Wannen- und Muldeneluat“ relevante Austräge an **RDX** (250 bis 300 µg/l). „S4-Eluat“ und das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ ergaben keine Befunde. Als Begründungen kommen wieder die kleinen Analysenmengen in Betracht. Die Eluate aus den Zylindern enthielten RDX in erheblichen Konzentrationen von 300 bis 600 µg/l (Wiederholungsuntersuchung nach Laborfehler 1.600 µg/l). Die 3m-Säule zeigte die höchsten Konzentrationen.

TNT konnte im „Methanol-Extrakt 10 g gemörsert“ und im „Methanol-Extrakt 200 g“ mit Gehalten von 5 bis 15 mg/kg nachgewiesen werden. In den Eluaten streuten die Ergebnisse sehr stark. Während das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ und das „Muldeneluat“ TNT-Gehalte von weniger als 10 µg/l lieferten, wurden im „Wannen- und S4-Eluat“ zwischen 130 und 200 µg/l ermittelt. Es wird hierbei angenommen, dass die für das „SCHWENDNER/HAAS-Eluat“ verwendete Analysenmenge nicht repräsentativ war. Wie bereits mehrfach erwähnt, kann sich die Heterogenität der Schadstoffverteilung bei bindigen Böden bis in das „homogenisierte“ Labormaterial fortsetzen. An den Zylindern wurden für SCH6 mit zunehmender Zylinderlänge ansteigende Werte von 60 auf über 300 µg/l TNT ermittelt. Die Nachweise entsprechen in der Größenordnung denen der sonstigen Eluate.

2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT lagen in den Eluaten und in den Zylindern in vergleichbaren Größenordnungen im einstelligen bis unteren zweistelligen Bereich vor. Auch bei diesen Verbindungen stiegen die Konzentrationen mit zunehmender Zylinderlänge an (von 9 auf 30 µg/l bzw. von 15 auf 50 µg/l). 4-A-2,6-DNT zeigt wiederum eine höhere Mobilität als das 2-A-4,6-DNT.

Der Versuch mit der 3-Meter-Säule musste wiederholt werden, da versehentlich Eluat verworfen wurde. Für die Nitroaromaten zeigte sich eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (TNT 311/345 µg/l; 2-A-4,6-DNT 20/29 µg/l; 4-A-2,6-DNT 51/51 µg/l), obwohl „neues“ bzw. „frisch homogenisiertes“ Rückstellmaterial eingebaut wurde. Lediglich für Hexogen wurden abweichende Konzentrationen ermittelt (632/ 1.620 µg/l).

4.2 Standort SD

Am Standort SD wurde in allen Schürfen in z. T. erheblichen Mengen Infanteriemunition angetroffen. Offensichtlich spielte dieser Munitionstyp, der sich sprengtechnisch schlecht vernichten lässt, damals anteilmäßig eine große Rolle. Lokal waren offene Hülsen zu beobachten, aus denen Pulverreste (Blättchenpulver) ausgetreten waren. Um auch den Aspekt der Pulverkontaminationen zu simulieren, wurde das für die Mulden- und Zylinderversuche verwendete Material nicht restlos von Infanteriemunition befreit. Es war jedoch festzustellen, dass wie beim Standort MF, der sich ebenfalls durch Funde

von Pulverstäbchen ausgezeichnete, nur Hexogen und TNT sowie dessen Abbauprodukte von Relevanz sind. Der Boden des Standorts SD erwies sich zwar ebenfalls als bindig, jedoch deutlich weniger als am Standort MF. Insgesamt ist der Standort SD nicht als typischer Platz zu bezeichnen:

- es existiert kein zentrales Sprengfeld, die Trichter liegen vielmehr verstreut
- die bisher bekannten Trichter sind ungewöhnlich flach
- bei der bisher geborgenen Munition (Anhang 2.4 „Gefährdungsabschätzung für Streugebiete“) handelt es sich fast ausschließlich um sprengstofffreie Kampfmittel (Infanteriemunition, Bordwaffenmunition in Panzer- und Panzerbrandausführung)
- bei den Verfüllungen handelt es sich zum Teil nicht um Auswurf.

4.2.1 Schurf 1

SCH1 erschloss einen flachen Trichter. Er enthielt erhebliche Mengen an Infanteriemunition. Anzeichen für die Vernichtung von sprengstoffgefüllter Munition (Munitionsteile, Splitter) fehlten dagegen nahezu völlig. Das Erscheinungsbild deutet darauf hin, dass hier Infanteriemunition offen abgebrannt worden ist. Diese These wird durch Nachweise von Schwermetallen in deutlich erhöhten Konzentrationen gestützt, die bei der Sprengung von Munition in der Regel nicht auftreten.

Die drei Methanol-Extraktverfahren ergaben wie bei der Mehrzahl der Schürfe auf dem Standort MF keine positiven Befunde für **Hexogen**. Während die beiden Labor-Eluate etwa 5 µg/l an Hexogen nachwiesen, war der Befund bei den Feld-Eluaten (Mulde und Wanne) negativ. Dies erscheint nach den Erfahrungen von Sprengplatz MF wenig plausibel. Möglicherweise war die Durchmischung und Zerkleinerung des Probenguts für das „Wanneneluat“ (Kontaktzeit 6 h) nicht ausreichend. Bei der Mulde kann der Kontakt zwischen Elutionsmittel und Boden unzureichend gewesen sein. Anders als bei den Labor- und Feldeluat wurde Hexogen in den Zylinderversuchen deutlich eluiert. Im Ablauf der Zylinder stellten sich Konzentrationen von 360 bis 2.500 µg/l ein. Die Konzentrationen lagen damit rund zwei Zehnerpotenzen höher als bei den Labor-Eluaten. Die Werte nehmen mit der Länge der Säule zu. Die Größenordnung der Hexogen-Nachweise in den Zylindereluat kann nicht allein durch die geringe Wassermenge bedingt sein. Wahrscheinlicher ist, dass die größere Durchlässigkeit des Bodenmaterials dem Elutionsmittel wesentlich mehr Kontaktflächen zugänglich gemacht hat bzw. die deutlich längeren Kontaktzeiten von 66 bis 84 h hierfür ursächlich sind.

Die Herkunft der Hexogen-Kontaminationen ist unklar, da beim Trichterinhalt jegliche Anzeichen für die Vernichtung sprengstoffhaltiger Munition fehlten - Hexogen ist aber kein Bestandteil der aufgefundenen Infanterie- oder Bordwaffenmunition. Möglicherweise stammt das Hexogen aus den damals von US verwendeten Schlagladungen.

TNT konnte nur mittels „Methanol-Extrakt 10 g“ in Spuren (0,3 mg/kg) nachgewiesen werden. Dass die Methanol-Extrakte mit gemörserterem Probengut und mit großer Probenmenge keine Nachweise liefern konnten, spricht wieder für eine heterogene Verteilung innerhalb der homogenisierten Labormenge. Im „Wanneneluat“ fanden sich dagegen mit 111 µg/l hohe TNT-Gehalte. „S4-Eluat“ und „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ lagen eine bzw. zwei Zehnerpotenzen unter den in der Wanne erzielten Konzentrationen. Bei den Zylinderversuchen ist eine Konzentrationszunahme mit der Zylinderlänge feststellbar. Die in den Zylindereluat gemessenen TNT-Konzentrationen blieben aber um eine Zehnerpotenz hinter den Werten des „Wanneneluats“ zurück. Ursache dafür können Sorptionseffekte wie im „S4-Eluat“ und im „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ sein.

Der geringe TNT-Nachweis im „Muldeneluat“ weist wieder auf unzureichenden Kontakt des Eluenten mit dem Probengut hin.

Berechnet man die pro Kilogramm Analysengut frei gesetzte Menge, so liefert das „S4-Eluat“ mit 162 µg/kg höhere Konzentrationen als das „Wanneneluat“ mit 111 µg/kg.

2-A-4,6-DNT war mittels der drei Methanol-Extrakt-Verfahren nicht nachweisbar. Das „Wannen- und S4- Eluat“ enthielten nur sehr geringe Mengen (1 - 2 µg/l). „Muldeneluat“ und „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ waren negativ. In den Zylindern eluierte das TNT-Abbauprodukt dagegen (6 bis 20 µg/l).

4-A-2,6-DNT konnte mittels „Methanol-Extrakt 10 g“ und „10 g gemörsert“ in geringen Mengen nachgewiesen werden (0,1 / 0,6 mg/kg); die Eluate enthielten zwischen 0,5 und 6 µg/l. Im „Wanneneluat“ lagen die höchsten Konzentrationen vor. Die 4-A-2,6-DNT-Anteile in den Eluaten aus den Zylindern entsprachen in der Größenordnung denen im „Wanneneluat“ (um 5 µg/l).

4.2.2 Schurf 2

Der Trichter bei SCH2 wurde offensichtlich nicht mit Auswurf rückverfüllt, denn hier traten große Mengen an Wehrmachtsmüll in einem Schlamm-Wasser-Gemisch zu Tage. Der ehemalige Sprengtrichter ist bis etwa 1 m unter Geländeoberkante mit Wasser gefüllt; der Grundwasserspiegel liegt jedoch tiefer. Beprobte wurde – soweit dies der nachrutschende Schlamm erlaubte – der Horizont unter der Müllauffüllung. Da der Bodenaufbau in SCH2 untypisch für eine Sprengtrichterfüllung war und keine hohen Sprengstoffrückstände erwarten ließ, wurde das gewonnene Probenmaterial nur mittels der Laborverfahren untersucht. „Wannen- und Muldeneluat“ sowie Zylinderversuche kamen nicht zur Ausführung.

Die Ergebnisse der Methanol-Extraktverfahren waren für alle vier kennzeichnenden Explosivstoff-Verbindungen (RDX, TNT, ADNT) negativ.

„S4-Eluat“ und das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ wiesen mit 3 bzw. 3,2 µg/l sehr niedrige Konzentrationen an **RDX** nach. Die Größenordnung der Eluatbelastung korreliert aber mit den RDX-Gehalten im beprobten Trichterwasser (8,6 µg/l).

TNT lag im „S4-Eluat“ unter der Nachweisgrenze. Das „SCHWENDNER/HAAS – Eluat“ wies knapp über 2 µg/l auf. Im Trichterwasser wurden mit 6 µg/l wieder vergleichbare Konzentrationen gemessen.

Die beiden **ADNT** konnten mit den angewendeten Verfahren nicht nachgewiesen werden. Auch diese Ergebnisse gehen konform mit den Konzentrationen im Trichterwasser, wo nur geringe Spuren vorlagen (0,4 bzw. 0,8 µg/l).

Die geringen Explosivstoffnachweise der Untersuchungen von Probengut aus SCH2 lassen im Vergleich zu den anderen Schürfen darauf schließen, dass in SCH2 kein hoch belastetes Auswurfmaterial rückverfüllt worden ist.

4.2.3 Schurf 3

SCH3 erschloss sandige Schluffe weicher Konsistenz, die Infanteriemunition, 2 cm-Granaten und *Neutrale Deutsche Nebelkörper* enthielten. Es ist unklar, ob der Trichter mit Auswurf oder externem, kampfmittel-haltigem Fremdmaterial verfüllt ist. Bereits nach wenigen Baggerschaufeln trat stark stechender chemischer Geruch auf. Er führte zu Augenreizungen und Taubheitsgefühl auf der Zunge. Der Schurf musste daraufhin aus Sicherheitsgründen rückverfüllt werden.

Das bis zu diesem Zeitpunkt ausgehobene und beprobte Material wurde chemisch untersucht. Die Analyse ergab hohe Gehalte an Tetrachlorethen. Möglicherweise handelt es sich um eine Ersatzfüllung der Nebelkörper, weil diese standardmäßig Hexachlorethan (und Zinkstaub) enthalten haben. Auf die Mulden- und Zylinderversuche wurde aus Sicherheitsgründen verzichtet.

Mittels Methanol-Extrakten waren keine Sprengstofftypischen Verbindungen nachweisbar. Die Eluate ergaben stark voneinander abweichende Ergebnisse. **RDX** war im „Wanneneluat“ nicht nachweisbar, im „S4-Eluat“ wurden 7,2 µg/l und im „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ 157 µg/l ermittelt. Die Ursache liegt in diesem Fall an der unterschiedlichen Herkunft bzw. Heterogenität des Materials, die wegen der extremen Reizwirkung des Aushubs in Kauf genommen werden mussten. Das Probengut für das „Wanneneluat“ stammte aus einer Mischprobe vom Haufwerk, die Laborprobe als Mischprobe aus der Baggerschaufel.

TNT war im „Wanneneluat“ mit annähernd 240 µg/l nachweisbar. Das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ enthielt 57 µg/l und im „S4-Eluat“ war TNT nicht nachweisbar.

4.2.4 Schurf 4

Schurf 4 erschloss einen flachen Trichter, der mit sensorisch weitgehend unauffälligen, schluffigen Feinsanden gefüllt war. Einzige Hinweise auf Munitionsvernichtung blieben die vereinzelt zu Tage tretenden Kampfmittel.

Bei den Methanol-Extraktverfahren lagen die Konzentrationen an Sprengstofftypischen Verbindungen unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen. Bei den Eluaten konnte **RDX** nur im „S4-Eluat“ nachgewiesen werden. In den Ausläufen der Zylindereluat überschritt RDX dagegen wieder die Schwelle von 10 µg/l. Es ist eine Konzentrationszunahme von 10,9 auf 16,1 µg/l mit steigender Zylinderlänge zu erkennen.

Alle drei Versuche mit Methanol-Extrakt wiesen **TNT** nach. Die Messergebnisse variierten nur wenig (1,5 bis 3,8 mg/kg). Die Nachweise aus den Labor-Eluaten lagen um 20 µg/l und eng beieinander. Das „Wanneneluat“ enthielt 93,6 µg/l. Den niedrigsten Stoffnachweis ergab erneut das „Muldeneluat“ mit 1 µg/l. Hier bestätigte sich wiederholt, dass unzureichende Mischung von Elutionsmittel und Probengut einen Minderbefund zur Folge haben.

In den Eluaten aus den Zylindern war TNT in Konzentrationen nachweisbar, die geringfügig unter denen der anderen Eluate lagen. Geringe Sorptionseffekte sind auch in diesem Fall denkbar. Es ist nur eine geringfügige Konzentrationszunahme von 7 auf 24 µg/l mit steigender Zylinderlänge zu erkennen.

2-A-4,6-DNT ergab bei allen Eluatmethoden mit Ausnahme des Muldenversuchs, der ohne Nachweis war, vergleichbare Ergebnisse in der Größenordnung von 4 bis 10 µg/l. Die Zylinderkonzentrationen liegen wiederum etwas darunter, was ebenfalls auf geringe Sorption schließen lässt.

Auch **4-A-2,6-DNT**, im Muldenversuch wieder nicht nachweisbar, lag in dem übrigen Eluaten in vergleichbaren Konzentrationen um 10 µg/l vor. Analog zu 2-A-4,6-DNT lagen die Konzentrationen in den Abläufen der Zylinder geringfügig unter denen der Eluate. Somit ist anzunehmen, dass das gelöste TNT metabolisiert und die Abbauprodukte z. T. adsorbiert werden.

4.2.5 Schurf 5

Schurf 5 erschloss einen Trichter von nur 1 m Tiefe, der vermutlich mit Auswurf rückverfüllt worden ist. Er enthielt größere Mengen an Kampfmitteln, insbesondere an Infanteriemunition.

Nach den Ergebnissen der Methanol-Extrakte war das Bodenmaterial frei von Hexogen. Das „S4-Eluat“ und das „Eluat nach SCHWENDNER/HAAS“ lieferten **RDX**-Nachweise von 71 und 45,5 µg/l. Mit dem „Muldeneluat“ und dem „Wanneneluat“ gelangen hingegen keine RDX-Nachweise. Im Vergleich mit den vorangegangenen Versuchen verwunderte dies. Als Erklärung kommt nur die sehr kurze Kontaktzeit von nur 2,75 Stunden, unzureichendes Mischen oder starke Inhomogenitäten der Proben in Betracht.

In den Zylinderabläufen traten dagegen sehr hohe Konzentrationen an Hexogen auf, die teilweise das 30-fache der übrigen Eluatkonzentrationen erreichten. Es ist eine Konzentrationszunahme von 1.230 µg/l auf 1.710 µg/l mit steigender Zylinderlänge zu erkennen. Der Effekt kann auf die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse Boden / Wasser zurückgehen, die von 1/10 beim „S4-Eluat“ bis rund 30:1 bei der 3-Meter-Säule auseinander gehen. Das Mischungsverhältnis der Zylinder kann jedoch nicht direkt mit den anderen Elutionsverfahren verglichen werden.

Der bessere Nachweis mittels Zylinderversuchen ist für **TNT** in dieser Größenordnung nicht zu erkennen. Hier ergaben die Labor-Eluate Werte zwischen rund 1 und 10 µg/l, während das „Wanneneluat“ 60 µg/l auswies. In der Mulde wurde bei diesem Schurf mit 1.720 µg/l die höchste TNT-Konzentration nachgewiesen. Offensichtlich waren die in die Mulde eingebauten Teilmengen ungleich höher belastet als die übrigen Mischproben. In den Zylinderabläufen stellten sich Konzentrationen in der Größenordnung des „Wanneneluats“ ein. Eine Korrelation mit der Zylinderlänge ist nicht zu erkennen.

2-A-4,6-DNT konnte in Konzentrationen nachgewiesen werden, die nur knapp über der Nachweisgrenze lagen. „S4-“, „Wanne-“ und „Muldeneluat“ lagen im Bereich weniger µg/l. Auch 2-A-4,6-DNT wurde wie TNT mit den höchsten Konzentrationen im Muldeneluat nachgewiesen, was wiederum nur durch Heterogenität erklärbar ist. Beim Zylinderversuch lagen die Konzentrationen im Bereich der Labor-Eluate.

Alle drei Methanol-Extrakte wiesen **4-A-2,6-DNT** in geringen Mengen nach. Die Konzentrationen der Eluate liegen – außer beim „Wanneneluat“ (42 µg/l) - vergleichbar im einstelligen µg/l-Bereich. Beim Zylinderversuch lagen die Konzentrationen zwei bis dreimal über den Labor-Eluaten.

4.2.6 Schurf 6

Nach mehreren Schurfansätzen wurde im Bereich von SCH6 eine verfüllte Vertiefung angetroffen. Der sandig-schluffige Inhalt zeigte kaum Anzeichen einer Sprengung, sodass unklar war, ob Kontaminationen vorliegen. Es wurden daher nur Laborversuche ausgeführt.

Schurf 6 ist die einzige Probenahmestelle auf beiden Standorten, an der mittels Methanol-Extrakt (in diesem Fall „Methanol-Extrakt 200 g“) **Hexogen** nachgewiesen werden konnte.

Die detektierte Hexogen-Konzentration von 5,2 mg/kg ist als (ungewöhnlich) hoch einzustufen. Da mittels „Methanol-Extrakt 200 g“ auch TNT in vergleichbarer Größenordnung (11,9 mg/kg) nachgewiesen werden konnte, die beiden anderen Methanol-Extrakte jedoch praktisch ohne Nachweis blieben, ist es sehr wahrscheinlich, dass in den Ansatz für den „Methanol-Extrakt 200 g“ ein Bruchstück eines *Composition B*-Sprengstoffs gelangt ist, die anderen Versuchsproben aber keine adäquaten Bruchstücke enthielten. Das prinzipielle Vorhandensein von RDX bestätigen auch das „Eluat nach SCHWENDNER/ HAAS“ mit 32,3 µg/l und das „S4-Eluat“ mit 127 µg/l. Auf Grund der versuchsspezifischen Verdünnung war im „S4“ von geringeren Stoffnachweisen auszugehen. Die überraschend hohe Hexogen-Konzentration im „S4-Eluat“ demonstriert stattdessen einmal mehr die inhomogene Stoffverteilung.

Auch für **TNT** variieren die Konzentrationen stark (70,4 bzw. 7,8 µg/l). Doch diesmal findet sich der geringere Stoffnachweis im „S4-Eluat“, was innerhalb des identischen Probengutes nicht plausibel erscheint.

Ob nur die Laborprobe kontaminiert war oder der gesamte Trichter verunreinigt ist, kann nicht beantwortet werden, da auf Grund des sensorisch unauffälligen Eindrucks keine weiteren Versuche durchgeführt worden sind.

ADNTs konnten auch mit dem „Methanol-Extrakt 200 g“ und „10 g“ in geringen Mengen nachgewiesen werden. Zum Teil finden sich die Abbauprodukte in geringen Mengen auch in den Labor-Eluaten wieder.

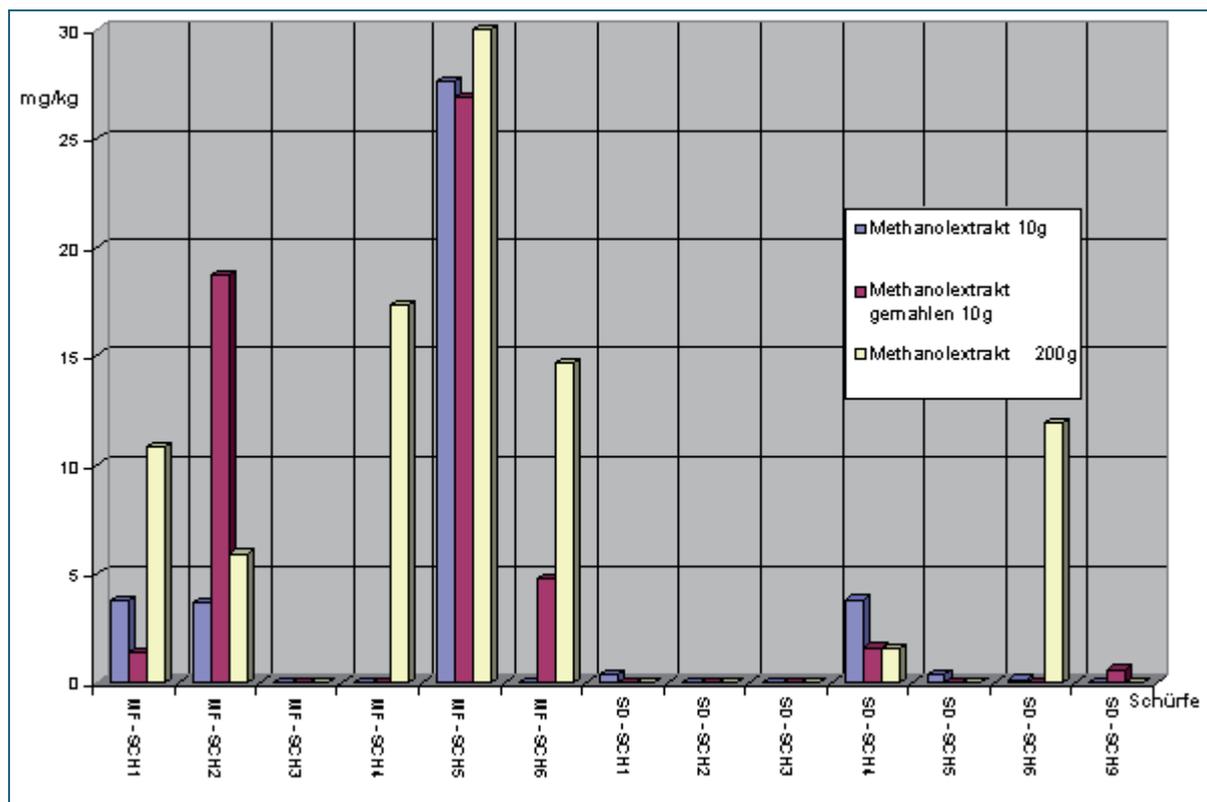


Abb. 8: Vergleich der Methanol-Extrakte auf Basis der TNT-Untersuchungsergebnisse .

4.2.7 Schurf 9

In SCH9 folgten unter einer Lage aus rückverfülltem Auswurf, in der auch Munitionsreste zu Tage traten, rund 40 cm natürlicher Untergrund (graue kiesig-steinige Schluffe), dessen Korngefüge durch die früheren Sprengungen stark verändert bzw. zerstört schien. Das rückverfüllte Auswurfmaterial und das auffällige Material am Trichtergrund wurden gemeinsam beprobt.

Mit den Untersuchungsergebnissen für Schurf 9 präsentierte sich das gleiche Phänomen wie bei SCH1 und SCH5, jedoch in verstärkter Form: Weder mittels Methanol-Extrakt noch mit den Groß-Eluaten konnte Hexogen nachgewiesen werden. In den Eluaten aus den Zylindern erreichte Hexogen dagegen Konzentrationen von 100 bis 150 µg/l.

Auch die Mengen an **TNT**, die in den Eluaten auftraten, lagen unter 1 µg/l oder im Bereich weniger µg/l. Der Befund des „S4-Eluats“ war negativ. Der „Methanol-Extrakt 10 g gemörsert“ ergab ebenfalls geringe Konzentrationen. In den Zylinderanläufen traten dagegen Konzentrationen von bis zu 2.500 µg/l auf. Diese Diskrepanz, die auch bei den Abbauprodukten (ADNT) in signifikanter Größenordnung festzustellen war, ist nur mit deutlich unterschiedlichen Kontaminationen des Materials für die Labor- und Feldeluat gegenüber dem Material für die Zylinderuntersuchungen zu erklären. Es ist nicht auszuschließen, dass die auffällige Bodenschicht am Trichtergrund hoch belastet war und dass es nicht gelang, ihren Anteil in allen Laborproben in gleicher Größenordnung zu halten.

5 Folgerungen

Die zahlreichen Versuche an Bodenmaterialien aus Sprengtrichtern haben zum Teil sehr unterschiedliche Ergebnisse erbracht. Die ermittelten Ergebnisse belegen die große Variabilität der Bodenmaterialien, die extrem inhomogene Verteilung der Sprengstofftypischen Verbindungen in den Böden und die verschiedenen versuchsbedingt generierten Einflüsse, die sich in ihren teils konträren Wirkungen überlagern können. Da diese Wirkungen simultan auftreten, und nicht isoliert von einander betrachtet werden können, ist die Abschätzung der Größe des jeweiligen Einflusses auf das Ergebnis schwierig. Erkennbare generelle Tendenzen, die für die Erkundung und Beurteilung von Sprengplätzen wichtig sind, werden nachfolgend dargestellt und diskutiert.

5.1 Inhomogenität der Stoffverteilung

Obwohl auf beiden Modellstandorten bei der Entnahme der Proben, bei der Homogenisierung des Probenguts und der Herstellung der Analysenproben größtmögliche Sorgfalt aufgewendet wurde, lassen die Untersuchungsergebnisse in zahlreichen Fällen nur einen Schluss zu: Die untersuchten Sprengstofftypischen Verbindungen sind derart inhomogen im Boden verteilt, dass die Gewinnung von einheitlich belastetem Probenmaterial oft nicht gelingt. Dieses Phänomen ist über alle Schritte der Probenahme und Teilmengenbildung - also im makroskopischen wie im mikroskopischen Bereich - zu beobachten. Hohe Anteile an Feinstkorn (Schluff bzw. Ton) in den Bodenproben der beiden Standorte erschweren zudem eine erfolgreiche Homogenisierung. Auch von anderen Standorten ist eine deutliche Streuung der STV-Ergebnisse parallel untersuchter Proben trotz Homogenisierung bekannt [469].

5.2 Belastungsgrad

Zunächst ist festzustellen, dass alle der 13 insgesamt untersuchten Proben „STV-positiv“ waren, d. h. dass in allen Proben STV mit mindestens einer Untersuchungsmethode nachgewiesen werden konnten. Die ermittelten Konzentrationen sind überwiegend hoch. In allen Proben gehen die Nachweise auf Hexogen und TNT zu wechselnden Anteilen sowie auf die TNT-Abbauprodukte 2-A-4,6-DNT und 4-A-2,6-DNT zurück. Letztere sind in 92% (12 von 13) der Proben enthalten. Dies belegt die These, die im Anhang 2.1 bereits aufgestellt wurde: *„Wo Munition in relevanten Mengen gesprengt wurde, verbleiben auch Rückstände“*.

5.3 Eignung der Verfahren

Wenn auch die Einzelstoff-Konzentrationen, die mit den jeweiligen Verfahren bestimmt wurden, extrem streuen und nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar sind, so kann dennoch die jeweilige „**Nachweisstärke**“ eines Verfahrens bewertet werden. Die „Nachweisstärke“ ist in diesem Zusammenhang definiert als Prozentanteil der als „STV-positiv“ erkannten Proben eines Verfahrens. Als „STV-positiv“ gilt eine Probe, wenn mindestens mit einem Verfahren Stoffkonzentrationen über der Nachweisgrenze nachgewiesen wurden. Die Höhe der gemessenen Konzentrationen bleibt unberücksichtigt. Die „Nachweisstärke“ wird bestimmt durch die im Boden tatsächlich vorhandenen Stoffkonzentrationen, die analytische Nachweisgrenze eines Verfahrens, und durch die Menge des untersuchten Materials, da hiervon die Qualität bzw. Repräsentativität der analysierten Stichprobe abhängt.

Hierbei ergeben sich sowohl hinsichtlich der Schadstoffe als auch hinsichtlich der Standorte teilweise auffällige Unterschiede.

Der **Methanol-Extrakt** (ME) – das derzeitige Basisverfahren bei der Erkundung von STV auf Sprengplätzen – ist in der hier durchgeführten Form für Sprengplatzuntersuchungen offensichtlich einerseits nicht empfindlich genug, andererseits kommen Inhomogenitäten bei der geringen Probenmenge stark

zum Tragen. In vielen Proben lagen bei den empfindlicheren Eluatverfahren deutlich positive Befunde vor, während die mittels Methanolextrakt bestimmten Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg lagen. Bei der alleinigen Anwendung des ME-Verfahrens auf Sprengplätzen bliebe bei etwa drei Viertel der nachweislich positiven Proben das Vorhandensein von Sprengstoffen unerkannt. Hexogen und 2-A-4,6-DNT konnten z. B. mittels Methanol-Extrakt (10 g) am Standort MF in keiner einzigen Probe nachgewiesen werden.

Die geringe Empfindlichkeit des ME-Verfahrens würde bei der Beurteilung des Standortes MF - unter alleiniger Berücksichtigung der Ergebnisse des Methanol-Extrakts - zu einer erheblichen Fehleinschätzung führen. Aus den Bodenzylindern des gleichen Trichtermaterials treten nachweislich bis zu 2.500 µg/l RDX und rund 60 µg/l an 2-A-4,6-DNT aus. Es liegt daher der Verdacht nahe, dass bisherige Gefährdungsabschätzungen, die allein auf dem Methanol-Extrakt aufbauen, nicht hinreichend belastbar sind.

Durch die Erhöhung der beim ME verwendeten Analysenmenge kann zwar die Repräsentativität der Analysenprobe gegenüber der Laborprobe erhöht werden, die verfahrensbedingte Nachweisgrenze von 0,1 mg/kg bleibt jedoch unverändert.

Eine niedrigere Nachweisgrenze der eingesetzten Verfahren ist jedoch anzustreben. Insbesondere das im Boden extrem mobile RDX, kann in Stoffkonzentrationen, die unter der Nachweisgrenze des Methanolextrakts liegen, eine Gefährdung für das Grundwasser darstellen. Dies bestätigen RDX-Grundwasserbelastungen auf verschiedenen Sprengplätzen bei fehlenden Nachweisen im Boden (Anhang 2.1).

Die „**Nachweisstärke**“ der Eluat-Methoden für STV liegt bei allen Verfahren annähernd in einer vergleichbaren Größenordnung (Tab. 3). Demnach werden bei Anwendung der Feld- und Labor-Eluate nur zwischen einem Fünftel und einem Viertel der Proben als unbelastet eingestuft, obwohl sie STV enthalten.

Tab. 3: Nachweisstärke der Verfahren in %. In Klammern die pro Standort (Standort MF + Standort SD) als belastet erkannten Proben.; ^a = nur 12 von 13 Proben belastet.

	RDX	TNT	2-A-4,6-DNT	4-A-2,6-DNT	Nachweisstärke Mittelwert aller 4 Parameter
Eluat n. SCHWENDNER/HAAS (n=13)	77% (5+5)	100% (6+7)	50% (3+3) ^a	92% (6+5) ^a	80%
Wanneneluat (n=11)	55% (6+0)	100% (6+5)	73% (5+3)	82% (6+3)	78%
Muldeneluat (n=10)	60% (6+0)	100% (6+4)	50% (4+1)	60% (4+2)	68%
S4-Eluat (n=13)	69% (3+6)	69% (5+4)	75% (4+5) ^a	92% (6 +5)	76%
Methanol-Extrakt 10 g (n=13)	0% (0+0)	77% (3+7)	23% (0+3)	42% (0+5) ^a	36%
Methanol-Extrakt 10 g ge. (n=13)	8% (0+1)	46% (4+2)	0% (0+0)	42% (0+5) ^a	24%
Methanol-Extrakt 200 g. (n=13)	8% (0+1)	54% (5 + 2)	7% (0+1)	25% (0+3) ^a	24%
Säule 1 m (n=10)	100% (6 +4)	100% (6+4)	80% (4+4)	80% (4+4)	90%
Säule 2 m (n=10)	90% (5 +4)	90% (5+4)	90% (5+4)	90% (5+4)	90%
Säule 3 m (n=10)	90% (5+4)	90% (5+4)	90% (5+4)	90% (5+4)	90%
Mittelwert aus Summe	56%	82%	54%	70%	

Die Ergebnisse der „**Muldeneluate**“ lassen die Schwächen des Verfahrens erkennen. Das „Muldeneluat“ liefert nur dann Ergebnisse, die mit den anderen Eluaten vergleichbar sind, wenn das eingefüllte

Material vollständig und in ausreichendem Umfang mit dem Elutionsmittel in Kontakt tritt. Hierzu ist nach der Zugabe von Wasser ein sorgfältiges Vermischen erforderlich. Dies war jedoch offensichtlich nicht bei allen Schürfen bzw. Mulden in ausreichendem Umfang möglich. Die Doppelbeprobung bei MFSC1 zeigte, dass bei einer Durchsickerung des in die Mulde eingebrachten Bodenmaterials wahrscheinlich höhere Konzentrationen erhalten würden, die den Ergebnissen von „Wanneneluat“ und Labor-Eluaten vergleichbar sind.

So erbrachte das Mulden-Verfahren zwar für RDX bei vier Schürfen und für TNT und dessen Metabolite bei einem Schurf innerhalb der angewandten Eluat-Methoden die höchsten Stoffkonzentrationen, allerdings war für RDX bei drei Proben, für 2-A-4,6-DNT bei fünf Proben und für 4-A-2,6-DNT bei vier Proben kein STV-Nachweis möglich.

Auf Grund der vorgenannten Einschränkungen und des mit dieser Methode verbundenen hohen Aufwands (Befüllen, Bewässern außerhalb der Sicherheitszone, Entleeren), sind Muldeneluatate als Untersuchungsverfahren nicht zu empfehlen.

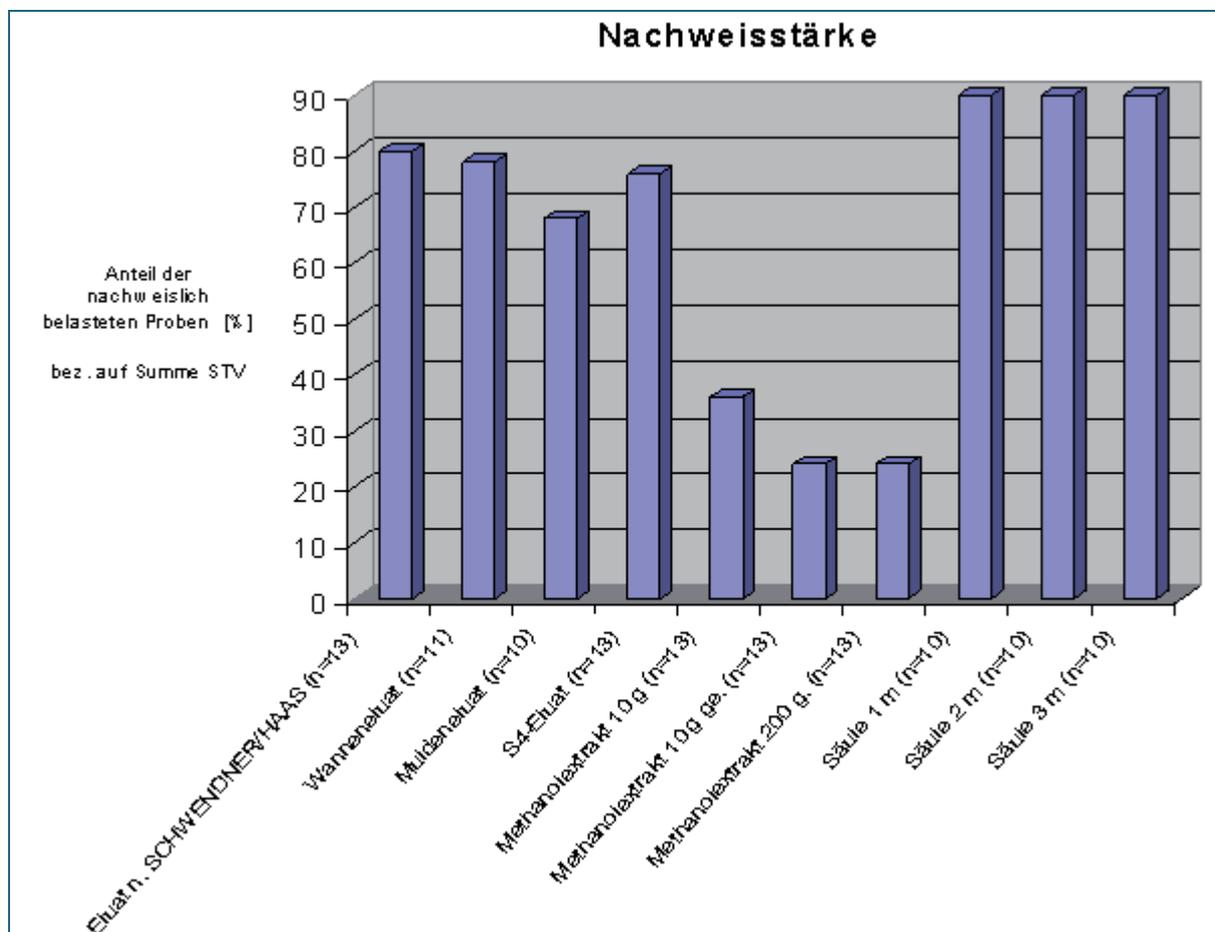


Abb. 9: Vergleich der „Nachweisstärke“ der angewandten Verfahren.

Das „Eluat nach **SCHWENDNER/HAAS**“, das „**Wannaneluat**“ und das „**S4-Eluat**“ erreichen mit 80, 78 und 76% jeweils eine hohe „Nachweisstärke“. Die Resultate bezüglich der Einzelparameter und Standorte variieren z. T. aber erheblich. Mit dem „Wannaneluat“ waren z. B. am Standort MF eindeutige STV-Nachweise möglich, während am Standort SD mit dieser Methode insbesondere Hexogen nicht nachgewiesen werden konnte. Als Ursache ist vor allem der stark unterschiedliche Anteil an

Feinstkorn (Ton und Schluff) in den Proben anzusehen, der zum einen die Freisetzung von Stoffen behindern, aber auch eine Adsorption von Stoffen begünstigen kann. Möglicherweise haben auch unterschiedliche Rührstärken und die Standzeit einen Einfluss auf die sich einstellenden Konzentrationen.

Die höchste „Nachweisrate“ für STV besitzen **Zylinderversuche**. Lediglich bei geringen Stoffkonzentrationen in Verbindung mit ausgeprägten Metabolisierungs- und/oder Adsorptionsvorgängen kann es bei TNT in Verbindung mit längeren Versuchsdauern vorkommen, dass die Zylinderausläufe keinen Befund liefern und damit keine Hinweise auf STV-Gehalte im Boden erhalten werden.

5.4 Nachgewiesene STV-Konzentrationen / STV-Mengen

In den im Rahmen dieses Projekts untersuchten Boden- und Eluatproben (Tab. 3) waren RDX und 2-A-4,6-DNT nur in rund 50% der Proben und TNT in ca. 80% der Proben analytisch erfassbar. Dies liegt beim TNT daran, dass es generell in höheren Konzentrationen im Boden vorliegt und daher auch mit unempfindlicheren Verfahren nachgewiesen werden kann.

Für einen **Vergleich der angewandten Eluatverfahren** wurden die Konzentrationen aller Elutions- und Zylinderverfahren, die an den jeweiligen Untersuchungspunkten nachgewiesen wurden, für jeden Parameter aufaddiert und der Mittelwert gebildet. Danach ergeben sich für **RDX** die höchsten Konzentrationen mit den Auslaufzylindern (Abb. 10). Die Mittelwerte der übrigen Eluatverfahren sind insgesamt in einer vergleichbaren Größenordnung zu finden, sie liegen jedoch um den Faktor 10 bis 20 niedriger als die Mittelwerte der Auslaufzylinder. Eine Zunahme mit der Zylinderlänge deutet sich anhand der Mittelwerte an, allerdings ist bei der Betrachtung der Einzelanalysen der jeweiligen Untersuchungspunkte nicht immer ein einheitlicher Trend erkennbar (vgl. Tab. 1).

Die hohen Konzentrationen in den Eluaten aus den Zylindern sind neben den längeren Kontaktzeiten vor allem auf das Mischungsverhältnis Boden zu Elutionsmittel zurückzuführen. Durch die Eluierung von sehr viel Boden mit sehr wenig Wasser, stellen sich in den Ausläufen sehr hohe Konzentrationen ein.

Beim **TNT** (Abb. 11) werden tendenziell mit dem „Wanneneluat“ die höchsten Konzentrationen gemessen. Dies gilt selbst dann, wenn die jeweiligen Maximalwerte der einzelnen Verfahren in der Summenbildung unberücksichtigt bleiben. Zwei Gründe kommen als Ursache in Frage: Erstens führt das Mischungsverhältnis von Boden zu Elutionsmittel von 1 zu 1 zu einer geringeren Verdünnung als die Verfahren S4 und SCHWENDNER/HAAS. Zweitens ist die mechanische Beanspruchung beim mehrmals kurzzeitigen Rühren geringer als beim ein- oder 24-stündigen Schütteln.

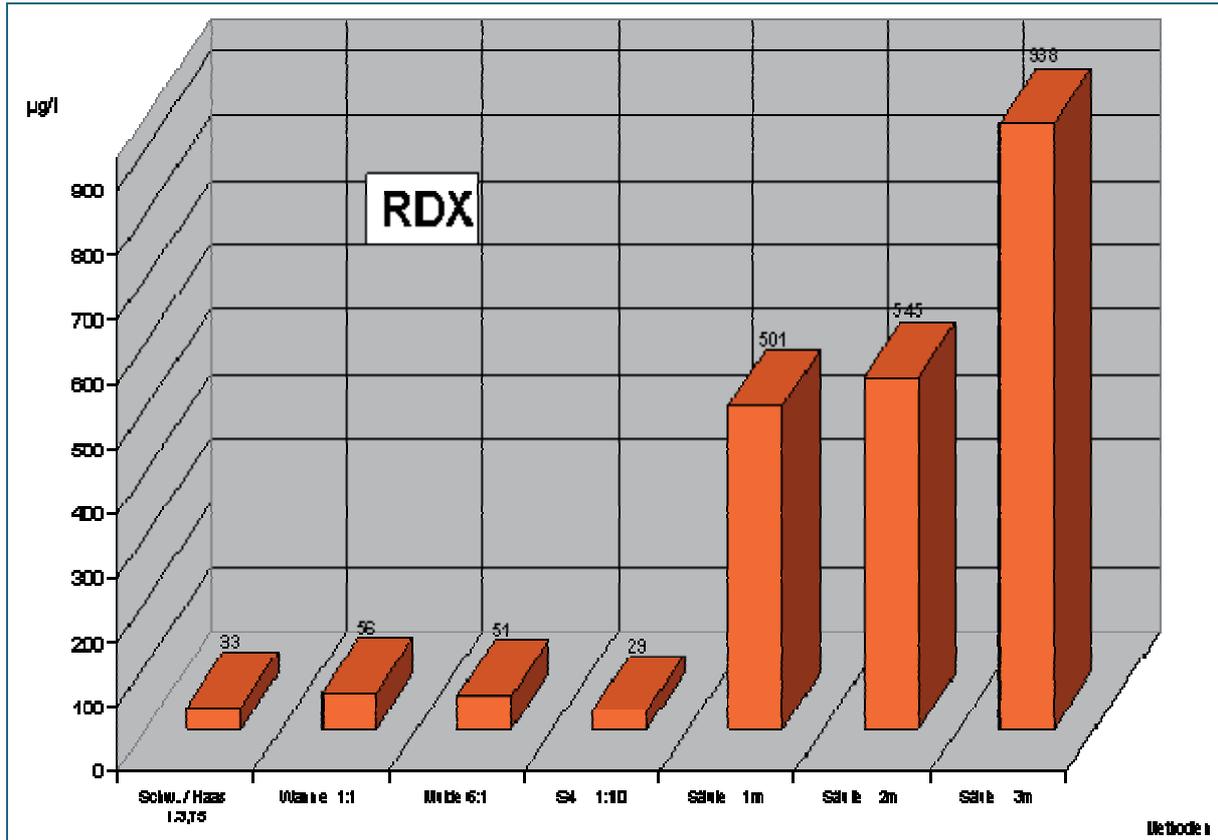


Abb. 10: Mittelwerte der in allen Untersuchungspunkten nachgewiesenen RDX-Konzentrationen [µg/l], dargestellt nach Verfahren

In Abb. 12 wurden die pro Kilogramm Analysenmenge **mobilisierbaren Anteile** (Mittelwerte aus allen untersuchten Proben) getrennt nach Parametern und Verfahren dargestellt. Es wird deutlich, dass der Methanolextrakt die größten Mengen TNT freisetzt. An zweiter Stelle findet sich das „S4-Eluat“. Dies ist vor allem auf die lange Schüttelzeit von 24h zurückzuführen, da die Lösungsrate der Sprengstoffe neben der Temperatur auch von der eingebrachten mechanischen Energie abhängt. Aber auch Wannneluat und Eluat nach SCHWENDNER/HAAS setzten relativ große Mengen frei. Das „S4-Eluat“ ist daher geeignet, den maximal mobilisierbaren TNT-Anteil zu ermitteln. Die Zylinder ergeben die mit Abstand niedrigsten TNT-Mengen, da die Freisetzungsmechanismen hier nicht mit den Bedingungen bei Schüttel- oder Rührversuchen vergleichbar sind.

RDX und die ADNT liegen meist in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des ME vor. Für Hexogen wurden die größten freigesetzten Mengen beim S4-Eluat erhalten, da das intensive Schütteln zu einer verstärkten Freisetzung führt. Die damit häufig einhergehende Erhöhung des Adsorptionspotenzials spielt für RDX nur eine untergeordnete Rolle, da dieser Sprengstoff kaum an Böden adsorbiert. Auch die weitere Rangfolge - Eluat nach SCHWENDNER/HAAS gefolgt von Wannneluat - erscheint unter diesen Gründen plausibel.

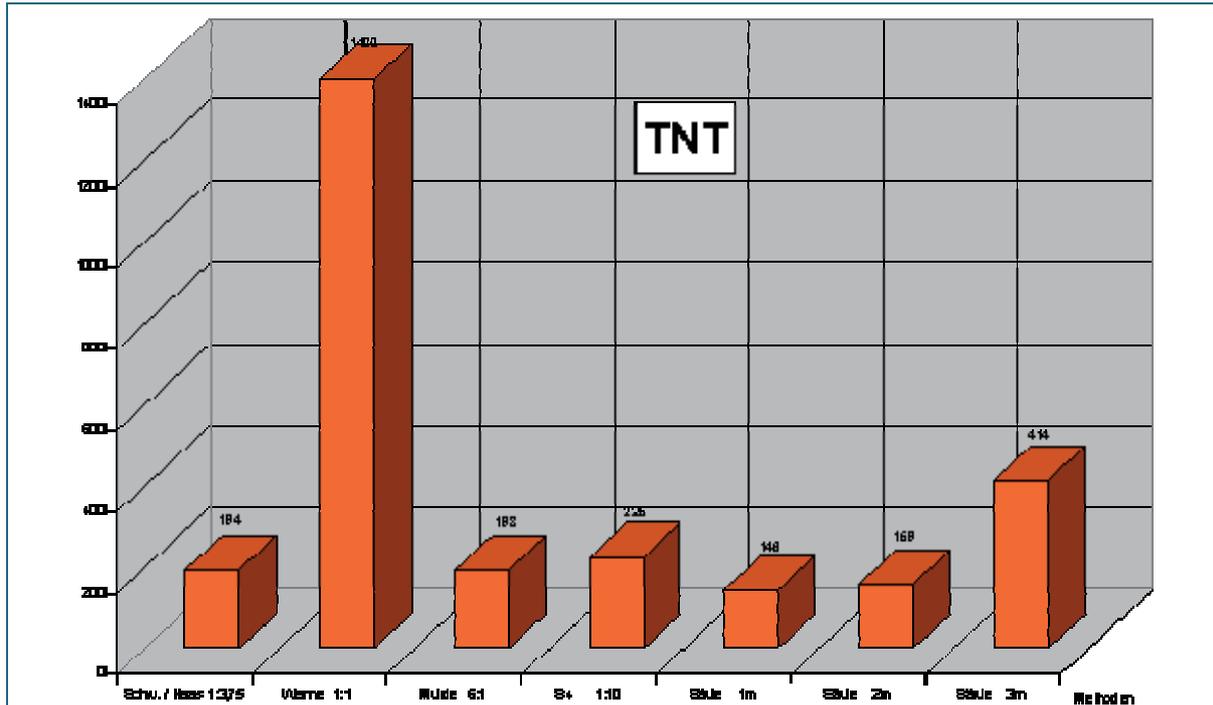


Abb. 11: Mittelwerte der in allen Untersuchungspunkten nachgewiesenen TNT-Konzentrationen [µg/l], dargestellt nach Verfahren.

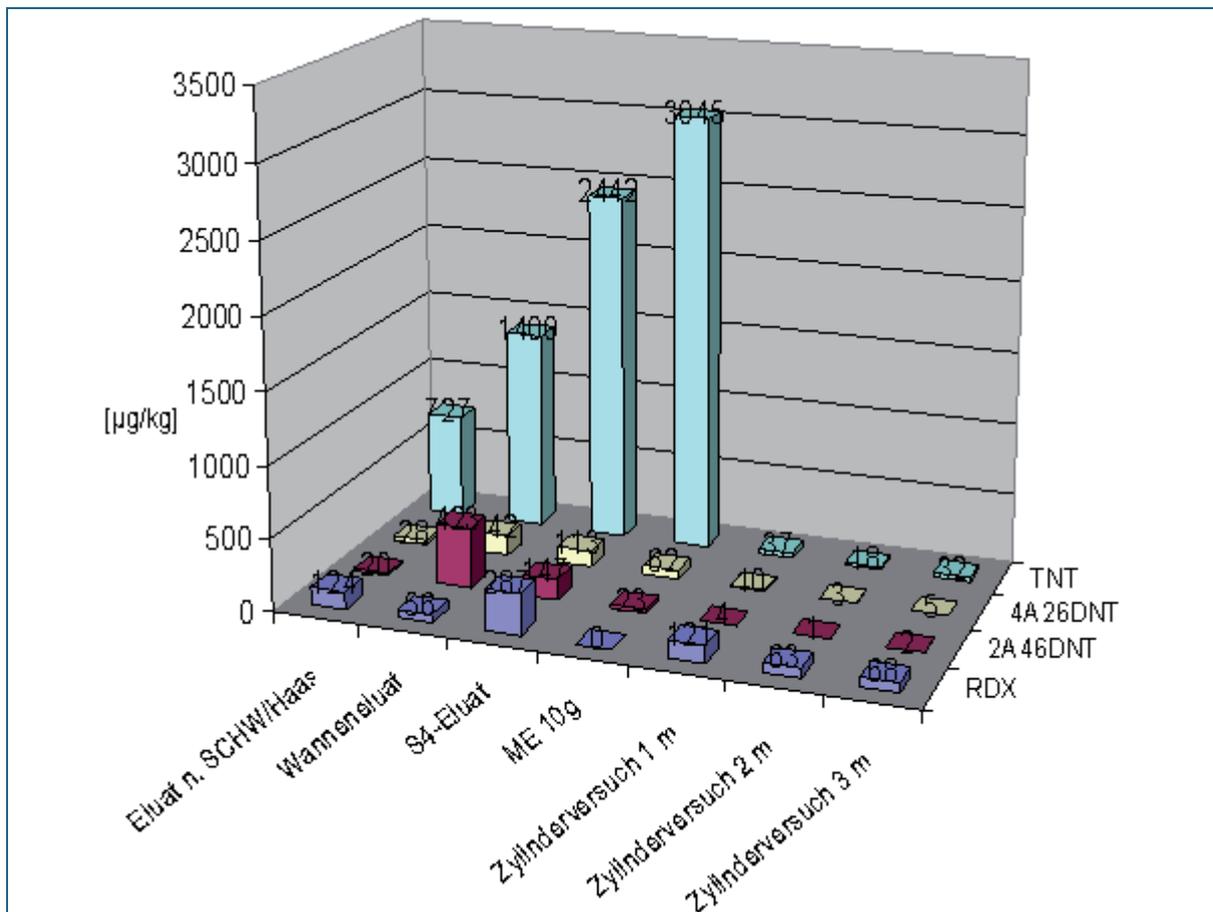


Abb. 12: Pro Kilogramm Analysenmenge mobilisierbare STV-Anteile [berechnet]; dargestellt nach Verfahren und Stoffen.

Bei den ADNT ist anzunehmen, dass Bodenfaktoren (biotisches/abiotisches Transformationspotenzial, Adsorptionspotenzial) in Kombination mit den jeweiligen Versuchsdauern die bestimmenden Einflussfaktoren sind und dass sich ein wesentlicher Anteil der ADNT erst während der Versuche in der Lösung biotisch/abiotisch bildet. Die ADNT können anschließend wieder an Huminstoffe, Fe^{2+} -haltige Oberflächen oder Tonminerale adsorbieren und sind dann schlecht oder nicht mehr löslich bzw. extrahierbar. Die Dauer der Versuche spielt ebenfalls eine Rolle, da die Rückadsorption zeitabhängig ist. Bezogen auf 1kg Boden werden die größten ADNT-Mengen im Wanneluat freigesetzt. Dies ist plausibel mit der nur geringen Beeinflussung des Adsorptionspotenzials bei dieser Methode zu erklären.

6 Fazit

Die Untersuchungsergebnisse im Rahmen des Methodenvergleichs zeigen, dass auf Sprengplätzen eine extrem heterogene Schadstoffverteilung in Bodenmaterialien vorliegt. Dieses „Sprengplatzszenario“ ist nicht vergleichbar mit punktuellen oder flächigen Einträgen, wie sie bei Sprengstofffabriken z. B. im Umfeld von Nitrier- und Waschhäusern, Füllanlagen oder auf Brandplätzen von Sprengstoffproduktionsstätten vorkommen. Das Verteilungsszenario der STV auf Sprengplätzen ähnelt viel eher dem von Zielgebieten auf Schießbahnen. Dies betrifft auch die zu erwartenden Konzentrationsniveaus, die weit unter denen von Sprengstoffwerken liegen.

Die Heterogenität findet sich vom makroskopischen bis in den mikroskopischen Bereich wieder, da die Rückstände in Partikelform vorliegen. Bisher ist nicht hinreichend geklärt, inwieweit unterschiedliche Vorgehensweisen beim Sprengen oder Unterschiede in der vernichteten Munition die Heterogenität beeinflusst haben.

Die Homogenisierbarkeit entnommener Bodenproben nimmt mit steigender Bindigkeit des Bodens und zunehmender Partikelgröße der STV-Rückstände ab.

Bei der Entnahme und der Untersuchung von Probenmaterial müssen die Besonderheiten der Stoffverteilung auf Sprengplätzen und die chemischen Eigenschaften der Explosivstoffe berücksichtigt werden, um das Gefährdungspotenzial eines Platzes zuverlässig erfassen und bewerten zu können.

Bei der Wahl eines Untersuchungsverfahrens ist zunächst zu klären, was das Verfahren leisten soll bzw. welche Zielstellung zu Grunde liegt. Prinzipiell kann unterschieden werden zwischen

- Methoden zur Bestimmung des Emissionspotenzials. Dies erfolgt üblicherweise, indem man den Gehalt einer Bodenprobe an Sprengstofftypischen Verbindungen über die Extraktion der Originalsubstanz ermittelt. Auf Basis des Ergebnisses (mg/kg) kann dann auf das Emissionspotenzial eines Trichters oder eines Platzes rückgerechnet werden.
- Methoden für die Sickerwasserprognose. Hierbei werden die Anteile bestimmt, die bei Zugabe von Wasser zum Boden in Lösung gehen. Die möglichen Versuchsdurchführungen unterscheiden sich jedoch erheblich, sodass sich in den Eluatn sehr unterschiedliche Stoffkonzentrationen einstellen. Von entscheidender Bedeutung für die Wahl eines Verfahren ist hierbei wiederum die zu Grunde liegende Intention: Sollen die maximal mobilisierbaren Anteile abgeschätzt werden oder sollen die mutmaßlichen Konzentrationen des Sickerwassers am Ort der Probenahme/Beurteilung simuliert werden. Je nach Zielstellung muss das hierfür am ehesten geeignete Elutionsverfahren gewählt werden.

6.1 Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Emissionspotenzials

Die **Untersuchung der Originalsubstanz** auf Sprengplätzen setzt eine hohe Stichprobenqualität der entnommenen Rohprobe, der nach Homogenisierung im Feld gebildeten Laborprobe und der nach Homogenisierung der Laborprobe gebildeten Teilmenge (Analysenprobe) voraus. Um ein belastbares Ergebnis zu erhalten, muss die letztlich extrahierte Materialmenge von üblicherweise 10 g für den gesamten Sprengtrichter, der je nach Größe mit 500 t bis 2.000 t Auswurf rückverfüllt ist, repräsentativ sein. Die bisherigen Erfahrungen bei der Untersuchung von Sprengplätzen zeigen jedoch, dass die in der Originalsubstanz gemessenen Konzentrationen sehr starken Schwankungen unterliegen. Diese Schwankungen beruhen weniger auf tatsächlichen Unterschieden im Belastungsgrad einzelner Trichter sondern sind vielmehr durch die Auswahl der Analysenmenge bedingt. Da die untersuchte Menge klein ist, hat die Heterogenität einen sehr großen Einfluss. Ein mittels Methanolextrakt ermitteltes Ana-

lysenenergebnis besitzt insbesondere bei nicht hinreichend repräsentativen Analysenproben eine große Zufallskomponente; sie ist bei gut mischbaren Böden geringer. Die ermittelten Ergebnisse lassen sich jedoch vermutlich nicht oder nur sehr eingeschränkt reproduzieren. **Die gemessene Konzentration gibt den tatsächlichen Belastungsgrad eines Trichters bzw. Auswurfbereichs nur eingeschränkt wider. Keinesfalls liegt bei entsprechenden Nachweisen ein räumlich eingrenzbarer Schaden vor.** Auch bei einem negativen Befund des Methanolextrakts kann in der Regel nicht davon ausgegangen werden, dass im Boden von Sprengplätzen keine Sprengstoffe vorhanden sind.

Die Erhöhung der Analysenmenge auf 200 g, wie im vorliegenden Anhang durchgeführt, erhöht zwar die Repräsentativität der Analysenmenge gegenüber der Labormenge, allerdings sind auch erheblich größere Mengen an Methanol für die Extraktion erforderlich.

Die bisherigen Erfahrungen auf Sprengplätzen sowie die Untersuchungen der beiden Modellstandorte im Rahmen dieses Projekts haben gezeigt, dass die auf Sprengplätzen vorhandenen STV-Feststoffgehalte oft unterhalb der Nachweisgrenze des ME von üblicherweise 0,1 mg/kg liegen. Die Nachweisgrenzen der Eluatverfahren sind jedoch deutlich niedriger. Sie detektieren Sprengstoffe im Boden bereits im µg/kg-Bereich. So zeigten ausnahmslos alle Proben, die im Rahmen dieses Projekts mittels Methanolextrakt (10 g Boden, 20 ml Methanol, keine Aufkonzentrierung des Methanolextrakts) negativ getestet wurden, in den Eluaten Nachweise. Vereinzelt übersteigen die in den Eluaten freigesetzten Mengen sogar die mittels Methanolextrakt theoretisch nachweisbaren Mengen. Die Ursache ist hier in der geringen Analysenmenge zu sehen, die eine schlechte Stichprobenqualität zur Folge hat.

Die im Rahmen dieses Projekts vorgenommenen Untersuchungen und Auswertungen zeigen, dass der Methanolextrakt in der hier durchgeführten Form als Untersuchungsmethode zur Feststellung von Belastungen der Originalsubstanz auf Sprengplätzen nur sehr bedingt geeignet ist, da er

- angesichts der auf Sprengplätzen häufig anzutreffenden STV-Konzentrationen in der hier durchgeführten Form und ohne weitere Aufkonzentrierung zu unempfindlich ist und
- die sehr geringe Analysenmenge von üblicherweise 10 g eine Repräsentativität voraussetzt, die bei der Beprobung von Sprengplätzen und der Probenvorbereitung trotz Homogenisierung oft nicht gegeben und nicht erreichbar ist. Grund hierfür ist die heterogene Schadstoffverteilung.

Sofern dennoch Feststoffgehalte an STV mittels Methanolextrakt bestimmt werden, ist dringend anzuraten, Doppelt- oder Dreifachanalysen durchzuführen. Streuen die Werte nicht oder kaum, so kann eine ausreichende Repräsentativität angenommen und das Emissionspotenzial ermittelt werden.

Sofern die Ergebnisse der Parallelproben auffällig voneinander abweichen, sollten zusätzlich Eluatanalysen bzw. Mehrfachelutionen der gleichen Analysenmenge zur Ermittlung des Emissionspotenzials einbezogen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit dem bisherigen Basisverfahren (Methanolextrakt) derzeit STV-Feststoffgehalte im Boden innerhalb von Sprengtrichtern oder im Auswurfbereich nicht hinreichend repräsentativ bzw. nicht in reproduzierbarer Form erfassbar sind.

6.2 Untersuchungsverfahren für die Sickerwasserprognose

Für die Sickerwasserprognose nach BBodSchV ist die Ermittlung von Konzentrationen im Sickerwasser bzw. die Abschätzung der Fracht erforderlich. Bei Sprengplätzen ist zunächst von Bedeutung, welche Konzentration das Sickerwasser aufweist, das den Trichtergrund verlässt (oder an der Unterkante der Auswurfschicht in den ungestörten Boden übertritt). Das beste und direkteste Verfahren stellt die Untersuchung von Sickerwasser dar, das bei der Beschürfung am Trichtergrund angetroffen wird oder über die Wände der Schürfgrube einsickert. Wird dieses Wasser beprobt so kann es der

Konzentration des Sickerwasser am Ort der Probenahme gleichgesetzt werden. Die Auswertungen im Rahmen des Anhangs 1 zeigen aber, dass das Medium Sickerwasser nur bei einem kleinen Teil der Sprengplätze zur Verfügung stand und bisher oft nicht beprobt wurde.

Der Einbau von Großlysometern ist prinzipiell geeignet, um Sickerwasserkonzentrationen zu ermitteln, allerdings scheidet dies wegen der Detonationsgefahr im Untergrund vorhandener Kampfmittel aus Sicherheitsgründen aus.

Grundsätzlich ist auch die Entnahme von Bodenwasser mittels Saugkerzen möglich, auf Grund der geringen Reichweite dieses Verfahrens dominiert jedoch auch hier der punktuelle Beprobungscharakter, sodass mehrere Saugkerzen pro Trichter erforderlich wären, um einen Trichter repräsentativ zu erfassen. Zudem stellt sich auch hier das Sicherheitsproblem, da zum Einbringen des Adsorbens eine Vorbohrung erforderlich ist.

Es verbleibt daher allein die Möglichkeit, die Konzentration des Sickerwassers am Ort der Probenahme bzw. am Trichtergrund durch Elution von Probenmaterial abzuschätzen.

Für die Berechnung der Fracht an STV, die pro Jahr den Untergrund eines Trichters verlassen, wird ein Verfahren benötigt, das die dort vorliegenden Konzentrationen möglichst genau widerspiegelt. Hierbei ergeben sich folgende Schwierigkeiten:

- Bisher liegen kaum Informationen zu Sickerwasserkonzentrationen in Sprengtrichtern vor.
- Die bisherige Datenlage, inwieweit Eluatkonzentrationen mit Sickerwasserkonzentrationen vergleichbar sind, ist gering. Bei der Auswertung der Gutachten (Anhang 2.1) fanden sich nur sehr wenige Standorte, bei denen Sickerwasser- und Eluatergebnisse eines Trichters parallel vorlagen. Ein durchgängiger plausibler Zusammenhang zwischen Boden- bzw. Eluatkonzentrationen und Sickerwasserkonzentrationen war hier nicht zu erkennen. Zwei Fälle wiesen jedoch darauf hin, dass Sickerwasser deutlich höher belastet sein kann, als die korrespondierenden Eluatproben nach SCHWENDNER/HAAS bzw. die S4-Eluate.
- Bisher wurden in Sprengtrichtern keine Lysimeterversuche durchgeführt, die einen Vergleich von Laborkonzentrationen und tatsächlichen „Feldkonzentrationen“ ermöglichen würden. Dies wird aus Sicherheitsgründen auch künftig nicht möglich sein.
- Sickerwasserkonzentrationen scheinen sowohl zeitlich als auch räumlich starke Konzentrationsschwankungen aufzuweisen. Das Drainagewasser einer RDX-kontaminierten Ablagerungsschicht wies in Zeitraum von sechs Jahren Konzentrationsschwankungen von $< 50 \mu\text{g/l}$ bis $> 350 \mu\text{g/l}$ auf [387]. Ein Lysimeterversuch in Stadtallendorf ergab im Versuchszeitraum von 380 Tagen TNT-Konzentrationsschwankungen von mehreren 100%. Am Standort Clausthal wurden für TNT und ADNT Streuungen in ähnlichen Größenordnungen nachgewiesen [469]. Schwankungen im Konzentrationsbereich von 10 bis $1.000 \mu\text{g/l}$ wurden in Lysimetern auch beim Parameter PAK festgestellt [471]. Angesichts dieser Schwankungsbreiten über mehrere Größenordnungen ist es schwierig zu beantworten, welchen Konzentrationsbereich des natürlichen Sickerwassers ein Laborverfahren widerspiegeln kann [471]. Hieraus ist insgesamt die Schlussfolgerung zu ziehen, dass es „die Sickerwasserkonzentration am Trichteruntergrund“ nicht gibt. Allenfalls kann ein Mittelwert aus zeitlichen und räumlichen Konzentrationsschwankungen gebildet werden.
- Alle Untersuchungsverfahren beeinflussen durch Probenahme, Probenvorbereitung und Einstellung der Versuchsparameter bei der Elution die Freisetzungsraten der Sprengstoffe, die sich einstellenden Konzentrationen aber auch das Adsorptionsverhalten eines Bodens in unterschiedlichem Maß. Wie die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten unterschiedlichen Konzentrationen

onsniveaus zeigen, kann dieser Einfluss erheblich sein. Die Bewertung der Ergebnisse ist daher stets mit einer Interpretation der Einflussfaktoren eines Verfahrens und deren Gewichtung verbunden.

Das „**S4-Eluat**“ (1:10-Eluat) verwendet in der Regel eine Analysenmenge von 100 g. Es weist dadurch eine höhere Repräsentativität als der Methanolextrakt auf, wenn gleich bei bindigen Böden die Homogenisierung der Labormenge schwierig sein kann.

Bei der Betrachtung der Untersuchungsergebnisse der beiden Modellstandorte zeigt sich, dass das S4-Eluat nach dem Methanolextrakt die größten Mengen an STV mobilisiert. Dies wird deutlich, wenn die Eluatergebnisse auf 1 kg Boden als Bezugsgröße umrechnet werden (Tab. 2). Ursächlich hierfür sind das intensive Schütteln, die lange Schüttelzeit und ein ausreichend großes Elutionsmittelvolumen. Das Verfahren ist daher geeignet, in einer worst case-Betrachtung die maximal mobilisierbaren Frachten in $\mu\text{g}/\text{kg}$ widerzuspiegeln. Theoretisch kann berechnet werden, welche Mengen an STV ein Sprengtrichter unter den Bedingungen der S4-Elution emittieren würde. Die Ermittlung des gesamten Emissionspotenzials über das S4-Eluat ist jedoch kaum möglich, da die Sprengstoffe in Partikelform vorliegen und dieses Reservoir bis zur vollständigen Auflösung Jahrzehnte bis Jahrhunderte Kontakt mit Sickerwasser haben kann.

Für die Abschätzung der Sickerwasserkonzentration am Ort der Probenahme sind folgende Aspekte zu berücksichtigen: Das Mischungsverhältnis von Boden zu Wasser beträgt 1:10; reale Bodenlösungen dagegen liegen im Bereich von > 1 bis 1:1, je nach Bodenfeuchte bzw. Niederschlagsmengen. Das Verfahren kann daher methodenbedingt zu einer Verdünnung führen. Die verstärkte Lösung aufgrund erhöhter mechanischer Beanspruchung der Probe durch den Schüttelvorgang, die bei diesem Verfahren gegeben ist, vermag bei den beiden betrachteten Standorten in vielen Fällen die Verdünnung vermutlich nicht auszugleichen. Ähnliche Beurteilungsprobleme ergaben sich auch bei vergleichenden Untersuchungen von Schwermetallen, wie in [221] dargestellt.

STV können darüber hinaus an Böden mit hohem Gehalt an Tonmineralen, Huminstoffen oder Fe^{2+} -haltigen Oberflächen (reversibel) immobilisiert werden [178]. Beim 24-stündigen intensiven Schütteln gehen die STV zwar verstärkt in Lösung, durch die damit verbundene mechanische Beanspruchung werden vorhandene Bodenaggregate jedoch teils zerbrochen und zusätzlich durch Abrieb der Bodenkörner neue Oberflächen geschaffen. Es ist anzunehmen, dass dadurch das Adsorptionsverhalten bestimmter Böden verändert wird. Dies spielt insbesondere bei TNT bzw. dessen ADNT-Metaboliten eine Rolle. Die Adsorption setzt bereits nach wenigen Minuten ein [152] und erstreckt sich über den Versuchszeitraum. Das Ergebnis des S4-Eluats stellt daher vermutlich bei bestimmten Böden nur einen Einzelwert auf einer Desorptions-/Adsorptionskurve dar. Bei längeren oder kürzeren Elutionszeiten sind abweichende Konzentrationen im S4-Eluat zu erwarten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mittels S4-Eluat

- die maximal freisetzbare Schadstoffmenge abgeschätzt werden kann, jedoch
- aufgrund von Verdünnung und versuchsbedingter Veränderung des Adsorptionsverhaltens eines Bodens die gemessenen Konzentrationen unter denen realer Sickerwässer liegen können.

Bezüglich der Sickerwasserkonzentration am Ort der Probenahme oder am Ort der Beurteilung ist zu berücksichtigen, dass mit dem S4-Eluat eher Minder- als Mehrbefunde auftreten. Die Einführung eines „Korrekturfaktors“, mit dem vom S4-Eluat näherungsweise auf reale Sickerwasserkonzentrationen geschlossen werden kann, ist nicht möglich.

Ähnlich Überlegungen gelten für das „**Eluat nach SCHWENDNER/HAAS**“, wengleich dieses Verfah-

ren den realen Bedingungen näher kommt, da

- die mechanischen Beanspruchungen bei der lediglich 1-stündigen Schüttelzeit geringer sind und
- das Mischungsverhältnis von 1:3,75 zu einer geringeren Verdünnung führt.

Ein weiterer Vorteil gegenüber dem S4-Eluat ist die größere Repräsentativität der Analysenprobe (200 g). Das Eluat nach SCHWENDNER/HAAS kann zur Anwendung kommen, sofern berücksichtigt wird, dass auch hier die gemessenen Konzentrationen unter denen realer Sickerwässer liegen können.

Trotz der teilweise plausiblen Untersuchungsergebnisse wird das „**Muldeneluat**“ nicht als Untersuchungsverfahren empfohlen, da

- es zu aufwändig ist
- Mulden mit Bodenablauf, die eine Simulation des vertikalen „Durchsickerns“ ermöglichen würden, nur eingeschränkt verfügbar sind
- ein Vermischen von Elutionsmittel und Boden versuchsbedingt nicht ausreichend möglich ist.
-

Das „**Wanneneluat**“ weist drei wesentliche Vorteile auf:

- Das enge Mischungsverhältnis zwischen Boden und Elutionsmittel von 1:1 kommt den natürlichen Verhältnissen deutlich näher als beim DEV-S4- (1:10) oder SCHWENDNER/HAAS-Verfahren (1:3,75).
- Der Mischungsvorgang dauert nur wenige Minuten, dadurch wird der Boden hinsichtlich seines Adsorptionsverhaltens wenig beeinflusst.
- Die große Analysenmenge von 5 bis 20 kg erhöht die Repräsentativität gegenüber den anderen Verfahren erheblich.

Nachteile des Verfahrens sind:

- Die STV-Konzentrationen im Eluat können von der eingebrachten mechanischen Energie abhängen [159]. Ein signifikanter Einfluss durch individuelles Umrühren beim Versuch kann daher nicht ausgeschlossen werden.
- Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde bisher nicht überprüft. Hierfür wären identisch belastete Analysenmengen aus Feldmaterial (und nicht aus dotierten Proben) erforderlich. Die Herstellung von Versuchsmaterial mit diesen Spezifikationen ist jedoch nur mit erheblichem Aufwand möglich.
- Die Kontaktzeiten beim Wanneneluat konnten im Rahmen dieses Projekts probenahmebedingt nicht vereinheitlicht werden. Generell sollten die Konzentrationen in der Lösung mit der Länge der Kontaktzeit von Boden und Elutionsmittel zunehmen (bis die Sättigung erreicht ist oder der gesamte Sprengstoff gelöst ist). Die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit kann jedoch durch Readsorptionsvorgänge überprägt sein, die wiederum zeitabhängig sind.

Insgesamt überwiegen die Vorteile des Verfahrens jedoch die Nachteile bzw. die Unwägbarkeiten. Insgesamt kann das „Wanneneluat“ daher als eine Methode angesehen werden, die für die Untersuchung von Sprengplätzen geeignet ist. Um die Standzeiten vereinheitlichen und die Elution mit entmineralisiertem Wasser durchführen zu können, sollte das Verfahren im Labor durchgeführt werden. Die Analysenmenge muss nicht zwangsläufig 20 kg betragen. Liegt die Rohprobenmenge nur bei 8 –

10 kg (z. B. bei der Entnahme von Oberflächenmischproben), so kann auch diese geringere Menge für den Versuch verwendet werden. Bei der Untersuchung von mehreren Proben eines Standorts sollten einheitliche Analysenmengen und ein Mischungsverhältnis von 1:1 verwendet werden, um zumindest ansatzweise eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen.

Das Wannenuelat liefert ähnlich wie die Auslaufzylinder Stoffkonzentrationen, die wahrscheinlich nahe an realen Sickerwasserkonzentrationen liegen; ein Nachweis liegt allerdings nicht vor, da Vergleichsuntersuchungen mit realem Sickerwasser fehlen.

Wie ausgeführt können die sich in einem Eluat einstellenden STV-Konzentrationen neben der mikrobiologischen Metabolisierung auch von einer zeitabhängigen Adsorption beeinflusst werden. Das Adsorptionspotenzial des Bodens ist bei der Sickerwasserprognose zu berücksichtigen. In der Regel wird bei Eluatverfahren davon ausgegangen, dass sich ein Lösungsgleichgewicht innerhalb von 24 h einstellt. Es ist daher standortspezifisch zu prüfen, ob eine Verlängerung der Wannenzustandzeit auf 96 h und die Einführung von drei Beprobungen (nach 24 h, 48 h und 96 h mit jeweiligem Umrühren nach 24 h und 48 h) einen Informationsgewinn verspricht.

Ob die mittels Wannenuelat ermittelten Konzentrationen in erster Näherung der Konzentration des Sickerwassers am Ort der Probenahme gleich gesetzt werden können ist unklar, da derzeit entsprechende Nachweise auf Grund fehlender Untersuchungen nicht vorliegen. Sofern bei der verlängerten Versuchsdurchführung (96 h) eine Konzentrationsabnahme festzustellen ist, liegt das zum Versuchsende ermittelte Konzentrationsniveau vermutlich näher an den tatsächlichen Verhältnissen.

Da bisher jedoch noch sehr wenige Ergebnisse mit diesem Verfahren vorliegen, sollte das Verfahren nur in Ergänzung zum S4-Eluat zur Anwendung kommen.

Die „**Zylinderversuche**“ weisen folgende Vorteile auf:

- Sie simulieren die natürliche Durchströmung bzw. Durchsickerung des Bodens prinzipiell wesentlich realitätsnäher als die Schüttel- bzw. Rührversuche.
- Das Mischungsverhältnis Boden - Elutionsmittel dürfte weitgehend den zumindest zeitweise gegebenen Bedingungen im Feld entsprechen.
- Die Elutionszeiten bei den Zylinderversuchen waren relativ lang. Sie bilden daher zumindest ansatzweise Immobilisierungseffekte des Bodens ab.

Das Eluat der Zylinderversuche (ca. 2,5 l) konnte mit einer relativ großen Menge an Bodenmaterial – je nach Zylinderlänge zwischen 8 und rund 30 kg – in Kontakt treten. Diese Elutionsbedingungen sind jedoch prinzipiell nicht mit dem Kontakt bei Schüttel- oder Rührversuchen vergleichbar, die zu wesentlich höheren Freisetzungsmengen für STV führen. Die Faktoren „wenig Wasser in Kontakt mit viel Boden“ und „längere Kontaktzeit sollten aus theoretischen Überlegungen durch die damit verbundene Aufkonzentrierung zu deutlich höheren Konzentrationen in den Zylinderausläufen führen. Dieser Effekt zeigt sich beim Hexogen, dem mobilsten Sprengstoffparameter, zumindest im Ansatz. Ein ähnlicher Effekt ist (auf den beiden betrachteten Standorten) bei TNT nicht zu beobachten, da hier die Aufkonzentration durch Adsorptionseffekte überlagert wird. Tiefe Sprengtrichter generieren also sehr wahrscheinlich etwas höhere Sickerwasserkonzentrationen an STV als flache, sofern nicht eine signifikante Beeinflussung durch Adsorptionseffekte stattfindet. Adsorptionseffekte spielen insbesondere für TNT und dessen Metabolite eine Rolle. Die aus geringmächtigen Auswurfungen resultierenden Sickerwasserkonzentrationen wurden in den Versuchen nicht simuliert, sodass hier keine Rückschlüsse möglich sind.

Unter ungestörten Bedingungen stellen sich im Untergrund bzw. in Sprengtrichtern präferenzielle Fließwege ein, die in erster Linie vom Bodenaufbau, aber auch von der Menge und der Eintragsdynamik der Niederschläge abhängen. Die STV-Konzentrationen im Porenwasser werden vor allem durch Nachdiffusion aus den zugänglichen Sprengstoffpartikeln beeinflusst. Jahrzehnte nach Wiederverfüllung der Sprengtrichter hat sich im Boden vermutlich ein Gleichgewichtszustand eingestellt. Durch die Entnahme und die Homogenisierung der Bodens vor dem Einbau in die Zylinder wird - wie bei den anderen Eluatversuchen auch - das ursprüngliche Gefüge völlig verändert. Das Sickerwasser kann nun mit „neuen“ Bereichen in Kontakt treten, die bisher nicht verfügbar waren und daher ihr ursprüngliches Schadstoffpotenzial bewahrt haben. Aus diesem Grund sowie durch die komprimierte Bewässerung mit einem Jahresniederschlag innerhalb weniger Tage, die vermutlich zu einer weitgehenden Füllung des Porenvolumens führt, ist bei den Zylinderversuchen ein - gegenüber ungestörten Bedingungen - erhöhtes Schadstofffreisetzungspotenzial gegeben. Die Konzentrationen, die in den Ausläufen der **Zylinder** gemessen wurden, lagen insbesondere für Hexogen oft deutlich über denen der Labor- oder Feldeluat. Dies könnte vor allem daran liegen, dass hier sehr wenig Wasser mit sehr viel Boden in Berührung kam. Besonders deutlich wird dieser „Aufkonzentrierungseffekt“ beim Parameter Hexogen, da diese Verbindung kaum an Böden adsorbiert. Dies führt zu hohen STV-Konzentrationen im Ablauf der Zylinder, die sehr wahrscheinlich deutlich über natürlichen Verhältnissen liegen. Erst nach einer längeren Versuchsdauer (über mehrere Wochen) ist zu erwarten, dass die Konzentrationen auf ein annähernd konstantes Niveau absinken, das dann den natürlichen Verhältnissen eher entspricht.

Untersuchungen durch die Universität Bayreuth (2004) im Auftrag des LfW beschreiben den Transport von Schwer- und Halbmetallen im Boden wie folgt: [225]: *„Die Konzentrationen in einer realen Bodenlösung sind über den Vorgang einer kinetischen Sorption zu erklären. Dies bedeutet, dass die Nachlieferung aus der Bodenfestphase an das perkolierende Medium durch zwei Vorgänge geprägt wird: das Desorptiongleichgewicht zwischen Festphase und immobilem Wasser in Fein- und Mikroporen sowie die Nachlieferung aus diesen Poren in die mobile Phase der Mesoporen, die hauptsächlich das Transportgeschehen bestimmen (unter Vernachlässigung des Makroporenflusses). D. h., welche Konzentrationen sich letztendlich in der Bodenlösung einstellen können, wird nicht nur durch Gesamtgehalte und das Mobilisierungspotential der Schadstoffe bestimmt, das sich angenähert durch Elutionsversuche charakterisieren lässt, sondern auch durch die Kinetik der Stofffreisetzung in die fließende Bodenlösung. Über diesen Prozess erlauben Schüttelversuche definitiv keine Aussage.“* Wird das Porengefüge durch Homogenisierung verändert, so bestimmen zunächst hohe Schadstoffgehalte in den nun „frisch“ zugänglichen Mikroporen den Austrag.

Zusammenfassend sind die Zylinderversuchen nicht als Standardverfahren zu empfehlen, da

- sie sehr aufwändig sind und zumindest längere Zylinder (> 1m) im Regelbetrieb nicht handhabbar sind (insbesondere das Entleeren bereitet Schwierigkeiten)
- die generierten Konzentrationen durch versuchsbedingte Beeinflussung vermutlich deutlich über denen natürlicher Bodenlösungen liegen. Dies trifft für RDX und bei geringem Adsorptionsvermögen des Bodens auch für TNT und ADNT zu.
- bei hohem Adsorptionsvermögen des Bodens ein Nachweis von TNT und ADNT nur eingeschränkt möglich ist.

Ungeachtet dessen stellen die Auslaufzylinder **eindeutig das sensibelste Verfahren für den prinzipiellen Nachweis von Hexogen** dar. Auf Standorten mit RDX-Grundwasserbelastungen, aber fehlenden Nachweisen in Böden bzw. Eluaten, kann die Durchführung von (1 m)-Zylinderversuchen zum Nachweis von STV in Böden durchaus sinnvoll sein. Die hierbei ermittelten Konzentrationen sind jedoch nicht mit den Konzentrationen am Ort der Probenahme gleichzusetzen.

Eine Zusammenstellung der Vor- und Nachteile sowie eine Bewertung der einzelnen Verfahren sind in Tabelle 4 enthalten.

6.3 Ergänzende Ergebnisse aus aktuellen Untersuchungen

In Zusammenhang mit unterschiedlich langen Kontaktzeiten sollen an dieser Stelle noch einige aktuelle Ergebnisse eingefügt werden, die erst nach der Endabstimmung des Anhangs 2.3 vorlagen. An einem Standort aus Anhang 2.1 wurden im Rahmen der 2008 durchgeführten Detailerkundung mit zwei belasteten Proben (Sch1 und Sch2) S4-Eluate und Wannenuate mit verschiedenen langen Versuchs- bzw. Kontaktzeiten durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Folgende Versuche wurden durchgeführt:

- S4-Eluat (1:10) mit 10 min Schüttelzeit
- S4-Eluat (1:10) mit 24 h Schüttelzeit
- S4-Eluat (1:10) mit 24 h Schüttelzeit, danach wurde die Probe 72 h stehen gelassen, sodass die Gesamtkontaktzeit vor der Beprobung des Überstands 96 h betrug
- Wannenuat (1:1) mit 24 h Kontaktzeit
- Wannenuat (1:1) mit 48 h Kontaktzeit
- Wannenuat (1:1) mit 96 h Kontaktzeit

Die S4-Versuche wurden jeweils mit separaten (d. h. mit möglicherweise nicht identisch belasteten!) Analysenmengen durchgeführt, dies war versuchstechnisch nicht anders möglich. Bei den drei Wannenuaten handelte es sich um die gleiche Analysenprobe, die lediglich unterschiedlich lange stehen gelassen wurden. Bei den Wannenuaten wurde während der Versuchszeit mehrmals umgerührt. Auch das S4-Eluat 96 h wurde nach der regulären Schüttelzeit mehrmals bewegt, um den Konzentrationsausgleich herzustellen.

Der Versuch mit der hoch belasteten Probe Sch1 ergab, dass das S4-Eluat wiederum größere Mengen an Nitroaromaten freisetzt als das Wannenuat (Abb. 13, oben). Erwartungsgemäß mobilisierten 10 min Schüttelzeit deutlich geringere STV-Mengen als 24 h Schüttelzeit. Nach 96 h Kontaktzeit nahm die Menge jedoch gegenüber 24 h geringfügig ab. Dies kann auf zunehmende Adsorptionsprozesse zurückzuführen sein, die durch die mechanische Beanspruchung des Bodens beim Schütteln verstärkt wurden. Im Wannenuat stiegen dagegen die freigesetzten Mengen an Nitroaromaten mit zunehmender Kontaktzeit an, allerdings nach 48 h Kontaktzeit nur noch geringfügig. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass nach 48 h TNT verstärkt zu ADNT metabolisiert wird.

Betrachtet man die gemessenen Eluat-Konzentrationen der Nitroaromaten, so zeigt sich, dass das Wannenuat höhere STV-Konzentrationen generiert als das S4-Eluat (Abb. 13, unten). Der Hauptgrund hierfür scheint die hohe Verdünnung beim S4-Eluat zu sein, die die verstärkte Freisetzung durch das Schütteln bei diesen Proben nicht auszugleichen vermag. Die Konzentrationen sind im 96-h-Wannenversuch am höchsten. Möglicherweise findet auch im Wannenuat Adsorption statt, doch liegt die Adsorptionsrate hier unter der Freisetzungsrate.

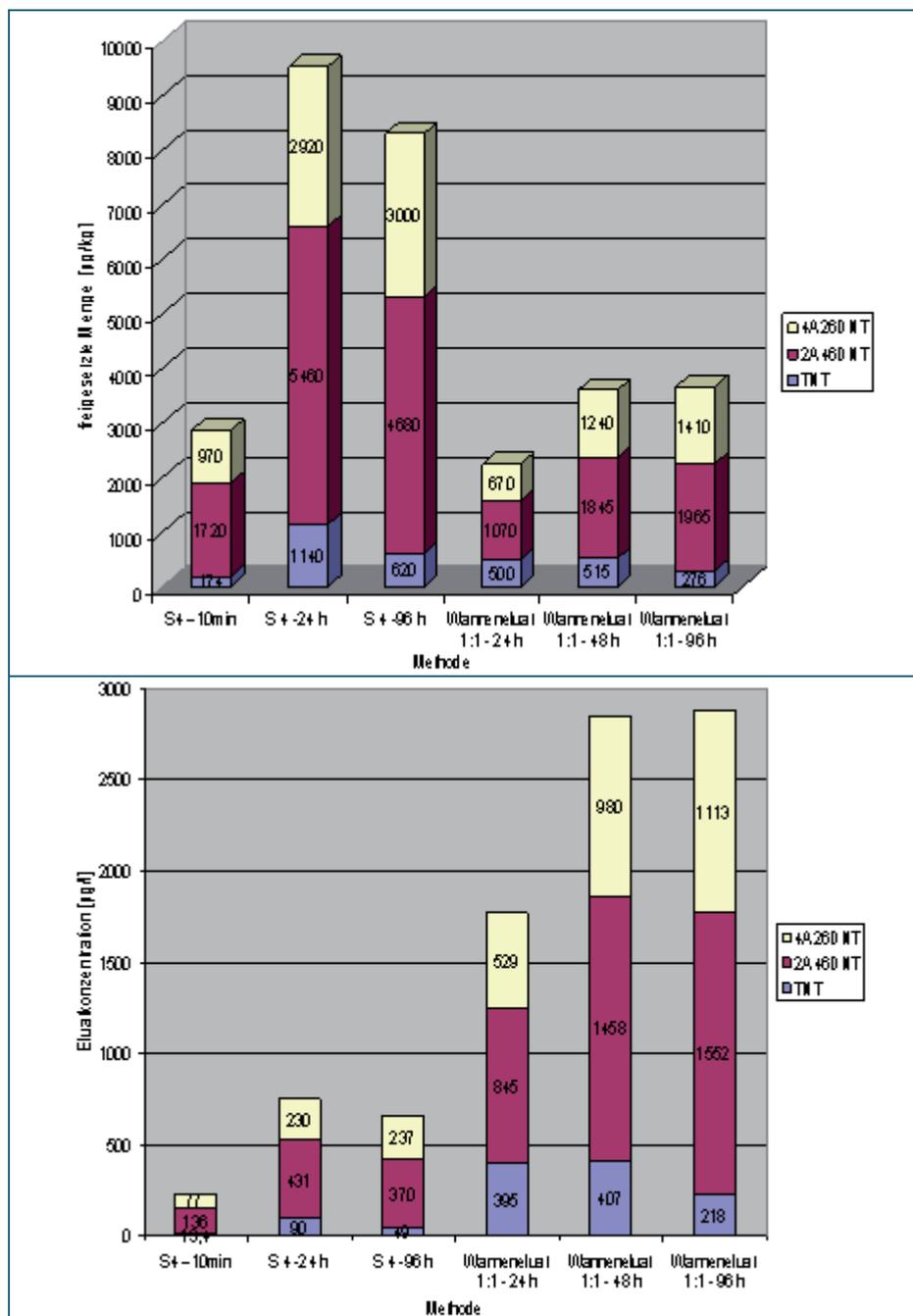


Abb. 13: Methodenvergleich von S4- und Wanneneulat mit verschiedenen langen Kontaktzeiten am Beispiel von Sch1.

Oben: Darstellung der pro kg Boden freigesetzten Mengen an Nitroaromaten.

Unten: Eluatkonzentration in µg/l. Rohprobenmenge ca. 20 kg; Laborprobenmenge nach intensiver Homogenisierung 10,4 kg; Analysenmenge S4-Eluat 100 g; Wanneneulat 8 kg.

Geht man auf Grund von theoretischen Überlegungen davon aus, dass das 96-h-Wanneneulat den realen Verhältnissen bei (tiefen) Trichtern am nächsten kommt, so würde das 24 h-S4-Eluat nur etwa 25 % der anzunehmenden Sickerwasserkonzentrationen nachweisen.

Dies trifft bei Schurf 1 auch für den Parameter Hexogen zu (Abb. 14). Hier wurden in allen drei Wanneneulaten Konzentrationen gemessen, die etwa zehnfach höher lagen als die des 24 h S4-Eluats. Allerdings ist im Wanneneulat keine signifikante Zunahme mit der Zeit festzustellen.

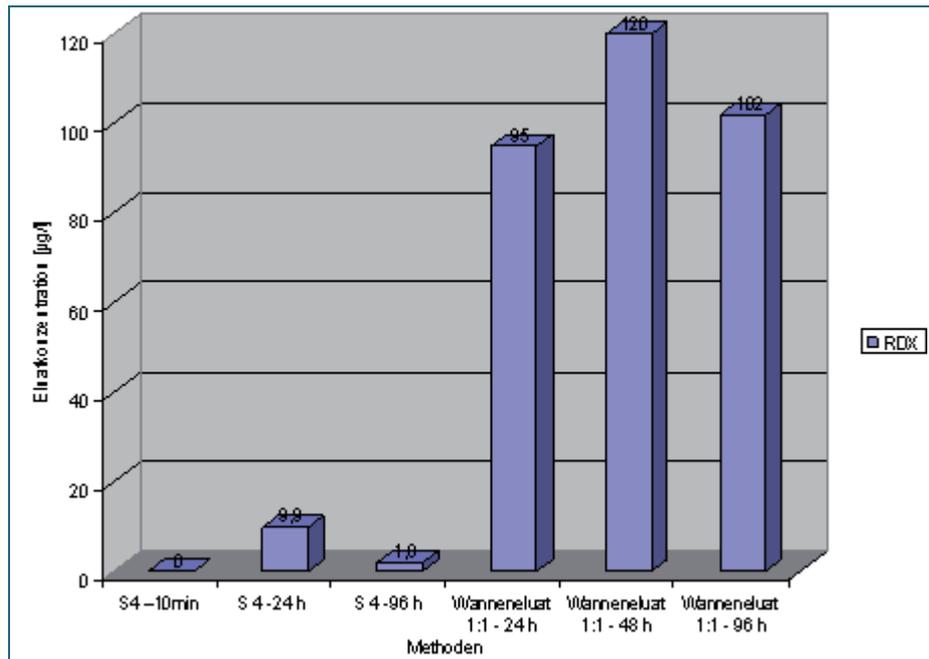


Abb. 14: Methodenvergleich von S4- und Wanneneluat mit verschiedenen langen Kontaktzeiten am Beispiel von Sch1. Darstellung der RDX-Eluatkonzentration in µg/l.

Die zweite Probe Schurf 2 erwies sich als deutlich geringer mit Nitroaromaten belastet als die Probe Schurf 1 (Hexogen wurde hier nicht nachgewiesen). Wiederum wurden in den Wanneneluaten (etwa 2 bis 2,5-fach) höhere Nitroaromaten-Konzentrationen gemessen, als im 24 h S4-Eluat. Sie lagen bei dieser Probe bei allen drei Wannenzeiten jedoch in annähernd vergleichbarer Größenordnung. Es ist daher zu vermuten, dass bei gering belasteten Proben Kontaktzeiten von 24 h ausreichend sein können, um die gesamten vorhandenen Nitroaromaten zu lösen.

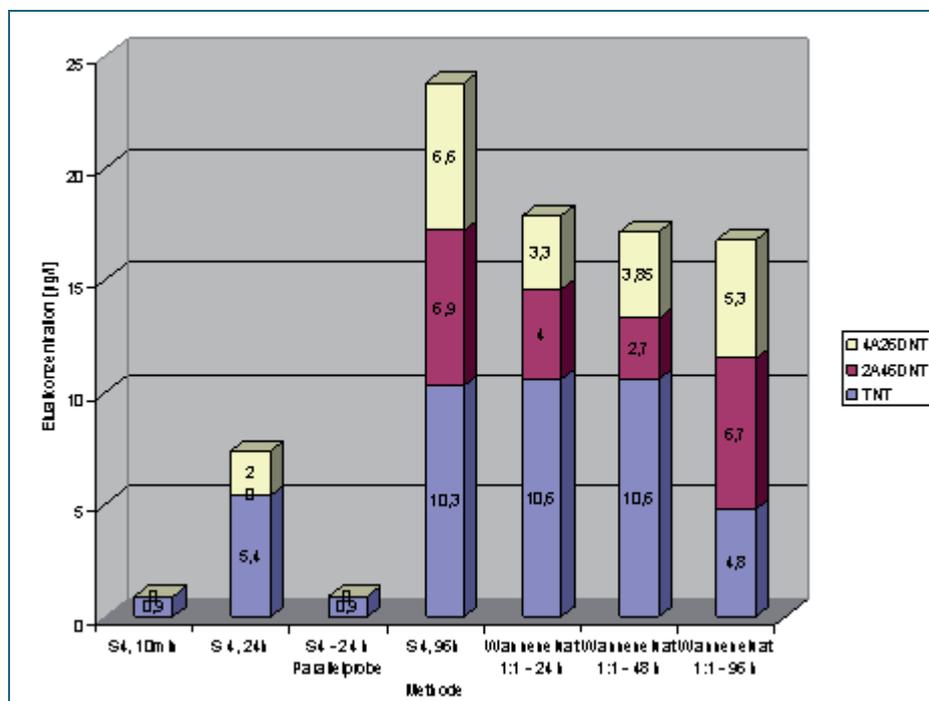


Abb. 15: Methodenvergleich von S4- und Wanneneluat mit verschiedenen langen Kontaktzeiten am Beispiel von Sch2. Darstellung der Eluatkonzentrationen in µg/l. Rohprobenmenge ca. 20 kg; Laborprobenmenge 10,2 kg; Analysenmenge S4 100 g; Analysenmenge Wanneneluat 8 kg.

Bei Schurf 2 wies das S4 (96 h)-Eluat die höchsten STV-Konzentrationen auf. Es ist jedoch zu vermuten, dass die mittels den verschiedenen S4-Eluaten erzielten Konzentrationen nicht nur von der Elutionszeit abhängig sind, sondern auch von der heterogenen Verteilung der STV-Rückstände in der La-

borproben beeinflusst werden. Ganz offensichtlich war es trotz gewissenhafter Homogenisierung im Feld und im Labor nicht möglich, aus der Laborprobe einheitlich belastete Analysenproben zu gewinnen. Dies bestätigt auch das Ergebnis der parallel untersuchten S4 (24h)-Probe.

7 Schlussbetrachtung

Es ist anzunehmen, dass das bisher zur Bestimmung des Gesamtstoffgehalts der sprengstofftypischen Verbindungen (STV) eingesetzte Basisverfahren (Methanolextrakt) für die Erkundung von Sprengplätzen nicht hinreichend empfindlich ist. Das S4-Eluat und die getesteten Alternativverfahren - das Wannenuelat (Boden/Flüssigkeitsverhältnis 1:1) und das Eluat nach SCHWENDNER/HAAS - (Boden/Flüssigkeitsverhältnis 1:3,75) scheinen für den Nachweis von STV besser geeignet zu sein; die Nachweisstärken der drei Verfahren für STV liegen in einer vergleichbaren Größenordnung. Die mit den drei Verfahren ermittelten Konzentrationen liegen beim Parameter Hexogen in einem vergleichbaren Konzentrationsbereich. Beim Parameter TNT unterscheiden sich jedoch die gemessenen Werte oft deutlich. Hier wurden mit dem Wannenuelat tendenziell höhere Konzentrationen erzielt.

Die getroffenen Schlussfolgerungen beruhen allerdings auf Untersuchungsergebnissen zu lediglich dreizehn Aufschlüssen von Sprengtrichtern auf zwei Standorten. Die Übertragbarkeit auf andere Standorte ist im Einzelfall zu prüfen.

Für zukünftige Untersuchungen von Sprengplätzen werden deshalb bis auf weiteres Eluatverfahren zur Anwendung empfohlen. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Vor- und Nachteile des S4-Eluats, des Eluats nach SCHWENDNER/HAAS und des Wannenuelats sowie der annähernd vergleichbaren Nachweisstärken der drei Verfahren sollte für STV bis auf weiteres das S4-Eluat als Standardverfahren angewendet werden. Insbesondere auch, weil sich das S4-Elutionsverfahren bisher in der konventionellen Altlastenbearbeitung bewährt hat und die Vorgehensweise festgelegt ist. Da das DEV-S4-Eluat u. U. eher Minder- als Mehrbefunde liefert, kann in Ergänzung zum S4-Eluat auch das Wannenuelat zur Anwendung kommen.

Da verschiedene Faktoren einen Einfluss auf die sich in Eluaten einstellenden Konzentrationen haben, müssen Untersuchungsergebnisse im gesamten Kontext und unter Berücksichtigung der örtlichen Gegebenheiten interpretiert und bewertet werden. Dabei sind nach Möglichkeit auch Sickerwasser, das das aussagekräftigste Beprobungsmedium darstellt, und Grundwasserproben in die Bewertung einzubeziehen. Ohne diesen Vergleich mit realen Verhältnissen ist es nach derzeitigem Kenntnisstand kaum möglich zu beurteilen, welches Eluatverfahren die Konzentrationen am Ort der Probenahme am ehesten widerspiegelt.

Der Methanolextrakt erscheint künftig, insbesondere für die Abschätzung des Emissionspotenzials, nur sinnvoll, wenn Parallelproben untersucht werden **und** eine Erniedrigung der Nachweisgrenzen erreicht wird, z. B. durch Aufkonzentrierung der Methanolextrakte oder Umlösung.

Anhand künftiger Erfahrungen bei der Sickerwasserprognose insbesondere durch Vergleich mit Sickerwasserkonzentrationen vom Sprengtrichtergrund muss die Belastbarkeit der angewandten Verfahren überprüft werden.

Tab. 4: Übersicht über die Vor- und Nachteile der erprobten Methoden.

Methoden	Vorteile	Nachteile	Bewertung
Methanol-Extrakt	<ul style="list-style-type: none"> ➤ kostengünstig ➤ keine zusätzlichen Probenahmekosten ➤ Besseres Lösungsvermögen für STV als Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ anfällig gegenüber Heterogenität ➤ Repräsentativität der Analysenmenge fraglich ➤ in der Regel hohe Streubreite ➤ zu hohe Nachweisgrenze / unzureichende Empfindlichkeit 	Anwendung nur in Verbindung mit Untersuchung von Parallelproben und wässrigen Eluaten.
S4-Eluat (1:10)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ kostengünstig ➤ keine zusätzlichen Probenahmekosten ➤ hohe Nachweisstärke für STV ➤ in der konventionellen Altlastenbearbeitung bewährtes Verfahren 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ realitätsfernes Mischungsverhältnis von Boden zu Elutionsmittel ➤ Veränderung der Adsorptionseigenschaften des Bodens ➤ bedingt anfällig gegenüber Heterogenität ➤ bedingt zur Abschätzung der Sickerwasserkonzentration geeignet (eher Minder- als Mehrbefunde) 	Anwendung empfohlen ! Werte für Sickerwasserprognose u.U. zu niedrig.
Eluat nach SCHWENDNER/HAAS (1:3,75)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ kostengünstig ➤ keine zusätzlichen Probenahmekosten ➤ hohe Nachweisstärke für STV 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ realitätsfernes Wasser-/Feststoffverhältnis (mittlere Verdünnung) ➤ bedingte Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze ➤ bedingt anfällig gegenüber Heterogenität ➤ bedingt zur Abschätzung der Sickerwasserkonzentration geeignet 	Anwendung in Kombination mit Wannenuelat möglich. Werte für Sickerwasserprognose möglicherweise zu niedrig!
Muldeneluat (ca. 6:1) (Mulden ohne Ablauf)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ realitätsnahes Wasser-/Feststoffverhältnis ➤ theoretisch hohe Nachweisstärke für STV ➤ geringe Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze ➤ erhöhte Repräsentativität durch große Probenmenge 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ aufwändig; mit zusätzlichen Probenahmekosten verbunden ➤ nur bedingt zur Abschätzung der Sickerwasserkonzentration geeignet 	Anwendung nicht empfohlen.
Wannenuelat (1:1) modifizierte Version	<ul style="list-style-type: none"> ➤ kostengünstig u. geringe zusätzlichen Probenahmekosten ➤ realitätsnahes Wasser-/Feststoffverhältnis ➤ weitgehend unanfällig gegenüber Heterogenität ➤ geringe Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze ➤ prinzipiell zur Abschätzung der Sickerwasserkonzentration geeignet 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ größere Transportmengen ➤ erhöhter Aufwand für Versuchsdurchführung durch große Probenmenge ➤ Einfluss auf STV-Freisetzungspotenzial durch subjektives Rühren möglich, dadurch ggf. eingeschränkte Reproduzierbarkeit 	Anwendung in Kombination mit S4-Eluat möglich.
Zylinderversuche	<ul style="list-style-type: none"> ➤ realitätsnahes Wasser-/Feststoffverhältnis ➤ sehr hohe Empfindlichkeit, insbesondere für Hexogen ➤ nur geringe Schaffung zusätzlicher Sorptionsplätze ➤ erhöhte Repräsentativität durch große Probenmenge 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ gestörte Bodenverhältnisse führen zu überhöhten Konzentrationen ➤ unrealistische Bewässerungsraten führen vermutl. zu Mehrbefunden ➤ erhöhter Aufwand für Versuchsdurchführung durch große Probenmenge ➤ Reproduzierbarkeit bisher nicht geprüft 	Generelle Anwendung nicht empfohlen; ggf. bei Detektionsschwierigkeiten von RDX anwendbar.

