



Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.7

– Fachliche Hintergrundinformationen –
Hinweise zum Umweltverhalten Explosivstoff-
typischer Verbindungen



Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.7

**– Fachliche Hintergrundinformationen –
Hinweise zum Umweltverhalten Explosivstoff-
typischer Verbindungen**

Impressum

Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen – Anhang 2.7 Hinweise zum Umweltverhalten Explosivstofftypischer Verbindungen

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:

siehe Bildnachweis auf Seite 45

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 Einleitung	7
2 Charakterisierende Parameter	8
2.1 Flüchtigkeit / Dampfdruck	8
2.2 Photolytische Abbaubarkeit	8
2.3 Löslichkeit / Lösungsrate	8
2.4 Adsorption	12
2.4.1 Adsorption an Huminstoffen	13
2.4.2 Adsorption an Tonminerale	16
2.4.3 Adsorption an Oxide- und Hydroxide	16
2.5 Metabolisierung	18
3 Umweltverhalten Explosivstofftypischer Verbindungen (ETV)	20
3.1 Sprengstofftypische Verbindungen (STV)	20
3.1.1 Hexogen (RDX)	20
3.1.1.1 Adsorption	20
3.1.1.2 Photolyse	20
3.1.1.3 Biotischer Abbau	21
3.1.2 Trinitrotoluol (TNT)	24
3.1.2.1 Adsorption	24
3.1.2.2 Photolyse	26
3.1.2.3 Biotischer /Abiotischer Abbau	26
3.1.3 Amino- und Diaminonitrotoluole (ADNT/DANT)	32
3.1.4 Trinitrobenzol	34
3.1.5 Mono-, Di-, Trinitrosohexogen, Hydrazine	34
3.1.6 Pikrinsäure (TNP)	35
3.1.7 Nitropenta (PETN)	36
3.1.8 Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl)	37
3.2 Pulvertypische Verbindungen (PTV)	38
3.2.1 Dinitrotoluole (DNT)	38

3.2.2	Nitroglycerin (Ngl)	39
3.2.3	Diethylenglycoldinitrat (DEGDN)	39
3.2.4	Nitroguanidin (Nigu)	40
3.2.5	Phthalate	41
4	Hinweise für die Sickerwasserprognose	42
4.1	Sprengstofftypische Verbindungen	42
4.2	Pulvertypische Verbindungen	44

Zusammenfassung

Explosivstofftypische Verbindungen (ETV) umfassen Sprengstofftypische Verbindungen (STV) und Pulvertypische Verbindungen (PTV). Auf Sprengplätzen liegen STV als mikroskopisch kleine Partikel bis makroskopisch große Brocken vor, PTV werden in Form von un- bzw. teilverbrannten Fasern, Blättchen oder Stäbchen angetroffen. Der Hauptbestandteil der PTV, die Nitrocellulose (NC) wirkt als polymere Matrix, in der die relevanten Zusätze wie z. B. Dinitrotoluole (DNT), Nitroglycerin (Ngl) oder Diethylenglycoldinitrat (DEGDN) eingebettet sind. Obwohl diese Zusätze prinzipiell wasserlöslich bzw. für sich allein umweltrelevant sind, unterbindet die Einbettung in die wasserunlösliche NC-Matrix die Freisetzung fast vollständig. Die Grundwassergefährdung, die von Pulverrückständen bzw. Pulvertypischen Verbindungen ausgeht, ist daher als gering zu bewerten.

Kontaminationen im Grundwasser auf Sprengplätzen werden in der Regel von STV verursacht, wobei Hexogen (RDX) und Trinitrotoluol (TNT) sowie dessen Abbauprodukten, den Aminodinitrotoluolen (ADNT) die zentrale Rolle zukommt.

Für die Sickerwasserprognose und die Abschätzung der Frachten muss das Verhalten STV in der Umwelt berücksichtigt werden. Es wird maßgeblich von folgenden Parametern bestimmt:

- > Flüchtigkeit (bzw. Dampfdruck)
- > Photolytische Abbaubarkeit
- > Lösungsrate / Löslichkeit
- > Biotische / abiotische Abbaubarkeit
- > Adsorptionseigenschaften

Auf Grund der generell sehr niedrigen **Dampfdrücke** der meisten STV spielt die Verflüchtigung für das Verhalten in der Umwelt keine Rolle. Der Abbau durch **Photolyse** stellt den schnellsten und vollständigsten Abbaupfad dar. Hierzu müssen die STV jedoch in gelöster Form vorliegen und dem Sonnenlicht exponiert sein. Partikuläre Sprengstoffe unterliegen keinem photolytischen Abbau.

STV werden durch eindringendes Niederschlagswasser gelöst und über die Bodenlösung weiter transportiert. In gewissem Umfang findet dabei eine Adsorption an reaktive Oberflächen des Bodens statt.

Organisches Material bzw. Huminstoffe vermögen insbesondere die verschiedenen Nitroaromaten annähernd gleich gut zu adsorbieren. Steht ausreichend Kontaktzeit zur Verfügung, so ist die Adsorption irreversibel. Nitroaromaten können ebenso von **Tonmineralien** gebunden werden. Dieser Vorgang ist reversibel. Von **Oxiden und Hydroxiden** können STV ebenfalls adsorbiert, metabolisiert und unter reduzierenden Bedingungen irreversibel gebunden werden.

Viele der STV sind **biotisch / abiotisch abbaubar**. Biotischer und abiotischer Abbau sind meist nicht voneinander trennbar. Im Regelfall wird bei den Nitroaromaten eine der Nitrogruppen reduziert, sodass Aminodinitrotoluole (ADNT) entstehen. Ein weiterer Abbau unter Ringspaltung und Mineralisierung von Nitroaromaten findet in der Regel nicht statt.

Hexogen stellt auf vielen Sprengplätzen die Hauptgefahr für das Grundwasser dar. Die Verbindung adsorbiert in wesentlich geringerem Maß an Tone oder Huminstoffen als TNT und ist daher in der Bodenlösung sehr mobil. Hexogen migriert in das Grundwasser und breitet sich mit diesem nahezu ungehindert aus. Konzentrationen an Hexogen, die in Bodeneluat für den

Ort der Probenahme ermittelt werden, können daher in erster Näherung mit den Konzentrationen am Ort der Beurteilung gleichgesetzt werden.

Hexogen ist zudem sehr persistent. Nur in anaerobem Milieu unter stark reduzierenden Bedingungen erfolgt ein nennenswerter Abbau, der über das Mononitrosohexogen (MNX) bis zur Ringspaltung führen kann, wobei u. a. auch Hydrazin als mögliches Abbauprodukt entstehen kann.

TNT wird im Untergrund zu ADNT metabolisiert. Diaminonitrotoluole (DANT) oder Triaminotoluole TAT werden im Regelfall nicht gebildet. Trotz der prinzipiellen Abbaubarkeit von TNT findet keine Mineralisierung durch Ringspaltung statt. Neben dem reduktiven Abbau wurde in jüngerer Zeit auch ein oxidativer Abbauweg für TNT nachgewiesen, hierbei bilden sich polare Nitroaromaten.

TNT und ADNT können reversibel an **Tonmineralien** sowie quasi irreversibel an **Huminstoffen** und **Mineraloberflächen** mit reduzierenden Eigenschaften gebunden werden. Der Umfang der Stoffminderung in der Bodenlösung lässt sich nur sehr eingeschränkt prognostizieren. In kiesigen oder sandigen Böden ohne organische Anteile und ohne nennenswerte Gehalte an Tonmineralien kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationen, die in Eluaten für den Ort der Probenahme ermittelt werden, bei einheitlichem Untergrundaufbau für die Frachtbetrachtung in erster Näherung mit den Konzentrationen am Ort der Beurteilung gleichgesetzt werden können.

Trinitrobenzol (TNB) kann sich biotisch und photolytisch aus TNT bilden. Die Verbindung ist auf Grund ihrer eingeschränkten Abbaubarkeit sowie ihrer mittelmäßigen Sorption im Boden und im Grundwasser als mobil einzustufen. Biotisches Abbauprodukt des TNB ist das 3,5-Dinitroanilin (3,5-DNA).

MNX und vermutlich auch Hydrazin können im Grundwasser von Sprengplätzen, die mit Hexogen belastet sind, als Abbauprodukte auftreten. MNX scheint im Regelfall in deutlich geringeren Konzentrationen als RDX vorzuliegen. Die Verbindung ist offensichtlich stabil in der Bodenlösung und wird von den meisten Böden ähnlich gering adsorbiert wie Hexogen. MNX migriert ebenfalls schnell in das Grundwasser und breitet sich dort nahezu ungehindert aus.

Hydrazin kommt nach dem derzeitigen Kenntnisstand im Grundwasser Hexogen-belasteter Sprengplätze offensichtlich nur im Spurenbereich vor. Die Stabilität von Hydrazin unter Umweltbedingungen ist bisher nicht abschließend geklärt.

Kampfmittel mit **Pikrinsäure** (Trinitrophenol, TNP) sind auf den meisten Sprengplätzen nur in geringen Mengen zu erwarten. TNP ist daher im Regelfall nicht untersuchungsrelevant. Ausnahmen sind Sprengplätze, auf denen Beutemunition vernichtet worden ist.

Nitropenta (PETN) spielte im 2. WK mengenmäßig nur eine untergeordnete Rolle. Rückstände im Boden werden aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit nur langsam durch Sickerwasser aufgelöst. Die gelösten Anteile adsorbieren wenig an Böden und unterliegen einem relativ schnellen Abbau.

Tetryl weist eine ähnliche Wasserlöslichkeit wie TNT auf. Die Grundwassergefährdung durch Tetryl ist als sehr gering einzuschätzen, da Tetryl nur in geringen Mengen als Sprengstoff verwendet wurde.

1 Einleitung

Für die Sickerwasserprognose und die Abschätzung der Frachten muss das Verhalten der Explosivstofftypischen Verbindungen (ETV) in der Umwelt berücksichtigt werden. In diesem Anhang wird ein Überblick über die stoffspezifischen Eigenschaften dieser Verbindungen gegeben.

ETV umfassen Sprengstofftypische Verbindungen (STV, Sprengstoffe) und Pulvertypische Verbindungen (PTV, Treibmittel). Die Hauptprobleme im Grundwasser auf Sprengplätzen verursachen die STV Hexogen (RDX) und Trinitrotoluol (TNT) sowie die Metaboliten des TNT. Der Schwerpunkt der Ausführungen liegt daher auf diesen Verbindungen.

Insbesondere in den USA hat man sich schon seit längerem intensiv mit dem Umweltverhalten von STV und neuerdings auch von PTV beschäftigt. Generell liegen zu TNT mehr Informationen vor als zu Hexogen. Das Stoffverhalten der PTV ist bisher nur wenig beschrieben. Auch in Deutschland liefen vorrangig Forschungen zum Parameter TNT, da TNT der Hauptsprengstoff des 2. WK war und sich alle Produktionsstandorte durch entsprechende Belastungen auszeichnen. Im Themenverbund 5 des BMBF-Förderschwerpunktes KORA [483], das sich mit dem Selbstreinigungspotenzial von STV-kontaminierten Standorten beschäftigte, lag der stoffliche Schwerpunkt ebenfalls auf TNT.

Mittlerweile kristallisiert sich jedoch heraus, dass auf Sprengplätzen in Deutschland vor allem RDX große Umweltprobleme bereitet. Auch in den USA, wo man sich bereits seit längerem mit dem Gefährdungspotenzial von Schießbahnen (mit Gefechtsschießen) auseinander gesetzt hat, bereitet vor allem Hexogen im Grundwasser Probleme.

Zur Beurteilung des Umweltverhaltens von ETV sind die nachfolgenden Aspekte zu berücksichtigen:

- Flüchtigkeit (bzw. Dampfdruck)
- Photolytische Abbaubarkeit
- Biotische / abiotische Abbaubarkeit
- Lösungsrate / Löslichkeit
- Adsorptionseigenschaften

2 Charakterisierende Parameter

2.1 Flüchtigkeit / Dampfdruck

Auf Grund der generell sehr niedrigen Dampfdrücke der ETV spielt die Verflüchtigung für das Verhalten in der Umwelt keine Rolle [93, 161].

2.2 Photolytische Abbaubarkeit

Viele der ETV können prinzipiell photolytisch metabolisiert werden; dies tritt jedoch nur auf, wenn der Explosivstoff in gelöster Form vorliegt und die Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, z. B. in Oberflächengewässern (Bäche, Teiche). Sprengstoffbrocken oder -körnchen unterliegen nicht der Photolyse, auch nicht, wenn sie auf der Bodenoberfläche liegen. Das gleiche gilt für Reste von Treibmitteln. Vom TNT-Produktionsstandort Stadtallendorf wurden z. B. Sprengstoffbrocken analysiert, die über 50 Jahre auf der Bodenoberfläche des Sprengstoffwerks gelegen hatten. Sie enthielten 99% TNT und nur sehr wenig an dem photolytischen Hauptabbauprodukt TNB (zitiert nach [513]).

Der Abbau durch Photolyse spielt bei Sprengplätzen in den meisten Fällen keine Rolle, da rückverfüllte Sprengtrichter im Normalfall keinen hydraulischen Anschluss an Bäche oder stehende Oberflächengewässer haben. Photolyse kann jedoch in Sprengtrichtern auftreten, die nicht rückverfüllt wurden und in welchen sich Oberflächenwasser angesammelt hat oder Grundwasser offen liegt. Explosivstoffe können hier vom kontaminierten Trichtergrund in Lösung gehen und werden durch Sonneneinstrahlung abgebaut. Die ETV-Konzentrationen im Wasser sind wahrscheinlich stark von der jeweiligen Tages- und Jahreszeit abhängig. Die Halbwertszeiten für viele photolytisch empfindliche ETV liegen im Bereich von einigen Stunden. Die Photolyse stellt daher einen sehr effektiven und schnellen Abbaumechanismus dar.

2.3 Löslichkeit / Lösungsrate

Die Löslichkeit (in Wasser) ist die maximale Konzentration, die ein Explosivstoff im Wasser erreichen kann, wenn Explosivstoff und Wasser ausreichend lang in Kontakt zueinander stehen. Die meisten der STV sind –abhängig von der Temperatur – in Wasser in gewissem Umfang löslich. Die Löslichkeiten liegen meist im Bereich von einigen zehn bis einigen hundert mg/l. Die Löslichkeiten von Treibmittelkomponenten (Ngl, DEGDN) können noch deutlich darüber liegen. Es stellt sich daher die Frage, warum heute - 60 Jahre nach Ende der Munitionsvernichtungen auf Sprengplätzen – nicht längst alle Explosivstoffe bzw. alle Sprengstoffe aufgelöst und mit dem Grundwasser abtransportiert worden sind. Hierfür sind zwei Gründe ausschlaggebend: Sprengstoffe liegen auf Sprengplätzen stets in Form von **Partikeln** im Untergrund vor. Diese Art des Vorkommens steuert bzw. begrenzt die Freisetzung bzw. Auflösung der Sprengstoffpartikel. Die Partikel haben sich als Rückstände bei unvollständigen Detonationen von Munition gebildet. Die Größe der Rückstände reicht von mikroskopisch kleinen bis zu makroskopisch großen „Brocken“ mit Kantenlänge von einigen cm (meistens TNT oder TNT-Mischungen). Eine Untersuchung über die typische Korngrößenverteilung von Detonationsrückständen auf Sprengplätzen gibt es bisher nicht. Verschiedene Autoren schätzen, dass die Auflösung der (makroskopischen) Sprengstoffbrocken durch Niederschlagswasser noch Jahrzehnte bis Jahrhunderte dauern wird [88, 126, 434].

Auch **Pulverrückstände** auf Sprengplätzen liegen sehr wahrscheinlich – wie auf US-Schießbahnen nachgewiesen - in Form von un- oder nur teilweise verbrannten Fasern, Blättchen oder Stäbchen vor. Pulverreste in Stäbchen- oder Blättchenform sind nach Erfahrungen der LGA-IUA häufig auf Sprengplätzen zu finden. Das Löslichkeitsverhalten dieser Komponenten unterscheidet sich jedoch grund-



Abb. 1:
Oben: TNT-Sprengstoffbrocken (chunks), eingesammelt auf einer 10x10 m großen Fläche im Umgriff eines Hartziels auf der *Dona Anna*-Artillerieschießbahn, *Fort Bliss*, New Mexico. Derartige Rückstände sind auch auf deutschen Sprengplätzen – bei Böden mit wenig Bewuchs – aufzufinden.

Unten: Mikroskopische Darstellung von partikelförmigen TNT-Rückständen. Die Größen der Bröckchen liegen unter 1 mm.

gend von dem der Sprengstoffpartikel: Der Treibmittelhauptbestandteil – die Nitrocellulose (NC) – fungiert als polymere Matrix, in der die relevanten Zusätze wie z. B. DNT, Ngl oder DEGDN eingebettet sind. Obwohl die Zusätze prinzipiell sehr gut löslich sind, verhindert bzw. vermindert die wasserunlösliche Nitrocellulose-Matrix eine Freisetzung dieser Zusätze. So zeigten US-Untersuchungen, dass in

den Ausläufen von Säulen, die mit Boden und Pulverrückständen gefüllt waren, kein 2,4-DNT und nur wenig Ngl austraten [220]. Versuche mit einbasigem Treibmittel (85% NC, 9% 2,4-DNT, 5% Dibutylphthalat, 1% Diphenylamin) und zweibasigem Treibmittel (54,6% NC, 35,5% Ngl, 7,8% Kaliumchlorat) zur Bestimmung der Lösungsraten ergaben, dass die Konzentrationen im Wasser nach 10 Tagen Kontaktzeit erst 1/100 (2,6-DNT) bzw. 1/5 (Ngl) der jeweiligen Löslichkeiten der Stoffe betragen. Die nach zehn Tagen Kontaktzeit erreichte Konzentration an 2,6-DNT lag bei rund 1,5 mg/l, die von Ngl bei rund 400 mg/l. Insgesamt hatten sich nur 0,9% (2,6-DNT) bzw. 7,4% der insgesamt in der Probe enthaltenen Mengen an Zusatzstoffen gelöst. Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass die NC-Matrix die Freisetzung von DNT und Ngl stark reduziert, wobei Ngl etwas leichter freigesetzt wird. Die Autoren halten hierfür drei Ursachen für denkbar:

- Es wird mehr Ngl freigesetzt, da dessen Löslichkeit höher ist als die von 2,6DNT
- Die Probe des zweibasigen Pulvers (mit Ngl) war im Gegensatz zur einbasigen Pulverprobe (mit DNT) angewittert, sodass sich die Freisetzbarkeit Matrix-bedingt unterschied
- NC bindet das 2,6-DNT besser als Ngl [220].

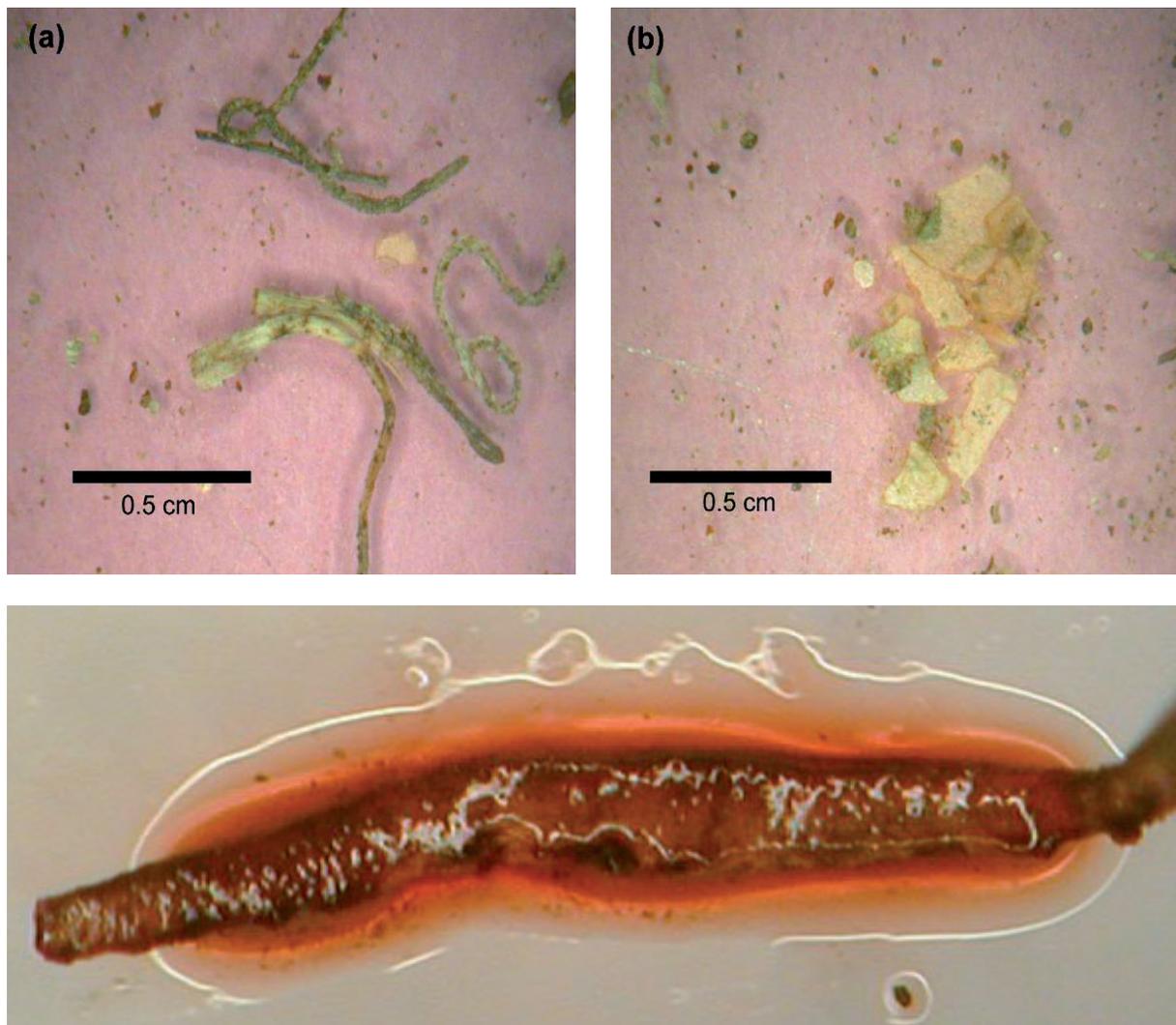


Abb. 2: Mikroskopische Aufnahme von Partikeln, die nach dem Verschuss einer panzerbrechenden Rakete auf einem US-Übungsplatz eingesammelt wurden. Unter den Partikeln finden sich Faserreste, die Ngl enthalten (oben links) und Plättchen, die vermutlich aus NC bestehen (oben rechts). Unten Mikroskopische Aufnahme eines faserigen NC-Pulverrückstands. Nach der Zugabe eines Reagenz verfärbt sich das im Pulver enthaltene 2,6-DNT rötlich.

Die Fixierung der Zusätze in der NC-Matrix erklärt, warum bei Bodenuntersuchungen auf Sprengplätzen oft DNT und Ngl in Bodenproben nachgewiesen werden, sich in den Eluaten aber trotz der Löslichkeiten der Verbindungen nur niedrige Konzentrationen einstellen (Anhang 2.1).

Die **Löslichkeit** stellt generell kein alleiniges Merkmal dar, das Umweltverhalten eines Sprengstoffs zu beurteilen, auch Adsorption und Abbau der Stoffe wirken sich auf die im Sickerwasser gelösten Sprengstoffmengen aus. Gut lösliche Sprengstoffe müssen daher nicht zwangsläufig mobil sein.

Die **Lösungsrate** beschreibt die Geschwindigkeit, mit der STV unter optimalen Kontaktbedingungen in die gelöste Phase übertreten. Sie wird beeinflusst von:

- der Größe der Oberfläche der Sprengstoffrückstände
- der Zugänglichkeit für Wasser bzw. für eindringende Niederschläge
- der Menge und der Dynamik der Niederschläge
- der Temperatur, dem pH und dem Redoxpotenzial sowie

Daten über die Korngrößenverteilung von Sprengstoffrückständen auf Sprengplätzen sowie den prozentualen Anteil der jeweiligen Partikelfraktion und der jeweiligen Größe der Oberfläche an der Gesamtmenge sind nicht bekannt. Es ist bisher auch nicht untersucht, ob es sich bei den häufig auf Sprengplätzen zu beobachtenden „Brocken“ stets um TNT handelt oder ob auch Mischungen von TNT und Hexogen vorkommen.

In den USA wird derzeit an einer mathematischen Modellierung der Freisetzungsraten von Sprengstoffverunreinigungen auf Schießbahnen gearbeitet. Da jedoch Daten über die Korngrößenverteilung der Rückstände fehlen, soll in Ergänzung zu chemischen Analysen sprengstoffbelasteter Böden auch die Mikroskopie zum Einsatz kommen [434]. Im Gegensatz zu Schießbahnen sind die Rückstände auf Sprengplätzen dreidimensional verteilt. Bereits die quantitative visuelle Erfassung der Grobfraction in Form der großen „Brocken-Rückstände“ ist daher im Grunde unmöglich (vgl. Anhang 2.4 „Gefährdungsabschätzung für Streugebiete“).

Auch bei Pulvern ist ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Lösungsrate zu erkennen. Werden Pulverrückstände aufgemahlen, so steigt die Lösungsrate [220].

Die **Temperatur** beeinflusst ebenfalls die Löslichkeit von Sprengstoffen im Boden. Sie steigt z. B. bei Hexogen von 13 mg/l bei 2 bis 3 °C auf 37 mg/l bei 20°C an [159]. Bei TNT beträgt die Löslichkeit 50 mg/l bei 2°C, etwa 100 mg/l bei 20°C und 210 mg/l bei 36°C [159]. Von größerer Bedeutung dürfte jedoch der Einfluss der (Boden-)Temperatur auf die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses sein. So konnte BAUSINGER [472] durch Saugkerzenversuche zeigen, dass die Konzentration an STV im Sickerwasser eines Rüstungsaltsstandorts statistisch signifikant von der Bodentemperatur beeinflusst wird. Dies führte von Januar bis März zu Konzentrationsminima und von Juli bis September zu Konzentrationsmaxima.

Teils erhebliche Konzentrationsschwankungen im Grundwasser (und Sickerwasser) auf bisher untersuchten Sprengplätzen zeigen, dass die **Menge** und die **Dynamik** der Niederschläge einen erheblichen Einfluss auf die Freisetzung der Sprengstoffe haben (vgl. Anhang 2.1).

Die auf den Sprengstoff einwirkende **mechanische Energie** (Schütteln, Rühren) beeinflusst zwar das Lösungsverhalten bei Laborversuchen. Unter natürlichen Bedingungen ist sie auf Sprengplätzen jedoch zu vernachlässigen.

CLAUSEN [434] weist darauf hin, dass die Lösung von Sprengstoffen eine Funktion der Kontaktzeit

von Sprengstoff und dem eindringenden Niederschlag ist.

Für den Lösungsprozess spielt es keine Rolle, ob die Kontaminationen aus reinen Sprengstoffen oder aus Sprengstoffmischungen bestehen, da die Löslichkeiten und Lösungsraten von beiden vergleichbar sind [159].

2.4 Adsorption

Sprengstoffe werden durch in den Boden eindringendes Wasser gelöst, der weitere Transport erfolgt über die Bodenlösung. Werden die STV hierbei in gewissem Umfang zurückgehalten, so spricht man von Retardation. Diese wird beeinflusst

- durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Sprengstoffs und
- durch den Bodenaufbau, d. h. durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodensubstrats.

Charakteristische Prozesse sind z. B. Adsorptions- und Desorptionsreaktionen, Abbau (Metabolisierung), Fällungs- und Lösungsvorgänge sowie Ionenaustauschreaktionen.

Die Bindung von Inhaltsstoffen einer Bodenlösung an der Oberfläche der festen Bodenmatrix wird als **Adsorption** bezeichnet: Hierbei findet ein Übergang von der mobilen Phase der (Boden-)Lösung zur stationären Festphase der Bodenmatrix und damit eine Fixierung (Immobilisierung) statt. Der Feststoff, an dem die Anlagerung erfolgt, wird als „Adsorbens“ oder „Adsorbent“ bezeichnet. Die in Lösung befindlichen, potenziell adsorbierbaren Stoffe stellen das „Adsorptiv“ dar. Bei bereits adsorbierten Stoffen spricht man von „Adsorpt“. Das „Adsorbat“ stellt schließlich die Verbindung aus „Adsorptiv“ und „Adsorbens“ dar [zitiert nach 484].

Physikalische Adsorptionsprozesse sind grundsätzlich **reversibel**, d. h., dass sich zwischen adsorbierten und noch gelösten Stoffen ein Gleichgewicht einstellt. Die Adsorption findet über schwache intermolekulare Kräfte statt, wie z. B.

- VAN-DER-WAALS-Kräfte (unspezifische Grenzflächen-Wechselwirkungen),
- Dipol-Wechselwirkungen (bei polaren und ionischen Substanzen),
- Wasserstoffbrückenbindungen (durch positive Wasserstoff-Polarisierung),
- Ionenaustausch (Bindungen mit organischen Ionen),
- Ligandenaustausch mit Metallkationen (Chelatbildung),
- Hydrophobe Bindung (lipophile Solvatation) und
- Charge-Transfer (CT)-Bindungen (Bildung von Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplexen).

Bei hohen Konzentrationen können adsorbierte Moleküle auf dem Adsorbens z. T. mehrere übereinander liegende Schichten ausbilden [zitiert nach 484].

Im Gegensatz hierzu resultieren die einschichtigen **chemischen Adsorptionsprozesse** in einer chemischen Veränderung des Adsorbats durch eine Atombindung. Dadurch sind sie in der Regel im natürlichen System **irreversibel gebunden**. Das Adsorpt ist nur durch Zufuhr von Energie wieder zu lösen [zitiert nach 484].

Adsorptionsversuche mit Sprengstoffen bis Ende der 90er Jahre unterschieden zunächst nicht zwi-

schen Abbau und Sorption, da der entscheidende Einfluss des Abbaus auf die Minderung der Stoffkonzentrationen in der Bodenlösung erst zu diesem Zeitpunkt erkannt worden ist [146, 151, 161, 434, 505, 509]. D. h. die damals ermittelten Minderungen sind zum Teil auch auf Abbauvorgänge zurückzuführen.

Im Gegensatz zu früheren Versuchen zeigen aktuelle Forschungen, dass sich in Laborversuchen z. B. mit TNT bei bestimmten Böden kein Gleichgewicht zwischen an Boden adsorbiertem Sprengstoff und Sprengstoff in Bodenlösung einstellt. Dies kann sowohl auf fortlaufenden Abbau (Metabolisierung) als auch auf (mehr oder minder unbegrenzte) Adsorption zurückzuführen sein. Da dies die Ermittlung der Adsorptionskoeffizienten erschwerte, wurden bei den Versuchen die Einstellzeiten für das Gleichgewicht verkürzt und/ oder der biotische Abbau durch Vergiftung des Bodens unterbunden. Generell wurde beobachtet, dass Böden mit niedrigem Gehalt an organischem Kohlenstoff eher ein Gleichgewicht erreichen [509].

Es ist zu betonen, dass der Gleichgewichtszustand nicht das Gleichgewicht zwischen ungelöstem und gelöstem Sprengstoff beschreibt sondern zwischen gelöstem und adsorbiertem Sprengstoff. Enthält ein Boden also partikulären Sprengstoff, so kann kein Verteilungskoeffizient verlässlich bestimmt werden, da das Gleichgewicht von dem Lösungsverhalten der Sprengstoffbrocken überprägt wird und sich während üblicher Versuchsdauern kein Gleichgewicht einstellt [505].

Die Adsorption wird entscheidend von Wechselwirkungen der gelösten Sprengstoffe mit reaktiven Oberflächen des Bodens geprägt [510]. Von Bedeutung sind hierbei:

- **organische Substanz (Huminsubstanzen)**
- **Tonminerale und**
- **Eisen- und Manganoxide.**

Da diese Stoffe oft nur eingeschränkt verfügbar sind, konkurrieren ggf. verschiedene Sprengstoffe um gleiche Adsorptionsplätze miteinander. Dies wird als „kompetitive oder konkurrierende Adsorption“ bezeichnet [zitiert nach 484]. Es kann zur Verdrängung des schwächeren durch ein stärkeres Adsorptiv kommen, d. h. der Sprengstoff mit dem höheren Verteilungskoeffizienten verdrängt den mit einem niedrigeren Verteilungskoeffizienten vom Adsorptionsplatz.

2.4.1 Adsorption an Huminstoffen

Die organischen Bestandteile eines Bodens unterteilen sich in Nicht-Huminsubstanzen und **Huminsubstanzen**. Da Nicht-Huminsubstanzen in der Umwelt nur eine geringe Persistenz zeigen, liegt der überwiegende Anteil des organischen Materials im Boden größtenteils in Form von Huminsubstanzen vor. Sie sind amorph, braun oder schwarz gefärbt und haben ein Molekulargewicht von mehreren 100 bis zu 10.000 g/mol. Huminsubstanzen werden in **Huminsäuren, Fulvinsäuren und Huminstoffe** unterteilt. Fulvinsäuren werden als Abbauprodukte der Huminsäuren aufgefasst. Sie weisen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt bei gleichzeitig höherem Sauerstoffgehalt auf und sind sowohl im sauren als auch im basischen Milieu löslich. Huminstoffe sind weder im sauren noch im basischen Medium löslich [zitiert nach 484]. **Huminsäuren** sind unlöslich in saurem Milieu, lösen sich jedoch im basischen Milieu.

Huminsäuren verhalten sich wie dreidimensionale extrem verzweigte Biopolymere. Vermutlich bauen sie sich aus aliphatischen Ketten mit verschiedenen funktionalen Gruppen an einem aromatischen Ring auf. Huminsäuren ähneln „Molekül-Blöcken“, die durch Wasserstoffbrückenbindung, VAN-DER-WAALS-Kräfte und π -Bindung zusammengehalten werden. Dadurch entsteht eine offene, flexible Struktur, die „Perforationen“ in verschiedenen Größen aufweist. In diesen „Perforationen“ können z. B.

STV festgelegt werden. Voraussetzung ist lediglich, dass sie in die Perforationen passen. Bei langen Adsorptionszeiten diffundieren bestimmte STV (Nitroaromaten) schließlich in die Huminsäure-Struktur selbst hinein und werden dort fester gebunden als dies bei physikalischer Adsorption der Fall wäre. Da die organische Phase des Bodens im Wesentlichen selbst an der Festphase der Bodenmatrix adsorbiert ist, werden die durch die hydrophobe Adsorption gebundenen Schadstoffe ebenfalls fixiert [zitiert nach 484]. In der US-Literatur wird in diesem Zusammenhang meist nur vom Gehalt eines Bodens an organischem Kohlenstoff gesprochen.

Die Sorptionskapazität, die durch den Verteilungskoeffizienten K_D ausgedrückt wird, ist für Huminstoffen generell größer ($K_D > 100 \text{ l/kg}$) als für Tonminerale ($K_D < 1 \text{ l/kg}$).

Der **Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient** (K_D ausgedrückt in l kg^{-1}) gibt an, wie groß die Menge eines an der Festphase adsorbierten Stoffes in Abhängigkeit von dessen Konzentration in der Bodenlösung ist, wenn sich zwischen Adsorption und Desorption ein **Gleichgewicht** eingestellt hat. Er ist damit ein Maß für die Bindung eines Stoffes an einen bestimmten Bodentyp unter bestimmten Temperaturbedingungen.

Die einfachste Form einer Adsorptionsisotherme stellt die **lineare Adsorption** (nach *HENRY*) dar.

$$K_D = C_{(F)} \div C_{(Lsg.)}$$

Dabei ist K_D der lineare Verteilungskoeffizient, $C_{(F)}$ die Festphasenkonzentration des Adsorptivs und $C_{(Lsg.)}$ die Konzentration des Adsorptivs in der Lösung.

Die **lineare Adsorptionsisotherme** geht davon aus, dass die Adsorption bei steigender Lösungskonzentration immer weiter zunimmt, unabhängig davon, welche Menge bereits adsorbiert ist.

Dagegen geht die **Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH** davon aus, dass die Zunahme der Adsorption bei steigender Belegung immer geringer wird (= nicht linear).

Anders als bei den beiden mathematischen Modellen wird die **Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR** auf der Grundlage der Gesetze der allgemeinen Reaktionskinetik unter Zugrundelegung von bestimmten charakteristischen Bedingungen hergeleitet. Versuche mit STV zeigen unterschiedliche Übereinstimmungen mit den verschiedenen Adsorptionsisothermen.

Die Konzentrationsniveaus, bei welchen sich die Verläufe der verschiedenen Isothermen unterscheiden, werden in Bodenlösungen von Sprengplätzen nicht erreicht.

Die sich in der Festphase einstellende Konzentration hängt jedoch nicht nur von der Lösungskonzentration sondern auch von der zur Verfügung stehenden Zeit ab. Die mathematischen Formulierungen dieser Abhängigkeit bezeichnet man als **kinetische Adsorptionsisothermen**. In der Natur reicht die Kontaktzeit von Bodenwasser (z. B. auf Klüften oder in Makroporen) nicht aus, dass die Adsorptionsreaktionen in vollem Umfang ablaufen können. In diesem Fall ist die Bodenlösung bzw. das System im **Ungleichgewicht**.

Der Koeffizient der **Transformationsrate** ($k \text{ h}^{-1}$) ist ein kinetischer Parameter, der die Minderung einer Verbindung aus einer Lösung über die Zeit beschreibt, wenn sich durch Abbau oder irreversible Bindung kein Gleichgewicht einstellt.

Die Sorptionskapazität wird von der Temperatur, dem pH-Wert, der Belegung der Huminstoffe als auch von der Molekülgröße des Adsorptivs bestimmt. So nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur zu: Bei 25°C stehen viermal mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung als bei 3°C. Bei niedrigem pH-Wert nimmt die Adsorption dagegen ab, da dann bevorzugt Wasserstoffkationen angelagert werden. Ebenso ändert sich die Sorptionskapazität mit der Belegung: Sie nimmt bei 23°C gemäß der Folge $Ca > Mg = Ni > Mn > H > Al > Fe$ und bei 0°C entsprechend $H > Ca > Mg = Ni > Mn > Al > Fe$ ab. Große Adsorptiv-Moleküle werden bei einem Einbau generell favorisiert. Dennoch findet am organischen Material keine konkurrierende Sorption statt, da die Polymerstruktur durch ihre große Flexibilität für alle Moleküle annähernd gleich geeignet für eine Anlagerung ist. Moleküle, die durch ihre Form und Größe genau in die „Perforation“ des freien Adsorptionsplatzes passen, werden jedoch bevorzugt angelagert [zitiert nach 484]. Verdrängungen finden nur statt, wenn die Adsorptiv-Moleküle sehr schwach binden. Bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, liegt in diesen Fällen ein nicht-linearer Verteilungsprozess vor. Die Gleichgewichtseinstellung scheint darüber hinaus konzentrationsabhängig zu sein. Teilweise wurde bei Nitroaromaten eine bevorzugte Adsorption an Fulvin- und Huminsäuren beobachtet, die offenbar zum Großteil irreversibel erfolgte.

Irreversible Adsorption von TNT (bzw. Nitroaromaten) an Huminstoffe bzw. an organischen Kohlenstoff findet bei der Kompostierung statt. Die Nitroaromaten unterliegen hier keinem weiteren Abbau und sind nicht mehr (mit Wasser oder üblichen Extraktionsmitteln) extrahierbar. Die Adsorption findet im Bereich von Stunden bis Tagen statt. Die Minderung des TNT bei der Kompostierung ist jedoch unvollständig, da nur ca. 90% des TNT immobilisiert werden [509]. Der Minderungsgrad bei der Kompostierung liegt für RDX nur bei 30%. Die Abnahme wird bei RDX eher auf Mineralisierung als auf irreversible Bindung zurückgeführt [509].

Zusammenfassend ist festzustellen:

- Gelöste Nitroaromate können z. T. relativ gut an organischem Material bzw. an Huminstoffen adsorbieren
- Es findet keine konkurrierende Adsorption um gleiche Anlagerungsplätze unter den Nitroaromaten statt. Nur sehr schwach adsorbierende Substanzen können „rückwirkend“ von den Adsorptionsplätzen verdrängt werden.
- Steht ausreichend Zeit zur Verfügung, so ist die Adsorption irreversibel. Die adsorbierten Nitroaromaten sind immobilisiert und können nicht mehr extrahiert werden. Sie unterliegen keinem weiteren Abbau.

Allgemein kann bei Sprengplätzen organisches Material bzw. Huminstoffe im ehemaligen Oberboden erwartet werden, der von Sprengtrichterauswurf überdeckt ist. Werden aus dem Auswurf Nitroaromaten gelöst, so kann der unterlagernde ehemalige Oberboden den weiteren Transport verzögern bzw. die Stoffkonzentrationen in der Bodenlösung, die sich durch den Oberboden bewegt, reduzieren. Neugebildeter Oberboden (z. B. in Wäldern), der den ursprünglichen Auswurf überlagert, kann dagegen lagebedingt keine retardierende Wirkung haben.

Anders ist die Adsorption an Huminstoffen bei Trichtern zu betrachten, die mit Auswurfmaterial rückverfüllt wurden. Das rückverfüllte Material ist mit Oberboden vermischt. Trichterrückverfüllungen können daher einen gewissen Anteil an organischem Kohlenstoff bzw. Huminstoffen aufweisen, der die Mobilität der gelösten Nitroaromaten durch Bindung einschränkt. Im mineralischen Untergrund unterhalb der Trichter ist nicht von einer Adsorption der Sprengstoffe, die mit dem Sickerwasser den Trichteruntergrund verlassen, auszugehen, da hier im Regelfall kaum Huminstoffe vorkommen. Ausnahmen können Trichter in Talfüllungen sein, die sich oft durch anoxische Bedingungen und einen hohen Gehalt an Organik auszeichnen.

2.4.2 Adsorption an Tonminerale

Für die Retardation von Sprengstoffen ist ebenfalls die Adsorption an **Tonminerale** von Bedeutung.

Tonminerale gehören zur Gruppe der Phyllosilikate. Sie bilden blättchenförmige Kristalle mit Korngrößen $\leq 2\mu\text{m}$ und entsprechend großer Oberfläche aus. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht Wasser- bzw. OH-haltigen Alumosilikaten. In Abhängigkeit von der Schichtladung sind Tonminerale in der Lage, polarisierbare Stoffe an ihren äußeren und inneren Oberflächen reversibel zu adsorbieren. Dabei stehen sie entsprechend ihrer Kationenaustauschkapazität und der damit verbundenen variablen Kationenbelegung ständig in einem Austauschgleichgewicht mit den sie umgebenden Lösungen und deren Inhaltsstoffen. Befinden sich Nitroaromaten in Lösung, so wirken ihre funktionellen Nitrogruppen als Elektronen-Akzeptoren. Sie können sich **koplanar** an die Oberflächen der Tonminerale anlagern und mit diesen EDA-Komplexe bilden. K^+ -belegte Montmorillonite und Kaolinite zeigen die höchsten K_D -Werte für nitroaromatische Substanzen. Dies liegt daran, dass Nitroaromaten eine relativ große Fläche für die koplanare Anlagerung benötigen. Diese steht nur zur Verfügung, wenn überwiegend schwach hydratisierte Ionen an den Ton angelagert sind, deren Hydrathüllen nicht den Großteil der Mineraloberfläche abschirmen. Schwach hydratisierte Alkalien wie K^+ , NH_4^+ , Rb^+ und Co^+ erlauben daher die stärkste Annäherung der Nitroaromaten, was die Voraussetzung für eine koplanare EDA-Komplexierung ist [zitiert nach **484**].

Hochgeladene Phyllosilikate wie Muskovit weisen dagegen eine so hohe Dichte an austauschbaren (K^+)-Kationen auf, dass Nitroaromaten sich nicht annähern können. Der Grad der Belegung ist hier daher umgekehrt proportional zum Adsorptionspotenzial. Werden kleinere Kationen wie Mg^{2+} und Li^+ statt der Kationen Na^+ und Ca^{2+} eingelagert, so weisen diese eine stärkere Hydrathülle auf. Nitroaromaten können sich dann ebenfalls schlechter anlagern, weil sie zunächst die hydratisierten Moleküle verdrängen müssen [zitiert nach **484**].

Neben der Bindung an den austauschbaren Kationen findet ebenfalls eine Bindung der Nitrogruppen an den Metallzentren der Tonminerale statt. Der Grad der Sorption z. B. von TNT korreliert positiv mit dem Gehalt an Eisenoxiden und der Kationenaustauschkapazität eines Tones [zitiert nach **484**].

Tonminerale weisen verschiedene Affinitäten für unterschiedliche Nitroaromaten auf. Dies hat elektrische und sterische Gründe, d. h. die Anzahl und die Stellung der Nitrogruppen zueinander sind ausschlaggebend. Planare nitroaromatische Substanzen, wie TNT adsorbieren am stärksten. Es wird dabei nicht nur stärker an der Mineraloberfläche gebunden, sondern es kann zusätzlich an schwach negativ geladenen Flächen adsorbieren [zitiert nach **484**].

Amino-Gruppen zeigen eine geringe Neigung zur Bildung von EDA-Komplexen, daher sind Amino-Dinitrotoluole gewöhnlich in einem Boden- / Wassersystem mobiler [zitiert nach **484**].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Nitroaromaten von Tonmineralen gebunden werden können. Dieser Vorgang ist reversibel. TNT adsorbiert aus elektrischen und sterischen Gründen am besten, seine Abbauprodukte schlechter.

2.4.3 Adsorption an Oxide- und Hydroxide

STV können ebenfalls von **Oxiden und Hydroxiden** adsorbiert werden. Oxide können im Boden partikulär, als Coating um Substratkörner, ionisch in Gitterfehlstellen von Tonmineralen oder komplex in organischem Kohlenstoff (C_{org}) gebunden vorkommen. An Fe^{2+} -gebundenes TNT kann abiotisch zu ADNT reduziert werden. In einem Grundwasserleiter wirkt vor allem das an Fe(III) adsorbierte Fe(II) als Reduktionsmittel. Die innerhalb von 2 bis 70 Tagen zu ADNT reduzierten Nitroaromaten konnten entweder irreversibel an Bodenbestandteile gebunden oder unter aeroben Bedingungen mikrobiell vollständig abgebaut werden [zitiert nach **484**].

Tab. 1: Verteilungs- (K_d) und Transformationskoeffizienten (k) von STV bei verschiedenen Bodentypen; ([208], verändert).

Parameter	Bodentyp	Bodenparameter			K_d [l/kg]	Transformations- koeffizient k [h^{-1}]
		Kationenaustausch- kapazität [meq/100g]	TOC [%]	Ton [%]		
TNT	A	38,9	0,2	48,7	10	0,0163
	B	5,5	0,02	7,5	0,17	0,0007
	C	12,4	0,57	7,5	4,5	0,144
Hexogen (RDX)	A	38,9	0,2	48,7	2,73	0
	B	5,5	0,02	7,5	0,33	0,00009
	C	12,4	0,57	7,5	0,77	0,144
Octogen (HMX)	A	38,9	0,2	48,7	19,8	0
	B	5,5	0,02	7,5	0,2	0
	C	12,4	0,57	7,5	1,17	0,004
PETN	A	38,9	0,2	48,7	1)	0,05
	D	5,5	0,2	7,5	1,32	0,0017
	E	9,8	0,63	5	1)	0,011
	F	16,7	0,3	10	15,6	0,034
Tetryl	A	38,9	0,2	48,7	1)	0,852
	D	5,5	0,2	7,5	1,1	0,0062
	E	9,8	0,63	5	1)	0,031
	F	16,7	0,3	10	0,77	0,0017
2,4-DNT	A	38,9	2,4	48,7	12,5	n.n.
	G	6,6	0,08	12	0,67	0,0021
	F	5,5	0,2	7,5	1,67	0,0005
2,6-DNT	A	38,9	2,4	48,7	5,96	0,0235
	G	6,6	0,08	12	0,96	0,0023
	F	5,5	0,2	7,5	1,83	0,0035
1,3,5-TNB	A	38,9	2,4	48,7	1)	0,18
	G	6,6	0,08	12	0,49	0,0027
	F	5,5	0,2	7,5	0,27	0,0005
1,3-DNB	A	38,9	2,4	48,7	17,7	0,0476
	G	6,6	0,08	12	0,32	0,0013
	F	5,5	0,2	7,5	n.n.	0,0019
Nitrobenzol	A	38,9	2,4	48,7	1)	0,0498
	D	5,5	0,08	12	0,5	n.n.

Parameter	Bodentyp	Bodenparameter				Parameter	Bodentyp
		Kationaustausch- kapazität [meq/100g]	TOC [%]	Ton [%]			
MNX (Mononitroso- RDX)	A	38,9	2,4	48,7	1)	0,225	
	D	5,5	0,2	7,5	0,85	n.n.	
	E	9,8	0,63	5	n.n.	n.n.	
DNX (Dinitroso- RDX)	A	38,9	2,4	48,7	1)	0,333	
	D	5,5	0,2	7,5	0,43	n.n.	
	E	9,8	0,63	5	n.n.	n.n.	
TNX (Trinitroso- RDX)	A	38,9	2,4	48,7	1)	n.n.	
	D	5,5	0,2	7,5	0,29	n.n.	
	E	9,8	0,63	5	n.n.	n.n.	
Nitroglycerin	A	38,9	2,4	48,7	1)	7,3	
	D	5,5	0,2	7,5	4	335	
	E	9,8	0,63	5	3,8	84	
Nitroguanidin	A	38,9	2,4	48,7	0,43	n.n.	
	D	5,5	0,2	7,5	0,26	n.n.	
	F	16,7	0,3	10	0,15	n.n.	
Diphenylamin	A	38,9	2,4	48,7	1)	1,098	
	D	5,5	0,2	7,5	3,8	n.n.	
	F	16,7	0,3	10	1,86	0,0027	

1) kein Gleichgewichtszustand erreicht

n.n. : nicht nachweisbar / nicht bestimmbar

2.5 Metabolisierung

Viele der Explosivstoffe sind biotisch / abiotisch abbaubar. Die Mikroorganismen nutzen die Nitrogruppen als Stickstoff- und Sauerstoffquelle [514]. In vielen Fällen sind biotischer und abiotischer Abbau miteinander verbunden bzw. nicht voneinander trennbar [514]. Wie bei der Photolyse gilt auch für den biotischen / abiotischen Abbau, dass der Explosivstoff hierfür in Wasser gelöst sein muss. Sprengstoffbrocken oder Partikel im Boden bauen sich biotisch / abiotisch nicht ab. Manche Autoren betonen, dass nach der Lösung zunächst Adsorption stattfinden muss, bevor Abbau einsetzt [140]. Dagegen verweist [513] darauf, dass adsorbiertes TNT von der Transformation geschützt ist.

Neben den im Kapitel 2.4.3 beschriebenen abiotischen Abbauprozessen von Nitroaromaten mittels Oxiden und Hydroxiden ist auch eine biotische Umwandlung von Sprengstoffen möglich. In der ersten Stufe wird eine Nitrogruppe zu einer Aminogruppe reduziert. Nur unter stärker bzw. stark reduzierenden Bedingungen können weitere Nitrogruppen reduziert werden. Beim TNT entstehen dann Diaminonitrotoluole (DANT) und Triaminotoluol (TAT). Die Ringspaltung, die mit einer weitgehenden Mineralisierung der Ausgangssubstanz verbunden ist, tritt jedoch nur unter speziellen Bedingungen und unter Zugabe weiterer Nährstoffquellen auf. Sie verläuft im Regelfall unvollständig [178, 427, 484, 505]. Ringspaltung ist auch bei RDX möglich, tritt aber ebenfalls nur unter speziellen Bedingungen ein.

Der biotische Abbau von Sprengstoffen kann durch Bakterien, Pilze und Pflanzen erfolgen. Bei den Bakterien wurden die Gattungen *Pseudomonas* und *Methanosarcina* intensiver auf ihre mögliche Anwendung bei der Sanierung von STV-Kontaminationen untersucht. Bei den Pilzen lag der Untersuchungsschwerpunkt vor allem auf dem Weißfäulepilze (*Phanerochaete chrysosporum*) [400, 401]. Der Abbau ist durch Zugabe weiterer Nährstoffquellen stimulierbar. Eine Kombination der Abbaupotenziale von Pilzen und Bakterien stellt die Kompostierung dar, die in den USA intensiv untersucht worden ist [133, 234, 403, 412, 428 u. a.]. Auch mit verschiedensten Pflanzen wurden Versuche zur Bindung oder zum Abbau von STV durchgeführt (Phytoremediation).

Trotz der intensiven Beschäftigung mit biologischen Abbaupotenzialen ist der Durchbruch bei der Nutzung von Mikroorganismen zur großflächigen biologischen Sanierung TNT-belasteter Flächen noch nicht gelungen [481, 287].

3 Umweltverhalten Explosivstofftypischer Verbindungen (ETV)

3.1 Sprengstofftypische Verbindungen (STV)

3.1.1 Hexogen (RDX)

Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX, Royal Demolition Explosive, Cyclonite) gehört zur Gruppe der Nitramine und ist bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff mit einem Molekulargewicht von 222 g/mol. Die Wasserlöslichkeit beträgt 42 mg/l (20 °C) [434]. Der pH-Wert hat keinen Einfluss auf die Löslichkeit [159]. Der Sprengstoff konnte auf Grund seines hohen Schmelzpunkts von über 200°C nur verpresst oder in (geschmolzenen) Mischungen mit TNT verfüllt werden.

3.1.1.1 Adsorption

Die meisten Studien ergaben, dass die **Adsorption** und der Abbau von RDX in Böden vernachlässigbar gering sind [15, 161]. PENNINGTON [434] stellte auf verschiedenen Standorten mit bindigem Untergrund fest, dass dort sowohl RDX als auch Oktogen (HMX) gänzlich ausgewaschen wurden. Nur sehr spezielle Sedimente und Tone scheinen ein gewisses Rückhaltevermögen zu besitzen. Auch die ermittelten durchwegs sehr niedrigen Werte für den Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser (K_D -Wert) zeigen, dass RDX nur sehr schlecht an Böden bindet [434]:

- 0,05 bis 0,38 l/kg [475]
- 0,72 l/kg für einen tonigen Boden [476]
- unter 1 l/kg für 15 verschiedene Tone bzw. tonige Sande [477]
- 0 bis 6,75 l/kg [143]
- 1 bis 3 l/kg [434]
- 0 bis 8,4 l/kg [505].

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme kann als linear beschrieben werden [509].

Im Gegensatz zum TNT scheint auch der Gehalt an organischem Material für das Adsorptionsverhalten von RDX von eher untergeordneter Bedeutung zu sein [477, 509]. Auch Eh (**Redoxpotenzial**) und **pH** des Bodens beeinflussen das Verhalten von RDX nicht [147, 434]. Im Gegensatz zum TNT war RDX unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen stabil. Lediglich unter stark reduzierenden Bedingungen (-150 mV) war für eine RDX-Lösung (10 mg/l) ein Teilabbau feststellbar. RDX zeigte sich in Feldstudien generell mobiler als TNT [509].

Die meisten Studien berichten für den Fall einer Adsorption von RDX, dass dieser Vorgang reversibel ist [137, 152, 476, 477]. Laborversuche mit verschiedenen tonig bis sandigen Böden ergaben, dass weniger als 2% in nicht extrahierbarer Form gebunden wurden [478]. Die geringe Sorption wurde von den Autoren auf den pH-Wert, den Gehalt an Tonen mit entsprechender Kationenaustauschkapazität oder den Gehalt an organischen Verbindungen oder an Fe^{2+} zurückgeführt.

3.1.1.2 Photolyse

RDX kann im Wasser **photolytisch** abgebaut werden. Unter Feldbedingungen wurden folgende Photolyse-Halbwertszeiten ermittelt: 10,7 h, 1,2 bis 5,0 d, 7 d [434]. Als Abbauprodukte traten Nitrat, Nitrit, Ammonium, Formaldehyd, Stickstoffoxid, Formamid, und N-nitroso-Methylen-diamin auf [434]. Die als kanzerogenen eingestuftes Hydrazine bzw. Methylhydrazine bildeten sich photolytisch entweder nicht, oder sie wurden nicht analysiert.

3.1.1.3 Biotischer Abbau

Am ehesten erfolgt ein **Abbau** von RDX unter **anaeroben Bedingungen** [434]. Bei pH-Werten über 8 entstehen unter anaeroben Bedingungen zunächst MNX (Hexahydro-1-nitroso-3,5-dinitro-1,3,5-Triazin), DNX (Hexahydro-1,3-dinitroso-5-nitro-1,3,5-Triazin) und TNX (Hexahydro-1,3,5-trinitroso-1,3,5-triazine) [479]. Nach McCORMICK et al. [427] werden anschließend unter Ringspaltung Hydroxylamine gebildet. Als Endprodukte wurden Formaldehyd, Methanol, Hydrazin, 1,1-Dimethylhydrazin, und 1,2-Dimethylhydrazin genannt. PRICE et al. [147] stufen den wesentlichen Teil der Hexogen-Metaboliten unter aeroben, anaeroben und methanogenen Bedingungen als nur kurzlebig ein. Bei verschiedenen Versuchen waren sie nach 4 bis 6 h nicht mehr nachweisbar. Andere Autoren wie HAWARI [519] führten ebenfalls RDX-Abbauversuche mit Klärschlamm durch und bezweifeln generell, dass sich Hydrazine bilden. Hydrazin (nicht aber Dimethylhydrazine) wurden jedoch bereits im Grundwasser mehrerer RDX-belasteter Standorte in Spuren nachgewiesen [485].

Im Rahmen des ER-1155-Projekts [208] wurden der Verteilungskoeffizient Boden/Wasser und der Transformationsratenkoeffizient für Böden von fünf verschiedenen Standorten bestimmt. **TNT** wurde in Böden mit hoher Kationenaustauschkapazität und hohem Tongehalt schnell in ADNT transformiert. In diesen Böden konnte kein Gleichgewichtszustand zwischen Boden und Lösung erreicht werden, weil die Konzentration in der Lösung während des gesamten Versuchs abnahm. Auch **RDX** erreichte auf zwei Standorten den Gleichgewichtszustand nicht. Auch wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, lagen die K_D -Werte allgemein niedrig (0,2 bis 3,5 l/kg). PENNINGTON [208] zieht die Schlussfolgerung, dass das Verhalten von TNT und RDX sehr von den lokalen Bodeneigenschaften, insbesondere dem Tongehalt, der Kationenaustauschfähigkeit der Tone und dem Gehalt an organischem Material abhängt.

Routineuntersuchungen auf STV in Deutschland schließen zwar stets Hexogen mit ein, allerdings werden Abbau- oder Zwischenprodukte üblicherweise nicht analysiert, da hierfür eine gesonderte Probenahme und Analytik erforderlich ist.

In kontaminierten Bodenproben ist prinzipiell ein **anaerober Abbau** von RDX nachgewiesen, wobei theoretisch eine völlige Ringspaltung und Mineralisierung möglich ist [263, 427]. Abbau und Ringspaltung scheinen jedoch nur co-metabolisch zu erfolgen, wenn eine weitere Kohlenstoffquelle zugegeben wird [485]. Begleitende Versuche ergaben, dass die Toxizität durch den Abbau abnahm, die Kanzerogenität dagegen anstieg [263, 427]. Dies liegt vermutlich an dem teilweise hohen Kanzerogenitätspotenzial einiger der Metaboliten (Hydrazin, Dimethylhydrazin und möglicherweise auch der Nitroso-Verbindungen).

Bezüglich eines möglichen **aeroben Abbaus** widersprechen sich die Autoren: AINSWORTH et al. [477] berichtet von aerobem Abbau, PRICE et al. [147], McCORMICK et al. [427] und CATALDO et al. [478] dagegen nicht.

MYERS et al. [152] stellten Abbau unter aeroben und anaeroben Bedingungen fest, YANG et al. zeigten mit dem Bakterienstamm *Cornyebacterium* einen cometabolischen Abbau unter aeroben Bedingungen auf. Die Gegenwart von Ammonium hemmte den Abbau [480].

In Bodenproben erreichen Bakterien unter aeroben Bedingungen im Allgemeinen nur ein geringeres RDX-Abbaupotenzial als unter anaeroben Bedingungen bzw. der Abbau erfolgt nur, wenn weitere Energiequellen vorhanden sind bzw. zugegeben werden. Lediglich *Stenotrophomonas maltophilia* vermag Hexogen ohne weitere Stickstoffquellen abzubauen [486].

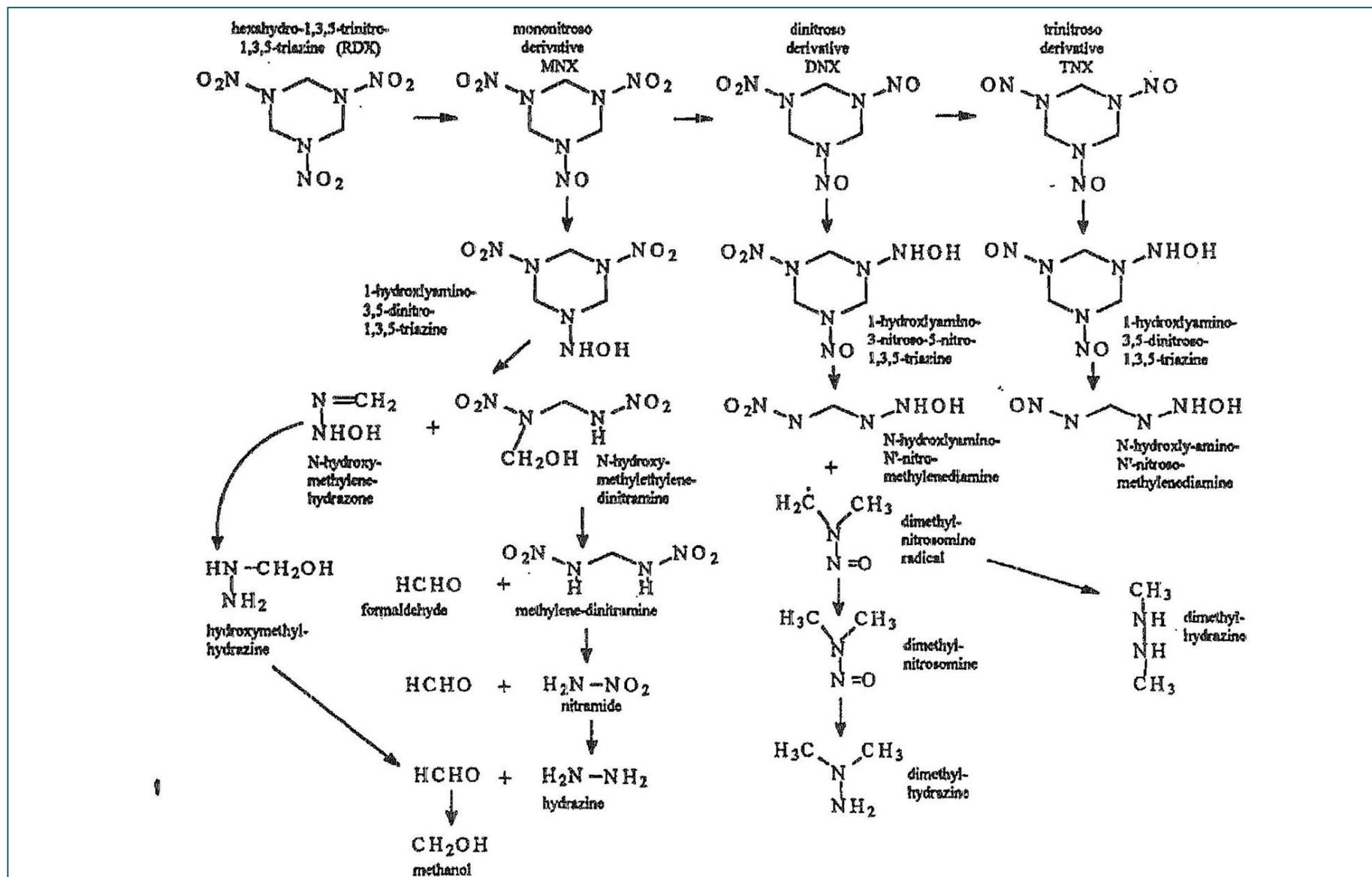


Abb. 3: Vorschlag für den Abbauweg von Hexogen nach McCORMICK et al. [427].

In [487] wird ein aerober mikrobiologischer Abbau unter geeigneten Bedingungen in Seen, Teichen und Grundwasser prinzipiell für möglich gehalten, insgesamt jedoch als sehr unwahrscheinlich eingestuft.

Nach [234] haben KNEZOVICH & DANIELS im Jahr 1991 als erste ein aerobes Verfahren zur Reinigung von Hexogen-kontaminiertem Wasser entwickelt. Im Gegensatz zum anaeroben Abbau bildeten sich hierbei keine kanzerogenen Abbauprodukte.

JENKINS et al. [110] ermittelten in feuchten ungesättigten Böden die Halbwertszeit von „vor-gelöstem“ RDX mit 94 bis 154 Tagen.

RDX kann von Pflanzen aufgenommen und in Blättern oder Nadeln angereichert werden [489, 434]. Hier kann unter geeigneten Bedingungen eine Photo-Phytoremediation stattfinden [99, 408, 410, 411, 413, 414, 415, 416, 419, 420, 421].

Dichte	1,82 g/cm ³	
Schmelzpunkt	204 - 206°C	
Wasserlöslichkeit	bei	[mg/l]
	10°C	28,9
	20°C	42,3
	26,5°C	59,9
	30°C	75,7
Löslichkeit in organischen Lösemitteln		
Lösemittel	bei	[mg/l]
Aceton	0°C	41 800
	30°C	83 800
Benzol	25°C	550
	30°C	850
Toluol	0°C	160
	25°C	250
	30°C	500
Methanol	0°C	1 400
	30°C	3 250
Ethanol	0°C	400
	30°C	1 550

Tab. 2: Stoffeigenschaften von Hexogen ([140], verändert)

Zusammenfassend ist festzustellen:

Im Boden gelöstes RDX erweist sich als sehr mobil. Es adsorbiert in wesentlich geringerem Maß an Tone oder Huminsubstanzen als TNT. RDX ist zudem in der Bodenlösung sehr persistent und kann nur in anaerobem Milieu unter stark reduzierenden Bedingungen abgebaut werden. Hierbei kann es zur Ringöffnung und Mineralisierung kommen. Die Ringöffnung führt zu einer Abnahme der Toxizität, einige der Abbauprodukte sind jedoch starke Kanzerogene. Stehen andere Kohlenstoffquellen zur Verfügung (Nitrat oder auch TNT) so findet kein oder nur ein verminderter RDX-Abbau statt.

Der aerobe Abbauweg von RDX ist umstritten. Sofern ein aerober Abbau stattfindet, scheint die Abbaurate geringer als unter anaeroben Bedingungen zu sein. Es bilden sich wahrscheinlich keine kanzerogenen Zwischenprodukte.

In Oberflächenwasser gelöstes Hexogen unterliegt der Photolyse. Die Halbwertszeiten liegen im Bereich von Stunden bis Tagen. Es werden offensichtlich keine kanzerogenen Abbauprodukte gebildet.

RDX kann von Pflanzen aufgenommen werden. Es kann in der Pflanze transportiert werden und sich in den Blättern einlagern.

3.1.2 Trinitrotoluol (TNT)

TNT war der Hauptsprengstoff in beiden Weltkriegen. Es liegt bei Raumtemperatur als kristalliner Feststoff vor. Das Molekulargewicht beträgt 227 g/mol. Die Löslichkeit in Wasser wird bei 25°C mit etwa 150 mg/l angegeben. Der Dampfdruck ist sehr niedrig [434]. Der Vorteil des Sprengstoffs ist seine gefahrlose Schmelzbarkeit bei etwas über 80 °C. Über das Umweltverhalten liegen in der Literatur teils widersprüchliche Angaben vor.

Generell kann TNT adsorbiert und biotisch sowie abiotisch abgebaut werden.

3.1.2.1 Adsorption

TNT kann sowohl reversibel als auch irreversibel an Böden gebunden werden. Die **Adsorption an Tonminerale** ist stets reversibel. Der Grad der Bindung ist abhängig vom Bodentyp und vom Gehalt an Tonmineralen sowie deren Belegung. Die K_D -Werte werden wie folgt angegeben:

- 0 bis 56 l/kg [137]
- 0 bis 11 l/kg [509]
- 413 l/kg (homoionische Tone) [509].

Die K_D -Werte lassen erkennen, dass TNT generell besser an Böden adsorbiert wird als RDX, insbesondere an Böden mit Tonmineralgehalten.

Der Typ des austauschfähigen Kations ist hierbei von Bedeutung, da die Adsorption des TNT auf der Bildung von EDA-Komplexen zwischen den Siloxanen der Tone und den Nitroaromaten beruht. So vermindert z. B. die hohe Dichte stark hydratisierter Kationen die Zugänglichkeit der Siloxanadsorptionsplätze für die Nitroaromaten [490]. Bezüglich der Adsorbierbarkeit von TNT und seinen Abbauprodukten ist demnach nicht nur der Boden- oder Sedimenttyp von Bedeutung, sondern auch die Zusammensetzung und die Wertigkeit der gelösten Ionen im Grund- oder Oberflächenwasser, das den betrachteten Boden oder das betrachtete Sediment durchströmt [146].

Ein Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen und der TNT-Konzentration ist ebenfalls gegeben. Die Adsorptionskurven entsprechen eher dem Modell nach FREUNDLICH als einer linearen

Isotherme wie bei RDX [509], d. h., dass mit zunehmender Belegung der Adsorptionsplätze das Adsorptionsvermögen abnimmt. Übliche Redoxbedingungen sowie der pH-Wert scheinen die Adsorption von TNT nicht zu beeinflussen. Dies wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutiert.

Eine Adsorption von TNT findet auch an **organischem Kohlenstoff** oder **Huminsäuren** statt. Die Milieubedingungen haben hier ebenfalls keinen Einfluss auf den Adsorptionsgrad [434]. Auch diesbezüglich finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. Steht ausreichend Zeit zur Verfügung, so scheint die Adsorption irreversibel zu erfolgen, da die TNT-Moleküle „in“ das organische Makromolekül wandern.

Irreversible Adsorption durch kovalente Bindung an organische Moleküle findet z. B. bei der Kompostierung statt. TNT bzw. seine Metaboliten sind in diesen Fällen immobilisiert. Sie unterliegen keinem weiteren Abbau (es findet also keine Mineralisierung statt) und sie sind nicht mehr mit üblichen Extraktionsmitteln extrahierbar [509]. Bei Säulenversuchen mit TNT sind häufig Stoffverluste in erheblichen Größenordnungen zu beobachten [484 u. a.]. D. h. die Summe von TNT und TNT-Metaboliten ist bei Versuchsende deutlich niedriger als die anfangs vorhandenen TNT-Mengen. Diese Abnahme der TNT-Konzentration wird häufig auf irreversible Adsorption zurückgeführt.

Felduntersuchungen in den USA zeigen, dass der größte Teil des TNT in den obersten Zentimetern des Oberbodens zurückgehalten wird [434]. In Aquiferböden ist die Adsorption dagegen geringer. TNT breitet sich daher mit dem Grundwasser aus. Als Ursache wird der in der Regel geringere Gehalt an Tonmineralen und organischen Verbindungen in den Aquiferböden vermutet [434, 484]. Allerdings zeigte bereits Aquifermaterial mit weniger als 1% an natürlichen organischen Stoffen und 3 bis 5% an Tonmineralen ähnliche Adsorptionseigenschaften wie reine Tonminerale [434, 484].

Die meisten Studien (z. B. WEISSMAHR et al. [490]) verweisen darauf, dass die anorganischen Bodenkomponenten wie Tonminerale und Eisenhydroxide von größerer Relevanz für die Adsorptionsraten sind als der organische Gehalt eines Bodens.

Bei einigen Versuchen stellte sich bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von TNT ein Gleichgewicht zwischen Boden und Lösung ein. Bei aktuellen Versuchen war jedoch auf Grund von permanenten Abbauvorgängen kein Gleichgewichtszustand feststellbar. Somit existieren derzeit zwei völlig konträre Einschätzungen bezüglich des Verteilungsverhaltens von TNT [146]. Die fortschreitende Transformation wurde z.T. durch verkürzte Versuchslaufzeiten bzw. durch Verwendung steriler Proben umgangen [146]. Gründe für diese zum Teil sehr unterschiedlichen Einschätzungen sind nach BRANNON & MYERS [146] folgende:

- Unklarheiten über die tatsächlich adsorbierten Mengen an TNT und an nicht analysierten Abbauprodukten
- die Redoxbedingungen während des Versuchs wurden nur unzureichend erfasst bzw. kontrolliert
- die untersuchten Böden sind nicht miteinander vergleichbar, da die Böden vermutlich unterschiedliche Eigenschaften und unterschiedliche mikrobiologische Aktivität aufwiesen.

BRANNON & MYERS [146] verweisen darauf, dass es bei den Versuchen zur Bestimmung des Adsorptionskoeffizienten zwei Möglichkeiten gibt: Es werden stets beide Medien – also TNT in der Festphase und TNT in Lösung – gemessen oder man misst nur das TNT in Lösung. In diesem Fall kann jedoch nicht zweifelsfrei angegeben werden, ob die Konzentrationsminderungen in der Lösung auf Adsorption oder Transformation (die Abbauprodukte werden in der Regel nicht gemessen) zurückzuführen ist. Bei Versuchen, in denen TNT direkt im Medium Boden mitverfolgt wurde, wurde deutlich, dass in manchen Böden das Gleichgewicht nicht erreicht wird, weil TNT fortlaufend transformiert wird, insbesondere unter anaeroben Bedingungen. Die Redox-Bedingungen scheinen diesbezüglich einen

erheblichen Einfluss auf die Abbauraten zu haben. Wenn dieser Parameter bei einem Versuch nicht kontrolliert wird, werden die Abbauraten variieren. Meist wurden die Redox-Bedingungen bei den TNT-Abbauversuchen jedoch gar nicht erfasst. Unter Versuchsbedingungen, bei denen die Redox-Bedingungen und die Bodeneigenschaften keine Transformation bewirken, ist vermutlich die Bindung von größerer Bedeutung als der Abbau [146].

Gleichgewichtskontrollierte Sorption (lineare und nicht lineare) wird für Säulenversuche als Modell derzeit bevorzugt, da es sich bei einer großen Bandbreite von Fließgeschwindigkeiten in Porengrundwasserleitern als geeignet erwiesen hat [146].

3.1.2.2 Photolyse

TNT kann unter geeigneten Bedingungen in Lösung einem **photolytischen Abbau** unterliegen. Die Photolyserate ist sehr hoch, das heißt, Sonnenlicht vermag TNT sehr schnell umzuwandeln. Je nach Randbedingungen liegen die Halbwertszeiten von TNT nur im Bereich von Stunden bis Tagen. Als Photolyseprodukte wurden Trinitrobenzaldehyd und Trinitrobenzoesäure (TNBS) identifiziert, letztere decarboxyliert zu Trinitrobenzol (TNB) [287]. TNB unterliegt keiner weiteren Photolyse, kann jedoch mikrobiell (z. B. in Sedimenten von Gewässern) zu 3,5-Dinitroanilin (DNA) umgewandelt werden [472, 491, 520]. HAAS und STEINBACH [520] identifizierten als photolytische Hauptabbauprodukte von TNT 2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure, 5-Amino-2',4-dicarboxy-3,3',5'-trinitroazoxybenzol, 1,3,5-Trinitrobenzol und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure. Bei der Exposition von Aminodinitrotoluolen gegenüber Licht bildeten sich die jeweiligen Aminodinitrobenzoesäuren. Weiterhin zeigte sich, dass die im Wasser gelösten Huminstoffe einen wesentlichen Einfluss auf die Transformationsraten der Photolyse hatten [520].

CLAUSEN [434] verweist darauf, dass photolytischer Abbau kein Sanierungsverfahren der Wahl darstellt, da die gebildeten Metaboliten gleich oder toxischer als TNT sind. Die LAWA gibt für TNB eine Geringfügigkeitsschwelle von 100 µg/l an. Untersuchungen im Rahmen des KORA-Projekts [492] weisen jedoch darauf hin, dass die Geringfügigkeitsschwelle möglicherweise erheblich nach unten korrigiert werden muss.

3.1.2.3 Biotischer /Abiotischer Abbau

Der Abbau des TNT kann sowohl biotisch als auch abiotisch erfolgen. Biotischer Abbau ist durch Bakterien, Pilze und Pflanzen möglich. Er verläuft insgesamt deutlich langsamer als der photolytische Abbau. Bei Zugabe von TNT zu einer wässrigen Bodenlösung lagen die Halbwertszeiten in der Regel im Bereich von Tagen [108].

Biochemisch lässt sich TNT nur im Mikrogrammbereich oder unter sehr günstigen Bedingungen in nennenswertem Umfang abbauen. Mit steigenden Konzentrationen tritt verminderter Abbau durch Vergiftung der Organismen auf [493]. Auf Sprengplätzen werden diese Konzentrationen jedoch nicht erreicht, so dass von einem biotischen Abbau im Boden auszugehen ist.

Unter reduzierenden bzw. anaeroben Bedingungen wird zunächst stets eine der Nitrogruppen reduziert. Dies erfolgt über die Stufen der Nitroso- und Hydroxylaminoderivate zum ADNT ($R-NO_2 \rightarrow R-NO \rightarrow R-NHOH \rightarrow R-NH_2$) [146, 287]. Meist wird bevorzugt 4-ADNT gebildet [434]. In der Regel endet der anaerobe Abbau auf dieser Stufe. Die Abbauraten des TNT hängen von der Kontaktzeit der wässrigen Phase mit dem Bodenmaterial ab [145]. Azoxyverbindungen bilden sich bevorzugt, wenn der pH-Wert größer 7 ist [434].

Das Umweltverhalten der entstehenden ADNT wird in der Literatur unterschiedlich bewertet (Kap. 3.1.3). Die intermediär gebildeten Nitrosodinitrotoluole können mit Hydroxylaminodinitrotoluolen zu den entsprechenden Tetranitroazoxytoluolen reagieren. Bei Routineuntersuchungen werden diese Verbindungen nicht analysiert. Darüber hinaus wurden beim mikrobiellen TNT-Abbau auch Produkte

(Nitrit, 4-Nitrotoluol, 3,5-Dinitroanilin, 2,4-Dinitrotoluol) beobachtet, die auf andere Abbaumechanismen hindeuten [287].

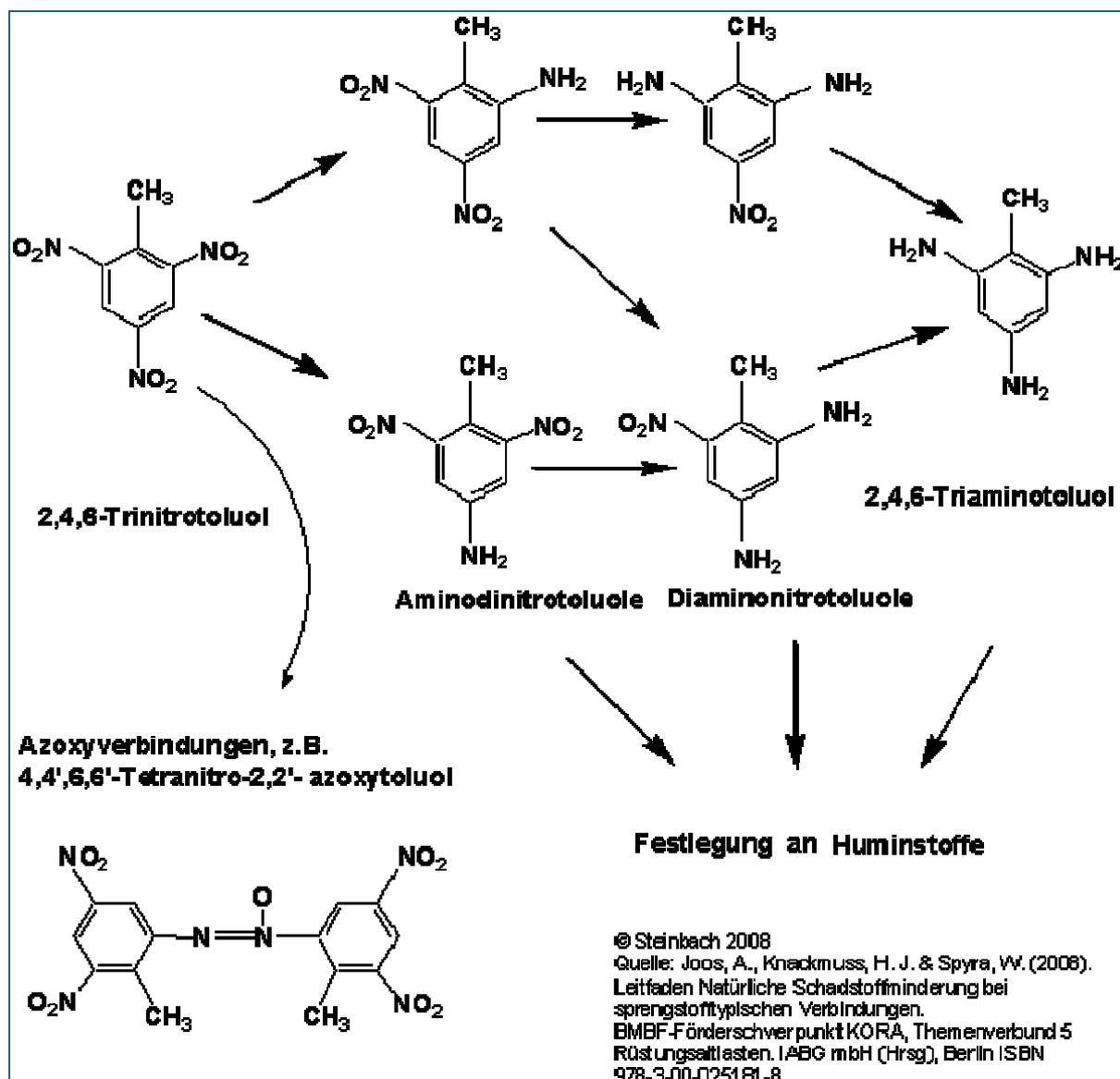


Abb. 4: Wesentliche mikrobielle Transformationswege des TNT in der ungesättigten Zone

Der Abbau setzt üblicherweise bereits Sekunden oder Minuten nach der Lösung des TNT ein. Die Transformationsrate gibt die Geschwindigkeit des Abbaus an. Sie unterscheidet üblicherweise nicht zwischen biotischen und abiotischen Effekten [509], sondern betrachtet beide Mechanismen in der Summe. Die Transformationsrate von TNT steigt mit zunehmend anaeroben Bedingungen [509]. Die Reduktion einer Nitrogruppe findet auch unter aeroben Bedingungen statt. Allerdings verläuft der Abbau dann langsamer und die Reduktion kann bereits auf der Stufe der Hydroxylaminogruppe enden.

Nur unter stark reduzierenden Bedingungen können auch zwei Nitrogruppen reduziert werden. Hierbei entstehen dann 2,4-Diamino-6-nitrotoluol (2,4-DANT) und 2,6-Diamino-4-nitrotoluol (2,6-DANT) [287]. Unter stark reduzierenden Bedingungen erweisen sich die ADNT und DANT jedoch als nicht stabil [509].

Das Triaminotoluol (TAT) wird in der Natur nicht beobachtet. In der Literatur werden unterschiedliche Gründe hierfür angegeben [146, 509]:

- Die Transformation zu dieser Verbindung ist energetisch ungünstig
- TAT ist in der Natur instabil
- TAT wird irreversibel an die Bodenmatrix gebunden
- TAT wird mikrobiell schnell abgebaut.

Im Regelfall kommt es bei TNT nicht zur Spaltung des Rings mit nachfolgender Mineralisierung der Abbauprodukte. Auch unter kontrollierten Redoxverhältnissen und co-metabolischen Bedingungen wurde bisher keine komplette Mineralisierung von TNT nachgewiesen [434]. Die Ringspaltung scheint bei DNT leichter zu erfolgen.

In der Literatur [145, 151, 434] wird auch von unbekanntem Abbauprodukten berichtet, die nicht extrahierbar waren, ohne das Molekül hierbei zu zerstören. Es wird vermutet, dass bisher unbekanntes Metabolite für die erheblichen Massenverluste verantwortlich sind, die bei Adsorptions- bzw. Abbaueversuchen beobachtet werden.

BRANNON & MYERS [146] führen für die Massendefizite folgende Erklärungsmöglichkeiten an:

- Bildung von nicht analysierten Abbauprodukten (z. B. TAT)
- Bildung von (nicht analysierten) Azoxytoluol-Verbindungen oder Polymeren
- Irreversible Bindung an Böden
- Mineralisierung zu CO₂ und H₂O.

Die Autoren verweisen darauf, dass die Transformationsraten in unsterilisierten Böden wesentlich höher waren, der biotische Abbau also wesentlich schneller als der abiotische erfolgt. Dauerversuche, bei denen das 150-fache Porenvolumen an TNT-kontaminierter Lösung zugegeben wurde, zeigten, dass die Transformation offensichtlich unbegrenzt bzw. nicht erschöpfbar ist. Dies deutet ebenfalls auf eine Dominanz des biotischen Abbaus hin. Die TNT-Konzentrationen nahmen bis auf nicht nachweisbar ab, wenn Fe²⁺ und die Tonminerale Montmorillonit / Kaolinit vorlagen. War jedoch nur einer der drei Parameter vorhanden, war keine Minderung der TNT-Gehalte zu beobachten. Da Fe²⁺ allein TNT nicht transformieren kann, sind offensichtlich Mikroorganismen und / oder (große) Oberflächen für den TNT-Abbau erforderlich. Sobald die anfangs vorhandene Menge an Fe²⁺ erschöpft ist, hängt der Fortgang des abiotischen Abbaus von der mikrobiologischen Reduzierung des Fe³⁺ zu Fe²⁺ unter anaeroben Bedingungen ab. Somit ist der mikrobiologische Pfad an den abiotischen Fe²⁺-Pfad gebunden [146].

Die Abbauprodukte, die bei der abiotischen Fe²⁺-Reduktion gebildet werden, hängen vom pH-Wert ab. Sie bestehen vorrangig aus 2-ADNT und 4-ADNT sowie Azoxyverbindungen [146].

In Laborversuchen wurde nachgewiesen dass die Minderung von TNT von folgenden Faktoren beeinflusst wird:

- dem Redoxpotenzial,
- dem pH-Wert,
- dem Gehalt an organischem Kohlenstoff,
- der Kationenaustauschfähigkeit der Tonminerale,
- dem Vorhandensein von expandierbaren Tonen und von
- Reduktionsmitteln wie Fe²⁺ und Mn²⁺.

Die Abbaurrate durch zweiwertiges Eisen nahm in Gegenwart von Montmorillonit oder Kaolinit bei steigendem pH-Wert deutlich zu. Abbauprodukte waren ADNT und Azoxyverbindungen sowie nicht extrahierbare Verbindungen unbekannter Art. Wurde die Fe^{2+} -Reduktion durch Zugabe von EDTA chemisch unterdrückt, nahm die Transformationsrate ab. Die Minderung dauerte jedoch nicht länger als 24 h [509].

In den letzten Jahren wurde in Deutschland zunehmend auch der oxidative Abbauweg des TNT nachgewiesen, der zur Bildung von **polaren Metaboliten** führt [520]. In den USA wurde dieser Abbauweg bisher kaum untersucht, zumindest tauchen diese Verbindungen in der gesichteten Literatur bisher nicht auf. Zu den polaren Nitroaromaten zählen Aminobenzoensäuren, Aminonitrobenzoensäuren (ADNBS, DANBS), Aminonitrobenzylalkohole, Aminonitrotoluolsulfonsäuren, Nitrobenzoensäuren, Nitrobenzylalkohole, Nitrokresole, Nitrophenole und Nitrotoluolsulfonsäuren [287, 491]. Derzeit liegen noch keine Beurteilungswerte für diese Stoffe vor. Einige Vertreter dieser Stoffgruppe wurden hinsichtlich ihres gentoxischen Potenzials untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tab. 3 zusammengestellt [451].

Sprengplätze wurden bisher kaum auf polare STV-Abbauprodukte im Grundwasser untersucht. Derzeit lassen sich über deren Verbreitung bzw. Relevanz daher keine Aussagen treffen.

Wie RDX kann auch TNT von Nadelgehölzen aufgenommen werden [460, 461, 462, 463].

Tab. 3: Zusammenstellung der gentoxischen Eigenschaften polarer STV [451].

Substanz	Testsystem					Bewertung	Schaden	Risiko
	Ames 1*	Ames 2*	Chromosomen- aberrationen (CA)	Apoptose	plating efficiency			
2-Aminobenzoessäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
3-Aminobenzoessäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
4-Aminobenzoessäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
2-Nitrobenzoessäure	+	–	–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
3-Nitrobenzoessäure	+	–	–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
4-Nitrobenzoessäure	+	–	–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
3,4-Diaminobenzoessäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
3,5-Diaminobenzoessäure	+	–	–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
3,4-Dinitrobenzoessäure	+	–	+	–	+	nicht gentoxisch	multipler Zellschaden	kein Risiko unter Wirkschwelle
2-Amino-4-nitrobenzoessäure	+	+	–	–	–	Verdachtsmomente	Abklärung der Relevanz	Abklärung der Relevanz
2-Amino-5-nitrobenzoessäure	+	+	–	–	–	Verdachtsmomente	Abklärung der Relevanz	Abklärung der Relevanz
5-Amino-2-nitrobenzoessäure	+	(+)	–	–	–	Verdachtsmomente	Abklärung der Relevanz	Abklärung der Relevanz
4-Aminotoluol-3-sulfonsäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
4-Nitrotoluol-2-sulfonsäure	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
2-Methyl-3-nitrophenol	–		+	+	+	nicht gentoxisch	multipler Zellschaden	kein Risiko unter Wirkschwelle
3-Methyl-2-nitrophenol	–		+	+	+	nicht gentoxisch	multipler Zellschaden	kein Risiko unter Wirkschwelle
3-Methyl-4-nitrophenol	+	–	+	+	+	nicht gentoxisch	multipler Zellschaden	kein Risiko unter Wirkschwelle
4-Methyl-2-nitrophenol	–		–	–	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
5-Methyl-2-nitrophenol	–		–	+	–	nicht gentoxisch	keiner	kein Risiko
4-Methyl-2,6-dinitrophenol	+	–	+	(+)	+	nicht gentoxisch	multipler Zellschaden	kein Risiko unter Wirkschwelle

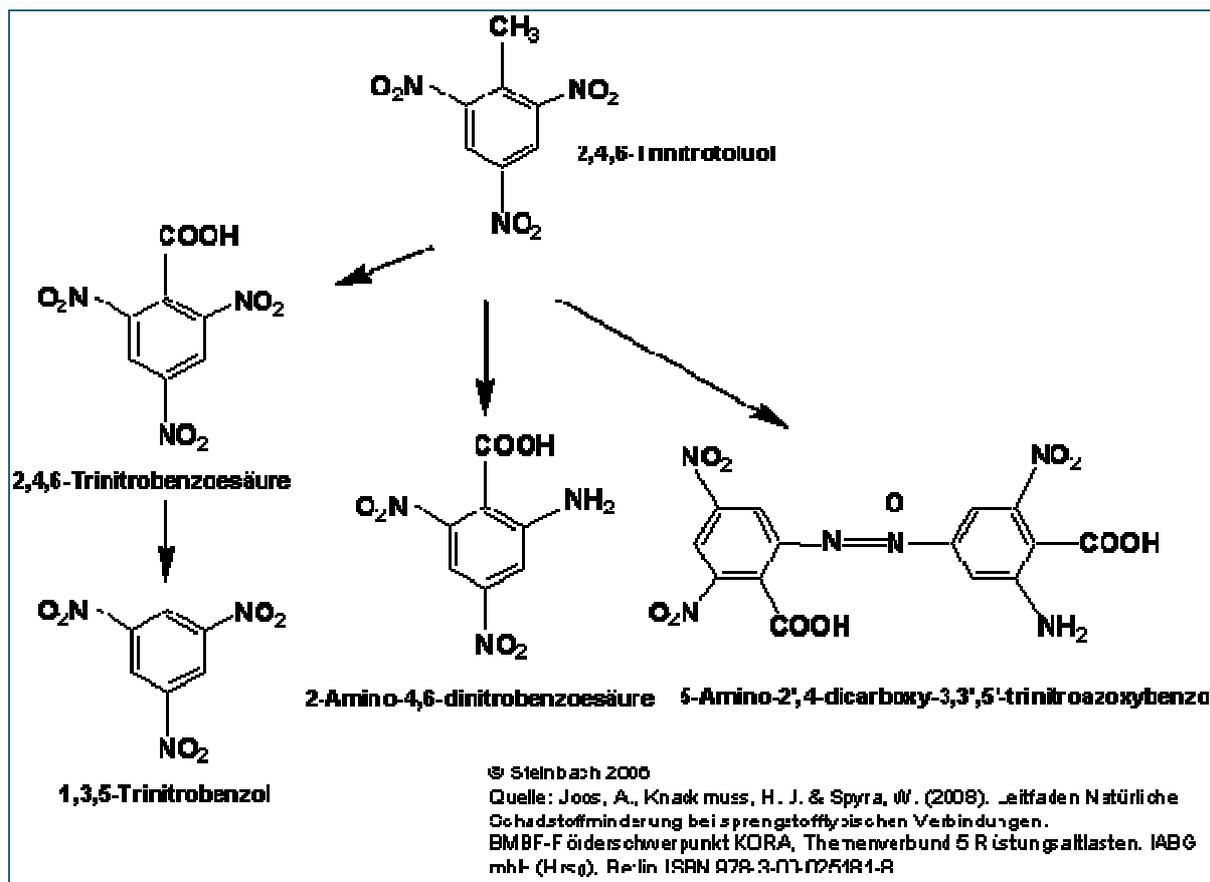


Abb. 5: Lichtinduzierte Transformation von 2,4,6-TNT in Oberflächengewässern

Zusammenfassend ist festzustellen:

Gelöstes TNT wird im Boden im Regelfall ganz oder teilweise zu ADNT abgebaut. Der Abbau verläuft vollständiger und schneller unter biotischen und anaeroben Bedingungen als unter abiotischen und aeroben Bedingungen. Die gebildeten ADNT-Metabolite sind möglicherweise gleich mobil oder mobiler als das TNT, obwohl sie ebenfalls in Böden adsorbiert werden können. Da ihre Geringfügigkeitsschwellenwerte der des TNT entsprechen, ist mit dem TNT-Abbau keine Minderung der Gefährdung für den Pfad Boden-Grundwasser verbunden. DANT oder TAT werden im Regelfall nicht gebildet. Trotz der prinzipiellen Abbaubarkeit des TNT findet unter üblichen Feldbedingungen keine signifikante Mineralisierung durch Ringspaltung statt.

TNT kann reversibel an Tonminerale sowie quasi irreversibel an Huminsubstanzen gebunden sowie an Mineraloberflächen angelagert und dort ggf. reduziert werden. Die Adsorptionsvorgänge finden im Bereich von Tagen bis Wochen statt. Bei nur kurzen Kontaktzeiten des Sickerwassers mit dem Boden in der ungesättigten Zone verläuft die Adsorption in der Regel unvollständig und TNT und ADNT können trotz Abbau und Adsorption in das Grundwasser gelangen. In Abhängigkeit vom Bodentyp des Aquifers werden sie dort in der Regel nicht oder kaum retardiert. Die resultierenden Stoffkonzentrationen werden nur noch durch Verdünnung und Diffusion bestimmt.

Neben dem reduktiven Abbau wurde in den vergangenen Jahren auch ein oxidativer Abbauweg für TNT nachgewiesen; hierbei bilden sich polare Nitroaromaten. Derzeit liegen für diese Stoffe keine Beurteilungswerte vor. Zudem fehlt es an Daten über ihr prinzipielles Vorkommen auf Rüstungsalaststandorten bzw. Sprengplätzen.

In Oberflächengewässern gelöstes TNT kann unter geeigneten Bedingungen der raschen Photolyse unterliegen. Die Halbwertszeiten liegen oft nur im Bereich von Stunden. Als Endprodukt entsteht Trinitrobenzol. Unter geeigneten Bedingungen kann TNB biotisch zu 3,5-Dinitroanilin (3,5-DNA) metabolisiert werden.

Dichte	1,654 g/cm ³	
Schmelzpunkt	80,1°C	
Wasserlöslichkeit	bei	[mg/l]
	0°C	100
	10°C	110
	15°C	120
	20°C	130
	25°C	150
Löslichkeit in organischen Lösemitteln		
Lösemittel	bei	[g/l]
Aceton	10°C	780
	15°C	920
	20°C	1090
	25°C	1320
Benzol	10°C	360
	15°C	500
	20°C	670
	25°C	880
Toluol	10°C	380
	15°C	450
	20°C	550
	25°C	670
Ethanol	10°C	8,5
	15°C	10,7
	20°C	12,3
	25°C	14,8

Tab. 4: Stoffeigenschaften von TNT ([140], verändert)

3.1.3 Amino- und Diaminonitrotoluole (ADNT/DANT)

2-ADNT, 4-ADNT, 2,4-DANT und 2,6-DANT stellen Abbauprodukte des TNT unter reduzierenden Bedingungen dar. Die Wasserlöslichkeit wird in der Literatur für alle vier Verbindungen meist mit 2.800 mg/l (geschätzt) angegeben, was wenig plausibel erscheint. [518] gibt die Wasserlöslichkeit von 4-ADNT mit 42 mg/l, die von 2,4-DANT mit 1.597 mg/l (jeweils Mittelwerte) an. Andere Literaturdaten

sind derzeit nicht bekannt (mündliche Mitteilung BAUSINGER). D. h. für die Hauptmetabolite von TNT, die nahezu auf allen STV-belasteten Standorten vorkommen, liegen bisher keine gesicherten Daten zur Wasserlöslichkeit vor.

Auch über die Mobilität bzw. das Adsorptionsvermögen im Vergleich zu TNT widersprechen sich die Angaben in der Literatur:

Nach [247] können ADNT-Metabolite unter geeigneten Bedingungen irreversibel von der Bodenmatrix (Ton, Huminstoffe) gebunden werden. Unter natürlichen Bedingungen ist anschließend keine Freisetzung ökotoxikologisch relevanter Produkte mehr zu erwarten. Allerdings verlaufen nach [434] Abbau und Sorption nie vollständig, sodass ein Teil des TNT und der Abbauprodukte in der Umwelt verbleibt.

ADNT sind üblicherweise in einem Boden- / Wassersystem mobiler, da Amino-Gruppen eine geringe Neigung zur Bildung von EDA-Komplexen mit Bodensubstraten zeigen [484].

[513] berichtet dagegen, dass ADNT stärker an Versuchsböden adsorbierten als TNT.

Im Gegensatz hierzu wurde in [514] festgestellt, dass in Säulenversuchen der Durchbruch der ADNT eher als der des TNT erfolgt. Dies deutet auf eine geringere Adsorptionsneigung hin.

ADNT können somit mobiler bzw. ähnlich mobil wie TNT im Boden sein. Dies hängt von der Charakteristik des Adsorbens ab. Bei stark sorbierenden Tönen ist der Unterschied in der Sorptionsstärke zwischen TNT und ADNT gering [505].

ADNT können wie TNT auf verschiedene Arten im Boden zurückgehalten werden. Z. B. durch kovalente Bindung an funktionelle Gruppen organischer Bodenmoleküle, Adsorption und Abbau an mineralische Oberflächen oder reversible Adsorption. Obwohl diese Vorgänge in den letzten Jahren eingehender im Labor untersucht wurden, fehlen detaillierte Daten über die Bedeutung dieser Vorgänge in der Umwelt [509].

Die jeweils für Aquiferböden, ungesättigte Böden und reine Tone bestimmten Adsorptionskoeffizienten zeigten nur geringe Schwankungen. Sehr niedrige K_D -Werte ($< 1,0$ l/kg) lagen in den Aquiferböden vor, sehr hohe Werte dagegen in den reinen Tönen. Die ungesättigten Böden wiesen Werte von 2 bis 6 l/kg auf [509].

Nach Erfahrungen der *LGA Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH (LGA-IUA)* treten in Boden- und Wasserproben von Sprengplätzen ADNT nahezu immer auf, wenn TNT vorhanden ist. Dagegen werden ADNT auch nachgewiesen, wenn kein TNT vorliegt. TNT kann starken Konzentrationsschwankungen im Boden und in den Eluaten unterliegen. Der Abbau zu ADNT in der Bodenlösung bzw. an den Sorptionsplätzen führt dagegen offensichtlich zu einer Vergleichmäßigung der Konzentrationen im Boden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich ein Teil der analytisch in Eluaten nachgewiesenen ADNT zwangsläufig bei der Eluierung bildet. Im Boden kann das Verhältnis von TNT zu ADNT zeitlichen Schwankungen unterworfen sein, da der Abbau von einer Vielzahl von Einflüssen abhängig ist. DANT werden dagegen auf Sprengplätzen selten nachgewiesen.

Zusammenfassend ist festzustellen:

ADNT können sehr häufig auf Sprengplätzen nachgewiesen werden. In den meisten Fällen stellen sie im Untergrund wahrscheinlich die Endprodukte des Abbaus unter natürlichen Bedingungen dar. ADNT sind vermutlich ähnlich mobil oder mobiler als TNT und adsorbieren ähnlich schlecht an Böden wie TNT. In Aquiferböden werden sie kaum zurückgehalten. ADNT breiten sich daher nahezu ungehindert mit dem Grundwasser aus. Da für TNT und ADNT identische

Geringfügigkeitsschwellenwerte existieren, führt der Abbau des TNT nicht zu einer Minderung des Gefährdungspotenzials für den Pfad Boden – Grundwasser.

3.1.4 Trinitrobenzol

TNB kann aus TNT sowohl durch Photolyse als auch mikrobiologisch über die Zwischenstufe der Trinitrobenzoesäure gebildet werden. Das Molekulargewicht beträgt 213,11 g/Mol. Die Löslichkeit liegt bei 330 mg/l (20°C) [484]. TNB ist photolysestabil. Die K_D -Werte bei Aquiferböden sind sehr niedrig; bei den wenigen bisher mit Oberflächenböden durchgeführten Versuchen wurden maximal 4,4 l/kg bestimmt [509]. Bei Versuchen im Rahmen von [208] erreichte 1,3,5-TNB zumindest in einem der tonigen Böden nicht den Gleichgewichtszustand.

Unter aeroben und anaeroben Bedingungen kann aus TNB biotisch durch Reduktion einer Nitrogruppe 3,5-Dinitroanilin (DNA) gebildet werden. Die Rate steigt mit zunehmend reduzierenden Bedingungen an. 3,5-DNA wurde in den USA mittlerweile in den Untersuchungsumfang bei STV aufgenommen. Es wird bisher jedoch eher selten nachgewiesen [434]. Die LGA-IUA konnte TNB ebenso wie 3,5-DNA im Grundwasser eines großen Sprengplatzes nachweisen [386]. Am Standort Hallschlag war 3,5-DNA sogar häufiger nachweisbar als TNB (mündliche Mitteilung BAUSINGER). Für 3,5-DNA liegen bisher keine K_D -Werte vor.

Auch DNA, DNB, Nitroanilin, Nitrobenzol und Ammonium sind in der Literatur als Metabolite des biotischen Abbaus von TNB genannt. Der Abbau fand im Bereich von Tagen statt, war jedoch unvollständig. Als Endprodukt wurde Nitrobenzol nachgewiesen. Organismen (*Methanococcus deltae* und *Methanococcus thermolithotrophicus*) bauten TNB zu Triaminobenzol ab. Auch Sulfat-reduzierende Bakterien vermochten TNB abzubauen. In [493] wird TNB insgesamt als schwer abbaubar eingestuft.

1,3,5-Trinitrobenzol wird im Boden als mittel- bis hochmobil eingeschätzt. Die Adsorption an suspendierten Feststoffen bzw. Sedimenten wird mit mittel bis niedrig angegeben [493].

Zusammenfassend ist festzustellen:

TNB kann sich biotisch und photolytisch aus TNT bilden. Die Verbindung ist auf Grund ihrer eingeschränkten Abbaubarkeit und ihrer niedrigen bis mittleren Sorption im Boden und Grundwasser als mobil einzustufen. TNB kann daher eine Gefahr für das Grundwasser darstellen. Der von der LAWA ermittelte Geringfügigkeitsschwellenwert für TNB (100 µg/l) ist derzeit in Diskussion. Biotisches Abbauprodukt des TNB ist 3,5-DNA, für das derzeit kein Geringfügigkeitsschwellenwert vorliegt. DNA können im Rahmen der ETV-Analytik mittels HPLC erfasst werden, allerdings werden sie routinemäßig bisher nicht analysiert.

3.1.5 Mono-, Di-, Trinitrosohexogen, Hydrazine

Mononitrosohexogen (MNX), Dinitrosohexogen (DNX) und Trinitrosohexogen (TNX) können sich unter anaeroben Bedingungen aus RDX bilden. Bisherige Erfahrungen der LGA-IUA deuten darauf hin, dass MNX in RDX-belasteten Grundwässern und Eluaten prinzipiell nachgewiesen werden kann. Das Konzentrationsniveau scheint jedoch deutlich unter dem des RDX zu liegen. Im Gegensatz zu den ADNT, die auch ohne TNT auftreten, kommt MNX nur in Verbindung mit RDX vor. DNX und TNX konnten bisher nur vereinzelt in Sonderuntersuchungen nachgewiesen werden.

Die Nitrosoderivate sind bisher toxikologisch noch nicht eingestuft. Im Rahmen der Routineanalytik können MNX, DNX und TNX derzeit noch nicht analysiert werden, da entsprechende Standards für diese Verbindungen bisher kommerziell nicht erhältlich sind. In den USA finden diese Abbauprodukte bisher kaum Berücksichtigung.

In Versuchen, die im Rahmen von [208] durchgeführt wurden, erwiesen sich MNX, DNX und TNX in

allen drei untersuchten Böden (ein Aquifer- und zwei Oberflächenböden) als stabil. Die K_d -Werte lagen zwischen 0,29 und 0,85 l/kg in einer Größenordnung, die mit der von Hexogen vergleichbar ist (0,33 l/kg). Die in einem tonigen Boden ermittelten Koeffizienten für die Transformationsraten für MNX und DNX waren niedrig und weisen damit auf sehr geringe Halbwertszeiten der beiden Abbauprodukte hin. Der Boden, der für diesen Versuch verwendet wurde, zeichnete sich durch eine hohe Kationenaustauschkapazität, einen hohen Organikgehalt und einen hohen Anteil an Ton aus [208].

Hydrazine gelten ebenfalls als reduktive Abbauprodukte von RDX. Nach [427] kann Hydrazin sowie das symmetrische und unsymmetrische Dimethylhydrazin entstehen. Hydrazin und Methylhydrazine weisen eine unterschiedlich hohe Kanzerogenität auf. Für Hydrazin wurde vom LfU unter Berücksichtigung der LAWA-Kriterien zur Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten mit 0,01 µg/l eine sehr niedrige vorläufige Geringfügigkeitsschwelle festgelegt. Hydrazin wurde im Rahmen eines bayerischen Forschungsvorhabens [485] im Grundwasser mehrerer RDX-belasteter Standorte in Spuren nachgewiesen. Die im Rahmen des Forschungsprojekts entwickelten Nachweisverfahren müssen jedoch noch weiter verbessert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen:

MNX und ggf. auch Hydrazin können im Grundwasser von Sprengplätzen, die mit Hexogen belastet sind, als Abbauprodukte auftreten.

MNX scheint im Regelfall in deutlich geringeren Konzentrationsniveaus als RDX vorzuliegen. Die Verbindung ist offensichtlich stabil in der Bodenlösung und wird von den meisten Böden ähnlich gering adsorbiert wie Hexogen. Das bedeutet, MNX migriert schnell in das Grundwasser und breitet sich mit dem Grundwasser nahezu ungehindert aus. Derzeit fehlt ein kommerziell erhältlicher Standard zur Quantifizierung dieses Abbauprodukts. Durch die LAWA wurde bisher noch kein Geringfügigkeitsschwellenwert festgelegt.

Hydrazin kommt im Grundwasser Hexogen-belasteter Sprengplätze offensichtlich nur im Spurenbereich vor. Die Stabilität der Verbindung unter Umweltbedingungen ist derzeit nicht bekannt. Prinzipiell mögliche Nachweisverfahren für Hydrazine im Nanogramm-Bereich wurden entwickelt, jedoch noch nicht zur Serienreife gebracht. Der Sachstand ist derzeit nicht ausreichend, um generelle Vorgaben für die Erkundung von Sprengplätzen machen zu können.

3.1.6 Pikrinsäure (TNP)

Die charakteristisch gelbe Pikrinsäure (Grf 88, Trinitrophenol, TNP) war zunächst der wichtigste Sprengstoff des 1.WK. Nach der Einführung des TNT hat Pikrinsäure jedoch sehr an Bedeutung verloren. Wegen des noch moderaten Schmelzpunkts (121,8 bis 123°C) war TNP relativ gefahrlos in Füllstellen zu verarbeiten. Das Molekulargewicht beträgt 229,11 g/Mol. TNP weist mit 14.000 mg/l die höchste Wasserlöslichkeit unter den Sprengstoffen auf. In gelöster Form liegt TNP üblicherweise in dissoziierter Form vor. Eine Adsorption an organischem Material ist daher nicht zu erwarten.

TNP ist im Boden unter anaeroben Bedingungen biologisch langsam abbaubar [493]. Als Metabolit entsteht zunächst 2A-4,6-Dinitrophenol (Pikraminsäure). Der weitere Abbau kann u. U. zu einer Mineralisierung führen. Unter aeroben Bedingungen scheint kein Abbau stattzufinden [434, 493].

Für Pikrinsäure liegen bisher keine K_D -Werte vor [509]. Eine Rückhaltewirkung im Boden wurde nicht beobachtet [434].

Die wenigen vorhandenen Daten für den Transformationsratenkoeffizienten deuten darauf hin, dass TNP in Aquiferböden möglicherweise nicht abgebaut wird [509].

TNP wird in [493] als prinzipiell relevant für das Grundwasser eingestuft.

Sofern Pikrinsäure in relativ fein verteilter Form, wie z. B. nach dem Sprengen von Munition, in die Umwelt eingetragen wird, ist wegen der extrem hohen Wasserlöslichkeit anzunehmen, dass sie nach relativ kurzer Zeit vollständig gelöst, in das Grundwasser verlagert und mit diesem abtransportiert wird. Dies deckt sich mit Erfahrungen der LGA-IUA, nach denen Pikrinsäure bisher weder in Boden- noch in Eluatproben auf Sprengplätzen nachgewiesen werden konnte. Im Grundwasser ist Pikrinsäure stabil. Sofern Pikrinsäure in Form von Presslingen vorliegt, kann sie vermutlich auch über längere Zeiträume im Boden erhalten bleiben. Gleiches gilt, wenn der Zutritt von Wasser reduziert ist. Vergrabungen von Presslingen sind z. B. auf Standorten des 1.WK möglich. Es ist anzunehmen, dass dies zu Belastungen des Grundwassers führen kann.

Zusammenfassend ist festzustellen:

Auf den meisten Sprengplätzen der Nachkriegszeit sollte Munition mit TNP mengenmäßig vernachlässigbar gering sein. Eventuell nach den Sprengungen vorhandene geringe Rückstände wurden wahrscheinlich bereits aufgelöst und mit dem Grundwasser abtransportiert. Im Regelfall ist es daher nicht erforderlich, diesen Parameter, der eine gesonderte Aufbereitung der Proben erfordert, im Parameterumfang zu berücksichtigen. Bei Hinweisen auf Vernichtung von Beutemunition sollte dieser Parameter allerdings in Bodenproben und im Grundwasser im Untersuchungsumfang berücksichtigt werden, da Beutemunition in größerem Umfang TNP enthalten haben kann.

3.1.7 Nitropenta (PETN)

PETN gehört wie Ngl zu den Nitratestern und unterscheidet sich strukturell von Nitroaromaten oder RDX. Die Löslichkeit in Wasser ist mit 2,1 mg/l bei 25°C [434] die niedrigste aller Sprengstoffe. Das Molekulargewicht beträgt 316 g/Mol. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°C [493].

PETN ist im Boden wenig mobil und unterliegt nur einem geringen Abbau. Der Abbaumechanismus ist nicht vollständig geklärt. RODACY & LESLIE schätzen die Halbwertszeit unter ariden Bedingungen auf 92 Jahre. Auch ROSSER et al. stufen PETN als nur bedingt abbaubar ein. Das Gefährdungspotenzial für das Grundwasser wird trotz der Persistenz in der Umwelt auf Grund der geringen Mobilität und der niedrigen Löslichkeit als sehr gering eingeschätzt [zitiert nach 434].

Im Rahmen der ER 1155-Studie [208] wurden Bestimmungen des Verteilungskoeffizienten Boden / Wasser für PETN durchgeführt. **PETN** wurde in Oberflächenböden (vermutlich im Sinn von Böden aus der ungesättigten Zone zu verstehen) sehr schnell abgebaut. In Aquiferböden erfolgte der Abbau etwas langsamer. Die Halbwertszeiten erstreckten sich von 13,8 bis 398 h, wobei in einem Aquiferboden die größte Persistenz festzustellen war. Die ermittelten K_D -Werte lagen bei 1,32 l/kg (Aquiferboden) bzw. 15,6 l/kg (Oberboden). Die Ergebnisse in [208] widersprechen den Schlussfolgerungen von ROSSER et al, die PETN nur als bedingt abbaubar einstufen.

Gegen eine hohe Persistenz im Boden sprechen ebenfalls die Ergebnisse, die bei der Untersuchung des PETN-Standorts Geretsried gewonnen wurden. In nur in 32 von 1.536 untersuchten Bodenproben konnte PETN nachgewiesen werden. Vor allem in den stillgelegten Absetzanlagen der Trockenhäuser des Werks konnten in Sedimentproben Konzentrationen von 1.000 bis 100.000 mg/kg nachgewiesen werden. In 113 Grundwasserproben lag PETN nur an einer Messstelle in Konzentrationen über der Nachweisgrenze vor [495]. Unter der Annahme, dass das Kontaminationspotenzial eines PETN-Werks ähnlich hoch ist wie bei TNT-Werken, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die damaligen Einträge in den Untergrund trotz der geringen Wasserlöslichkeit der Verbindung bereits komplett gelöst worden sind. In der Bodenlösung hat offensichtlich eine weitgehende Transformation bzw. Mineralisierung stattgefunden. Im Grundwasser ist heute praktisch kein PETN mehr nachweisbar. PETN kann jedoch über lange Zeit erhalten bleiben, wenn der Zutritt von Wasser unterbunden oder stark reduziert ist. Der Standort Geretsried deutet darauf hin, dass PETN in der Umwelt nicht persistent ist

und die Gefährdung des Grundwassers durch diese Verbindung als sehr gering zu bewerten ist.

PETN kann in Abhängigkeit von der Form und der Konzentration, in der es im Boden vorliegt, prinzipiell von Kulturpflanzen aufgenommen und in Blättern und Sprossknollen eingelagert werden [494].

Auf Sprengplätzen spielt PETN eine untergeordnete Rolle; es wurde nur in Ausnahmefällen nachgewiesen (Anhang 2.1). Dies deckt sich mit Erfahrungen der LGA-IUA.

Zusammenfassend ist festzustellen:

PETN-Rückstände im Boden werden langsam durch Sickerwasser aufgelöst. Die gelösten Anteile sorbieren zu gewissem Grad an Böden der ungesättigten Zone; in Aquiferböden dagegen kaum. PETN unterliegt in der Bodenlösung einem relativ schnellen Abbau, der zur Halbierung der gelösten Stoffkonzentrationen im Bereich von Stunden bis Tagen führt. PETN weist aus diesen Gründen nur ein sehr geringes Gefährdungspotenzial für das Grundwasser auf.

3.1.8 Trinitrophenylmethylnitramin (Tetryl)

Tetryl wurde bereits ab 1905 in Deutschland hergestellt, blieb aber stets ein unbedeutender Sprengstoff. Es fand in Sprengkapseln und als Übertragungsladung Verwendung. Das Molekulargewicht beträgt 287,15 g/Mol, der Schmelzpunkt liegt bei 129°C [493], die Löslichkeit bei 200 mg/l.

Tetryl ist im Boden weniger mobil als TNT und unterliegt einem Abbau. Die Grundwassergefährdung wird als gering eingeschätzt (zitiert nach [434]). Verschiedene Autoren berichten, dass beim biologischen Abbau von Tetryl als Endprodukt Pikrat entsteht. Andere Autoren bestätigten die geringe Persistenz, konnten die entstehenden Abbauprodukte jedoch nicht identifizieren (zitiert nach [434]). Dagegen stuft [493] Tetryl als schwer abbaubar ein. Es kann im Boden über eine Reihe von unbekanntem polaren Verbindungen in geringem Umfang zum Hauptmetaboliten N-Methyl-2,4,6-Trinitroanilin transformiert werden [493].

Bei Versuchen, die im Rahmen von [208] durchgeführt wurden, nahmen die Konzentrationen an gelöstem Tetryl in einem Boden mit hohem Tongehalt innerhalb von 15 min bis unter die Nachweisgrenze ab. Die Halbwertszeiten für die vier untersuchten Böden lagen bei 0,81 h, 23 h, 111 h und 415 h. Die K_D -Werte konnten wegen der permanenten Konzentrationsabnahme für zwei Böden nicht bestimmt werden. Dies deutet nach Ansicht der Autoren auf Abbau oder kontinuierliche Adsorption hin. Für zwei weitere Böden lagen die K_D -Werte bei 1,1 und 0,74 l/kg. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass Transformation/Minderung bei Tetryl eine wesentliche Rolle spielen kann. In Böden, bei denen diese Transformations- und Minderungsmechanismen nicht aktiv sind, ist sehr wahrscheinlich mit einem Transport bzw. einer Ausbreitung des Stoffs zu rechnen [208].

Tetryl kann einem langsamen photolytischen Abbau unterliegen. Hierbei entstehen Pikrat, Methylpikramid, Methylnitramin, Nitrat und Nitrit. [493] verweist auf einen photolytischen Abbau von Tetryl zu Nitrat, Nitrit und N-Methylpikramid innerhalb von 20 h. Nach [434] ist Pikrat nicht photolytisch abbaubar.

Die Mobilität von Tetryl im Untergrund wird mit „mittel“ angegeben [493]. Zusammenfassend wird Tetryl auf Grund seiner Wasserlöslichkeit und seiner geringen Abbaubarkeit als für das Grundwasser relevant eingestuft [493].

Tetryl kann - wie Hexogen - von Pflanzen aufgenommen werden. Die Aufnahme rate ist vom Bodentyp abhängig (Sand > Schluff > Organischer Boden). Tetryl wurde in Versuchspflanzen zu N-Methyl-2,4,6-trinitroanilin und einer Reihe anderer polarer Verbindungen transformiert [434, 493].

Zusammenfassend ist festzustellen:

Tetryl weist eine ähnliche Wasserlöslichkeit wie TNT auf. Die Verbindung scheint nicht oder kaum an Böden zu adsorbieren. Tetryl ist in gewissem Umfang mobil und scheint in den meisten Böden – trotz teils widersprüchlicher Angaben in der Literatur – sehr schnell abgebaut zu werden. Die Halbwertszeiten liegen im Bereich von Stunden bis Tagen.

Angesichts der mengenmäßig unbedeutenden Verwendung von Tetryl scheint ein Nachweis in Bodenproben eines Sprengplatzes eher unwahrscheinlich. Die Grundwassergefährdung durch Tetryl ist als sehr gering einzuschätzen.

3.2 Pulvertypische Verbindungen (PTV)

Der Hauptbestandteil von Pulvern ist Nitrocellulose. Sie wirkt als polymere Matrix und vermindert die Freisetzung der an sich wasserlöslichen Nebengemenganteile.

Nachweise in der Originalsubstanz sind im Regelfall wahrscheinlich auf partikuläre Treibmittelrückstände zurückzuführen, die in das Analysenmaterial gelangt sind. In jedem Fall ist zunächst die Repräsentativität des Ergebnisses durch Paralleluntersuchungen zu prüfen. Erst danach sollten Eluatuntersuchungen durchgeführt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass starke mechanische Beanspruchungen bei der Elution die Freisetzung von Nebenbestandteilen (unnatürlich) verstärken kann.

Die Pulvertypischen Verbindungen weisen folgende Stoffeigenschaften auf:

3.2.1 Dinitrotoluole (DNT)

Zum einen können Dinitrotoluole (DNT) Nebenprodukte der TNT-Herstellung sein und somit im TNT als Verunreinigungen auftreten, zum anderen existieren auch DNT-haltige Sprengstoffmischungen. Daneben finden DNT auch als Zusatzstoffe in Treibmitteln Verwendung. Nachweise von DNT auf Sprengplätzen sind sehr wahrscheinlich auf PTV zurückzuführen. Dies ist von Bedeutung für das Umweltverhalten, da in diesem Fall die DNT in der NC-Pulvermatrix gebunden sind. DNT sind solange weitgehend vor dem mikrobiellen Zugriff oder der Lösung durch Niederschlagswasser geschützt, bis die Nitrocellulose verwittert. Anschließend können DNT gelöst werden und durch die ungesättigte Zone migrieren [434].

DNT weisen prinzipiell eine etwas höhere Wasserlöslichkeit auf als TNT (2,6-DNT: 180 mg/l und 2,4-DNT: 270 mg/l). Der Dampfdruck ist ähnlich niedrig wie für TNT [434].

Versuche in den USA ergaben für DNT sehr niedrige Kd-Werte von 3,2 l/kg [434]. Die Kd-Werte in Aquiferböden entsprachen denen anderer Sprengstofftypischer Verbindungen und lagen meist unter 1 l/kg [509]. 2,4-DNT bindet an reine Tone besser als 2,6-DNT [509]. Bei einer Bindung an Tone können DNT unter anaeroben Bedingungen prinzipiell einem mikrobiellen Abbau unterliegen, wobei zunächst - wie beim TNT - verschiedene isomere Aminonitrotoluole (ANT) gebildet werden (2-A-4-NT, 2-A-6-NT, 4-A-2-NT). Als Nebenprodukte dieser Reaktion können analog zu TNT Dinitroazoxytoluole auftreten. In der Literatur ist der Nachweis weiterer Abbauprodukte beschrieben (zitiert nach [434]).

Im Gegensatz zu TNT gelingt die (sanierungstechnische) Mineralisierung von 2,4-DNT durch Bakterien bzw. Pilze vergleichsweise leicht. Der bakterielle Abbau von 2,6-DNT erfolgt langsamer als der von 2,4-DNT. An anderer Stelle wird der Abbau von DNT ein einem Oberflächenboden als so rasch beschrieben, dass die Abbauraten nicht ermittelt werden konnte [zitiert nach 434]. DNT können unter geeigneten Bedingungen photolytisch abgebaut werden. Die Halbwertszeiten liegen im Bereich von einem (2,6-DNT) und fünf Tagen (2,4-DNT) [434]. Das Abbauprodukt ist 2,4-Dinitrobenzoesäure, die photolytisch mineralisiert werden kann.

Zusammenfassend ist festzustellen:

DNT treten auf Sprengplätzen meist zusammen mit anderen Pulvertypischen Parametern auf. Sofern Pulver die Quelle für DNT darstellt, ist anzunehmen, dass DNT daraus nur in geringem Umfang mobilisierbar sind. Bei positiven Nachweisen im Eluat wäre ggf. zu prüfen, ob die Konzentrationen im Eluat auf die Versuchsbedingungen (Schütteln) und eine daraus resultierende Veränderung der ursprünglich fixierenden Nitrocellulose-Matrix zurückzuführen sind. Ergänzende Informationen können ggf. mit alternativen Eluatverfahren erhalten werden, bei denen die mechanische Beanspruchung geringer ist.

3.2.2 Nitroglycerin (Ngl)

Nitroglycerin (Ngl) gehört zu den Nitrateestern und unterscheidet sich daher strukturell von Nitroaromaten oder RDX. Die Verbindung wird als Nebenkomponente zwei- und dreibasigen Pulvern zugesetzt. Bodenkontaminationen auf Sprengplätzen sind auf die Sprengung von Patronenmunition, Hülsenkartuschen oder Granatwerfermunition zurückzuführen.

Nitroglycerin ist auf Grund seiner sehr hohen Wasserlöslichkeit (2.000 mg/l) sehr mobil im Boden und unterliegt im aeroben Milieu einem sehr raschen Abbau [434].

In den Versuchen zum Umweltverhalten, die im Rahmen von [208] mit verschiedenen Sprengstofftypischen Verbindungen durchgeführt wurden, zeigte Ngl ein ähnliches Verhalten wie Tetryl. Bei einem Versuch mit einem tonigen Boden nahm die Konzentration in der Lösung bereits nach einer Stunde bis unter die Nachweisgrenze ab. Ein K_D -Wert konnte hier nicht bestimmt werden. K_D -Werte, die an anderen Untersuchungsböden ermittelt wurden, lagen bei 3,8 und 4,0 l/kg. Die Halbwertszeiten wurden mit 7,3 h, 84 h und 335 h ermittelt. Nach [208] wird Ngl sowohl in Oberböden als auch in Aquiferböden schnell abgebaut und/oder adsorbiert.

Zusammenfassend ist festzustellen:

Auf Sprengplätzen ist in der Regel nur mit an Pulver gebundenem Nitroglycerin zu rechnen, das in einer Nitrocellulose-Matrix fixiert und daher nicht mobilisierbar ist. „Freies“ Nitroglycerin im Boden ist auf Grund der hohen Löslichkeit nicht zu erwarten.

Positive Nachweise in der Originalsubstanz sind vermutlich auf Fasern oder Partikel von Pulverresten in der Analysenmenge zurückzuführen. Bei positiven Nachweisen im Eluat wäre zu prüfen, inwieweit Alternativverfahren, bei denen die mechanische Beanspruchung des Bodens (Schütteln) geringer ist, ergänzende Informationen liefern können.

Auch bei einem Nachweis von Ngl in nicht pulverbürtiger Form im Boden oder im Eluat ist im Regelfall keine Grundwassergefährdung gegeben, da es in der Bodenlösung einem raschen Abbau unterliegt.

3.2.3 Diethylenglycoldinitrat (DEGDN)

Diethylenglycoldinitrat (DEGDN) wird zweibasigen und dreibasigen Pulvern anstelle von Ngl zugegeben. Bei Raumtemperatur ist DEGDN eine ölige farblose und geruchlose Flüssigkeit mit einem Molekulargewicht von 196,12 g/Mol. Die Wasserlöslichkeit ist mit 3.900 mg/l hoch und liegt deutlich über der von TNT und Hexogen. Bodenkontaminationen auf Sprengplätzen sind auf Sprengung von Patronenmunition, Hülsenkartuschen oder Granatwerfermunition zurückzuführen. DEGDN-Pulver nahm im und nach dem 2. WK eine wichtige Rolle ein. Nach [29] wurden bis 03.05.1948 etwa 2.729 t DEGDN-Pulver wieder gewonnen.

Bei einem Nachweis von DEGDN in Bodenproben ist wie bei DNT und Ngl zu vermuten, dass Fasern oder Partikel von Pulverresten in die Analysenmenge gelangt sind. „Freies“ DEGDN im Boden ist auf Grund der hohen Löslichkeit der Verbindung eher unwahrscheinlich.

Wie beim Ngl wirkt Nitrocellulose als polymere Matrix für DEGDN, aus der DEGDN nur sehr eingeschränkt in Lösung geht.

Adsorptionsversuche ergaben für DEGDN nur eine geringe Neigung, an Böden zu binden; die Bindung ist reversibel [208]. Prinzipiell ist ein aerober und ein anaerober biochemischer Abbau von DEGDN möglich. Primäre Umsetzungsprodukte sind Diethylenglykollnitrat und Diethylenglykol (DEG). Für den biochemischen Abbau von DEGDN wird eine Halbwertszeit von über 2 Jahren angegeben. Ein weiterführender und beschleunigter Abbau kann sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen stattfinden, wenn organische Co-Substrate vorliegen. Dabei werden Halbwertszeiten von 5 - 40 Tagen erreicht. In Grundwasserleitern findet unter reduzierenden Bedingungen nur in längeren Zeiträumen ein Abbau statt [zitiert nach 434].

Bei photolytischen Abbauversuchen [434] wurden Halbwertszeiten von 15 Tagen im Sommer und 59 Tagen im Winter ermittelt. Als Photolyseprodukte wurden Nitrat, 2-Hydroxyethylnitratacetat, Hydroxyessigsäure und Ameisensäure nachgewiesen. Zusätzlich entstanden polare, nicht UV-adsorbierende Kohlenstoffverbindungen.

Untersuchungen weisen darauf hin, dass DEGDN von aquatischen Pflanzen sehr schlecht aufgenommen wird. Die Substanz besitzt ein ähnliches niedriges Bioakkumulationspotenzial wie Nitroguanidin und Ethylenglykoldinitrat [zitiert nach 493].

Zusammenfassend ist festzustellen:

„Freies“ DEGDN ist im Boden wegen der hohen Löslichkeit (3.900 mg/l) nicht zu erwarten. Ein Nachweis in der Originalsubstanz ist vermutlich auf Pulverreste in die Analysenmenge zurückzuführen. Die Nitrocellulose-Matrix reduziert, wie bei DNT und Nitroglycerin, die Freisetzung von DEGDN, sodass ein Nachweis in Eluaten eher nicht zu erwarten ist. Gelöstes DEGDN kann in das Grundwasser migrieren ohne dort einem merklichen Abbau zu unterliegen.

3.2.4 Nitroguanidin (Nigu)

Nitroguanidin (Nigu, NQ) ist Bestandteil dreibasiger rauchschwacher Pulver, die vorrangig in der Artillerie bei schweren Geschützen Verwendung fanden. Sie enthalten neben der Hauptkomponente NC und den Nebengemenganteilen Ngl oder DEGDN zusätzlich Nitroguanidin (Nigu) als dritte Komponente. Dreibasige Pulver mit Ngl trugen die Bezeichnung *Nigupulver*. Von *Gudolpulver* spricht man, wenn DEGDN (statt Ngl) zugemischt wurde [298, 314]. Bodenkontaminationen auf Sprengplätzen können entstanden sein, wenn Kartuschen mit Nigu oder Gudolpulver gesprengt worden sind.

Nigu weist ein sehr geringes Molekulargewicht von lediglich 104 g/Mol auf, einen für Explosivstoffe hohen Schmelzpunkt von 237°C und eine sehr hohe Wasserlöslichkeit von 2.700 mg/l [493]. Die Verteilungskoeffizienten, die im Rahmen von [208] ermittelt wurden, sind sehr niedrig (0,15 bis 0,43 l/kg). Eine Konzentrationsabnahme ist durch Sorption oder Abbau folglich nicht zu erwarten [208].

Ein Nachweis von Nigu in Bodenproben ist vermutlich auf Fasern oder Partikel von Pulverresten in der Analysenmenge zurückzuführen. „Freies“ Nigu im Boden ist auf Grund der hohen Löslichkeit der Verbindung unwahrscheinlich. Wie beim Ngl wirkt NC als polymere Matrix für Nigu, aus der die Verbindung nur sehr eingeschränkt in Lösung geht.

Nigu ist photolytisch, nicht jedoch mikrobiell abbaubar. Unter anaeroben Bedingungen scheint lediglich in Spuren Nitrosoguanidin zu entstehen. In hohen Konzentrationen im Wasser (> 2,5 mg/l) wurden toxische Effekte auf Mikroorganismen beobachtet. Nigu unterliegt im Wasser der langsamen Hydrolyse. Die Halbwertszeiten liegen bei 100 Tagen. Die Adsorbierbarkeit wurde als „mittel“ abgeschätzt [493].

Es wird vermutet, dass Nigu in Lebewesen nicht akkumuliert, jedoch von Pflanzen aufgenommen werden kann. Der photolytische Abbau erfolgt im Oberflächenwasser mit einer Halbwertszeit von etwa 0,6 Tagen im Sommer und ca. 2-3 Tagen in Winter [493].

Nigu ist auf Grund seiner Polarität nicht mittels Festphasenextraktion aus der wässrigen Phase zu extrahieren. Eine Bestimmung mittels HPLC ist wegen seines uncharakteristischen UV-Spektrums schwierig. Derzeit gibt es keinen Geringfügigkeitsschwellenwert. Der vorläufige Prüfwert des Bayer. LfU liegt bei 300 µg/l.

Zusammenfassend ist festzustellen:

Nitroguanidin wird aufgrund der geringen Produktionsmengen vermutlich auf Sprengplätzen nicht anzutreffen sein. Da Nigu darüber hinaus in der Nitrocellulose-Matrix festgelegt ist, ist eine Grundwassergefährdung wenig wahrscheinlich, auch wenn der Stoff nicht biotisch abbaubar ist. Solange keine konkreten Hinweise auf diesen Stoff auf einem Standort vorliegen, kann auf eine Aufnahme in den Parameterumfang für Sprengplätze verzichtet werden.

3.2.5 Phthalate

Phthalate wurden und werden Pulvern als Weichmacher zugesetzt. Die eingesetzten Vertreter variierten im 2.WK vermutlich von Hersteller zu Hersteller. Zur Anwendung kamen u. a. Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dipropylphthalat und Ethylhexylphthalat. Wie bei den Pulverzusätzen ist anzunehmen, dass die Phthalate in der NC-Matrix eingebettet sind.

Aufgrund der breiten Anwendung kommen Phthalate heutzutage ubiquitär vor. Die hauptsächliche Ausbreitung erfolgt vor allem über den Luftpfad. Durchschnittliche Konzentrationen an Dibutylphthalat, die ubiquitär im Boden vorkommen, werden mit 0,05 mg/kg angegeben. Auf Grund ihrer Viskosität ist anzunehmen, dass Phthalate fest am Boden haften. Sofern sie gelöst werden (die Wasserlöslichkeit von Dibutylphthalat beträgt z. B. 400 mg/l), werden sie sehr schnell zu Phthalsäure transformiert, die selbst ebenfalls abbaubar ist [511, 512]. Die über diese Stoffgruppe bisher vorliegenden Daten zum Umweltverhalten sind spärlich.

Phthalate werden bisher nicht routinemäßig auf Sprengplätzen untersucht. Sofern sie im Untersuchungsumfang berücksichtigt wurden, fanden sich vielfach Nachweise, teils auch in erhöhten Konzentrationen. Sowohl im Boden und in Eluaten, aber auch im Grundwasser. Die ermittelten Konzentrationen liegen jedoch häufig deutlich über denen, die in der Literatur als „ubiquitär“ eingestuft werden.

Da die Phthalate – wie die anderen Pulverzusatzstoffe – in der NC-Matrix gebunden sein sollten, ist das Vorkommen in allen drei Umweltkompartimenten eher unplausibel. Zumindest bei einem Teil der Nachweise besteht in diesem Zusammenhang der Verdacht, dass es sich um laborbedingte Querkontaminationen handelt, da Phthalate in sehr vielen Materialien enthalten sind, die auch im Labor Verwendung finden. Ähnliche Erfahrungen wurden auch in den USA bei der Untersuchung von Schießbahnen gemacht [434].

Es ist zu empfehlen, Phthalate generell in den Parameterumfang für Sprengplätze aufzunehmen. Durch qualitätssichernde Maßnahmen müssen Querkontaminationen ausgeschlossen oder quantifiziert werden.

4 Hinweise für die Sickerwasserprognose

Bei der Sickerwasserprognose ist zunächst zu berücksichtigen, dass die Konzentrationen, die in den Eluaten von belasteten Böden gemessen werden, von den jeweiligen Versuchsbedingungen wie z. B. dem Verhältnis von Boden zu Wasser und der mechanischen Beanspruchung während der Eluierungszeit beeinflusst sein können. Dies wurde im Rahmen dieses Projekts besonders bei der modellhaften Erkundung von zwei Standorten deutlich (Anhang 2.3).

Die Konzentrationen, die sich in Eluaten sowie im realen Sickerwasser einstellen, sind aber auch von der Kontaktzeit abhängig, da bei den (relativ niedrigen) Kontaminationsniveaus, die auf Sprengplätzen üblich sind, die maximalen Sättigungskonzentrationen der Sprengstoffe nicht erreicht werden. Der „Faktor Elutions- bzw. Kontaktzeit“ entspricht im Feld der Aufenthaltsdauer von Sickerwasser in einer kontaminierten Lage.

Bisher ist nicht geklärt, ob eine einzige Eluierungsdauer von 24 h die jeweilige Kontaktzeit einer geringmächtigen Auswurfplage und eines mehrere Meter tiefen Trichters hinreichend wiedergeben kann. Eine geringmächtige Auswurfplage wird nach einem ergiebigen Regenereignis schnell vom Sickerwasser passiert. Dagegen kann es Tage dauern, bis ein tiefer Sprengtrichter von spärlich eindringendem Niederschlagswasser durchdrungen wird. Reale Sickerwasserkonzentrationen können daher von im Labor ermittelten Eluatkonzentrationen abweichen. In diesen Fällen ist auch entscheidend, wie schnell sich der Sprengstoff löst, d. h. die Partikelgröße kann auf die sich im Sickerwasser einstellenden Konzentrationen einen maßgeblichen Einfluss haben.

Bei der Beurteilung der Eluatkonzentrationen muss versucht werden, die jeweils für einen Standort relevanten Einflussfaktoren wie z. B. Mächtigkeiten der kontaminierten Lagen, Konzentrationsniveau und Bodentyp zu bestimmen und deren Einfluss auf die Eluatkonzentration abzuschätzen. Allerdings sind die diesbezüglichen Zusammenhänge für Sprengplätze bzw. partikuläre Sprengstoffrückstände bisher nicht wissenschaftlich untersucht. Sofern Sickerwasser im Sprengtrichter angetroffen wird, kann der Vergleich von Eluat- und Sickerwasserkonzentrationen hilfreich sein.

Im Rahmen einer Sickerwasserprognose muss neben der Bewertung der Ergebnisse auch die Schutzfunktion der ungesättigten Bodenzone unterhalb der kontaminierten Bereiche hinsichtlich ihres Rückhalte- und Abbauvermögens beurteilt werden. Diese Faktoren hängen von Bodentyp und der Mächtigkeit der ungesättigten Zone ab.

Allerdings können über das Sorptionsvermögen des natürlichen Untergrunds ohne ergänzende Versuche mit dem entsprechendem Bodenmaterial (z. B. Säulen- oder Batchversuche mit dotierten Lösungen) oder ohne vergleichende Sickerwasser- bzw. Grundwasseranalysen keine sicheren Prognosen getroffen werden. Zudem ist trotz ergänzender Untersuchungen eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Gelände stets mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, d. h. das Rückhaltepotenzial des Untergrunds lässt sich allenfalls qualitativ bewerten.

Die folgenden Ausführungen geben Hinweise zur Beurteilung der beiden Hauptsprengstoffe RDX und TNT im Rahmen einer Sickerwasserprognose.

4.1 Sprengstofftypische Verbindungen

Die Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten für STV übersteigen selten 10 l/kg, üblicherweise liegen sie unter 1 l/kg. Das **Bindungsvermögen** von STV an Böden ist daher - verglichen mit anderen organischen Verbindungen wie z. B. PCB oder PAK - generell als **sehr begrenzt** einzustufen.

Hexogen bindet kaum an Tonmineralen und nur in geringem Umfang an Huminsubstanzen. Es wird in der Bodenlösung und auch im Grundwasser nicht signifikant abgebaut. Die Verbindung migriert daher

nahezu ungehindert in das Grundwasser und breitet sich dort aus. Für Hexogen muss daher die Schlussfolgerung getroffen werden, dass Konzentrationen, die in Eluaten für den Ort der Probenahme ermittelt werden in erster Näherung mit den Konzentrationen am Ort der Beurteilung gleichzusetzen sind. Allerdings ist für die Frachtbetrachtungen zu berücksichtigen, dass die Mächtigkeiten der kontaminierten Lagen zu Erhöhungen (tiefe Trichter) bzw. Erniedrigungen (geringmächtige Auswurflagen) gegenüber den im Labor ermittelten Eluatkonzentrationen führen können.

TNT wird hauptsächlich zu ADNT abgebaut. Ein weiterer Abbau oder eine Mineralisierung findet im Regelfall nicht statt. Möglicherweise sind die ADNT im Boden mobiler als das TNT, sodass der Abbau nicht mit einer Abnahme des Gefährdungspotenzials verbunden ist.

Das Verhältnis von TNT zu ADNT wird bei einer Elution im Labor ebenfalls versuchsbedingt verändert, da die Metabolisierung nach der Zugabe von Wasser praktisch augenblicklich einsetzt. Die sich einstellenden Konzentrationen sind von vielen laborbedingten Faktoren, wie z. B. den (unkontrollierten) Redoxverhältnissen, der Temperatur und der Eluierungszeit abhängig. Sie spiegeln nicht zwangsläufig die Konzentrationsverhältnisse wider, die sich in natürlichem Sickerwasser innerhalb eines Sprengtrichters einstellen. Es erscheint daher sinnvoll, TNT und die beiden Abbauprodukte, 2A-DNT und 4A-DNT, in der Summe zu betrachten, zumal sie sich vom Stoffverhalten nicht signifikant unterscheiden und gleiche Geringfügigkeitsschwellenwerte aufweisen.

In kiesigen oder sandigen Böden mit geringen organischen Anteilen und damit geringem Rückhaltevermögen kann auch bei TNT und ADNT davon ausgegangen werden, dass die Konzentrationen, die in Eluaten für den Ort der Probenahme ermittelt werden, für die Frachtbetrachtung in erster Näherung mit den Konzentrationen am Ort der Beurteilung gleichzusetzen sind (sofern der Untergrundaufbau einheitlich ist). Allerdings können die Mächtigkeiten der kontaminierten Lagen zu Erhöhungen (tiefe Trichter) bzw. Erniedrigungen (geringmächtige Auswurflagen) gegenüber den im Labor ermittelten Eluatkonzentrationen führen.

Das Bindungsvermögen von TNT und ADNT nimmt jedoch zu, wenn Böden einen erhöhten Gehalt an organischer Substanz und / oder Ton aufweisen. In diesem Fall kann die Adsorption ggf. so ausgeprägt sein, dass ein Großteil oder u. U. sogar die gesamte Menge an TNT und ADNT, die sich nach einem Niederschlagsereignis von den partikulären Rückständen löst und in die Bodenlösung übertritt, wieder adsorbiert wird. Die Adsorption kann bereits nach wenigen Minuten einsetzen. In verschiedenen Literaturstellen wird berichtet, dass (bei Batchversuchen) die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell innerhalb von Minuten oder Stunden erfolgte. Allerdings finden sich auch Untersuchungen, die Minderungsprozesse über viele Stunden bzw. Tage beobachteten d.h. während der gesamten Versuchsdauer konnte keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und adsorbiertem Sprengstoff festgestellt werden.

Für Laborversuche bzw. die Gefährdungsabschätzung bedeutet dies: Durch entsprechend längere Eluat-Versuchszeiten (z. B. über 96 h) mit mehrmaliger Beprobung des Eluats können zumindest im Ansatz zusätzliche Erkenntnisse über das Ausmaß des Adsorptionsvermögens gewonnen werden (vgl. Anhang 2.3). Die eingeschränkte Übertragbarkeit vom Labor auf das Feld muss hierbei jedoch stets berücksichtigt werden. Da unter natürlichen Bedingungen zumindest in den oberen Bodenschichten häufig bevorzugte Fließwege existieren, ist das Adsorptionspotenzial entlang dieser Fließwege geringer als das im Labor an der gestörten Probe festgestellte Adsorptionsvermögen. Die für eine Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche kann in der Natur somit eher erschöpft sein als im Laborversuch.

Ein Teil des belasteten Sickerwassers kann sich nach anhaltenden Niederschlägen auch so schnell über bevorzugte Fließwege in Richtung Grundwasser bewegen, dass die Kontaktzeiten für eine signifikante Adsorption zu gering sind. Die an der Festphase adsorbierte Menge der Nitroaromaten und de-

ren Konzentration in der Bodenlösung können den Gleichgewichtszustand in diesem Fall nicht erreichen, insbesondere wenn die Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone gering ist.

TNT kann somit trotzdem bis in das Grundwasser gelangen, obwohl Versuche darauf hindeuten, dass der Untergrund adsorbierende Eigenschaften aufweist.

Zusammenfassend lässt sich der Grad der Adsorption von TNT bzw. von ADNT im Untergrund nur sehr eingeschränkt vorhersagen. Die Spannbreite kann von keinerlei Retardation bis zu weitgehender Retardation reichen. Generell ist anzunehmen, dass die Sickerwasserkonzentrationen (und die in den Eluat gemessenen Konzentrationen) mit steigendem Gehalt an Tonmineralen und /oder organischem Kohlenstoff sinken. Die Konzentrationen, die in Laboreluaten nach unterschiedlich langen Kontaktzeiten von Eluat und Boden gemessen werden, können das Adsorptionsvermögen des Bodens nur im Ansatz abbilden. Es kann deshalb zu einer versuchsbedingten Überbewertung des Adsorptionspotenzials kommen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Adsorption an Tonmineralen reversibel ist. Bei Änderungen der Milieubedingungen (Ionenhaushalt, Redoxpotenzial u. a.) können TNT bzw. ADNT remobilisiert werden.

4.2 Pulvertypische Verbindungen

Im Regelfall wirkt die wasserunlösliche Nitrozellulose als fixierende Matrix, aus der die umweltrelevanten Zusatzstoffe wie Nitroglycerin, DEGDN oder DNT sehr schlecht gelöst werden können. Treten Pulvertypische Verbindungen bei Untersuchungen der Originalsubstanz auf, so ist anzunehmen, dass Reste von unverbrannten Pulverrückständen in die Analysenmenge gelangt sind. Die Mobilität der PTV sollte durch Eluatuntersuchungen ermittelt werden. Die mechanische Beanspruchung der Probe sollte hierbei minimiert werden, da dies die Freisetzung der PTV aus den Rückständen in unnatürlicher Weise beeinflussen kann.

Bildnachweis:

[115] PENNINGTON, J. C. et al. (2003): Distribution and fate of energetics on DoD test and training ranges: interim report 3. ERDC TR-03-2	Seite 9 oben
[488] HEWITT, A. D. et al. HEWITT, A. D. et al. (2007): Protocols for Collection of Surface Soil Samples at Military Training and Testing Ranges for the Characterization of Energetic Munitions Constituents. - ERDC/CRREL TR-07-10	Seite 9 unten
[394] PENNINGTON, J. C. et al. (2001): Distribution and fate of energetics on DoD test and training ranges: interim report 1. ERDC TR-01-13	Seite 10 oben
[426] BRANNON, J. M. & HAYES, C. A. (2003): Fate and transport parameters, Chapter 6. – In: PENNINGTON, J. C. (2003): Distribution and fate of energetics on DoD test and training ranges: Interim Report 3 ERDC TR-03-2	Seite 10 unten

