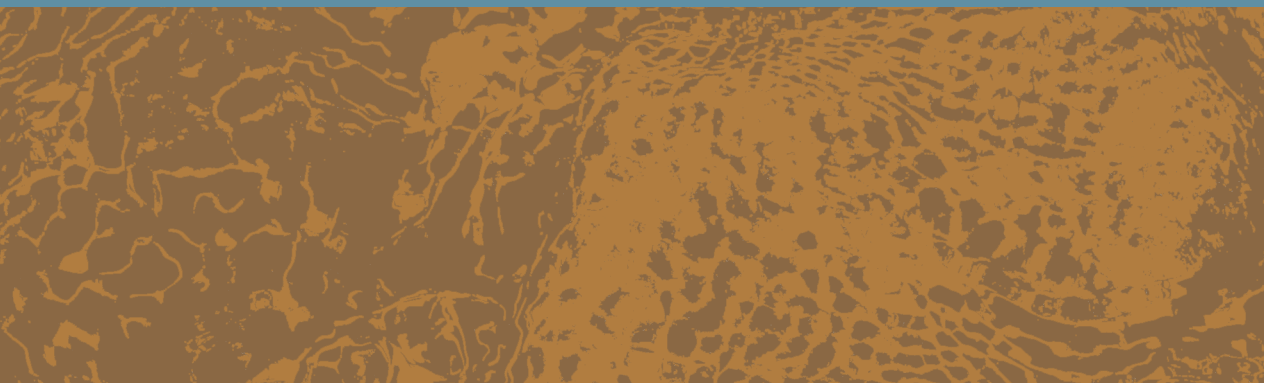




Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.6

**– Fachliche Hintergrundinformationen –
Exemplarische Untersuchung von Beutemunition**





Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen Anhang 2.6

**– Fachliche Hintergrundinformationen –
Exemplarische Untersuchung von Beutemunition**

Impressum

Arbeitshilfe für die Untersuchung von Sprengplätzen – Anhang 2.6 Exemplarische Untersuchung von Beutemunition

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 24

Stand:

September 2009

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

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5
1 Einführung	6
2 Probenbeschaffung	8
3 Chemisch-analytische Untersuchungsmethoden	9
4 Ergebnisse und Interpretation	18
5 Diskussion	20
6 Fehlerbetrachtung	21
7 Ausblick	22
8 Dank	23

Zusammenfassung

Bei einem nicht unerheblichen Teil der Munition, die nach dem 2. Weltkrieg (2. WK) auf Sprengplätzen vernichtet worden ist, handelt es sich um „Beutemunition“ bzw. um „ausländische Munition“ in weiterem Sinne. Vorliegender Anhang 2.6 informiert über die Ergebnisse von stichprobenhaften Untersuchungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung der Hauptladungen. Insbesondere sollte hierbei geklärt werden, ob mit „exotischen“ Streckmitteln, Füll- oder Zusatzstoffen gerechnet werden muss, die außerhalb des üblichen Parameterumfangs liegen.

Drei Viertel der 23 überprüften Proben waren zu wesentlichen Anteilen (zwischen 74% und 100% der Gesamtfüllmenge) mit „klassischen Sprengstoffen“ gefüllt, vorrangig mit TNT. Nur zwei Proben enthielten Pikrinsäure, lediglich eine Probe eine Mischung aus TNT und Hexogen (russische Panzergranate).

Die auf 100% fehlenden Anteile der Ladungen sind entweder Verbindungen, die nicht in Methanol löslich oder nicht mittels HPLC nachweisbar sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich hierbei um anorganische Salze (z. B. Ammoniumnitrat) handelt, deren Umweltgefährdungspotenzial vernachlässigbar gering ist.

Bei dem restlichen Viertel der Proben handelte es sich um Kampfmittel, die nur untergeordnet (weniger als 50%) einen der „klassischen“ Sprengstoffe als Ladung enthielten. Stattdessen dominierten hier aktive Streckmittel wie Nitrat, vermutlich in Form von Ammoniumnitrat oder Calciumnitrat, die auch im Deutschen Reich in großen Mengen Verwendung gefunden haben.

Eine amerikanische Probe wurde als Übungsgranate identifiziert. Sie enthielt eine nicht explosible Füllung aus Sulfat, vermutlich in Form von Gips oder Schwerspat.

In keiner der 23 aus mindestens acht Ländern stammenden Proben fanden sich Hinweise auf Zusatzstoffe, die aus Umweltgesichtspunkten relevant wären. Somit ist auf Sprengplätzen, die auch zur Vernichtung von Beutemunition verwendet wurden, bei der Erkundung keine Modifizierung des üblichen Parameterumfangs erforderlich.

Bei der vorliegenden Studie handelte es sich um eine exemplarische Untersuchung. Die innerhalb des vorgegebenen engen Zeitraums beschaffbaren Proben waren zwar sicherlich nicht im statistischen Sinn repräsentativ für eine „ganze Sprengstoffnation“. Jedoch traten in keiner einzigen Probe Hinweise auf exotische Zusatzstoffe auf. Es ist deswegen davon auszugehen, dass auch andere Proben keine abweichenden Ergebnisse liefern würden. Statistisch abgesicherte Ergebnisse ließen sich nur mit Reihenuntersuchungen an einer größeren Anzahl von Beutemunitionsproben gewinnen.

Abschließend ist noch darauf hinzuweisen, dass es kein analytisches Verfahren gibt, mit dem in einem Analysengang alle prinzipiell möglichen Zusatzstoffe erfassbar wären. Es ist folglich nicht auszuschließen, dass durch die Wahl des Extraktions- und Analyseverfahrens (Methanol/HPLC) einzelne (organische) Munitions-Inhaltsstoffe nicht erfasst werden konnten. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch als sehr gering einzuschätzen.

1 Einführung

Ein nicht unerheblicher Anteil der Munition, die nach dem 2.WK in Bayern und auch in anderen Bundesländern vernichtet worden ist, entfiel auf Munition aus besetzten Ländern. Diese Kampfmittel werden häufig als „Beutemunition“ bezeichnet. In Bayern lag die Größenordnung wohl bei einigen Zehntausend Tonnen. So waren z. B. im Regensburger Großraum während des Kriegs allein fünf Beutemunitionslager in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander eingerichtet worden, in denen ausschließlich derartige Kampfmittel aufbewahrt wurden. Verschiedene Dokumente der StEG belegen, dass in Bayern vor allem die Herkunftsländer Polen, Russland, Jugoslawien, Frankreich, Italien, England und Tschechien eine Rolle spielten. Nicht selten handelt es sich hierbei um Kampfmittel, die bereits vor, im oder kurz nach dem 1.WK hergestellt worden sind.

Im Idealfall wurden als Geschoßladung Edelsprengstoffe verwendet. Nach einsetzender Rohstoffknappheit hat man diese im Deutschen Reich entweder durch Ersatzsprengstoffe ersetzt (auch anteilig) oder mit „Aktiven Streckmitteln“ oder „Nicht aktiven Füllmitteln“ gemischt. Hierdurch konnte der Munitionsausstoß erhöht werden. Die Verringerung der Leistungsfähigkeit der Geschoßladung wurde hierbei hingenommen. Darüber hinaus fanden Zusatz- bzw. Hilfsstoffe Verwendung, wie z. B. das zur Phlegmatisierung verwendete Montanwachs. Es ist davon auszugehen, dass auch in „Beutemunitionsländern“ Engpässe in der Sprengstoffproduktion auftraten. Die dort beschrittenen Lösungswege sind bisher jedoch nicht überliefert.

Komponenten von Geschoßladungen (Hauptladung) im 2.WK im Deutschen Reich [292]:

Edelsprengstoffe: TNT, Nitropenta, Hexogen; (Pikrinsäure, Hexyl, Tetryl)

Sonstige Sprengstoffe / Ersatzsprengstoffe: Dinitrobenzol, Trinitroanilin, Trinitroanisol, MAN-Salz (Methylammoniumnitrat), PH-Salz (Ethylendiamindinitrat), Nipolit (Mischung aus NC, DEGDN und PETN), Mono- Di-, Trinitronaphthalin, Trinitroxylol (TNX)

Aktive Streckmittel: Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Calcium-Natrium-Nitrat

Nicht aktive Füllstoffe: Natriumchlorid (Steinsalz), Kaliumchlorid, Si-Stoff (vermutlich handelte es sich hierbei um amorphe Kieselsäure)

Zusatz-/Hilfsstoffe: z. B. Phlegmatisierungswachs (Montanwachs)

Die hier genannten Begriffe werden in damaligen Dokumenten nicht einheitlich gebraucht! Der Begriff „Ersatzsprengstoff“ wurde meist synonym zu „Sonstige Sprengstoffe“ verwendet.

Ziel des Teilprojekts war es, stichpunktartig die Füllungen ausgewählter Beutemunitionsproben zu untersuchen. Hierbei waren zwar prinzipiell keine neuen bzw. bisher unbekannten Edel- oder Ersatzsprengstoffe zu erwarten. Jedoch war nicht auszuschließen, dass (evtl. länderspezifische) Zusatz- oder Hilfsstoffe, Streckmittel oder Füllstoffe verwendet worden sind, die bisher unberücksichtigt geblieben sind. Diese wären dann - sofern sie umweltrelevant sind - bei der Untersuchung eines Sprengplatzes im Parameterumfang einzubeziehen.

Neben Munition aus den oben genannten Ländern findet man auf Sprengplätzen oder munitionsbelasteten Flächen auch Munition aus Ungarn, Schweden und den USA. Ungarn und Schweden haben deutsche Munition in Lizenz mit eigenen Sprengstoffen befüllt. Zum Teil wurden die Kampfmittel sogar von der Wehrmacht selbst verwendet. Dies erklärt ihr Vorkommen auf deutschen Sprengplätzen. Zumindest für Bayern liegen Hinweise vor, dass US-Truppen sich bei den Vernichtungen der deutschen Bestände auch eines Teils ihrer US-Munition „mit entledigten“. Daher kann auf Sprengplätzen, die zunächst US-genutzt bzw. von US-Truppen mitbenutzt wurden, auch mit amerikanischer Munition gerechnet werden. Dies hat die Studie berücksichtigt und auch Proben dieser Länder überprüft, obwohl es sich hierbei im Sinne üblicher Definitionen nicht um „Beutemunition“ sondern um „ausländische“ Munition gehandelt hat.

Herkunftsland	Probenanzahl
Polen	0
Russland	1
Jugoslawien	0
Frankreich	4
Italien	4
Tschechien	4
England	4
Ungarn	1
Schweden	1
USA	2
unbekannt	2
gesamt	23

Tab. 1: Untersuchte Beutemunitionsproben

2 Probenbeschaffung

Bei der Beschaffung der Proben halfen die Räumdienste der Länder. Dennoch ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten:

- Nicht alle Bundesländer verfügen über die technischen Voraussetzungen, Probenmaterial zur Verfügung stellen zu können (Sägen).
- Bestimmte Beutemunitionstypen werden aus Sicherheitsgründen nicht gesägt (dies wird in den Bundesländern unterschiedlich gehandhabt).
- Teilweise sind die Räumdienste privatisiert, sodass in manchen Fällen keine Zusammenarbeit möglich war.
- Seit einigen Jahren finden in Deutschland kaum mehr größere Räummaßnahmen statt. Das Munitionsaufkommen ist entsprechend stark zurückgegangen. Die Lagerbestände sind durch fortschreitende Vernichtung bzw. Delaborierung reduziert worden.

Von bestimmten Beutemunitions-Ländern waren daher im vorgegebenen Zeitraum keine oder weniger Proben als geplant beschaffbar, sodass sich die Auswahl insgesamt auf Munition beschränken musste, die vorrätig war.

Die Tabellen 1 und 2 zeigen die insgesamt beschafften Proben. Sieben stammen aus Sachsen-Anhalt, acht aus Hessen, vier aus Baden-Württemberg und vier aus Bayern. Die Beprobung führten die KBD's der Länder nach dem Aufsägen der Munition durch Ausklopfen oder Herauskratzen des Sprengstoffs durch. Beprobt wurde jeweils nur die Hauptladung. Zündverstärker (häufig auch als Booster, Detonator oder Verstärkungsladung bezeichnet), waren nicht relevant, da die Mengen gegenüber der Hauptladung vernachlässigbar gering sind. Verstärkungsladungen liegen in der Zündkette zwischen Zünder bzw. Sprengkapsel und der Hauptladung. Sie sind erforderlich, um die (träge) Hauptladung zu initiieren. Verwendung finden hierfür z. B: Hexogen, Nitropenta, TNT, Tetryl oder Pikrinsäure in Form von gepressten, zylindrischen Sprengkörpern.

3 Chemisch-analytische Untersuchungsmethoden

Das chemische Untersuchungskonzept war in erster Linie auf den Nachweis von organischen Zusatzstoffen ausgerichtet, da diese gegenüber anorganischen Verbindungen in der Regel eine größere Umweltrelevanz aufweisen. Demzufolge wurde das universell einsetzbare Lösemittel Methanol in Kombination mit der HPLC als Untersuchungsverfahren gewählt. Weitere nasschemische Untersuchungen, die zur Quantifizierung des eventuellen anorganischen Restgehalts erforderlich gewesen wären, schienen angesichts der Aufgabenstellung nicht relevant und wurden daher nicht durchgeführt. Die Addition der bestimmten Parameter ergibt daher nicht immer 100%.

Zunächst wurde je ein Körnchen des Probenmaterials (dies entspricht etwa 20-30 mg) mit 20 ml Methanol versetzt und im Ultraschallbad für 15 Minuten extrahiert. Hierbei erwärmt sich der Extrakt gewöhnlich, was zu einer Erhöhung des Lösevermögens für bestimmte Verbindungen führen kann. Die Proben wurden dann über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt.

Für die Versuche wurde das klassische Lösemittel Methanol verwendet. Es vermag prinzipiell eine Vielzahl von polaren und unpolaren organischen Verbindungen zu lösen. So sind sämtliche rüstungsspezifischen Zielsubstanzen (Explosivstoffe, Metaboliten und Stabilisatoren) mittels Methanol gut lösbar. Nicht oder schlecht extrahiert werden dagegen hochmolekulare Verbindungen wie Nitrocellulose, Fette oder Wachse. So ist zum Beispiel das im 2. WK häufig verwendete Montanwachs in Methanol nicht lösbar. Weitgehend unlöslich sind auch Sand oder Sägespäne, die bei Sprengstoffknappheit zugemischt worden sein können. In welchem Umfang sich anorganische Salze, wie z. B. Steinsalz oder Ammoniumnitrat, die im Deutschen Reich häufig als Streckmittel bzw. Füllstoff den Sprengstoffen beigemischt wurden, in Methanol lösen, ist nicht bekannt.

Bildet sich unmittelbar nach der Zugabe von Methanol im Extrakt ein Niederschlag bzw. Bodensatz, so deutet dies in der Regel auf das Vorhandensein von nicht-methanol-löslichen Verbindungen hin. Bildet sich ein flockiger Niederschlag erst beim Abkühlen (im Kühlschrank), so deutet dies darauf hin, dass Bestandteile der Probe zwar im warmen, jedoch nicht in kaltem Methanol lösbar sind.

Zur quantitativen Bestimmung der Inhaltsstoffe wurden die Methanol-Extrakte zunächst mit Methanol/Wasser (1/1) im Verhältnis 1:100 verdünnt. Die Extrakte wurden dann zur Suche nach unbekannten Substanzen einem Screening an der HPLC mit Diodenarraydetektion unterzogen. Hierbei handelt es sich um eine Übersichtsanalyse mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. Substanzen, mit deren Vorhandensein zu rechnen war (Hauptparameter), wurden parallel zum Screening quantitativ bestimmt. Die Substanzidentifizierung erfolgte zusätzlich über das UV-Spektrum. Zur Kalibrierung dienten Referenzsubstanzen. Zur quantitativen Bestimmung von Pikrinsäure führte das Labor einen separaten HPLC-Lauf durch. Im Fall, dass im HPLC-Chromatogramm weitere unbekannte Substanzen auftreten würden, waren vertiefte Untersuchungen mittels GC-MSD (Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor) vorgesehen.

Tab. 2: Untersuchte Beutemunitionsproben

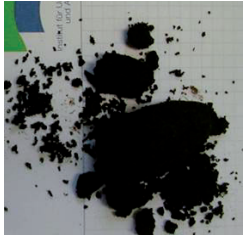
Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM1	Tschechien / KBD Sachsen- Anhalt	28 cm Minen- sprenggranate 1914 SKODA	Extrakt hellbraun gefärbt; 100 % TNT ; keine weiteren Peaks	kein Munitionsbild vorhanden 
BM2	Tschechien / KBD Sachsen- Anhalt	15 cm Sprenggranate	Extrakt farblos; etwas unlöslicher Bodensatz 83 % TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM3	Tschechien / KBD Sachsen- Anhalt	8 cm Sprenggranate	Extrakt farblos 94 % TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM4	Jugoslawien			kein Probenmaterial beschaffbar
BM5	Jugoslawien			kein Probenmaterial beschaffbar
BM6	Jugoslawien			kein Probenmaterial beschaffbar
BM7	Polen			kein Probenmaterial beschaffbar
BM8	Polen			kein Probenmaterial beschaffbar
BM9	Polen			kein Probenmaterial beschaffbar

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM10	Frankreich/ KBD Hessen	10 kg Bombe; ohne Zünder	kein Bodensatz 91 % TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM11	Frankreich/ KBD Hessen	3,7 cm Sprenggranate vermutl. mit Pikrinsäure gefüllt	Extrakt gelb gefärbt; 89 % Pikrinsäure ; keine weiteren Peaks	 
BM12	Frankreich / KBD Sachsen- Anhalt	15 cm Sprenggranate	Extrakt hellbraun gefärbt; etwas unlöslicher Bodensatz 88 % TNT ; keine weiteren Peaks	 

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM13	Großbritannien/ England/ KBD Hessen	25 Pound Gr.; (ca. 9 cm)	kein Bodensatz 105 % TNT ; keine weiteren Peaks	  innen Zündverstärkungsladung
BM14	Großbritannien/ England// KBD Hessen	2 inch Wurfgranate (ca. 5 cm)	kein Bodensatz 74 % TNT ; keine weiteren Peaks	  Zünder ist vorne links; flügelstabilisiert
BM15	Großbritannien/ England/ KBD Sachsen- Anhalt	3,7 cm Panzergranate	Extrakt gelb gefärbt; etwas unlöslicher Bodensatz 32 % Pikrin- säure, 3 % Am- monium, 34% Nitrat ; keine weiteren Peaks	kein Munitionsbild vorhanden 

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM16	Ungarn / KBD Baden- Württemberg	8 cm Wurfgranate	kein Bodensatz; Extrakt gelblich 96 % TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM17	Ungarn			kein Probenmaterial beschaffbar
BM18	Ungarn			kein Probenmaterial beschaffbar
BM19	Italien/ KBD Hessen	6,5 cm Sprenggranate	etwas unlöslicher Bodensatz; 93 % TNT ; keine weiteren Peaks	  innen Sprengkapsel bzw. Verstärkerladung (nicht beprobt)
BM20	Italien/ KBD Bayern	6,5 cm Panzergranate	Extrakt hellbraun gefärbt; etwas unlöslicher Bodensatz; 80 % TNT ; keine weiteren Peaks	 

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM21	Italien/ KBD Bayern/	6,5 cm Sprenggranate	Extrakt farblos 100 % TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM22	Russland/ KBD Hessen	2,3 cm Panzergranate	kein Bodensatz 51% TNT / 39 % RDX ; keine weiteren Peaks	 
BM23	Russland			kein Probenmaterial beschaffbar
BM24	Russland			kein Probenmaterial beschaffbar
BM25	USA/ KBD Hessen	7,5 cm Granate (Blindgänger) mit Booster (nicht beprobt)	im Extrakt weißer flockiger Nieder- schlag; kein Peak im HPLC-Chroma- togramm ; 0,4% Ammon- ium, 44% Sulfat	 
BM26	Schweden/ KBD Hessen	40 mm Granate (Bofors) für Flak 28-Kanone; links Detonator, rechts Sprengladung	kein Bodensatz 90% TNT ; keine weiteren Peaks	 

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM27	unbekannt/ KBD Bayern	7,5 cm Sprenggranate	Extrakt braunrot gefärbt; etwas unlöslicher Bodensatz; 96% TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM28	unbekannt/ KBD Bayern	9,5 cm Sprenggranate	Extrakt hellbraun gefärbt; 53% TNT 6% Ammonium 14% Nitrat ; keine weiteren Peaks	 
BM29	Tschechien / KBD Sachsen- Anhalt	30,5 cm Panzergranate	Extrakt leicht milchig, opalisierend; 101% TNT ; keine weiteren Peaks	 
BM30	Großbritannien/ England / KBD Sachsen- Anhalt	8,8 cm Schrapnellgra- nate	Extrakt gelb gefärbt; 87 % Pikrinsäure ; keine weiteren Peaks	kein Munitionsbild vorhanden 
BM31	Tschechien / KBD Sachsen	15 cm Sprenggranate		keine zeitgerechte Übergabe möglich

Proben- bezeichnung	Herkunftsland/ Bezugsquelle	Munitionsart / Kaliber	Inhalt	Abbildung
BM32	Italien / KBD Baden- Württemberg	7,5 cm Sprenggranate	Füllung augen- scheinlich stark zersetzt; Extrakt hellbraun gefärbt; Extrakt enthielt braunen unlöslichen Rückstand; 26% TNT 13% Ammo- nium, 47 % Nitrat ; keine weiteren Peaks	 
BM33	Frankreich / KBD Baden- Württemberg	8 cm Wurfgranate	29 % TNT 23 % Ammonium 59 % Nitrat ; keine weiteren Peaks	 
BM34	USA / KBD Baden- Württemberg	7,5 cm Sprenggranate	Extrakt gelb gefärbt; 101% Pikrinsäure ; keine weiteren Peaks	 

Mittels HPLC sind prinzipiell alle Verbindungen detektierbar, die ultraviolette Strahlung absorbieren, d. h. ein so genanntes Chromophor im Molekül tragen. Als Chromophor (griech. *Farbträger*) bezeichnet man den Teil eines Farbstoffs, in dem anregbare Elektronen verfügbar sind. Bei anorganischen Farbstoffen sind dies teilgefüllte innere Elektronenschalen der Übergangsmetalle (Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer). In organischen Farbstoffen sind es meist Systeme aus konjugierten Doppelbindungen. Zu den Chromophoren zählen u. a. Verbindungen, die einen aromatischen Ring enthalten (wie die Nitroaromaten), jedoch auch Verbindungen mit Nitrogruppen (alle Sprengstoffe). Schlechter detektierbar sind dagegen aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Zu den standardmäßig mittels HPLC erfassten Parametern zählen Nitropenta (NP), Hexogen (RDX), Oktogen (HMX), das Hexogen-Abbauprodukt Mononitroso-RDX (MNX), die Nitroaromaten 2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT), 2,6-Dinitrotoluol (2,6-DNT), 1,3,5-Trinitrobenzol (TNB), 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-A-4,6-DNT), 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-A-2,6-DNT), 3,5-Dinitroanilin (3,5-DNA), Pikrinsäure und Tetryl, die Nitratester Nitroglycerin, DEGN und EGDN sowie (Pulver)-Stabilisatoren wie Diphenylamin, Acardite und Centralite.

Tab. 2 zeigt die beschafften Proben sowie die Ergebnisse in der Übersicht. Angaben über 100 % sind darauf zurückzuführen, dass sich übliche Fehlerquoten bei den erforderlichen hohen Verdünnungen aufaddieren können. Die Ergebnisse waren ursprünglich in g/kg angegeben, werden aber aus Gründen der besseren Anschaulichkeit in % dargestellt.

4 Ergebnisse und Interpretation

Die Ergebnisse bestätigen im Wesentlichen die bisherigen Vermutungen bzw. Kenntnisse.

Nahezu drei Viertel der Proben (17 von 23) waren zu wesentlichen Anteilen (zwischen 74% und 100% der Ladung) mit „klassischen Sprengstoffen“ gefüllt. Bei 14 dieser Proben (82%) handelte es sich um **TNT**, bei zwei Proben (11%) um **Pikrinsäure** (Trinitrophenol). Lediglich eine Probe, die russische 2,3 cm Panzergranate, enthielt eine **Mischung aus TNT** und dem relativ modernen Sprengstoff **Hexogen**. Jedoch konnten in keiner dieser Proben Hinweise auf Zusatzstoffe gefunden werden, die aus Umweltgesichtspunkten relevant wären. Die restlichen Anteile der Füllungen dieser Kampfmittel (die auf 100% fehlenden Anteile) bestehen daher aller Wahrscheinlichkeit nach:

- aus Verbindungen, die nicht in Methanol löslich sind. Hierauf deuten die unlöslichen Bodensätze in den Proben BM2, BM12, BM15, BM19, BM20 und BM27 hin,
- aus organischen Verbindungen, die zwar in Methanol löslich sind, jedoch nicht auf UV-Strahlung reagieren und damit nicht mittels HPLC nachweisbar sind (also kein Chromophor tragen),
- und / oder (in vermutlich sehr geringem Umfang) aus in Methanol löslichen, durch UV-Licht jedoch nicht anregbaren anorganischen Substanzen, die ebenfalls mittels HPLC nicht nachweisbar sind.

Der restliche Teil (4 von 23 Proben) enthielt nur untergeordnet (< 53 % der Gesamtfüllmenge) einen der „klassischen“ Sprengstoffe als Füllstoff. Hierbei handelt es sich um:

- die 9,5 cm Sprenggranate unbekannter Herkunft (BM28) mit lediglich 53% TNT. Die Füllung war auch visuell auffällig (erdiges, rötlich-braunes Aussehen),
- die französische 8 cm Wurfgranate (BM33) mit nur 29% TNT. Die Füllung war dem Augenschein nach unauffällig,
- die italienische 7,5 cm Sprenggranate (BM32) mit lediglich 26 % TNT. Die Füllung war hier auf Grund der schwarzen Farbe und des „schlechten Zustands“ als sehr auffällig zu bezeichnen,
- und die englische 3,7 cm Panzergranate (BM15) mit lediglich 32 % Pikrinsäure. Der Sprengstoff war hier gelblich, jedoch visuell nicht als auffallend zu bezeichnen.

Neben diesen vier auffälligen Proben nahm auch die blind gegangene amerikanische 7,5 cm Granate (BM25) eine Sonderrolle ein. Hier konnte mittels HPLC keiner der üblichen Sprengstoffe und auch kein weiterer Peak nachgewiesen werden. Der wesentliche Anteil der Füllung war auch offensichtlich nicht in kaltem Methanol löslich, da sich sofort ein flockiger Niederschlag bildete.

Da der Hauptbestandteil dieser fünf Proben mittels HPLC nicht geklärt werden konnte, bestand der Verdacht auf Streckmittel oder Ersatzsprengstoffe in Form von anorganischen Salzen. Daraufhin hat das *Büro für Altlastenerkundung und Umweltforschung Dr. R. Haas* die *Fa. Wartig Chemieberatung*, Marburg, mit ergänzenden Untersuchungen auf Ammonium, Nitrat, Chlorid und Sulfat beauftragt. Die Ergebnisse, die in der Tab. 3 zusammengestellt sind, bestätigten die Vermutungen.

Probe	BM15	BM25	BM28	BM32	BM33
NH ₄ ⁺	27	0,4	57	132	226
Cl ⁻	n. n	n. n	n. n	n. n	n. n
NO ₃ ⁻	335	nn	143	472	588
SO ₄ ²⁻	n. n	435	n. n	n. n	n. n

Tab. 3: Ergänzende Nachuntersuchung relevanter Proben auf Anionen. Ergebnisse im [g/kg]

Vier der fünf Proben (BM15, BM28, BM32 und BM33) bestehen zu erheblichen Anteilen aus Nitrat. Erfahrungsgemäß dürfte es sich vorrangig um Ammoniumnitrat handeln, jedoch sind auch (zumindest Anteile) in Form von Natrium-, Kalium- und/oder Calciumnitrat denkbar. Nitrate, vorrangig Ammoniumnitrat, wurden auch im Deutschen Reich als Ersatzsprengstoffe bzw. Streckmittel in großen Mengen verwendet. Übliche Mischungen waren nach [243] z. B.

- Fp.¹ 30/70 mit 30% TNT und 70% Ammoniumnitrat,
- Fp. 30/70 C mit 30% TNT und 70% Calciumnitrat oder auch
- Fp. 30/35/35Na mit 30% TNT, 35% Ammoniumnitrat und 35 % Natriumnitrat.

Im Deutschen Reich nicht bekannt ist dagegen die Mischung aus Pikrinsäure und einem Nitrat-Salz, wie sie in der englischen 3,7 cm Panzergranate (BM15) angetroffen wurde.

Die amerikanische 7,5 cm Granate (BM25) enthielt 44% Sulfat. Wahrscheinlich handelte sich bei dem weißen, flockigen Niederschlag um Calciumsulfat (Gips) oder Bariumsulfat (Schwerspat). Es dürfte sich folglich um eine Übungsgranate gehandelt haben, da die vermutlichen Inhaltsstoffe keine Explosivstoffe sind.

Auch in den Proben, die von Ersatzsprengstoffen bzw. Streckmitteln dominiert sind, fanden sich keine Hinweise auf bisher nicht bekannte umweltrelevante Zusatzstoffe, Streckmittel oder Ersatzsprengstoffe.

¹ Fp. = Füllpulver

5 Diskussion

In keiner der exemplarisch untersuchten Beutemunitionsproben fanden sich Hinweise auf Zusatzstoffe oder Streckmittel, die aus Umweltgesichtspunkten relevant wären. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Anpassung bzw. Erweiterung des üblichen Parameterumfangs für die Untersuchung eines Sprengplatzes, auf dem auch Beutemunition vernichtet worden ist, nach derzeitigem Kenntnisstand nicht erforderlich ist. Die Nitrate bzw. das Ammoniumnitrat weisen mit 1.877 g/l (20°C) eine sehr hohe Wasserlöslichkeit auf und sind daher auf einem Sprengplatz als Untersuchungsparameter nicht relevant.

6 Fehlerbetrachtung

Im Rahmen des Teilprojekts wurden nur einige wenige Beutemunitionsproben exemplarisch auf ihre Inhaltsstoffe untersucht. Es ist anzunehmen, dass die innerhalb des vorgegebenen engen Zeitraums beschaffbaren Proben im statistischen Sinn nicht repräsentativ für die jeweilige „ganze Sprengstoffnation“ sind. Allerdings traten in keiner einzigen Probe Hinweise auf Zusatzstoffe auf, die außerhalb des typischen Parameterumfangs liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass andere Proben abweichende Ergebnisse liefern können, wird vor diesem Hintergrund als sehr gering bewertet.

Abschließend ist noch darauf hinzuweisen, dass es kein analytisches Verfahren gibt, mit dem in einem Analysengang alle prinzipiell möglichen Zusatzstoffe erfassbar wären. Es ist folglich nicht auszuschließen, dass durch die Wahl des Extraktions- und Analyseverfahrens (Methanol/HPLC) einzelne, möglicherweise relevante (d. h. vorrangig organische) Munitions-Inhaltsstoffe nicht erfasst wurden. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch als sehr gering einzuschätzen.

7 Ausblick

Soll eine höhere Belastbarkeit der Ergebnisse erreicht werden, so wären Reihenuntersuchungen an einer größeren Anzahl von Beutemunitionsproben durchzuführen. Hierbei könnte versucht werden, Munitionsproben aus den noch fehlenden Ländern Polen, Jugoslawien und ggf. Russland zu beschaffen.

Auf Grund der stark abnehmenden Zahlen der Räumprojekte in Deutschland wäre dafür aber eine längerfristige Zusammenarbeit mit relevanten KDBs der Länder Voraussetzung.

8 Dank

Wir bedanken uns bei den Kampfmittelbeseitigungsdiensten der Länder für die Kooperationsbereitschaft und das große Interesse, das dem Vorhaben entgegen gebracht worden ist. Besonderer Dank für die reibungslose Zusammenarbeit gilt den Ländern, die Probematerial zur Verfügung stellen konnten.

Bildnachweis:

SCHWENDNER, A.	Seite 10 - 12 Seite 13 (BM19, BM20) Seite 14 Seite 15
Regierungspräsidium Stuttgart, Kampfmittelbeseitigungsdienst Baden-Württemberg	Seite 13 (BM16) Seite 16

