

Rüstungsaltslasten

– Einschätzung des Gefährdungspotentials auf dem Wasserpfad

R. Haas

Dr. R. Haas, Freiberuflicher Chemiker, Hohe Leuchte 8a, D-W-3550 Marburg

Zusammenfassung. Die Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltslasten wird mehrstufig durchgeführt, mit dem Ziel, eine Beschreibung des Gefährdungspotentials zu erhalten, das von der Rüstungsaltslast ausgeht:

1. Erfassung und Erkundung,
2. Orientierende Voruntersuchungen,
3. Detailuntersuchungen.

Neben den aus Stufe 1 ermittelten Substanzen sind weitere Stoffe zu erwarten:

- Nebenprodukte aus der Produktion
- chemische und mikrobielle Umwandlungsprodukte
- Ersatzstoffe und Hilfsstoffe.

Aus diesem Spektrum muß eine Auswahl von Stoffen getroffen werden, die repräsentativ für den Standort ist. – Probenahme und Probenaufbereitung sowie die chemisch-analytischen Untersuchungen werden beschrieben. Die zeitlichen Konzentrationsschwankungen bei Wasserproben und der sich daraus ergebende Forschungsbedarf werden dargestellt.

1 Einleitung

Die Gefährdungsabschätzung von Rüstungsaltslasten wird *mehrstufig* durchgeführt:

- In der ersten Stufe – **Erfassung und Erkundung** – wird eine Rekonstruktion der Betriebsabläufe und eine erste Einschätzung des Gefährdungspotentials durchgeführt.
- Ist ein Gefährdungspotential erkennbar, werden in Stufe 2 – **Orientierende Voruntersuchungen** – Wasser- und Bodenproben entnommen und chemisch-analytisch untersucht.
- Mit wachsendem Kenntnisstand schließen sich **Detailuntersuchungen** an.

Ziel dieser Maßnahme ist eine Beschreibung des Gefährdungspotentials, das von der Rüstungsaltslast ausgeht. Erst dann können sinnvolle Sanierungsmaßnahmen durchgeführt werden.

In Stufe 1 werden jedoch nicht alle *potentiell kontaminierten Bereiche* aufgefunden. Aufgrund der zunehmenden heterogenen Verteilung von Produktionsrückständen ergeben sich große Probleme bei der Entnahme von Bodenproben. Hier sei auf die Ausführungen in [1,2,3] verwiesen. Auch bei der Homogenisierung des Probengutes ist mit großen Streubreiten zu rechnen [3,4]. Weiterhin werden bei der chemisch-analytischen Untersuchung oft zufällig weitere umweltrelevante Substanzen entdeckt [5].

2 Stoffspektrum

Neben den aus Stufe 1 – Erfassung und Erkundung –, ermittelten, an einem Rüstungsaltslasten-Standort produzierten und verarbeiteten Substanzen sind weitere Stoffe zu erwarten. Hierbei handelt es sich insbesondere um:

1. **Nebenprodukte aus der Produktion.** Im Falle ehemaliger TNT-Fabriken wurden z.B. in Sickerwässern bzw. Feststoffproben aus Schlämmen der Mononitrotoluol-Wäsche bisher qualitativ mehr als 100 Substanzen nachgewiesen und ca. 50 Substanzen mit GC/MS identifiziert. Da es sich zum Teil um stark polare Substanzen handelt (z.B. aromatische Amine, Nitrosulfonsäuren etc.), bereitet die Identifizierung und quantitative Bestimmung auch heute noch große analytische Probleme [3,6,7].

2. **Chemische Umwandlungsprodukte.**

Hier sind z.B. 3,4-Dinitrotoluol aus 2,4-Dinitrotoluol bzw. Diphenylarsihydroxid und Bis-diphenylarsinoxid aus CLARK I bzw. CLARK II zu nennen [2, 3].

3. **Mikrobielle Umwandlungsprodukte.**

1,3,5-Trinitrobenzol, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol wurden als mikrobielle Metabolite von TNT gefunden [2, 3].

4. **Eingesetzte Ersatzstoffe bzw. Verunreinigung der Ausgangsstoffe.** Benzol und Xylol wurden als Ersatzstoffe von Toluol eingesetzt oder lagen als Verunreinigungen vor. Dies führt zu einer Erweiterung des Substanzspektrums um die Nitrierungsprodukte dieser Stoffe [3, 7].

5. **Eingesetzte Hilfsstoffe,** z.B. polychlorierte Biphenyle (PCB) oder polychlorierte Naphthaline (PCN). Diese Hilfsstoffe werden bei Stufe 1 oft nicht erfaßt, so daß sie mehr oder weniger zufällig bei der Untersuchung auf andere Substanzen entdeckt werden [3, 5].

Aus diesem Spektrum muß eine Auswahl von Stoffen für die chemisch-analytischen Untersuchungen getroffen werden; es müssen Substanzen sein, die

- chemisch-analytisch im Spurenbereich erfaßbar sind
- mengenmäßig als Hauptkontaminanten zu erwarten sind
- eine hohe akute bzw. chronische Toxizität besitzen.

Diese Auswahl muß repräsentativ für den Standort sein, sonst ist eine hinreichende Gefährdungsabschätzung aus stofflicher Sicht nicht möglich. Für jeden Standort muß auf der Grundlage der **Erfassung und Erkundung** eine eigene Stoffliste erstellt werden. Zufällig bei der chemisch-analytischen Untersuchung entdeckte Hilfsstoffe sollten kurzfristig in das Untersuchungsprogramm aufgenommen werden.

Ist eine Bestimmung von Einzelsubstanzen nicht möglich, sollte auf Summenparameter (z.B. „Summe aromatische Amine“) ausgewichen werden. Die toxikologische Beurteilung von Summenparametern ist schwierig; hier könnten evtl. biologische Testverfahren (z.B. Mutagenitätstest nach AMES, *Daphnia magna*, *Pseudomonas fluorescens* etc.) zum Einsatz kommen.

3 Probenahme und Probenaufbereitung

Probenahme und Probenaufbereitung müssen auf das zu untersuchende Substanzspektrum abgestimmt werden. So ist z.B. bei der Untersuchung von Wasserproben auf Mononitrotoluole oder Blaukreuzkampfstoffe (CLARK I, CLARK II) eine Konservierung der Proben notwendig. Die Probenaufbereitung muß ebenfalls auf das zu untersuchende Substanzspektrum abgestimmt werden; dies gilt insbesondere für die Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels. Hierbei ist darauf zu achten, daß die zu untersuchenden Verbindungen eine hohe Extraktionsrate besitzen und bei der Probenaufbereitung nicht chemisch verändert werden [3].

Bei einer klaren Wasserprobe ohne Schwebstoffe und einer Konservierung der Proben ist eine hohe Reproduzierbarkeit bei der Probenahme und Probenaufbereitung zu erwarten. Die Schwankungen bewegen sich im Bereich von einigen Prozent. Bei Wasserproben mit Schwebstoffen ist eine Adsorption von Wasserinhaltsstoffen zu erwarten. Hier könnten größere Schwankungen der Analyseergebnisse aufgrund der Heterogenität der Schwebstoffe auftreten. Es ist zu entscheiden, ob die Probe mit Schwebstoffen oder filtriert zu untersuchen ist [2, 3].

4 Chemisch-analytische Untersuchungen

Bei der Untersuchung von Rüstungsaltpasten kommen methodisch zum Einsatz:

- Photometrie (Summenbestimmungen, z.B. für aromatische Amine, Kohlenwasserstoffe)
- Hochdruckflüssigkeitschromatographie (z.B. für Hexogen, Nitropenta, Tetryl, Pikrinsäure, Diphenylamin, Hexanitrodiphenylamin, PAK)
- Kapillar-Gaschromatographie mit ECD bzw. PND (z.B. für Nitroaromaten, Hexogen, polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Naphthaline (PCN, Phthalate)
- Atomabsorptionsspektrometrie (für Kationen und organisch gebundenes Arsen nach spezifischer Probenaufbereitung)
- gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) (für die qualitative Einzelsubstanzidentifizierung bzw. für quantitative Bestimmungen nach der SIM-Methode).

Da sowohl die Methoden als auch die Untersuchungsbedingungen (z.B. Wahl des Eluenten, der Chromatographiesäule und der Meßwellenlänge bei HPLC-Bestimmungen oder Wahl der Kapillarsäule, des Temperaturprogramms und des Detektors bei GC-Bestimmungen) für das zu untersuchende Substanzspektrum optimiert werden, werden jeweils nur Teile des möglichen Kontaminationsspektrums erfaßt. Dies gilt insbesondere auch für Hilfsstoffe, die zufällig gefunden werden können, wenn die analytischen Bedingungen stimmen. So werden z.B. bei der Untersuchung von Proben aus Hexogen-Produktionsstandorten (Hauptkontaminanten Hexogen und Oktogen) mit GC/ECD Stoffe wie PCB erfaßt, während bei der ebenfalls sinnvollen Untersuchung der Proben mit HPLC/UV Stoffe wie PCB nicht erkannt werden [3].

Die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse ist bei Substanzmengen oberhalb der drei- bis fünffachen Nachweisgrenze i.a. besser als 5 %. Im Bereich der Nachweisgrenze steigt der Fehler stark an und kann 30 – 50 % erreichen.

Bei der Auswertung von Ringversuchen zur Bestimmung von Nitroaromaten in Wasser, durchgeführt vom TÜV Hannover, hat sich gezeigt, daß von verschiedenen Labors Ergebnisse erhalten wurden, deren relative Standardabweichungen bei 42 – 59 % liegen [8]. Dieser Umstand ist bei der Beurteilung von Analyseergebnissen zu berücksichtigen.

Analyseergebnisse können nicht isoliert als „Wert“ betrachtet werden. In die Beurteilung eines Analyseergebnisses im Rahmen einer Gefährdungsabschätzung müssen die Bedingungen der Probenahme, der Probenaufbereitung, der Nachweisgrenzen, der Untersuchungsmethoden sowie mögliche Störungen mit einfließen.

5 Zeitliche Konzentrationsschwankungen

Die bei der Entnahme und Aufbereitung von **Bodenproben** auftretenden Schwierigkeiten und Unsicherheiten (z.B. heterogene Verteilung der Schadstoffe, statistische Trefferwahrscheinlichkeit für unsystematische Ablagerungen, Homogenisierungsprobleme) erfordern schon bei der Vorbereitung der Probenahme taktische Maßnahmen (z.B. Schnelltest auf die Hauptkontaminante), um möglichst viele kontaminierte Bereiche aufzufinden und zumindest größenordnungsmäßig die Schadstoffverteilung auf dem Rüstungsaltpasten-Standort abschätzen zu können [2, 3, 4,]. Bei **Wasserproben** entfallen diese Probleme. Die Probenahmestellen sind festgelegt (Grundwassermeßstellen, Brunnen, feste Meßpunkte bei Oberflächengewässern). Bei klaren Wasserproben ist davon auszugehen, daß im ppm-bis ppb-Bereich die zu untersuchenden Substanzen in der Probe homogen verteilt sind.

Es wird jedoch beobachtet, daß die **Absolutgehalte** an Nitroaromaten und aromatischen Aminen in einzelnen Meßstellen **zeitlich starken Schwankungen** unterworfen sind. Dies ist nicht die Ausnahme, sondern die Regel.

Folgende Untersuchungsreihen liegen bis jetzt vor:

- Abschöpf- und Beobachtungsbrunnen an der TRI-Halde in Stadtallendorf, Tiefe 30 m; 4 Meßstellen in unmittelbarer Nähe der Trihalde im Grundwasseranstrom und -abstrom; Untersuchungen auf Nitroaromaten und aromatische Amine in dreimonatlichem Abstand seit 1981
- Drainagewasser der TRI-Halde in Stadtallendorf; Untersuchungen auf Nitroaromaten und aromatische Amine seit 1987 in monatlichem Abstand
- Trinkwasserbrunnen in Stadtallendorf, Tiefe 150 m; Untersuchungen auf aromatische Amine seit 1980 und auf Nitroaromaten seit 1988 in dreimonatlichem Abstand [9]
- Oberflächenwasseruntersuchungen im „Werk Tanne“ seit 1991 auf aromatische Amine und Nitroaromaten
- Meßreihe einer deponienahen Meßstelle in Marburg, Tiefe 8 m; Proben im Abstand von 15 bzw. 30 Minuten entnommen; Untersuchung auf aromatische Amine.

Die Konzentrations-/Zeit-Diagramme der Meßstellen zeigen sowohl für einzelne Nitroaromaten als auch für die polaren aromatischen Amine einen chaotischen Verlauf; es werden Schwankungen bis zum Faktor hundert festgestellt.

Dabei scheint es nach den bisher vorliegenden Befunden unerheblich zu sein, ob es sich um Oberflächenwasser, Drainagewasser oder um Meßstellen verschiedener Tiefe handelt. Die Ursache der zeitlichen Varianz der Schadstoffbelastungen ist bisher nicht erklärbar; verwirrend ist außerdem der Befund, daß stark schwankende Konzentrations-/Zeit-Kurven auf sehr unterschiedlichen zeitlichen Ebenen (15 Minuten bis 3 Monate) erhalten werden.

Bei der o.g. Untersuchung der deponienahen Meßstelle in Marburg wurde festgestellt, daß der Konzentrations-/Zeit-Verlauf an aromatischen Aminen stark schwankte, während die gleichzeitig elektrochemisch bestimmten Werte für Temperatur, pH-Wert und spezifische elektrische Leitfähigkeit erwartungsgemäß einem Grenzwert zustreben [10]. Die Abbildung zeigt beispielhaft den Konzentrationsverlauf an aromatischen Aminen in vier Trinkwasserbrunnen in Stadtallendorf über einen Zeitraum von 8 Jahren (→ Abb.).

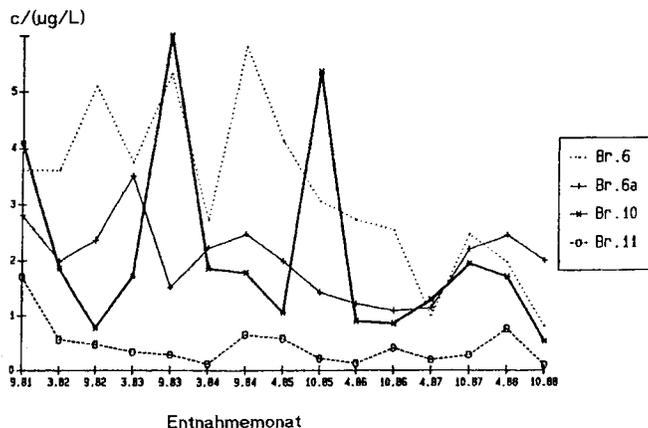


Abb.: Konzentrationsverlauf an aromatischen Aminen in vier Trinkwasserbrunnen in Stadtallendorf über einen Zeitraum von 8 Jahren

Während die Absolutgehalte zeitlich starken Variationen unterworfen sind, sind jedoch die Relativgehalte einzelner Schadstoffe vergleichbar [2, 3]. Um Abhängigkeiten einzelner Parameter (z.B. Nitroaromaten) einer Meßstelle untereinander vergleichbar darzustellen zu können, wurde ein Computerprogramm entwickelt, mit dem eine graphische Darstellung normierter Werte möglich ist und Datenmatrices bis 10 000 Einzeldaten verarbeitet werden können [11]. Bei der graphischen Darstellung von Relativgehalten vieler Meßwerte einzelner Substanzen in einer Meßstelle wurden mit diesem Programm z.B. Anhängigkeiten zwischen Dinitrotoluolen, TNT und aromatischen Aminen bei Meßstellen nahe der TRI-Halde erkannt [11]. Dies ist bedeutsam, da die Aussagekraft des Summenparameters „Aromatische Amine“ seit Jahren Gegenstand von Diskussionen ist.

Hier besteht Forschungsbedarf. Bis zur Klärung dieser starken zeitlichen Konzentrationsschwankungen müssen im Rahmen einer Gefährdungsabschätzung von Rüstungsalasten folgende Forderungen gestellt werden:

1. Es sind möglichst geringe Nachweisgrenzen zu erreichen; auch kleinste nachgewiesene Schadstoffmengen können bedenklich sein, da wesentlich höhere Konzentrationen dieser Stoffe erreicht werden können. Solange der Grund der Schwankungen unklar ist, besteht die Möglichkeit, daß Konzentrationsspitzen nicht erfaßt werden.
2. Jede Meßstelle muß mehrfach beprobt werden. Eine zweimalige Beprobung erscheint, auch bei negativen Befunden, nicht hinreichend. Je mehr Meßwerte vorliegen, desto besser wird, zumindest statistisch, die Beurteilung im Sinne einer Gefährdungsabschätzung vorgenommen werden können.
3. Es ist zu untersuchen, ob die bei der Entnahme von Proben aus Grundwassermessstellen z.Z. bestimmten Vor-Ort-Parameter (z.B. pH-Wert, Temperatur, spez. el. Leitfähigkeit etc.) hinreichend zur Festlegung des Probenahmezeitpunktes (Parameterkonstanz) bei der Untersuchung auf organische Spurenverunreinigungen ist; dies ist zumindest für die aromatischen Amine fraglich.
4. Der Umstand der Konzentrationsschwankungen muß bei der toxikologischen Beurteilung berücksichtigt werden. Hier sollten aufgrund der oben dargelegten Effekte Sicherheitsspannen berücksichtigt werden.

6 Literatur

- [1] R. HAAS; I. SCHREIBER, G. STORK: Rüstungsalasten-Erfassung, Erkundung und Bewertung am Beispiel der ehemaligen TNT-Fabrik „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 139 – 141 (1990)
- [2] R. HAAS; K. STEINBACH: Rolle der Analytischen Chemie bei der Gefährdungsabschätzung von Rüstungsalasten, in: K.J. THOMÉ-KOZMIENSKY (Hrsg.): Management zur Sanierung von Rüstungsalasten. Berlin 1992, S. 301 – 314
- [3] R. HAAS: Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsalasten. Dissertation Marburg 1992; Bd. 55, Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Erich-Schmidt-Verlag 1992
- [4] H. HOLLAND: Zusammenfassende Übersicht über die Problematik von Probenahme und Analytik zur Beurteilung von Rüstungsalasten. Vortrag Expertengespräch Rüstungsalasten am 01./02. 09. 1992 in Marburg
- [5] R. HAAS: Nicht-produktionsspezifische umweltrelevante Substanzen auf Rüstungsalasten. Vortrag Umweltforum Offenbach am 25. 09. 1992, im Druck
- [6] K. STEINBACH: Erfahrung aus der Boden- und Wasseranalytik von TNT-Stoffen. Vortrag Expertengespräch Rüstungsalasten am 01./02. 09. 1992 in Marburg
- [7] Z. CAI: Untersuchungen von aromatischen Nitroverbindungen in Wasser mit GC/MS und GC/MS/SIM. Dissertation Marburg 1990
- [8] K.-M. WOLLIN: Gefährdungsabschätzung von Rüstungsalasten in Niedersachsen und das Problemfeld „Chemische Analytik“, in: K.J. THOMÉ-KOZMIENSKY: Untersuchung von Rüstungsalasten. Berlin 1991 S. 183 – 192
- [9] R. HAAS; E. v. LÖW: Grundwasserbelastung durch eine Altlast. Die Folgen einer ehemaligen Sprengstoffproduktion für die heutige Trinkwassergewinnung. Forum Städte-Hygiene 37, S. 33 – 43 (1986)
- [10] R. HAAS; P. KOPECZ; S. SCHÖBER; G. STORK: Bericht über die Probenahme und chemisch-analytische Untersuchung von Grundwasserproben aus dem Bereich der Deponien Marburg-Siemensstraße Nord und Süd. Marburg 1991, unveröffentlicht
- [11] R. HAAS; I. SCHREIBER; E. v. LÖW; G. STORK: Rüstungsalasten – Graphische Auswertung von Analysedaten zur Erstellung eines Belastungsprofils. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 4, 17 – 19 (1992)