

Konzept zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten*

1. Untersuchung ehemaliger TNT-Fabriken und Füllstellen

R. Haas und G. Stork

FB Chemie der Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

Conception for the investigation of contaminated munition plants

1. Investigation of former TNT-plants and filling-stations

Summary. Recent investigations showed that in the Federal Republic of Germany many areas of contamination by the production and manufacturing of explosives are still to be found today. A report is given on different analytical methods for the determination of nitroaromatic compounds, which are found as by-products of the TNT-production.

Einleitung

Die Problematik der Rüstungsaltslasten wurde erst ab 1986 durch die Erkundung der ehemaligen TNT-Fabriken aus dem 2. Weltkrieg in Hessisch-Lichtenau [7], Stadtallendorf [2, 3, 11, 12] und Clausthal-Zellerfeld [4] öffentlich bekannt. Nach Erfassung der Standorte ehemaliger Rüstungsproduktion im ehemaligen Deutschen Reich [10] bzw. in Niedersachsen [6] wird erkennbar, daß allein auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit einigen hundert Standorten zu rechnen ist. Auf diesen sind Reste der Kampfmittelproduktion und Verarbeitung anzutreffen, die Boden und Grundwasser gefährden. Aufgrund neuerer toxikologischer Untersuchungen wird erkennbar, daß viele dieser Verbindungen carcinogenes Potential besitzen (Zusammenfassung siehe [8]). Auch konnte belegt werden, daß Nitroaromaten im Boden auf dem Wege zum Grundwasser mikrobiell verändert werden [9], was die analytische Untersuchung an diesen Standorten wegen des zu erwartenden komplexen Stoffgemisches zusätzlich erschwert.

Wurde bisher der Schwerpunkt sogenannter „Sanierungsmaßnahmen“ im Bereich des Grund- und Trinkwassers gesetzt, wird aus den o. g. Erkundungen erkennbar, daß in beträchtlichem Maße Sprengstoffe und Produktionsrückstände auch heute noch oberflächennah anzutreffen sind. Sicherungsmaßnahmen müssen also am Herd des Problems (Boden) und nicht in der Peripherie (Grundwasser) ansetzen.

Die Analytik von Bodenproben bereitet jedoch viele Probleme. Anders als im Falle von Grundwasser, wo i. a. eine „Mischprobe“ eines mehr oder weniger großen Einzugsgebietes gewonnen wird, ist der Boden sehr heterogen. Allerdings liegen die Konzentrationen in Wasserproben im

ng/l–mg/l-Bereich, während die Massenanteile in Bodenproben bis einige 100 g/kg betragen können.

Während die Analytik von Wasserproben Ultraspurenanalytik ist, muß bei der Untersuchung von Bodenproben eine andere Strategie im Vordergrund stehen: die Untersuchung einer großen Probenzahl. Im folgenden wird eine von uns ausgearbeitete und bereits mit Erfolg angewandte Palette von Methoden vorgestellt, die alternativ bzw. stufenweise, je nach Problemstellung bei der Untersuchung von Bodenproben aus Standorten ehemaliger TNT-Produktion und Verarbeitung angewandt werden können.

Probenahme und Probenaufbereitung

Die Bodenproben sollten in Braunglasflaschen mit gasdichtem Verschuß abgefüllt werden. Ist eine Untersuchung auf die flüchtigen Mononitrotoluole vorgesehen, müssen die Proben unmittelbar nach der Probenahme eingefroren werden. Zur Probenaufbereitung hat sich folgendes Verfahren bewährt: 5 g homogenisiertes Probenmaterial wird zweimal mit je 25 ml Methanol p. a. eine Stunde im Ultraschallbad bei Raumtemperatur extrahiert. Der filtrierte Methanolextrakt kann für photometrische, dünn-schicht-chromatographische und gas-chromatographische Untersuchungen eingesetzt werden. Die Wiederfindung ist für die Mononitrotoluole, Dinitrotoluole und das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) größer als 98%.

Durchführung eines TNT-Schnelltestes

Die Durchführung eines TNT-Schnelltestes bei der Entnahme von Bodenproben ist sowohl bei Untersuchungen mit Sondiergraster (flächenbezogene Untersuchung) als auch bei punktueller Erkundung von Einzelobjekten (objektbezogene Untersuchung) sinnvoll. Bereits bei der Probenahme können kontaminierte Bereiche erkannt und eingegrenzt werden, da sehr viele Proben in kurzer Zeit einer Voruntersuchung unterzogen werden können. Mononitrotoluole, Dinitrotoluole (Vorprodukte der TNT-Produktion) sowie das in Sprengstoffmischungen mit TNT eingesetzte Hexogen werden nicht erfaßt.

Einige Milligramm der zu untersuchenden Bodenprobe werden auf ein Filterpapier überführt und mit einer frisch angesetzten Lösung von NaOH (1 mol/l)/Aceton 1/1 benetzt. Bei Anwesenheit von TNT wird ein roter Farblack gebildet. Die Nachweisgrenze liegt je nach Bodenmatrix bei 2 mg/kg bis 50 mg/kg TNT [4, 5, 12].

* Herrn Prof. Dr. Tölg zum 60. Geburtstag gewidmet
 Offprint requests to: G. Stork

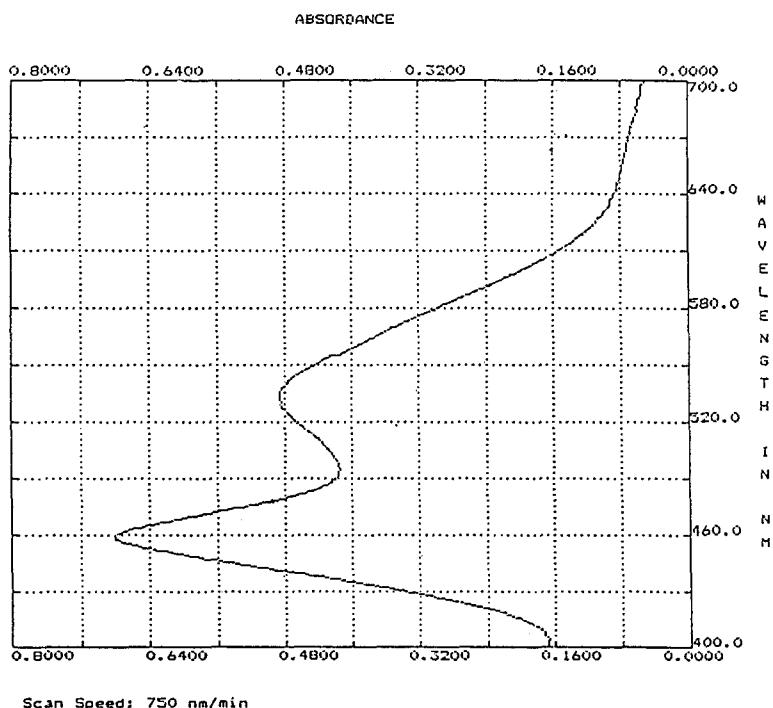


Abb. 1
UV/VIS-Spektrum des TNT-Komplexes mit NaOH/Aceton

Zur halbquantitativen TNT-Bestimmung im Labor wird 1 g Bodenprobe eine Stunde mit 5 ml Aceton eluiert, filtriert, mit 5 ml NaOH (1 mol/l) versetzt und photometrisch bei 460 nm vermessen. Die Nachweisgrenze liegt bei Verwendung einer 5 cm-Küvette bei 1 mg/kg. Abbildung 1 zeigt das UV/VIS-Spektrum des gebildeten TNT-Komplexes.

Dünnschicht-chromatographische Trennung von Dinitrotoluolen und 2,4,6-TNT

Die dünnschicht-chromatographische Trennung von vier Isomeren des Dinitrotoluols und des 2,4,6-Trinitrotoluols wurde auf DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ mit Konzentrierungszone 20 · 20 cm durchgeführt. Die Trennung gelang eindimensional mit dem Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 85/15. Die Laufmittel waren analytisch rein. Zur Kammer-sättigung wurde das Laufmittel einen Tag vorher in die Kammer überführt. Die Laufstrecke betrug 15 cm.

Nach ca. 40 min hat die Laufmittelfront die vorgesehene Steighöhe von 15 cm erreicht. Die Platte wird getrocknet und zur Reduktion der Dinitrotoluole und des 2,4,6-Trinitrotoluols mit einer 1%igen salzsauren Titan(III)chlorid-Lösung besprüht. Nach einer Minute wird die Platte erneut getrocknet und in eine DC-Kammer überführt, die mit nitrosen Gasen gesättigt ist. Die Sättigung mit nitrosen Gasen wurde erreicht, indem in der Kammer in einem Becherglas 0,5 g Natriumnitrit mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt wurde.

Durch die nitrosen Gase werden die reduzierten Dinitrotoluole und das reduzierte 2,4,6-Trinitrotoluol diazotiert. Nach 5 min wird die Platte aus der Kammer genommen und mit einem Fön an der DC-Platte anhaftende Spuren von nitrosen Gasen entfernt. Nach Besprühen der Platte mit einer 1%igen methanolischen Lösung von N(1-Naphthyl)-ethylen-diammonium-dichlorid (NEDA) als Kupplungsreagens erscheinen die Kupplungsprodukte nach Trocknen der Platte mit roter bis violetter Farbe. Unterbleibt das Austrei-

Tabelle 1. R_f-Werte und Nachweisgrenzen der getrennten Standardsubstanzen

Substanz	R _f -Wert	Farbe	Nachweisgrenze (µg)	
			FM	Azo-farbstoff
2,3-Dinitrotoluol	0,15	rotviolett	0,5	0,1
2,4-Dinitrotoluol	0,29	rotviolett	0,2	0,1
2,6-Dinitrotoluol	0,36	rot	0,5	0,2
3,4-Dinitrotoluol	0,19	violett	0,5	0,1
2,4,6-Trinitrotoluol	0,46	rotviolett	0,2	0,1

ben der nitrosen Gase, so färbt sich die Platte nach einigen Sekunden violett, so daß sie nicht mehr ausgewertet werden kann. Auch nach Austreiben der nitrosen Gase muß die Auswertung in spätestens 30 min abgeschlossen sein, da nach dieser Zeit die Einfärbung der Platte nach violett bis grün erfolgt.

Die Dinitrotoluole und das 2,4,6-Trinitrotoluol mindern die Fluoreszenz der DC-Platte. Zur Identifizierung ist Fluoreszenzminderung (FM) allerdings, besonders bei den in aufbereiteten Wasser- und Bodenproben im Einzugsbereich ehemaliger Sprengstofffabriken zu erwartenden komplexen Stoffgemischen, nicht hinreichend.

Die Nachweisgrenzen, R_f-Werte und Farben der Kupplungsprodukte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Dünnschicht-chromatographische Trennung von aromatischen Aminen, Nitrophenolen und Nitrotoluolen aus Sickerwasser einer Rückstandshalde

Das Sickerwasser einer Rückstandshalde aus der TNT-Produktion in Stadtallendorf wurde qualitativ mittels zweidi-

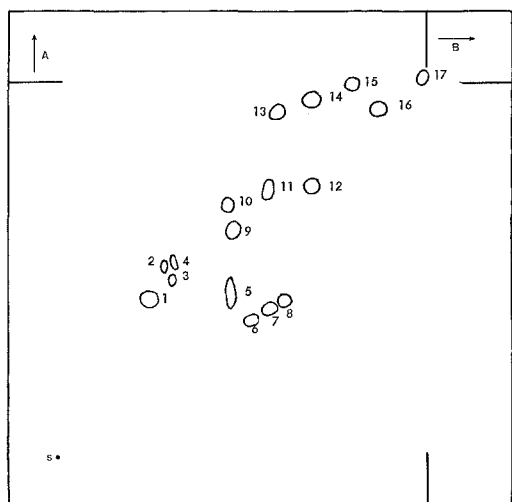


Abb. 2. Dünnschicht-chromatographische Trennung von Nitrotoluolen, Nitrotoluidinen, Nitro- und Dinitrokresolen auf Kieselgel-60 F₂₅₄-Platten; Zuordnung siehe Tabelle 2. Laufmittel A: Toluol/Methanol 90/10; Laufmittel B: Dibutylether/n-Hexan/Eisessig/Methanol 78/16/4/3

mensionaler Dünnschicht-Chromatographie zur Dokumentation des vermuteten komplexen Stoffgemisches untersucht. Als Laufmittel zur Trennung sprengstoffspezifischer Nitro- und Aminoaromaten hat sich das zur Trennung der Nitrotoluidine eingesetzte Fließmittelgemisch auf Kieselgel 60 F₂₅₄-Platten bewährt [1] (Abb. 2). Zuvor wurde eine Auftrennung in saure, neutrale und basische Inhaltsstoffe vorgenommen:

100 ml Haldensickerwasser werden je dreimal mit 20 ml Diisopropylether bei pH 4 extrahiert. Die aromatischen Amine bleiben in der wäßrigen Phase, Phenole und Nitroaromaten gehen in die Etherphase (A) über.

Zur Extraktion der aromatischen Amine wird die wäßrige Phase auf pH 8 eingestellt und dreimal mit je 20 ml Diisopropylether extrahiert. Die Etherphase (B) wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 40°C auf 20 µl eingengt.

Die Phenole werden durch Extraktion der Etherphase (A) mit 10 ml NaOH (1 mol/l) in die wäßrige Phase überführt und von den Nitrotoluolen abgetrennt. Nach Einstellen der NaOH-Phase auf pH 4 werden die Phenole durch dreimalige Extraktion mit je 20 ml Diisopropylether in die Etherphase (C) überführt. Die Etherphasen A und C werden über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum bei 40°C auf 20 µl eingengt.

Die eingengten Etherextrakte werden auf Kieselgel 60 F₂₅₄-Platten aufgetragen. Die Trennung wird zweidimensional mit den Laufmitteln Toluol/Methanol 90/10 und Dibutylether/n-Hexan/Eisessig/Methanol 78/16/4/3 durchgeführt [11].

Die Phenole erscheinen nach Trocknen der Platte als gelbe Flecke, die die Fluoreszenz der Platte mindern. Insgesamt wurden 28 verschiedene Flecke getrennt. Identifiziert wurden 2,4-Dinitro-6-methylphenol und 2,6-Dinitro-4-methylphenol (Abb. 3).

Die Nitrotoluole erscheinen nach Trocknen der Platte als gelbe bzw. fluoreszenzmindernende Flecke. Insgesamt wurden 25 verschiedene Flecke aufgetrennt. Identifiziert wurden

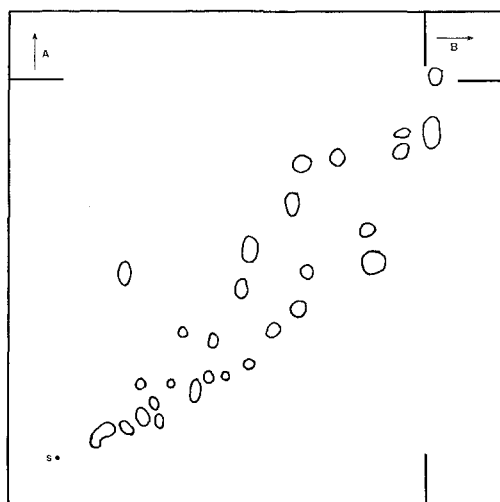


Abb. 3. DC-Landkarte der Nitrophenole aus einer Sickerwasserprobe

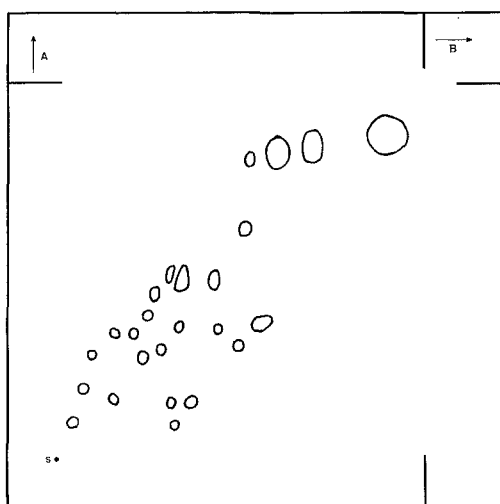


Abb. 4. DC-Landkarte der Nitrotoluole und fluoreszenzmindernenden Substanzen aus einer Sickerwasserprobe

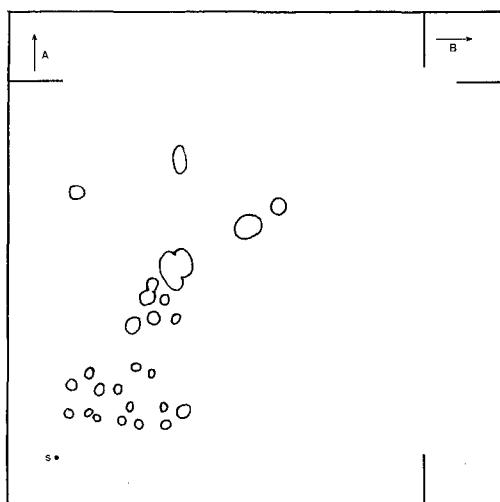


Abb. 5. DC-Landkarte der aromatischen Amine aus einer Sickerwasserprobe

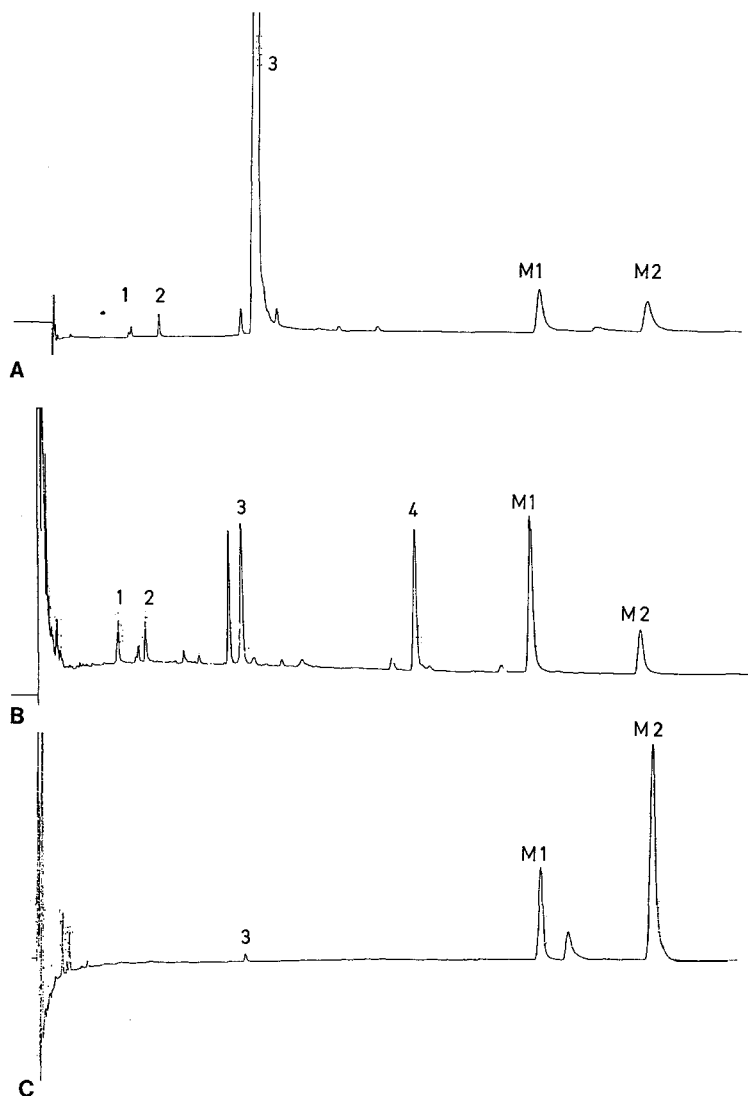


Abb. 6A–C

Nachweis von Aminodinitrotoluolen in einer Bodenprobe A, in einer Wasserprobe B und als mikrobielle Metaboliten von 2,4,6-Trinitrotoluol C; 1 2,6-Dinitrotoluol; 2 2,4-Dinitrotoluol, 3 2,4,6-Trinitrotoluol; 4 Hexogen; M1 4-Amino-2,6-dinitrotoluol; M2 2-Amino-4,6-dinitrotoluol

2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol (Abb. 4).

Die aromatischen Amine werden nach der beschriebenen Methode diazotiert und mit NEDA gekuppelt. Nach Trocknen der Platte erscheinen die Kupplungsprodukte der aromatischen Amine als rote bzw. violette Flecke. Insgesamt konnten 26 verschiedene Flecke getrennt werden (Abb. 5).

Abb. 2–5 zeigen die DC-Landkarten der aromatischen Amine, Phenole und Nitrotoluole aus dem Haldensickerwasser sowie der getrennten Standardsubstanzen. In Tabelle 2 sind die R_f -Werte der getrennten Standardsubstanzen zusammengestellt.

Photometrische Bestimmung von Dinitrotoluolen und 2,4,6-Trinitrotoluol nach Reduktion mit Titan(III)chlorid als NEDA-Komplex

Mit gekoppelter GC/MS konnten als Reduktionsprodukte der Dinitrotoluole mit Ti(III)chlorid die Diaminotoluole, als Reduktionsprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols das 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol identifiziert

Tabelle 2. R_f -Werte der Standardsubstanzen

Nr.	Substanz	R_f (A)	R_f (B)
1	2-Methyl-4-nitroanilin + 2-Methyl-5-nitroanilin	0,38	0,23
2	2-Methyl-3-nitroanilin	0,47	0,27
3	4-Methyl-3-nitroanilin	0,43	0,29
4	3-Methyl-6-nitroanilin	0,49	0,30
5	2,6-Dinitro-4-methylphenol	0,47	0,55
6	3-Methyl-4-nitrophenol	0,32	0,50
7	2-Methyl-3-nitrophenol	0,35	0,55
8	4-Methyl-3-nitrophenol	0,38	0,59
9	4-Methyl-2-nitroanilin	0,56	0,47
10	2-Methyl-6-nitroanilin	0,63	0,45
11	2,4-Dinitro-6-methylphenol	0,75	0,44
12	3-Methyl-2-nitrophenol	0,68	0,65
13	2,3-Dinitrotoluol + 3,4-Dinitrotoluol	0,87	0,57
14	2,4-Dinitrotoluol	0,93	0,66
15	2,6-Dinitrotoluol	0,97	0,77
16	4-Methyl-2-nitrophenol + 5-Methyl-2-nitrophenol	0,89	0,84
17	2,4,6-Trinitrotoluol	0,99	0,95

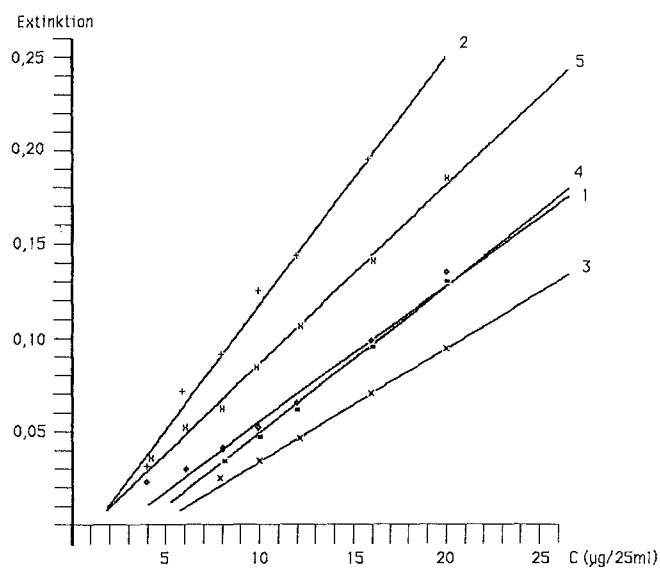


Abb. 7. Eichkurven der NEDA-Komplexe der Dinitrotoluole und des TNT nach Reduktion. Eichkurven Nitrotoluole 1) 2,3-Dinitrotoluol \blacklozenge ; 2) 2,4-Dinitrotoluol $+$; 3) 2,6-Dinitrotoluol \times ; 4) 3,4-Dinitrotoluol \blacksquare ; 5) 2,4,6-Trinitrotoluol

werden. Die isomeren Aminodinitrotoluole wurden in Wasser- und Bodenproben als Begleitsubstanzen des TNT aufgefunden (Abb. 6). Mittels mikrobieller Abbaubersuche konnten Mikroorganismen isoliert werden, die TNT zu den o. g. Substanzen metabolisieren [9].

Dinitrotoluole und 2,4,6-Trinitrotoluol werden durch eine salzsaure Titan(III)chlorid-Lösung zu aromatischen Aminen reduziert. Aromatische Amine kuppeln nach Diazotierung mit NEDA zu einem Azofarbstoff. Der Farbstoff ist in n-Butanol extrahierbar. Mononitrotoluole, Nitro- und Dinitrokresole sowie Hexogen stören die Bestimmung nicht. Aromatische Amine (Nitrotoluidine etc.) werden mitbestimmt.

In einem 25-ml-Meßkolben wird zu 5 ml Probelösung zur Reduktion der Nitrotoluole zu aromatischen Aminen 1 ml einer 1%igen wäßrigen salzsauren Titan(III)-chlorid-Lösung und 1 ml konz. Salzsäure zugefügt. Zur Verhinderung der Oxidation des Titan(III) muß das Wasser vor Zugabe des Titan(III)chlorids sauerstofffrei gemacht werden. Das Wasser wird 15 min gekocht und nach Abkühlen 10 min im Argonstrom ausgegast. Zu 264 ml des so vorbereiteten Wassers werden 6 ml Titan(III)chlorid-Lösung und 30 ml konz. Salzsäure zugefügt. Die Lösung muß nach Gebrauch erneut ausgegast werden. Sie ist bei Lagerung im Kühlschrank bei $+4^{\circ}\text{C}$ maximal 2 Wochen haltbar. Nach 15 min ist die Reduktion abgeschlossen. Zur Maskierung eventuell vorhandener Eisen(III)-Ionen, die die Bestimmung stören könnten, wird 1 ml 85%ige Ortho-Phosphorsäure zugesetzt. Zur Diazotierung wird 0,5 ml 1%ige Natriumnitrit-Lösung zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird der Nitritüberschuß durch Zugabe von 1 ml 5%iger Amidosulfonsäure beseitigt. Nach ca. 30 min ist die Gasentwicklung beendet. Die Lösung wird mit dest. Wasser auf ca. 24 ml aufgefüllt und als Blindlösung gegen dest. Wasser photometrisch vermessen. Als Kupplungsreagens wird 1 ml wäßrige 1%ige NEDA-Lösung zugefügt. Nach 30 min wird die violett gefärbte Lösung photometrisch im Absorptionsmaximum vermessen.

Tabelle 3. Retentionszeiten und Nachweisgrenzen von Nitroaromaten

a) $T = 140^{\circ}\text{C}$ isotherm

Substanz	R_t/min	NWG (ng/ μl)
1) 2-Nitrotoluol	5,31	0,1
2) 3-Nitrotoluol	5,88	0,1
3) 4-Nitrotoluol	6,18	0,1
4) 2,6-Dinitrotoluol	10,84	0,03
5) 3,4-Dinitrotoluol	14,00	0,03
6) 2,4-Dinitrotoluol	18,39	0,03
7) 2,3-Dinitrotoluol	18,73	0,05

b) $T = 180^{\circ}\text{C}$ isotherm

Substanz	R_t/min	NWG (ng/ μl)
1) 2-Nitrotoluol	4,00	0,1
2) 3-Nitrotoluol	4,19	0,1
3) 4-Nitrotoluol	4,29	0,1
4) 2,6-Dinitrotoluol	6,38	0,03
5) 2,4-Dinitrotoluol	7,59	0,03
6) 2,4,6-Trinitrotoluol	11,69	0,05
7) 4-Amino-2,6-dinitrotoluol	23,26	0,1
8) 2-Amino-4,6-dinitrotoluol	27,74	0,1

c) $T = 230^{\circ}\text{C}$ isotherm

Substanz	R_t/min	NWG (ng/ μl)
1) 2,4,6-Trinitrotoluol	5,21	0,05
2) 4-Amino-2,6-dinitrotoluol	7,74	0,1
3) 2-Amino-4,6-dinitrotoluol	8,37	0,1

Die Nachweisgrenzen liegen für 2,3-Dinitrotoluol bei $4 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, für 2,4-Dinitrotoluol bei $2 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, für 2,6-Dinitrotoluol bei $6 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$, für 3,4-Dinitrotoluol bei $5 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ und für 2,4,6-Trinitrotoluol bei $2 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ bei Verwendung von 5 cm-Küvetten. Es wurden Eichkurven im Konzentrationsbereich von $2 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ bis $20 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ erstellt. Das Absorptionsmaximum der NEDA-Komplexe lag für 2,3-Dinitrotoluol bei 535 nm, für 2,4-Dinitrotoluol bei 553 nm, für 2,6-Dinitrotoluol bei 480 nm, für 3,4-Dinitrotoluol bei 498 nm und für 2,4,6-Trinitrotoluol bei 530 nm. In Abb. 7 sind die Eichkurven der reduzierten Dinitrotoluole und des reduzierten 2,4,6-Trinitrotoluols dargestellt.

Gas-Chromatographie

Zur gas-chromatographischen Trennung der Mononitrotoluole, Dinitrotoluole, des 2,4,6-Trinitrotoluols und der Aminodinitrotoluole wurde ein Gas-Chromatograph der Fa. Packard, Modell 428, mit einer DB 5/30 N Fused Silica-Capillarsäule der Länge 30 m und dem Durchmesser $0,252 \text{ mm}$ eingesetzt. Als Detektor diente ein ECD. Das Trägergas war Stickstoff. Als Integrator diente ein Shimadzu C-R1B Chromatopac-Plotter.

Die Säulentemperatur wurde zur Trennung von 2,3-Dinitrotoluol und 2,4-Dinitrotoluol bei 140°C konstant gehalten. Bei Routineuntersuchungen kann auf die in untergeord-

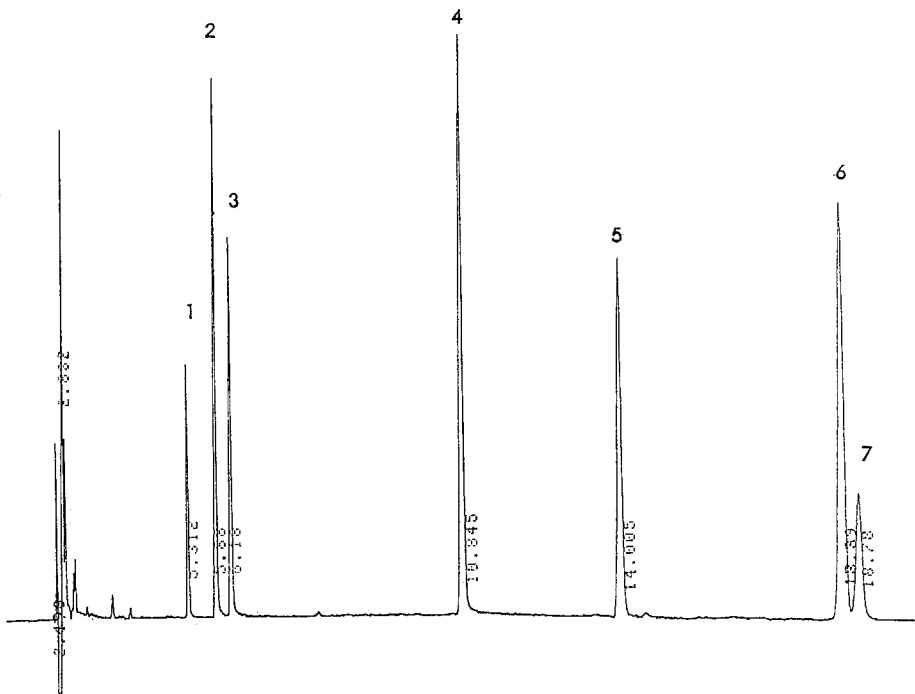


Abb. 8
Gas-chromatographische Trennung von Mono- und Dinitrotoluolen, Säulentemperatur: 140° C isotherm; Zuordnung siehe Tabelle 3a

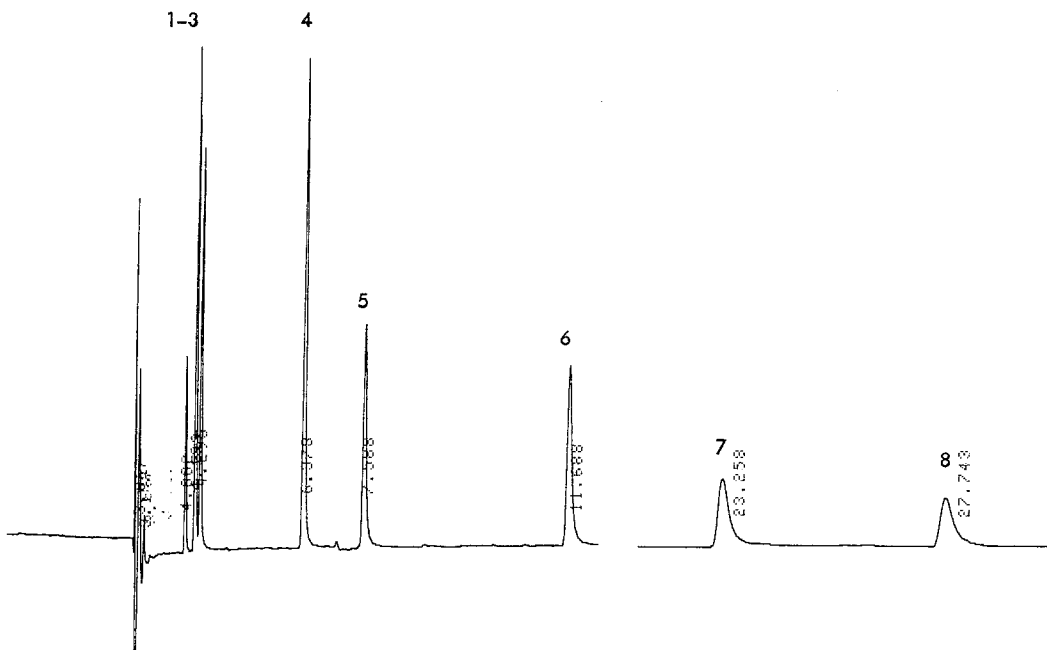


Abb. 9. Gas-chromatographische Trennung von Mononitrotoluolen, Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und Aminodinitrotoluolen, Säulentemperatur: 180° C isotherm; Zuordnung siehe Tabelle 3b

neten Konzentrationen als Begleitsubstanzen vorkommenden Isomeren 2,3-Dinitrotoluol und 3,4-Dinitrotoluol verzichtet werden. Für diese Untersuchungen wird eine konstante Säulentemperatur von 180° C gewählt, bei der die Mononitrotoluole noch gut getrennt werden. Mono- und Dinitrotoluole sind hauptsächlich in ehemaligen Produktionsbereichen und Rückstandshalden zu erwarten, während in Bereichen ehemaliger Füllstellen Hexogen, 2,4,6-Trinitrotoluol und dessen mikrobielle Metabolite 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol auftreten. Für Proben aus diesen Bereichen kann eine konstante Säulentemperatur von 230° C gewählt werden, bei der die o.g.

Substanzen getrennt werden. In Tabelle 3 sind die Retentionszeiten und Nachweisgrenzen, in den Abb. 8–10 die Gas-Chromatogramme der getrennten Einzelsubstanzen dargestellt.

Gekoppelte Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Aus dem komplexen Stoffgemisch des Sickerwassers einer Neutralisationsschlammhalde (siehe Abschnitte Dünnschicht-Chromatographie) konnten bisher folgende Substanzen identifiziert werden:

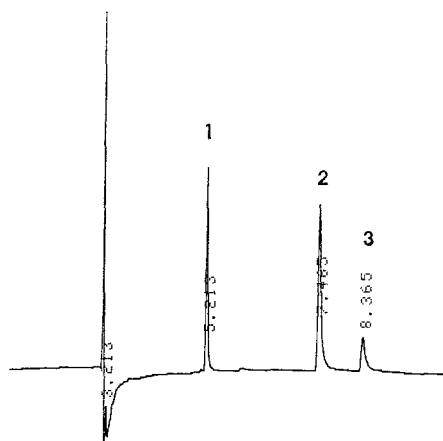


Abb. 10. Gas-chromatographische Trennung von 2,4,6-Trinitrotoluol und Aminodinitrotoluolen, Säulentemperatur: 230°C isotherm; Zuordnung siehe Tabelle 3c

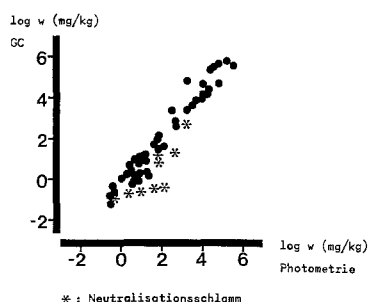


Abb. 11. Konzentrationen an Dinitrotoluolen und 2,4,6-Trinitrotoluol in 54 Bodenproben aus der ehemaligen TNT-Fabrik „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld nach photometrischer und gas-chromatographischer Bestimmung (GC)

a) *Nitrotoluole*: 2-Nitrotoluol, 3-Nitrotoluol, 4-Nitrotoluol, 2,3-Dinitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, 3,4-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol.

b) *Nitrophenole*: 2-Methyl-3-nitrophenol, 3-Methyl-4-nitrophenol, 4-Methyl-3-nitrophenol, 5-Methyl-2-nitrophenol, 2,6-Dinitro-4-methylphenol und 4,6-Dinitro-2-methylphenol.

c) *Nitrobenzole*: 1,2-Dinitrobenzol, 1,3-Dinitrobenzol und 1,4-Dinitrobenzol.

d) *Aromatische Amine*: 2-Methylanilin, 3-Methylanilin, 4-Methylanilin, 3-Nitroanilin, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, 2-Methyl-5-nitroanilin, 4-Methyl-2-nitroanilin, 4-Methyl-3-nitroanilin, 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol.

e) *Sonstige*: 1,3,5-Trimethylen-2,4,6-trinitramin (Hexogen).

Methodenvergleich

Die Anwendung des TNT-Schnelltestes erlaubt schon bei der Probenahme, kontaminierte Bereiche zu erkennen und einzugrenzen. Er wurde bei einer orientierenden Voruntersuchung in der ehemaligen TNT-Fabrik „Werk Tanne“ in

Clausthal-Zellerfeld angewandt [4]. Obwohl zum Zeitpunkt der Probenahme nur von wenigen Gebäuden die ehemalige Funktion bekannt war, war mit Hilfe des Schnelltestes eine gezielte Probenahme möglich.

Die 1988 im Rahmen der Untersuchung im „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld gewonnenen Bodenproben wurden vergleichend nach der o.g. photometrischen Methode (Azokupplung nach Reduktion mit Titan(III)-chlorid) und gas-chromatographisch untersucht. In Abb. 11 sind die Analyseergebnisse von 54 Bodenproben vergleichend dargestellt. Es zeigte sich, daß bei Massenanteilen an Nitroaromaten (Dinitrotoluole und TNT) größer 1 g/kg Boden der photometrisch ermittelte Gehalt z.T. eine Zehnerpotenz zu niedrig lag. Unterhalb eines Massenanteils von 1 g/kg Boden ergab sich jedoch eine gute Übereinstimmung. Eine Ausnahme ist bei Neutralisationsschlammproben zu erkennen: hier liegen die photometrisch ermittelten Werte einige Zehnerpotenzen über den gas-chromatographisch ermittelten Konzentrationen, was auf ein komplexes Stoffgemisch hinweist. Aufgrund der Vergleichbarkeit der Ergebnisse der photometrischen und gas-chromatographischen Untersuchungen ist es möglich, mittels Photometrie in einem relativ kurzen Zeitraum eine große Probenzahl zu untersuchen. Ein möglicher Einsatzbereich dieser Methode ist z.B. eine rasterförmige Erkundung einer Rüstungsalast, mit der flächenhafte Bodenbelastungen aufgespürt werden können. Pro km² untersuchter Fläche werden bei einem 50 m-Raster 400 Proben gewonnen.

Eine einfache qualitative Überprüfung auf Zahl und Substanzklasse der Inhaltsstoffe ist mit der beschriebenen dünn-schicht-chromatographischen Methode erreichbar. Die eingesetzte Platten/Laufmittelkombination hat für die untersuchten Nitroaromaten gute Trenneigenschaften bewiesen. Mit pH-Wert-abhängiger Extraktion und spezifischen Anfärbereagentien ist eine Auftrennung des Stoffgemisches nach Substanzklassen möglich.

Als Methode zur quantitativen Einzelsubstanzbestimmung der Leitsubstanzen Mononitrotoluole, Dinitrotoluole, 2,4,6-Trinitrotoluol und Aminodinitrotoluole hat sich die Capillar-Gas-Chromatographie mit Elektroneneinfangdetektor bewährt. Die Nachweisgrenzen liegen nach der beschriebenen Aufbereitungsmethode für alle Substanzen unter 0,1 mg/kg Boden.

Die zur toxikologischen Bewertung notwendige Identifizierung der Einzelsubstanzen sollte mit gekoppelter Gas-Chromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) vorgenommen werden. Den mit GC/MS bisher identifizierten 29 Einzelsubstanzen steht eine ca. dreimal höhere Zahl von Substanzen gegenüber, die mittels DC-Fingerprint qualitativ getrennt wurden.

Literatur

1. Haas R (1985) Forum Städte-Hygiene 36:86–89
2. Haas R, v Löw E (1986) Forum Städte-Hygiene 37:33–43
3. Haas R (1986) Gutachten über die ehemaligen Sprengstofffabriken in Stadtallendorf/Hessen. Marburg
4. Haas R, Stork G (1988) Bericht über die Ergebnisse der orientierenden Voruntersuchung in der ehemaligen Sprengstofffabrik „Werk Tanne“ in Clausthal-Zellerfeld. Marburg
5. Haas R, Preuß J, v Löw E, Stork G (1989) Sprengstoffrückstände in Boden und Grundwasser auf dem Gebiet der ehemaligen Sprengstofffabriken in Stadtallendorf/Hessen. Expertengespräch Rüstungsalasten 25./26. April 1989 in Hannover (in Druck)

6. Interministerielle Arbeitsgruppe Rüstungsalasten (1988) Bestandsaufnahme und Handlungskonzept für Rüstungsalasten in Niedersachsen. Hannover
7. König W, Schneider U (1986) Sprengstoff aus Hirschhagen. Vergangenheit und Gegenwart einer Munitionsfabrik. Kassel
8. Koss G, Lommel A, Ollroge I, Tesseraux I, Haas R, Kappos AD (1989) Zur Toxikologie der Nitrotoluole und weiterer Nitroaromaten aus rüstungsbedingten Altlasten. Expertengespräch Rüstungsalasten 25./26. April 1989 in Hannover (im Druck)
9. Neumeier W, Haas R, v Löw E (1989) Forum Städte-Hygiene 40:32–37
10. Preuß J, Haas R (1987) Geographische Rundschau 39:578–584
11. Preuß J, Haas R, Koss G (1988) Geographische Rundschau 40:31–38
12. Preuß J, Haas R (1988) Bericht über die Begehung von bis zu 150 Produktionsstätten auf dem ehemaligen DAG-Gelände auf oberflächennahe Ablagerungen aus der ehemaligen Sprengstoffproduktion. Marburg

Eingegangen am 1. Juli 1989