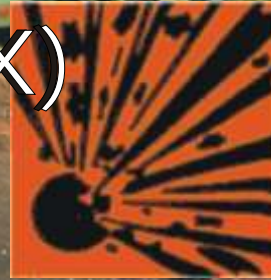


Volker Liebig
Orga Lab GmbH

Hexogen (RDX)

Ein doppelt brisanter Stoff



Einführung

In Bayern bergen zahlreiche ehemalige Rüstungsstandorte [1] und das Vorhandensein von Hexogen heute zumindest eine potentielle Gefahr für die Umwelt, insbesondere über den Pfad Boden-Grundwasser-Trinkwasser. Doch nicht allein die klassische Rüstungsaltlast (Munitionsbetriebe) mit Hexogenbelastungen gilt als Gefahrenquelle für Mensch und Umwelt, sondern auch unentdeckte Blindgänger, vielleicht auch der aktuelle Einsatz z.B. als Sprengmittel in Schneidladung für Stahlkonstruktionen [2]. Dieser kurze Überblick soll dem besseren Verständnis für diesen doppelt brisanten Stoff (explosiv und umweltgefährdend) hinsichtlich Eigenschaften, Probenahme und Analytik dienen.

Hexogen ist nach TNT der im militärischen Bereich am häufigsten eingesetzte Sprengstoff und ist eine nichtaromatische, nitrosubstituierte N-heterozyclische Verbindung [3] (s. Abb. 1). Die Summenformel ist $C_3H_6N_6O_6$, die CAS-Nr. lautet 121-82-4.

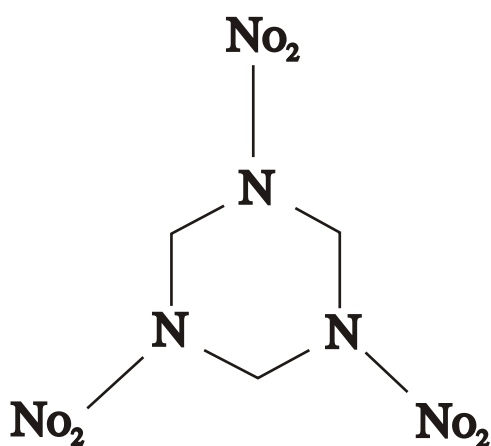


Abb. 1 (Strukturformel von Hexogen - RDX)

Es gibt eine ganze Reihe weiterer Namen für Hexogen: Die wohl meist gebräuchliche chemische Bezeichnung ist Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin. In der englischsprachigen Literatur findet sich RDX (Royal Demolition Explosive oder auch Re-

search Department Explosive) [4], Cyclonite findet sich in der US-amerikanischen Literatur, in Italien ist die Substanz unter T4 bekannt.

Hexogen wurde erstmals 1897 in Form von weißen, orthorhombischen Kristallen großtechnisch u.a. im sog. Bachman-Verfahren hergestellt und enthält einen produktionsspezifischen Anteil an Oktogen von ca. 10%. Aufgrund seiner hohen Detonationsgeschwindigkeit wurde Hexogen bereits im 2. Weltkrieg als Plastiksprengstoff eingesetzt.

Probenahme / Verhalten in der Umwelt

Bei zahlreichen Beprobungen und Analysen von hexogenbelasteten Böden ist dem Autor die offensichtlich sehr heterogene Schadstoffverteilung im Boden aufgefallen. Werden Bodenproben nicht ausreichend homogenisiert, dokumentiert sich das dadurch, dass die Analysenergebnisse der Bodenproben keinen oder nur geringen Befund zeigen können bei gleichzeitigen deutlichen Befunden im Eluat. Ferner ist der Nachweis von Hexogen mittels HPLC (so steht es leider in den meisten Ausschreibungen) mit 0,05 mg/kg TS ungleich unempfindlicher. Dieser Umstand ist vor allem bei Rammkernsondierungen (nur punktuelle Erfassung) während Erkundungsmaßnahmen und/oder Haufwerksbeprobungen (repräsentative Probenahme nach LAGA PN 98 zwingend erforderlich) und nachfolgender Probenauf- bzw. vorbereitung zu berücksichtigen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Bei orientierenden Untersuchungen sollten deshalb immer Schürfe angelegt werden, um eine möglichst breit gefächerte Probenahme zu ermöglichen.

Die Austragsdynamik von Hexogen aus dem Boden ist ebenfalls in Abhängigkeit des stofflichen Zustandes bzw. von der Art des Eintrages zu sehen: Aufgrund des Vorliegens als Kristalle und ggf. durch die zusätzliche Phlegmatisierung z.B. durch Wachs ist nur eine Teiloberfläche der Substanz Lösungsprozessen zugänglich, so dass bei Bodenverunreinigungen durch Direkteintrag von einer langen Austragsdynamik auszugehen ist. Hexogen, das über Lösungen in Böden eingebracht worden ist, wird sich sicherlich schneller mobilisieren lassen.



Mall Umwelttechnik für Abwasserbehandlung und Regenwasserbewirtschaftung



Umwelttechnik

Vertriebsbüro Nord-Bayern

Peter Steinberger
Amperstraße 1
93057 Regensburg
Telefon 09 41/44 98 50
Telefax 09 41/44 98 51
Mobil 0171/671 41 37

Vertriebsbüro Süd-Bayern

Thomas Bauer
Ringstraße 34a
86911 Diessen-Riederau
Telefon 0 88 07/91 300
Telefax 0 88 07/91 301
Mobil 0172/820 11 83

info@mall.info

www.mall.info



Regenwasserbewirtschaftung

Nutzung • Versickerung • Rückhaltung • Behandlung

Klärtechnik für 4-100.000 Einwohner

Vollbiologische Kläranlagen • Mechanische Kläranlagen

• Abwassersammelgruben

Sprechen Sie mit uns!

Durch die Löslichkeit von Hexogen in Wasser (60 mg/l bei 25°C) und das geringe Adsorptionsvermögen am Boden ist Hexogen generell sehr mobil und kann zu beträchtlichen Schadstofffrachten im Grundwasser führen. Hexogenfrachten im Grundwasser zeigen eine starke Abhängigkeit von der Niederschlagscharakteristik. So können in Zeiten geringer Niederschläge starke Konzentrationsabnahmen verzeichnet werden.

Analytik

Die Bestimmung von Hexogen (RDX) in Grundwasser oder wässrigen Eluaten erfolgt nach der DEV-Methode DIN 38407-F21: Dezember 2001 „Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mit UV-Detektion“ [5]. Durch dieses Verfahren können insgesamt 21 Einzelsubstanzen, inklusive Hexogen, analysiert werden (s. Abb. 2 Chromatogramm).

Da eine exakte Analytik bereits bei der Probenahme beginnt, sind Wasserproben unbedingt in Braunglasflaschen abzufüllen (Hexogen baut sich durch Photolyse ab), am Probenahmeort und während des Transportes auf < 4°C zu kühlen und stets vor Licht geschützt aufzubewahren. Die Extraktion der Probe sollte innerhalb von 3 Tagen nach der Probennahme beginnen. Um die entsprechende Empfindlichkeit zu gewährleisten, sind mindestens 1000 ml Wasserprobe einzusetzen. Die Wasserprobe wird

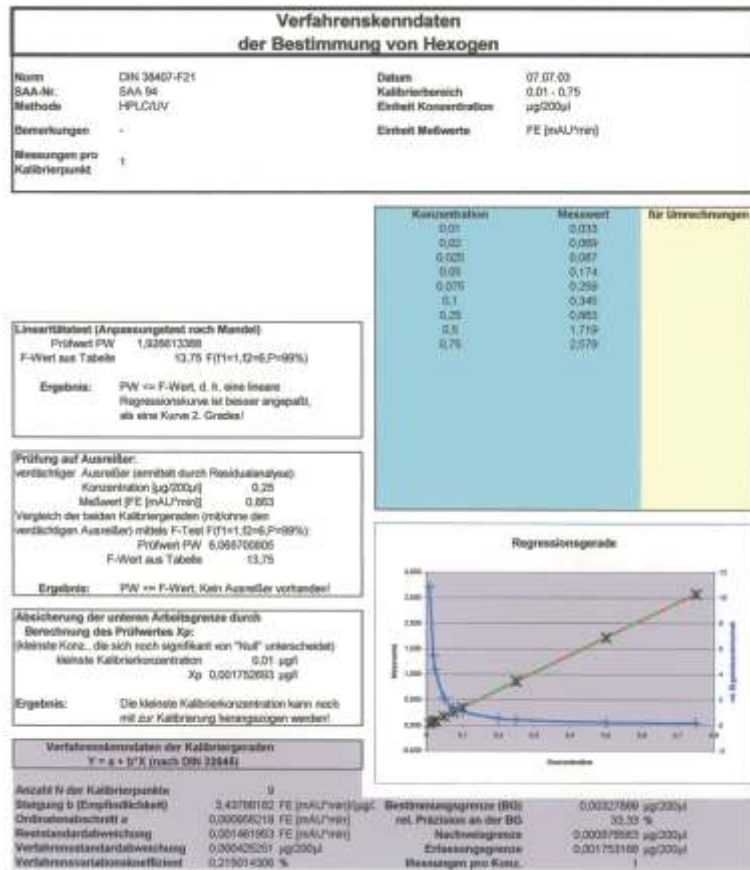


Abb. 3 (Verfahrenskenndaten Hexogen mittels HPLC)

hierzu über ein Adsorbens auf Polystyrol-Divinylbenzobasis angereichert und danach wieder mit einem Lösungsmittelgemisch eluiert. Gerade auch für Hexogen ist zu beachten, dass hohe Gehalte an Nitroaromaten Störungen bei der Quantifizierung verursachen können. Zu beachten ist auch, dass die Messunsicherheit dieses Verfahrens gerade bei niedrigsten Kon-

zentrationen im Bereich von 0,05 µg/l immerhin ca. 30% beträgt und bei Konzentrationen um 5 µg/l noch 10% erreicht, (s. Abb. 3 Verfahrenskenndaten von Hexogen mittels HPLC). Für die Feststoffanalytik empfiehlt sich die EPA Methode 8095 [6] mittels GC-ECD. Hierbei werden die Proben im Ultraschallbad mit Acetonitril nach der EPA Methode 8330 eluiert; so können Nachweisgrenzen von zumindest 0,025 mg/kg TS erreicht werden. Die gängigen Laborverfahren sind insbesondere aufgrund der von Abbauprozessen beeinträchtigten Messresultate grundsätzlich nur bedingt tauglich, um auf das Emissionsverhalten bei Freilandbedingungen zu schließen [7]. Weitere Schwierigkeiten bereitet derzeit noch der analytische Nachweis der beim Abbau gebildeten Metabolite.

Abbauverhalten

Im aeroben Milieu findet kein nennenswerter Abbau statt. Bei hohen Gebirgsdurchlässigkeiten wird ein rascher Transport ohne große Retardierungseffekte stattfinden.

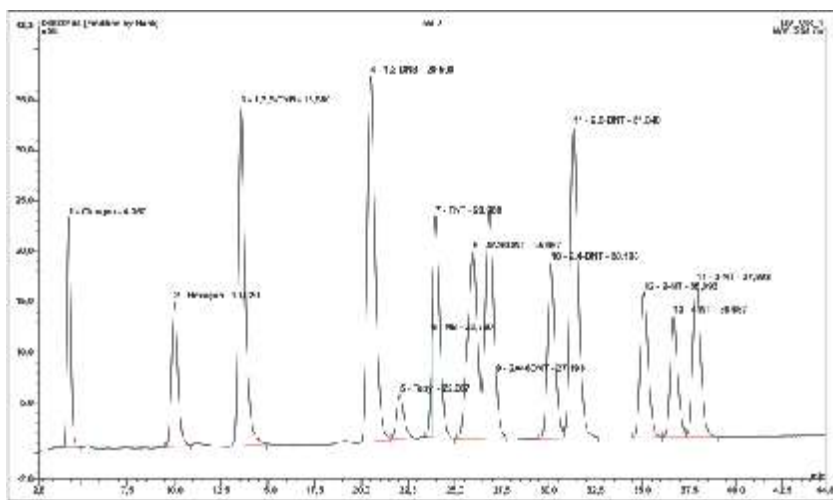


Abb. 2 Sprengstoffchromatogramm (Oktogen; Hexogen, 1,3,5-TNB; 1,3-DNB; Tetryl; NB; TNT; 4A26DNT; 2A46DNT; 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2-NT; 4-NT; 3-NT)

So können zum Teil große Ausbreitungsfahnen entstehen. Der Abbau von Hexogen verläuft ähnlich dem des TNT hauptsächlich im anaeroben Bereich. Bei Zugabe von C-Quellen (Cometabolismus) kann der Abbau optimiert werden. Die Nitroverbindungen werden zu Nitroso- bzw. Hydroxylaminverbindungen reduziert und weiter durch Ringspaltung unter Bildung von Formaldehyd, Methanol, Hydrazin, 1,1 - Dimethylhydrazin und Dimethylhydrazin abgebaut.

Vorsorge- und Handlungswerte / Toxizität

Nach Einschätzung der amerikanischen Umweltbehörde EPA ergibt sich für die lebenslange tägliche Aufnahme von Hexogen durch Trinkwasser ein zulässiger Wert von 100 µg/l Hexogen. Der vom Umweltbundesamt veröffentlichte [8] sehr niedrige Trinkwasser-Richtwert (Vorsorge) von 0,1 µg/l für Hexogen orientiert sich nicht alleine an einer Toxizität des Hexogens, sondern entspringt auch dem Grundsatz des vorbeugenden Gewässerschutzes. Als Eingreifwert werden hier 3 µg/l genannt. Vom

Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft wurden in jüngster Vergangenheit, projektbezogene vorläufige Stufenwerte, Leitparameter für Grundwasser, zur Ergänzung der Tabelle 4 des Anhangs 3 des LfW-Merkblattes 3.8/1 [9] angegeben (Stufe-1: 1µg/l, Stufe-2: 10 µg/l). Diese stehen nach Ansicht des Autors, hinsichtlich der Mobilität von Hexogen, in krassm Widerspruch zu den hohen Konzentrationen der Prüfwertvorschläge [10] für den Wirkungspfad Boden-Mensch (100 bis 500 mg/kg TS, je nach Nutzungsfläche).

Literatur

- [1] Untersuchung der Rüstungsalllastverdachtsstandorte in Bayern, Arbeitshilfen 2001
- [2] www.spreng.de
- [3] Sächsisches LfUG Materialien zur Altlastenbehandlung Nr. 1/2000
- [4] www.osc.army.mil/ss/sg/occguides/section5.htm
- [5] Deutsche Einheitsverfahren für die Wasser-Abwasser und Schlammuntersuchung
- [6] Explosives by Gas Chromatography, Environmental Protection Agency
- [7] Veröffentlichungen LfW 1998 - 2000
- [8] Schwellenwerte für rüstungsspezifische Stoffe im Boden und Grundwasser
- [9] LfW Merkblatt 3.8/1, Stand 31.10.01
- [10] LABO Bund/Länder - Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, 24.03.2003



Abbildung: Volker Liebig

Vita:
 Seit 1983 Branchenerfahrung
 Seit 1990 Geschäftsführender Gesellschafter der Orga Lab GmbH
 Seit 1997 Mitglied im Deutschen Verband Unabhängiger Prüflaboratorien e.V. (VUP)
 Seit 1998 Mitglied im Vorstand des VUP als Sektionsprecher Bayern
 Seit 2001 Vorsitzender des VUP - Bundesfachausschuss "Internationale Kontakte"
 Seit 2001 Mitglied des VUP - Bundesfachausschuss „Konjunktur und Märkte“

Profiline 1971

...beispielhaft robust

Die Unverwüstlichen

- Multi 1971: optimiert für den Freiland Einsatz
- Präzisionsmessung (GLP) in Feld, Labor und Betrieb
- Robust und schlagfest (IP 66 und IP 67)
- Messung bis 100 m Wassertiefe mit Tiefenarmatur

NEU
Multi 1971

Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co. KG · Tel. +49(0)881/183-0 · Fax +49(0)881/183-420 · E-Mail: info@WTW.com · Internet: www.WTW.com
 Tochterfirmen: Österreich · Frankreich · Italien · Tschechien · Slowakei · Polen · USA