

Originalarbeiten

Bestimmung von Nitrodiphenylaminen und verwandten Verbindungen im Sickerwasser einer Rüstungsalzlast

Tobias Bausinger*, Ulrich Dehner und Johannes Preuß

Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Geographisches Institut, J.-J. Becherweg 21, D-55099 Mainz

* Korrespondenzautor (t.bausinger@geo.uni-mainz.de)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2004.12.089>**Zusammenfassung**

Ziel und Hintergrund. Die Produktion des Sprengstoffes 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) und der Einsatz von Diphenylamin als Stabilisator für rauchlose Pulver kann zu einem Eintrag von Nitrodiphenylaminen in die Umwelt geführt haben. Ziel dieser Arbeit ist die Präsentation von HPLC-Methoden zur Trennung der auf diesen Flächen insbesondere im aeroben Bereich zu erwartenden Kontaminanten und die Erprobung dieser Verfahren an Sickerwasserproben eines Rüstungsalzstandortes.

Methoden. Das zu erwartende Stoffspektrum wurde aus Literaturstudien abgeleitet. Es wurde eine Liste von 13 Substanzen erstellt, für die HPLC-Methoden präsentiert werden. Weiterhin wurde das Sickerwasser eines ehemaligen Explosivstoffwerkes mit Saugkerzen beprobt und gemäß der neu entwickelten Verfahren untersucht, um deren Praktikabilität zu belegen und das Vorkommen der postulierten Verbindungen anhand von Realproben zu überprüfen.

Ergebnisse und Schlussfolgerungen. Die vorgestellten HPLC-Methoden sind geeignet zur Erkundung Nitrodiphenylamin-kontaminierter Standorte. In den untersuchten Sickerwasserproben wurden neben Hexyl auch dessen Vorprodukte 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 2,4-Dinitrodiphenylamin und 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin nachgewiesen.

Empfehlungen und Ausblick. Die gefundenen Nitroaromaten sollten bei Untersuchungen von Hexylproduktionsstandorten berücksichtigt werden. Da nicht alle Probeninhaltsstoffe identifiziert werden konnten, sind weiterführende Untersuchungen wünschenswert, um das auftretende Stoffspektrum möglichst vollständig charakterisieren und eine abschließende Stoffliste zur Bewertung Nitrodiphenylamin-belasteter Altstandorte aufstellen zu können.

Schlagwörter: Diphenylamine; Explosivstoffe; Hexyl; Nitroaromaten; Nitrodiphenylamine; Rüstungsalzlasten; Umweltanalytik

Abstract**Determination of nitrodiphenylamines and related compounds in the leachate water of a military contaminated site**

Goal, Scope and Background. Nitrodiphenylamines can be found at abandoned military sites where the explosive 2,2',4,4',6,6'-hexanitrodiphenylamine (hexyl) or diphenylamine as a stabilizer of smokeless powder was handled. Aim of the present study is the development of HPLC methods for the analysis of contaminants which can be expected in particular under aerobic conditions at premises which are contaminated by nitrodiphenylamines and related compounds.

Methods. A list of 13 compounds which can be expected at these explosives factories was deduced from literature studies. HPLC methods were developed for the analytes. Water samples from the unsaturated zone of a former hexyl-producing factory were collected by suction cups and the material was analysed according to these procedures to demonstrate the practicability of the new methods and to verify the existence of the postulated compounds in the environment of the former nitration plant.

Results and Conclusion. The new HPLC methods are suitable for the exploration of sites contaminated by nitrodiphenylamines. Beside some hexyl its intermediates 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, 2,4-dinitrodiphenylamine und 2,2',4,4'-tetranitrodiphenylamine were identified in the leachate water.

Recommendation and Perspective. It is advisable to include at least these 4 compounds in the examination of former hexyl-producing plants. Several unknown peaks were observed in the HPLC-chromatogram. It is recommendable to perform further investigations of the unidentified compounds to compile a final list of analytes for military sites polluted by nitrodiphenylamines.

Keywords: Diphenylamines; environmental analysis; explosives; hexyl; military contaminated sites; nitroaromatic compounds; nitrodiphenylamines

1 Problemstellung**1.1 Ursprung von Nitrodiphenylaminen auf Rüstungsalzstandorten**

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden die Hinterlassenschaften der Rüstungsproduktion in Deutschland und anderen Industrienationen systematisch untersucht. Hierbei standen in der Gruppe der Sprengstoffe meist 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), Hexogen (RDX), Oktogen (HMX) sowie deren Vor-, Neben-, Zwischenprodukte und Metabolite im Vordergrund

(HMULF 2000, Clausen et al. 2004). Einige andere Sprengstoffgruppen wie etwa Nitrodiphenylamine oder Nitronaphthaline wurden nur in untergeordnetem Maße berücksichtigt, da diesen Verbindungen aufgrund geringerer Produktionsmengen häufig nur eine lokale Bedeutung beigemessen wurde.

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der Altlastenrelevanz nitrierter Diphenylamine und deren Vorprodukten. Prinzipiell kommen zwei Kontaminationsquellen für Nitrodiphenylamine in Frage:

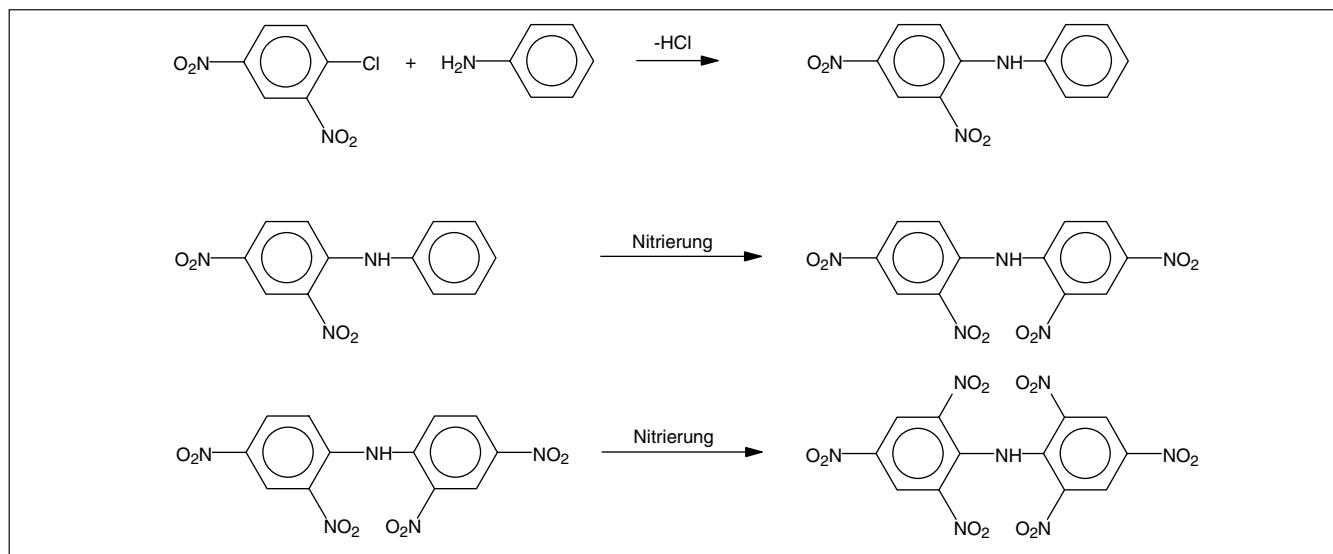


Abb. 1: Herstellung von 2,4-Dinitrodiphenylamin aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Anilin und anschließende zweistufige Nitrierung des Kondensationsproduktes zu Hexyl

1. Produktion und Verwendung des Sprengstoffes 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin (Hexyl) im Ersten und Zweiten Weltkrieg sowie Einsatz niedriger nitrierter Diphenylamine in Sprengstoffmischungen
2. Bildung nitrierter Diphenylamine von der Mono- bis zur Hexanitro-Stufe aus dem Pulverstabilisator Diphenylamin und Pulverzersetzungsprodukten, wie sie nach längeren Lagerzeiten rauchloser Pulver auftreten können

Zu 1) In Deutschland wurde Hexyl nach einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Zunächst kondensierte man 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Anilin zu 2,4-Dinitrodiphenylamin und nitrierte dieses ein- oder zweistufig zu Hexyl. Im zweistufigen Verfahren fiel 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin als Zwischenprodukt an (Abb. 1) (Urbanski 1985, Preuß et al. 1992). Alleine im Zeitraum 1942–1945 wurden in Deutschland mindestens 13.182 Tonnen Hexyl nach diesem Verfahren produziert (Preuß et al. 1992). Neben Hexyl wurde gelegentlich auch Dinitrodiphenylamin bestimmten Sprengstoffmischungen zugesetzt (U.S. Naval Technical Mission in Europe 1945).

Zu 2) Nitrocellulose-haltige Treibmittel müssen durch Zugabe von Stabilisatoren lagerfähig gemacht werden, da bereits bei Raumtemperatur allmähliche Zersetzung der Nitrocellulose stattfindet. Als Stabilisator kommt u.a. Diphenylamin (DPA) in Frage, welches man dem Pulver in Mengen um 1% zusetzt. DPA reagiert mit Zersetzungsprodukten des Pulvers unter Bildung von Nitroso- und Nitrodiphenylaminen. Hierbei werden alle Nitrierungsstufen bis hin zu Hexyl beobachtet, polynitrierte Produkte treten aber erst nach sehr langen Lagerzeiten der Treibmittel bzw. hohen Lagertemperaturen auf. Bei Raumtemperatur wird vorrangig die Bildung von mono- und dinitrierten Diphenylaminen beobachtet, trinitrierte Produkte treten bereits in den Hintergrund (Schroeder et al. 1949, Archer 1975, De Jong & Verweij 1988, Espinoza & Thornton 1994). Weiterhin findet auch Mononitrodiphenylamin als Stabilisator Verwendung; beispielsweise enthält der heute noch eingesetzte Torpedotreibstoff Otto Fuel II 1,5% 2-Nitrodiphenylamin (Powell et al. 1998).

1.2 Umweltverhalten

Das Umweltverhalten nitrierter Diphenylamine ist nur wenig untersucht, einen Überblick hierzu liefert ein Review von Drzyzga (2003). Grundsätzlich können unter anaeroben Bedingungen die Nitrogruppen von Nitrodiphenylaminen – analog zu vielen anderen Nitroaromaten – zu Aminogruppen reduziert werden. Dies konnte für 2- und 4-Nitrodiphenylamin sowie 2,4-Dinitrodiphenylamin gezeigt werden, auch wurde teilweise Desaminierung beobachtet (Drzyzga et al. 1995). In einer weiteren Studie wurde für diese 3 Substanzen neben Reduktion der Nitrogruppen ein anaerober, cometabolischer Abbau nachgewiesen. Als Metabolite traten neben Anilin verschiedene heterocyclische Produkte auf (Drzyzga et al. 1996).

Zu den Hexyl-Vorprodukten Anilin und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol ist anzumerken, dass Anilin als vergleichsweise gut abbaubare Substanz eingestuft wird. Chlornitrobenzole können im anaeroben Milieu mikrobiell zu Chloranilinen reduziert werden, die einem mikrobiellen Angriff weit weniger zugänglich sind (Susarla et al. 1996, Ahtiainen et al. 2003).

Aus den vorhergehenden Ausführungen folgt, dass auf Standorten der Hexylproduktion je nach Herstellungsverfahren vor allem 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 2,4-Dinitrodiphenylamin, 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin und Hexyl zu erwarten sind. Außerdem könnten weitere Tri-, Tetra- und Pentanitrodiphenylamine sowie insbesondere unter anaeroben Bedingungen reduzierte Spezies, etwa Aminonitrodiphenylamine oder Chloraniline eine Rolle spielen. Belastungen durch Anilin sind aufgrund dessen relativ guter biologischer Abbaubarkeit sowie der erhöhten Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit angesichts der lange zurückliegenden Einstellung der Hexylproduktion in Deutschland (spätestens 1945) weniger wahrscheinlich. Jedoch wurde Anilin im Grundwasser einer Rüstungsalast als Spurenkontaminante in Konzentrationen von 0,1–0,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ nachgewiesen (Spiegel 1998). In pulververarbeitenden Betrieben dürften neben anderen Pulverstabilisatoren wie Akarditen und Centraliten hauptsächlich Diphenylamin und dessen niedriger nitrierte Derivate sowie reduzierte Folgeprodukte von Bedeutung sein.

1.3 Analytik

Die analytische Bestimmung von Nitrodiphenylaminen erfolgte in früheren Jahren mittels TLC (Hansson & Alm 1962, Macke 1968, Archer 1975). Steuckart et al. (1994) beschreiben eine HPTLC-Methode zur Untersuchung von Hexyl und anderen sprengstofftypischen Verbindungen (STV). In neuerer Zeit werden meist flüssigchromatographische Verfahren eingesetzt. De Jong & Verweij (1988) beschreiben Trennmethode für verschiedene Nitro- und Nitrosodiphenylamine mit Umkehrphasen- bzw. Normalphasen-HPLC und anschließender UV-Detektion. Bergens (1987) setzte zur Charakterisierung rauchloser Pulver ein HPLC-System mit amperometrischem Detektor, Mathis & McCord (2003) ein RP-LC-ESI-MS-System ein. Die Bestimmung von DPA und Hexyl in Wasserproben mittels HPLC wird auch in der deutschen Norm DIN 38407-21 (2001) berücksichtigt.

Während die Bildung von Nitro- und Nitrosodiphenylaminen bei der Lagerung Diphenylamin-stabilisierter Pulver seit Jahrzehnten in der Literatur behandelt wird, liegen nur wenige Informationen zu ihrer Bedeutung auf Rüstungsaltsstandorten vor. Lewin et al. (1996) konnte Hexyl sowie verschiedene Chlor- und Chlornitrobenzole in Wasserproben des ehemaligen Sprengstoffwerkes Elsnig (Sachsen-Anhalt) nachweisen. Haas et al. (1990 & 1991) beschreiben nitrocellulosehaltige Kampfstoff- bzw. Pulverplättchen, welche Diphenylamin sowie 2- und 4-Nitrodiphenylamin enthielten.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Ausarbeitung von HPLC-Methoden, die sowohl zur Erstbewertung ehemaliger hexyl-, als auch pulververarbeitender Betriebe geeignet sind und die wichtigsten Kontaminanten des aeroben Bereiches erfassen. Ergänzend wurden 2 Chlornitroaniline aufgenommen, deren Bildung aus 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol zumindest unter anaeroben Bedingungen zu erwarten ist. Insgesamt wurden die in Tab. 1 aufgeführten 13 Substanzen berücksichtigt und schließlich die Praxistauglichkeit der neuen HPLC-Verfahren an 6 Sickerwasserproben einer ehemaligen Hexylfabrik erprobt. Nitrodiphenylaminhaltige Um-

weltproben eines Pulverbetriebes standen nicht für Untersuchungszwecke zur Verfügung.

2 Material und Methoden

2.1 Sickerwasserproben (W1 – W6)

Zur Gewinnung von Sickerwasser wurden am untersuchten Standort im Bereich der ehemaligen Nitrieranlage Saugkerzen in Tiefen von 0,5–4 m in der ungesättigten Zone installiert. Die erhaltenen Wasserproben wurden in Braunglasflaschen gesammelt, im Labor durch einen 0,45 µm Teflonfilter filtriert und ohne weitere Anreicherung 100 µl direkt in das HPLC-System injiziert.

Soweit es die Probenmenge gestattete, wurde im Labor die Leitfähigkeit bei 25° und der pH-Wert der Wässer mit einem Ionometer 7010 der Firma IRAS (Bad Klosterlausnitz) bestimmt.

2.2 Chemikalien

Die Bezugsquellen und Reinheiten der eingesetzten Referenzmaterialien können Tab. 1 entnommen werden. 2,4-Dinitrodiphenylamin wurde in kristalliner Form auf einem Altstandort gefunden und nach Reinigung durch Umkristallisation für alle analytischen Untersuchungen und Synthesen eingesetzt. 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin und Hexyl wurden durch zweistufige Nitrierung von 2,4-Dinitrodiphenylamin in Anlehnung an die Verfahren von Hoffman & Dame (1919) und Marshall (1920) hergestellt. Die Identität der Produkte wurde durch Schmelzpunktbestimmung und EI-MS bestätigt.

2.3 HPLC-Analytik

Alle Trennungen erfolgten mit einem HPLC-System der Firma Gynkotek (heute Dionex, Idstein) bestehend aus Pumpe M 480, Autosampler Gina 50, Dioden-Array-Detektor UVD 340 S, Säulenofen STH und Online-Degasser Degasys DG-1310. Das Injektionsvolumen betrug 100 µl. Es wurden drei verschiedene Gradientenprogramme und zwei Säulen eingesetzt, um die 13 Substanzen zu trennen:

Tabelle 1: Eigenschaften und Bezugsquellen der untersuchten Verbindungen (Desvergnès 1925a, Desvergnès 1925b, Desvergnès 1928, Blanksma et al. 1946, Lax & Synowietz 1964)

Substanz	Kurzbezeichnung	CAS-Nr.	Wasserlöslichkeit (mg l ⁻¹)	Bezugsquelle	Reinheit (%)*
Anilin	–	62-53-3	36.100 (18°C)	Merck	99,5
1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	Cl-2,4-DNB	97-00-7	8 (15°C)	Merck	99,3
2-Chlor-5-nitroanilin	2-Cl-5-NA	6283-25-6	100 (17°C)	Aldrich	99,8
4-Chlor-3-nitroanilin	4-Cl-3-NA	635-22-3	–	Aldrich	96,8
Diphenylamin	DPA	122-39-4	70 (28°C)	Aldrich	99,6
2-Nitrodiphenylamin	2-NDPA	119-75-5	–	Aldrich	99,6
4-Nitrodiphenylamin	4-NDPA	836-30-6	–	Aldrich	99,9
2,2'-Dinitrodiphenylamin	2,2'-DNDPA	18264-71-6	–	Promochem	99
2,4-Dinitrodiphenylamin	2,4-DNDPA	961-68-2	38 (15°C)	Geländefund	99,8
2,4'-Dinitrodiphenylamin	2,4'-DNDPA	612-36-2	–	Promochem	99
4,4'-Dinitrodiphenylamin	4,4'-DNDPA	1821-27-8	–	Promochem	99
2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin	2,2',4,4'-TNDPA	2908-76-1	82 (13,5°C)	Synthese	98,3
2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin	Hexyl	131-73-7	60 (17°C)	Synthese	98,5

* gemäss Herstellerangaben (Handelsprodukte) bzw. HPLC-Analyse (synthetisierte Produkte)

Methode 1 (Acetonitril-Wasser-Gradient): Die in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurden mit Ausnahme von Anilin und Hexyl auf einer Säule Nucleosil 120-3 C18, 250 x 4 mm mit Vorsäule 8 x 4 mm gleicher Füllung (Macherey-Nagel, Düren) mit Hilfe eines Acetonitril-Wasser-Gradienten (0–40 min: 55–72% Acetonitril) getrennt, die Säulentemperatur betrug 15°C, der Fluss 0,45 ml min⁻¹.

Methode 2 (Methanol-Wasser-Gradient, angesäuert): Hexyl als Vertreter der sauren Sprengstoffe wurde mit Hilfe eines angesäuerten Fließmittels eluiert. Dies erfolgte mittels einer auf 20°C temperierten Nucleodur-Säule 100-3 C18ec, 250 x 4 mm mit Vorsäule 8 x 4 mm gleicher Füllung (Macherey-Nagel, Düren) mit einem Methanol-Wasser-Gradienten (0–60 min: 65–100% Methanol → 60–70 min: 100% Methanol) bei einem Fluss von 0,40 ml min⁻¹. Die Eluenten waren jeweils mit 100 µl Trifluoressigsäure pro Liter Fließmittel angesäuert.

Methode 3 (Methanol-Wasser-Gradient): Anilin zeigte auf der Nucleosil-Säule von Methode 1 ein starkes Tailing, so dass eine Quantifizierung unmöglich wurde. Bei Verwendung der offenbar besser desaktivierten Nucleodur-Säule von Methode 2 konnte die Peaksymmetrie deutlich verbessert werden. Hierbei fand folgender Methanol-Wasser-Gradient Verwendung: 0–10 min: 40–50% Methanol → 10–35 min: 50% Methanol → 35–80 min: 50–85% Methanol. Säulentemperatur und Fluss entsprachen den Einstellungen von Methode 2.

Zur Detektion empfiehlt sich die Verwendung eines Dioden-Array-Detektors (DAD), da die untersuchten Substanzen Absorptionsmaxima bei sehr unterschiedlichen Wellenlängen aufweisen. Im vorliegenden Fall wurden vier Kanäle aufgenommen (254, 280, 360 und 410 nm; siehe Tab. 2). Die Detektion bei 360 und 410 nm weist den Vorteil auf, dass sie weitgehend interferenzfrei ist. Anilin wurde in Methode 3 bei 230 nm detektiert.

2.4 Verfahrenskennndaten

Die Nachweisgrenzen (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) der 3 HPLC-Methoden wurden anhand der Verfahrensstandardabweichungen (s) nach der Kalibriergeradenmethode gemäß DIN 32645 (1994) für die in Tab. 2 angegebenen Messwellenlängen und ein HPLC-Injektionsvolumen von 100 µl ermittelt (NWG = 4s / BG = 11s). Die Kalibration war im gewählten Arbeitsbereich von 10–1000 µg l⁻¹ linear.

3 Ergebnisse

3.1 Chromatographie

Mit Ausnahme von Anilin wiesen die Peaks der untersuchten Substanzen auf der Nucleosil-Säule eine bessere Peaksymmetrie als bei Verwendung der Nucleodur-Säule auf, so dass mit erstgenanntem Säulenmaterial eine bessere chromatographische Trennung erzielt werden konnte. Dies schlägt sich auch in den Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nieder, da infolge schlankerer Peaks mit dem Nucleosil-Material für Chlordinitrobenzol und die Chlornitroaniline mit HPLC-Methode 1 niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden konnten (siehe Tab. 3).

Die chromatographische Trennung der Analyte nach Methode 1 kann **Abb. 2** entnommen werden, die Retentionszeiten sind in **Tab. 2** aufgeführt. Aufgrund der vergleichsweise späten Elution der Nitrodiphenylamine sind Peaküberlagerungen mit anderen STV (Nitrobenzole-, toluole usw.) in der Praxis kaum von Bedeutung, so dass meist eine interferenzfreie Bestimmung gewährleistet ist. Die Untersuchung der Sickerwasserproben bestätigte dies. Bei Anilin, Chlordinitrobenzol und den Chlornitroanilinen können jedoch Überlagerungen auftreten.

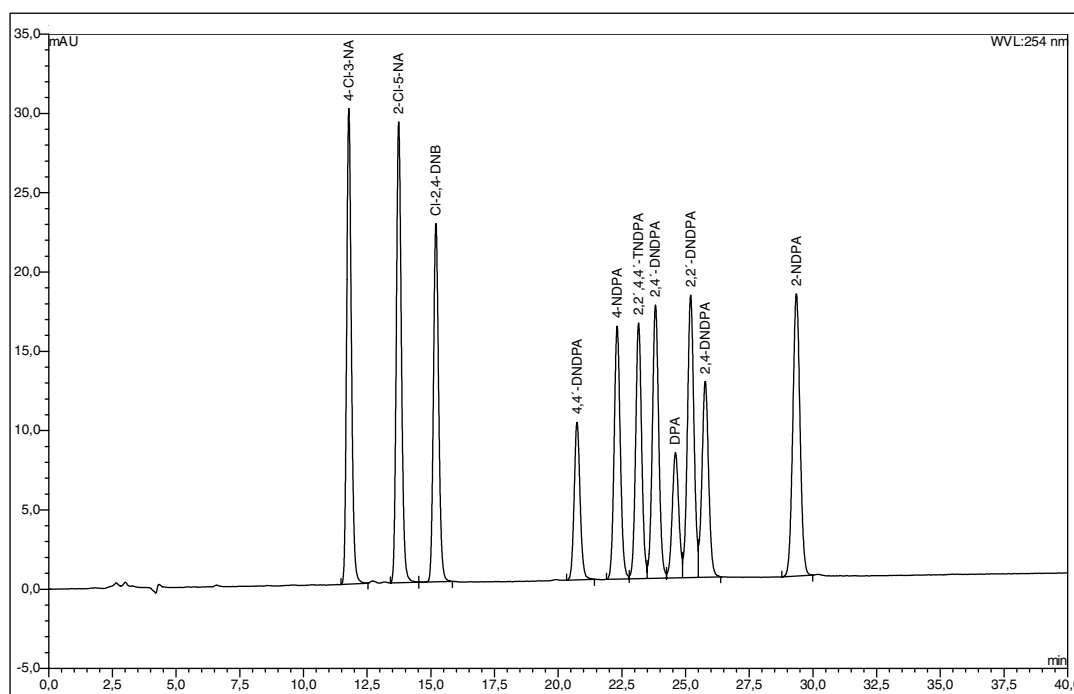


Abb. 2: Chromatographische Trennung des 11-Komponenten-Standards ($c=1000 \mu\text{g l}^{-1}$) gemäß HPLC-Methode 1, Detektionswellenlänge: 254 nm, Injektionsvolumen: 50 µl

Tabelle 2: Retentionszeiten (t_r) und Detektionswellenlängen (λ) der untersuchten Verbindungen

Substanz	t_r (min) Methode 1	t_r (min) Methode 2	t_r (min) Methode 3	λ (nm)
Anilin	–	–	11,06	230
4-Cl-3-NA	11,78	–	40,08	254
2-Cl-5-NA	13,74	–	50,75	254
Cl-2,4-DNB	15,20	–	53,66	254
4,4'-DNDPA	20,74	–	–	410
4-NDPA	22,32	–	–	410
2,2',4,4'-TNDPA	23,16	–	–	410
2,4'-DNDPA	23,82	–	–	410
DPA	24,60	–	–	280
2,2'-DNDPA	25,20	–	–	254
2,4-DNDPA	25,77	–	–	360
2-NDPA	29,35	–	–	254
Hexyl	–	57,30	–	410

Hexyl kann aufgrund seines sauren Charakters nur mit Methode 2 bestimmt werden. Da es sehr spät eluiert, sind Interferenzen mit anderen STV während unserer Untersuchung nicht beobachtet worden.

Das basische Anilin konnte nur mit Methode 3 zufriedenstellend chromatographiert werden. Methode 3 erlaubt auch die Bestimmung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und den Chlornitroanilinen, während die meisten Diphenylamine aufgrund ihrer späten Elution nicht erfasst werden.

Bei einem Injektionsvolumen von 100 μl nicht angereicherter Wasserprobe werden für die untersuchten Substanzen Bestimmungsgrenzen unterhalb von 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ erreicht. Lediglich Hexyl weist mit 27 $\mu\text{g l}^{-1}$ eine vergleichsweise hohe Bestimmungsgrenze auf (Tab. 3).

Tabelle 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ($\mu\text{g l}^{-1}$) der untersuchten Verbindungen

Substanz	Methode 1		Methode 2		Methode 3	
	NWG	BG	NWG	BG	NWG	BG
Anilin	–	–	–	–	1,2	3,4
4-Cl-3-NA	1,4	3,8	–	–	1,7	4,5
2-Cl-5-NA	1,1	3,0	–	–	2,1	5,9
Cl-2,4-DNB	1,2	3,3	–	–	3,0	8,2
4,4'-DNDPA	1,4	3,9	–	–	–	–
4-NDPA	1,4	4,0	–	–	–	–
2,2',4,4'-TNDPA	3,3	9,2	–	–	–	–
2,4'-DNDPA	3,4	9,3	–	–	–	–
DPA	1,1	2,9	–	–	–	–
2,2'-DNDPA	2,3	6,2	–	–	–	–
2,4-DNDPA	2,3	6,5	–	–	–	–
2-NDPA	1,5	4,1	–	–	–	–
Hexyl	–	–	10,0	27,4	–	–

Tabelle 4: Leitfähigkeit (mS/cm), pH-Wert und Nitroaromatenbelastung ($\mu\text{g l}^{-1}$) der Sickerwasserproben

Probe	Leitfähigkeit	pH	1-Cl-2,4-DNB	2,4-DNDPA	2,2',4,4'-TNDPA	Hexyl
W 1	n. b.	7,8	< BG	10	< BG	7.699
W 2	0,34	6,2	< BG	11	< BG	5.611
W 3	n. b.	n. b.	1.178	< BG	46	< BG
W 4	0,45	3,6	< BG	< BG	13	81
W 5	0,40	4,7	< BG	< BG	11	124
W 6	0,41	6,3	< BG	8	22	230

3.2 Ergebnisse der Sickerwasseruntersuchung

Die Sickerwässer wiesen nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit auf, ihr pH-Wert schwankte zwischen sehr stark sauer und schwach alkalisch (Tab. 4). Insgesamt wurden 4 der 13 untersuchten organischen Verbindungen in den Sickerwasserproben identifiziert (siehe Tab. 4). Hauptkontaminante war in 5 der 6 Proben Hexyl, welches teilweise Konzentrationen von mehreren mg l^{-1} erreichte. Die Vorprodukte 2,4-DNDPA und 2,2',4,4'-TNDPA traten in Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze auf. 1-Cl-2,4-DNB wurde nur in einer Probe gefunden, hier jedoch ebenfalls im mg l^{-1} -Bereich. Diphenylamin und dessen Mono- und Dinitroderivate wurden mit Ausnahme des erwähnten Zwischenproduktes 2,4-DNDPA nicht gefunden. Anilin und Chlornitroaniline wurden ebenfalls nicht nachgewiesen. Darüber hinaus wurden verschiedene andere nitroaromatische Verbindungen in den Proben identifiziert, die jedoch nicht Gegenstand dieses Beitrages sind. Einige weitere Peaks konnten nicht identifiziert werden.

4 Diskussion

Die Komplexität des an Altstandorten anzutreffenden Stoffspektrums macht es häufig erforderlich, mehrere analytische Verfahren einzusetzen, um die wesentlichen Inhaltsstoffe einer Probe zu erfassen. Dies kann mit erheblichem Zeit- und Kostenaufwand verbunden sein, insbesondere wenn die Kontaminanten sehr unterschiedliche chemisch-physikalische Eigenschaften aufweisen. Im vorliegenden Fall waren 2–3 HPLC-Messungen pro Probe notwendig, um alle 13 Verbindungen bestimmen zu können. Die späte Elution der Nitrodiphenylamine und ihre Detektion bei 360 bzw. 410 nm ermöglicht auch bei Anwesenheit weiterer sprengstofftypischer Verbindungen eine zumeist interferenzfreie Analytik. HPLC-Methode 1 dürfte auch geeignet sein, die wesentlichen Nitro-

diphenylamine DPA-stabilisierter rauchloser Pulver analytisch zu erfassen. Da kein entsprechendes Probenmaterial zur Verfügung stand, konnte dies jedoch nicht anhand realer Proben belegt werden.

Im Sickerwasser des untersuchten Altstandortes wurden die unmittelbar mit dem Produktionsprozess in Verbindung stehenden Substanzen 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 2,4-Dinitrodiphenylamin, 2,2',4,4'-Tetranitrodiphenylamin und Hexyl nachgewiesen. Die übrigen in dieser Untersuchung berücksichtigten Substanzen traten nicht oberhalb der angeführten Nachweisgrenzen auf.

Neben den 4 quantifizierten Substanzen wurden weitere Peaks in den Chromatogrammen beobachtet. Einige konnten anderen Klassen sprengstofftypischer Verbindungen zugeordnet werden, da am Standort neben Hexyl weitere Explosivstoffe hergestellt wurden. Bei den nicht identifizierten Inhaltsstoffen könnte es sich um Aminonitro- oder Polynitrodiphenylamine handeln, die jedoch mangels geeigneter Referenzmaterialien in dieser Studie keine Berücksichtigung finden konnten. Inwieweit diese Produkte auf derartigen Flächen eine Rolle spielen, muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Die Ergebnisse der Wasseranalytik zeigen, dass auch schwer wasserlösliche Substanzen wie 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und Hexyl am Standort mobilisiert werden und eine Gefährdung für das Grund- und Oberflächenwasser darstellen. Für Hexyl wurde ein Trinkwasser-Vorsorgewert von $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Dieter 1994) bzw. ein Trinkwasser-Richtwert von $2 \mu\text{g l}^{-1}$ (Wollin & Dieter 2004) abgeleitet. Ohne Probenanreicherung können diese analytischen Zielwerte mit vorliegender Methodik nicht erreicht werden. Jedoch steht mit DIN 38407-21 (2001) ein Festphasenextraktionsverfahren zur Anreicherung von Diphenylamin und Hexyl zur Verfügung, welches prinzipiell auch zur Extraktion der übrigen hier vorgestellten Verbindungen geeignet sein sollte.

Danksagung. Wir danken dem Forschungsfonds der Johannes Gutenberg-Universität Mainz für die Förderung des Vorhabens.

Literatur

- Ahtainen J, Aalto M, Pessala P (2003): Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions. *Chemosphere* 51, 529–537
- Archer AW (1975): Separation and identification of minor components in smokeless powders by thin-layer chromatography. *J Chromatogr* 108, 401–404
- Bergens A (1987): Determination of nitrodiphenylamines by liquid chromatography and dual-electrode amperometric detection. *J Chromatogr* 410, 437–446
- Blanksma JJ, van den Broek WJ, Hoegen D (1946): On the sweet taste of the 1-halogeno-2-amino-4-nitrobenzenes. *Recl Trav Chim Pays-Bas* 65, 329–332
- Clausen J, Robb J, Curry D, Korte N (2004): A case study of contaminants on military ranges: Camp Edwards, Massachusetts, USA. *Environ Pollut* 129, 13–21
- De Jong AL, Verweij A (1988): High-performance liquid chromatographic separation of diphenylamine and its reaction products with nitrogen oxides. *Propell Explos Pyrot* 13, 152–156
- Desvergnès ML (1925a): Sur quelques propriétés physiques des dérivés nitrés. *Monit Scient* 15 (5) 73–78
- Desvergnès ML (1925b): Sur quelques propriétés physiques des dérivés nitrés. *Monit Scient* 15 (5) 149–158
- Desvergnès ML (1928): Solubilité de la diphenylamine dans l'eau, dans l'alcool et dans les autres solvants organiques. *Ann Chim Anal Appl* 10 (2) 253–255
- Dieter HH (1994): Kriterien und Konzentrationsvorschläge zur gesundheitlichen Bewertung von 35 Sprengstoff-typischen Verbindungen und Abbauprodukten in Böden und Trinkwasser. *WaBoLu-Hefte* 7
- DIN 32645 (1994): Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung
- DIN 38407-21 (2001): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F), Teil 21: Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mittels UV-Detektion
- Drzyzga O (2003): Diphenylamine and derivatives in the environment: a review. *Chemosphere* 53, 809–818
- Drzyzga O, Schmidt A, Blotevogel KH (1995): Reduction of nitrated diphenylamine derivatives under anaerobic conditions. *Appl Environ Microbiol* 61, 3282–3287
- Drzyzga O, Schmidt A, Blotevogel KH (1996): Cometabolic transformation and cleavage of nitrodiphenylamines by three newly isolated sulfate-reducing bacterial strains. *Appl Environ Microbiol* 62, 1710–1716
- Espinoza EON, Thornton JI (1994): Characterization of smokeless gunpowder by means of diphenylamine stabilizer and its nitrated derivatives. *Anal Chim Acta* 288, 57–69
- Haas R, Schreiber I, Stork G (1990): Rüstungsaltslasten. 2. Vorkommen des Pulverstabilisators Diphenylamin und seiner Nitroderivate. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 2, 84
- Haas R, Schreiber I, Kaminski L, Stork G (1991): Rüstungsaltslasten – Untersuchung von Kampfstoffen der Blaukreuzgruppe. *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 3, 133–136
- Hansson J, Alm A (1962): Chromatographie sur couches minces des dérivés de la diphenylamine. Application à l'analyse des poudres. *J Chromatogr* 9, 385–387
- HMULF Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten (2000): MOSAL Abschlußbericht – Modellhafte Sanierung von Altlasten am Beispiel des TNT-Sanierungsprojektes Stadtallendorf / Hessen
- Hoffman EJ, Dame PA (1919): The preparation of hexanitro-diphenylamine from chlorobenzene. *J Am Chem Soc* 41, 1013–1020
- Lax E, Synowietz C (1964): D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer, Berlin
- Lewin U, Efer J, Engewald W (1996): High-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant. *J Chromatogr A* 730, 161–167
- Macke GF (1968): Thin-layer chromatographic/spectrophotometric analysis of certain components in aged double-base propellants. *J Chromatogr* 38, 47–53
- Marshall J (1920): The preparation of hexanitrodiphenylamine and its use as a booster for shell charges. *J Ind Eng Chem* 12, 336–340
- Mathis JA, McCord BR (2003): Gradient reversed-phase liquid chromatographic-electrospray ionization mass spectrometric method for the comparison of smokeless powders. *J Chromatogr A* 988, 107–116
- Powell S, Franzmann PD, Cord-Ruwisch R, Toze S (1998): Degradation of 2-nitrodiphenylamine, a component of Otto Fuel II, by *Clostridium* spp. *Anaerobe* 4, 95–102
- Preuß J, Eitelberg F, Form W, Carls HG (1992): Erkundung und Rekonstruktion des ehemaligen Sprengstoffwerkes der Westfälisch Anhaltischen Sprengstoff AG (WASAG) in Elsnig bei Torgau (Sachsen). Johannes Gutenberg-Universität Mainz (unveröff.)
- Schroeder WA, Malmberg EW, Fong LL, Trueblood KN, Landerl JD, Hoerger E (1949): Chromatographic investigations of smokeless powder. *Ind Eng Chem* 41, 2818–2827
- Spiegel K (1998): Kontamination von Grundwasser durch Rüstungsaltslasten – Entwicklung analytischer Methoden und Bewertung der Belastung am Beispiel einer ehemaligen Sprengstofffabrik. Geesthacht: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
- Steuckart C, Berger-Preiss E, Levsen K (1994): Determination of explosives and their biodegradation products in contaminated soil and water from former ammunition plants by automated multiple development high-performance thin-layer chromatography. *Anal Chem* 66, 2570–2577
- Susarla S, Masunaga S, Yonezawa Y (1996): Transformations of chloronitrobenzenes in anaerobic sediment. *Chemosphere* 32, 967–977
- Urbanski T (1985): Chemistry and technology of explosives. Vol. 1. Pergamon, Oxford
- U.S. Naval Technical Mission in Europe (1945): The loading of ammunition in Germany – Explosives, types and character of explosive mixtures and loading methods employed. Technical report no. 268–45
- Wollin K-M, Dieter HH (2004, akzeptiert): Toxicological guidelines for monocyclic nitro-, amino- and aminonitroaromatics, nitramines and nitrate esters in drinking water. *Arch Environ Contam Toxicol* (accepted)

Eingegangen: 06. Mai 2004
 Akzeptiert: 19. Dezember 2004
 OnlineFirst: 20. Dezember 2004