

Gewässerbelastung durch Sprengstoffe im Thunersee

Schlussbericht

Juni 2005

Autoren

Sonia Rodríguez Bares, Hans-Rudolf Buser, Thomas Poiger, Markus D. Müller
Agroscope FAW, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil

Hans-Peter Kohler

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf
(EAWAG)

Auftraggeber

armasuisse, Eidg. Departements für Verteidigung, Bevölkerungsschutz und Sport (VBS),
Thun (Vertrag Nr. 4500312638, Aramis Nr. R-3210/044-21)

Gewässer- und Bodenschutzlabor, Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des
Kantons Bern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	2
2. Abbau von Explosivstoffen in Thunerseewasser und Wasser-Sediment- Suspensionen.....	3
2.1. Problemstellung.....	3
2.2. Experimentelle Bedingungen.....	3
2.3. Ergebnisse.....	4
2.3.1. Abbau von TNT, ADNT, DANT und TAT	4
2.3.2. Abbau von Nitroglycerin, Nitropenta und Hexogen.....	7
3. Modellierung des Verhaltens im Sediment des Thunersees	9
3.1. Modellannahmen	9
3.2. Ergebnisse.....	10
4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	12
5. Abkürzungen und Strukturen.....	14
6. Referenzen.....	15

1. Einleitung

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes soll die Belastung des Thunersees mit Sprengstoffen aus verschiedenen Quellen, primär aus den Munitionsablagerungen am Grund des Thunersees, sowie durch Abwasser aus den NEAT-Baustellen in Mitholz und Frutigen, untersucht werden. Im ersten Teil des Projektes wurden Daten zu den Mengen an Explosivstoffen, welche auf dem Seegrund abgelagert, respektive auf der NEAT-Baustelle bis 2002 eingesetzt wurden, gesammelt und daraus die mögliche Belastung des Thunersees unter ungünstigsten Bedingungen ermittelt. Aus diesen Daten, sowie Daten zum Umweltverhalten der Explosivstoffe, wurde eine Auswahl an Stoffen getroffen, die in die weitere Untersuchung einbezogen werden sollten [1].

Die erwarteten Einzelstoffkonzentrationen liegen, auch unter Annahme unrealistisch hoher Einträge in den See, im Bereich von wenigen bis einigen hundert Nanogramm pro Liter (ng/L). Deshalb mussten für die analytische Erfassung dieser Stoffe in Wasserproben spurenanalytische Methoden mit sehr tiefen Nachweisgrenzen verwendet werden. Im zweiten Teil des Projektes wurden deshalb Methoden auf der Basis von Festphasenextraktion (SPE, *solid phase extraction*) zur Anreicherung der Stoffe aus Wasserproben in Kombination mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) resp. Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) entwickelt, die den Nachweis in Wasserproben bis in den tiefen ng/L-Bereich ermöglichen. Diese Methoden wurden anschliessend zur Untersuchung von Wasserproben aus dem Thunersee und von Abwasser der NEAT-Baustelle eingesetzt. Trotz tiefer Nachweisgrenzen konnten in diesen Wasserproben jedoch, abgesehen von Spuren von Nitropenta in einer Probe von Baustellenabwasser, keine Explosivstoffe nachgewiesen werden [2, 3].

Im letzten Teil des Projektes soll nun der Frage nachgegangen werden, ob die mengenmässig wichtigsten Explosivstoffe unter den Bedingungen im Thunersee stabil sind oder abgebaut werden und ob Explosivstoffe aus am Seegrund abgelagerter Munition in signifikanten Mengen ins Seewasser gelangen können. Zu diesem Zweck wurden einzelne Explosivstoffe in Inkubationsexperimenten mit Thunerseewasser und -sediment durchgeführt. Die damit bestimmten Abbauraten wurden zur Parametrisierung eines Modells verwendet, mit dem Abbau und Diffusion von Stoffen im Seesediment simuliert werden können. Mit dieser Modellrechnung wurde schliesslich der potentielle Eintrag von Explosivstoffen aus der abgelagerten Munition unter ungünstigsten Bedingungen ermittelt.

2. Abbau von Explosivstoffen in Thunerseewasser und Wasser-Sediment-Suspensionen

2.1. Problemstellung

Zum Abbauverhalten von Explosivstoffen wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, wobei vor allem für Trinitrotoluol (TNT) sehr viele Daten verfügbar sind (siehe [1, 4] für Details). Ein Grossteil der Forschungsanstrengungen konzentriert sich auf den Abbau der Explosivstoffe im Boden, da dort besonders häufig Probleme mit Altlasten auftreten. Während sich die Erkenntnisse qualitativ (Abbauweg, wichtige Zwischenprodukte) recht problemlos auf den Thunersee übertragen lassen, ist die Übertragung von Abbauraten nicht ohne weiteres möglich. Deshalb wurden eigene Untersuchungen durchgeführt, um Abbauraten für die wichtigsten Explosivstoffe unter den Bedingungen im Thunersee zu bestimmen.

2.2. Experimentelle Bedingungen

Inkubationen wurden mit Wasser aus dem Thunersee, mit und ohne Beigabe von Thunerseesediment durchgeführt. Alle Testsubstanzen wurden einzeln inkubiert. Anfangskonzentrationen der Testsubstanzen, Menge an Sediment und Dauer der Experimente sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Alle Experimente wurden in 1-L Pyrex Flaschen durchgeführt. Die Flaschen wurden mit Alufolie abgedunkelt, um Photolyse auszuschliessen. Aerobe Bedingungen wurden durch tägliches Öffnen und Schütteln der Flaschen gewährleistet. Die Probenahme erfolgte in der ersten Woche täglich, in den darauf folgenden Wochen jeden zweiten bzw. dritten Tag. Eine Ausnahme stellt Triaminotoluol (TAT), ein Abbauprodukt von TNT dar, das sehr schnell abgebaut wird und deshalb lediglich zwei Stunden inkubiert wurde. Bei TAT erfolgte die Probenahme jede halbe Stunde. Die Proben wurden sofort nach Probenahme mit LC-MS/MS untersucht (für die Beschreibung der Methoden, siehe Ref. [3]). Um Matrix-Effekte auszuschliessen, wurden Standards jeweils in der gleichen Matrix hergestellt. Bei den Inkubationsexperimenten mit Sediment wurden ca. 5 mL gut durchmischte Probe zentrifugiert. Im Experiment mit TAT wurde sowohl die Sedimentsuspension als auch das Seewasser zentrifugiert, um das rasche Verschwinden von TAT, vermutlich durch Bindung an suspendierte Partikel während der Messung zu verhindern.

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen für die Inkubation von Explosivstoffen in Seewasser und Sedimentsuspensionen (Abkürzungen sind Kapitel 5 erklärt).

Substanz	Anfangs- konzentration [µg/L]	Sediment- menge [g/L trocken]	Dauer des Experiments [Tage]
TNT	1	10	21
ADNT	1	10	21
DANT	1	10	21
TAT	4	20	2
Hexogen	1	10	21
Nitropenta	1	10	21
Nitroglycerin	10	40	4

2.3. Ergebnisse

2.3.1. Abbau von TNT, ADNT, DANT und TAT

Der Abbau von TNT in Boden, Wasser und Sediment wurde schon in diversen Arbeiten untersucht (siehe z.B. [5-10]). Als Hauptabbauweg wird dabei in den meisten Arbeiten die schrittweise Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen genannt. Die Reduktion zu Aminen erfolgt über die intermediäre Bildung von Hydroxylaminen, die entweder rasch kovalent an organisches Material gebunden werden oder zu Aminen weiter reagieren [5, 6, 11, 12]. Unter anaeroben Bedingungen geht die schrittweise Reduktion bis zu TAT, unter aeroben Bedingungen jedoch nur bis zu DANT. Unter aeroben Bedingungen werden DANT und TAT rasch kovalent an Sedimentpartikel gebunden [11-13].

Um den sequentiellen Abbau von TNT in Seewasser und Sedimentsuspensionen möglichst detailliert charakterisieren zu können, wurden TNT und die Hauptmetaboliten einzeln inkubiert (Abbildung 2) und die Ergebnisse unter Annahme des vereinfachten Abbauschemas in Abbildung 1 mit Hilfe der Modellierungssoftware Aquasim (Ref. [14]) ausgewertet. Die Abbauraten für TNT und Metaboliten wurden jeweils aus dem Experiment bestimmt, in welchem die entsprechende Substanz anfangs zugegeben wurde, d.h. für TNT aus der Inkubation von TNT, für ADNT aus dem Experiment mit ADNT, etc. Für die Auswertung wurde jeweils eine Kinetik erster Ordnung angenommen.

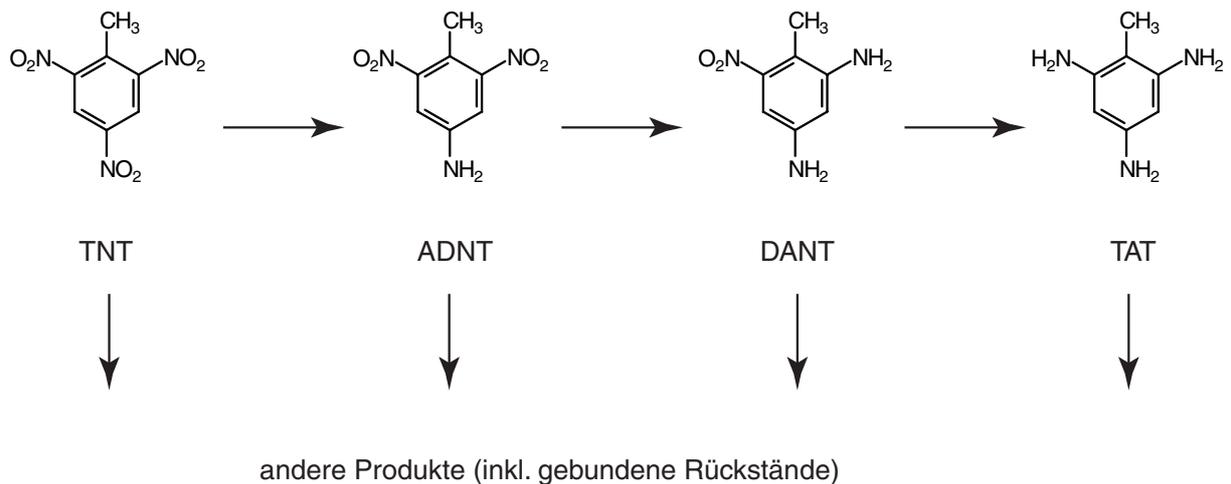


Abbildung 1: Vereinfachtes Abbauschema von TNT in Seesediment in Anlehnung an Ref. [9].

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, war der Abbau aller drei Verbindungen in den Experimenten mit Sediment deutlich rascher als in den Experimenten ohne Sediment. Im Experiment mit Sedimentzugabe war die Reihenfolge der Abbauraten TNT > ADNT > DANT. In Seewasser ohne Sediment wurden ADNT und DANT praktisch nicht abgebaut. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen mit relativ geringer Sedimentzugabe war lediglich bei DANT eine signifikante Adsorption festzustellen. Die aus den Experimenten ermittelten Abbauraten (siehe Tabelle 2) schliessen sämtliche Abbau- und weitere Eliminationsprozesse, wie Bildung von kovalent gebundenen Rückständen, ein.

Die Abbauraten wurden ausserdem verwendet, um Bildung und weiteren Abbau der Metaboliten in den Experimenten mit TNT und ADNT zu modellieren. Dadurch konnte zusätzlich zu den Raten auch die Stöchiometrie für die Bildung der Metaboliten aus der jeweiligen Vorläufersubstanz bestimmt werden (Tabelle 2). Im Experiment ohne Sediment wurde 33% des TNT zu ADNT metabolisiert, im Experiment mit Sediment lediglich 15%. Signifikante Adsorption an Sedimentpartikel (resp. möglicherweise auch an die Glasgefässe) wurde nur bei DANT beobachtet und bei der Bestimmung der Eliminationsraten bereits berücksichtigt. Mittels LC-MS konnten keine weiteren Metaboliten beobachtet werden. Deshalb nehmen wir an, dass die anderen Reaktionsprodukte weiter zu gebundenen Rückständen reagieren. Dies wäre aber nur mit Hilfe von Experimenten mit radioaktiv markierter Ausgangssubstanz nachzuweisen.

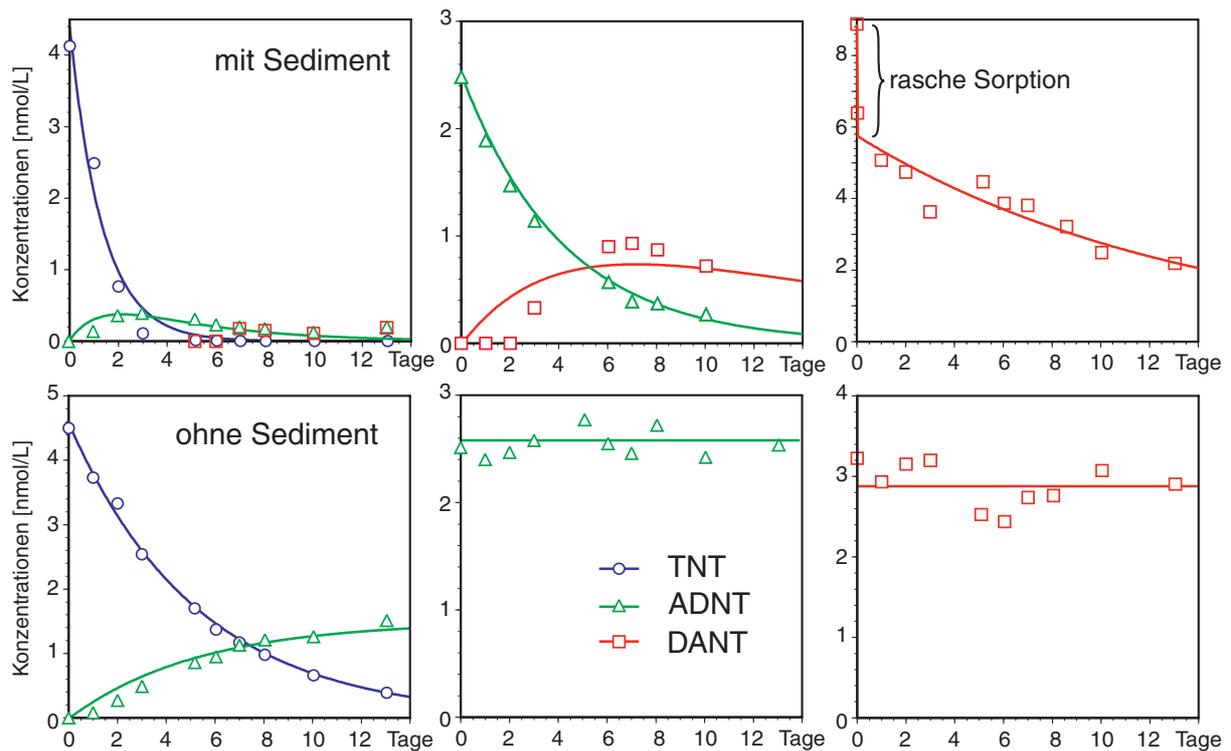


Abbildung 2: Inkubation von TNT, ADNT und DANT in Seewasser mit (obere Reihe) und ohne Sediment (untere Reihe). In der wässrigen Phase gemessene Konzentrationen (Symbole) wurden mit Modellrechnung unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung und dem Abbauschema in Abbildung 1 gefittet (Linien).

Tabelle 2: Ergebnisse der Inkubationsexperimente mit TNT, sowie den wichtigsten Metaboliten ADNT, DANT und TAT. In den aufgeführten Abbauraten sind sämtliche möglichen Abbau- und anderen Eliminationsprozesse zusammengefasst.

	Seewasser mit Sediment			nur Seewasser		
	Abbau-rate [d ⁻¹]	Halbwertszeit [d]	Anteil Bildung aus Vorläufer	Abbau-rate [d ⁻¹]	Halbwertszeit [d]	Anteil Bildung aus Vorläufer
TNT	0.76	0.9	-	0.19	3.7	-
ADNT	0.24	2.9	15%	< 0.01	> 100	33%
DANT	0.11	6.1	77%	< 0.01	> 100	n.d.
TAT	33	<< 1	n.d.	33	<< 1	n.d.

Die Elimination von TAT war deutlich rascher, als diejenige der Vorläuferverbindungen (siehe Abbildung 3). Aus diesem Grund konnte TAT in den anderen Abbauprobungen nie nachgewiesen werden. Die rasche Elimination ist vermutlich auf kovalente Bindung an Sediment, resp. an suspendiertes organisches Material zurückzuführen [11]. Auch in diesem Fall wäre der direkte Nachweis nur mit radioaktiv markierter Substanz möglich. Obwohl im Experiment mit Sediment deutlich mehr partikuläres Material für kovalente Bindungen vorhanden gewesen wäre, war die Elimination von TAT in diesem Experiment praktisch gleich wie im Experiment ohne Sediment. In zentrifugiertem Seewasser war die Elimination jedoch deutlich langsamer (Daten nicht gezeigt), was darauf hindeutet, dass TAT primär an im Seewasser suspendiertes, schlecht sedimentierendes Material bindet.

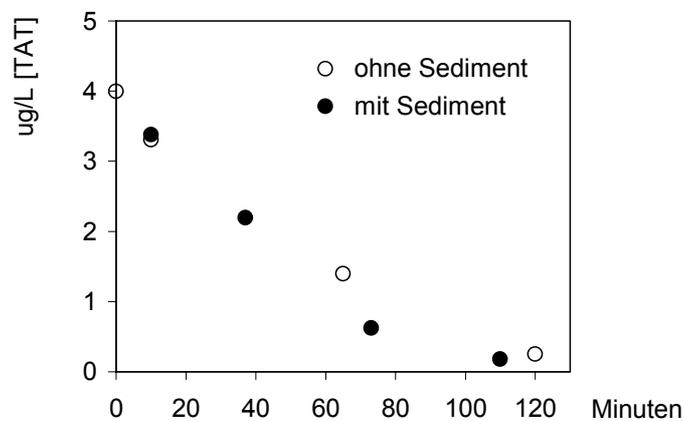


Abbildung 3: Inkubation von TAT in Seewasser mit (volle Symbole) und ohne Sediment (leere Symbole). Beachte die deutlich kürzere Inkubationsdauer im Vergleich zu Abbildung 2

2.3.2. Abbau von Nitroglycerin, Nitropenta und Hexogen

Der Abbau von Nitroglycerin, Nitropenta und Hexogen wurde analog zu TNT untersucht. Allerdings wurden im Fall dieser Verbindungen evtl. auftretenden Metaboliten nicht erfasst. Auch diese drei Verbindungen wurden in Seewasser durch Sedimentzugabe rascher abgebaut als in Seewasser allein (Abbildung 4). Hexogen wurde in Seewasser nicht signifikant abgebaut. Diese Verbindung ist unter aeroben Bedingungen relativ persistent, wird jedoch unter anaeroben Bedingungen deutlich rascher abgebaut und wird anaerob nach Ringöffnung auch mineralisiert [15]. Deshalb ist zu erwarten, dass Hexogen im Sediment des Thunersees deutlich rascher abgebaut wird als in diesen Versuchen. Nitroglycerin und

Nitropenta werden gem. Literaturangaben durch schrittweise Hydrolyse zu Nitrat und den Alkoholen abgebaut [16-18].

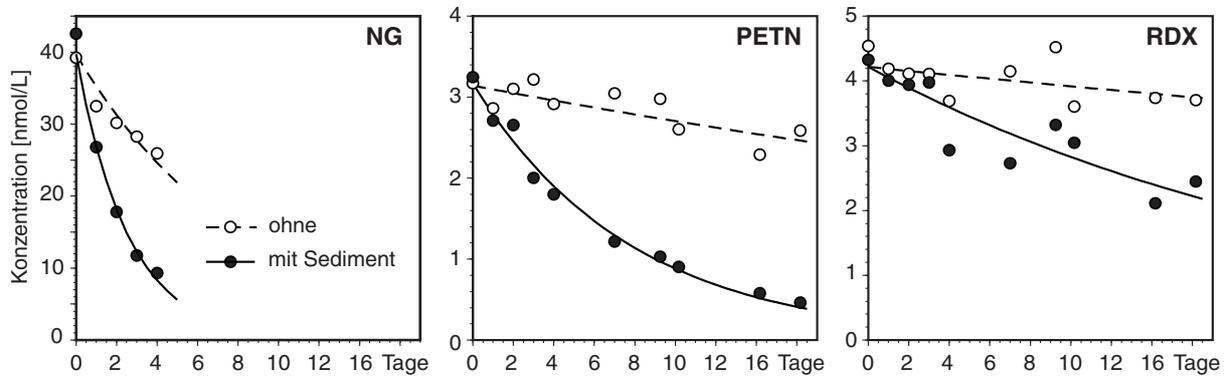


Abbildung 4: Inkubation von Nitroglycerin (NG), Nitropenta (PETN) und Hexogen (RDX) in Seewasser mit und ohne Sediment. In der wässrigen Phase gemessene Konzentrationen (Symbole) wurden mit Modellrechnung unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung gefittet (Linien).

Die mit Modellrechnung unter Annahme einer Abbaukinetik erster Ordnung bestimmten Abbauraten und Halbwertszeiten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Halbwertszeiten (mit Sedimentzugabe) liegen im Bereich von ≈ 2 bis 17 Tagen.

Tabelle 3: Ergebnisse der Inkubationsexperimente mit Nitroglycerin (NG), Nitropenta (PETN) und Hexogen (RDX). In den aufgeführten Abbauraten sind sämtliche möglichen Abbau- und anderen Eliminationsprozesse zusammengefasst.

	Seewasser mit Sediment		nur Seewasser	
	Abbaurrate [d ⁻¹]	Halbwertszeit [d]	Abbaurrate [d ⁻¹]	Halbwertszeit [d]
NG	0.39	1.8	0.12	5.8
PETN	0.13	5.4	0.015	47
RDX	0.040	17	< 0.01	> 70

3. Modellierung des Verhaltens im Sediment des Thunersees

3.1. Modellannahmen

Neben Munitionshüllen, die in den Munitionsablagerungen im Thunersee grösstenteils noch in gutem Zustand sind, spielt das Seesediment, als Barriere für den möglichen Eintrag von Explosivstoffen ins Seewasser, eine wesentliche Rolle. Einerseits wird durch die Sedimentschicht, welche die abgelagerte Munition überdeckt, die Auflösung der Explosivstoffe und die Diffusion in die Wassersäule stark verlangsamt und andererseits werden die Explosivstoffe im Sediment unterschiedlich rasch abgebaut und z.T. durch Bindung ans Sediment immobilisiert.

Die Ausbreitung der Explosivstoffe im Seesediment ist also abhängig von verschiedenen Parametern wie Auflösungsgeschwindigkeit, Diffusion, Adsorption und Abbau im Sediment. Um diese Ausbreitung qualitativ und quantitativ beschreiben zu können, wurden deshalb verschiedene Modellsimulationen durchgeführt. Für die Simulationen wurde das Modul „Sediment“, welches in der Modellierungssoftware AQUASIM implementiert ist, verwendet. Das Modell erlaubt die Simulation der Ausbreitung von Stoffen in einer Dimension (in diesem Fall in Abhängigkeit der Sedimenttiefe) unter Berücksichtigung von Diffusion, Adsorption und Abbau (resp. Bildung). Es handelt sich bei dem Modell jedoch primär um ein Werkzeug für die Forschung, das sich eignet, um Experimente zu planen und Messergebnisse zu rationalisieren und auszuwerten, das jedoch nicht validiert ist für die Vorhersage des Verhaltens von Verbindungen in Umweltsystemen. Eine Überprüfung der Ergebnisse mit Hilfe entsprechender Experimente wäre deshalb sinnvoll. Insbesondere wären dabei Experimente zu Abbau und Ausbreitung in ungestörten Sedimentschichten, vorzugsweise mit radioaktiv markierten Verbindungen, zu nennen.

Für die Parametrisierung wurden die Abbauraten aus den Inkubationsversuchen verwendet. Neben Abbauraten benötigt die Software Diffusionskoeffizienten in Wasser, die nach [19] abgeschätzt wurden, sowie Sorptionskonstanten. Lediglich für DANT wurde angenommen, dass Adsorption eine signifikante Rolle spielt und die aus dem Inkubationsexperiment bestimmte Sorptionskonstante für Thunerseesediment verwendet. Für die Simulation wurde, im Sinne eines worst-case Szenarios angenommen, dass zu Beginn der Simulationsdauer die Explosivstoffe völlig frei liegen (d.h. nicht von Metall umhüllt sind) und im Kontakt mit einer Explosivstoff- gesättigten wässrigen Lösung im angrenzenden Porenwasser sind, d.h. dass die Auflösung nur begrenzt wird durch die Wasserlöslichkeit der Stoffe. Einträge von Explosivstoffen ins Seewasser durch eine Aufwirbelung des Sedimentes werden durch dieses Szenario nicht abgebildet. Allerdings ist das Thunerseesediment geschichtet, sodass

eine Durchmischung der Sedimentschichten durch am/im Sediment lebende Fauna ausgeschlossen werden kann. Da sich die Munitionsablagerungen ausserdem im flachen Teil des Seegrundes befinden, ist auch eine Aufwirbelung durch Sedimentrutschung praktisch auszuschliessen.

3.2. Ergebnisse

Das Sediment im Thunersee ist an der Oberfläche aerob und wird in grösserer Tiefe (ab wenigen cm) anaerob. Die im Thunersee abgelagerte Munition ist seit der Ablagerung kontinuierlich mit Sediment überschichtet worden und liegt inzwischen in einer Tiefe von ca. 20cm (Stand 1995, Ref. [20]) unter der Sedimentoberfläche in der anaeroben Zone des Sedimentes [21]. Die im Modell verwendeten Abbauraten aus den Abbauxperimenten unter aeroben Bedingungen sind daher sowohl für TNT, ADNT und DANT, als auch für Nitroglycerin, Nitropenta und Hexogen als „worst-case“ zu betrachten, da die Verbindungen unter anaeroben Bedingungen rascher, zum Teil deutlich rascher abgebaut werden.

Obwohl die Sprengstoffe grösstenteils noch in intakten Hüllen eingeschlossen sind, wurde für die Modellrechnungen angenommen, dass die Stoffe im direkten Kontakt mit dem Sediment stehen und Auflösung, Diffusion und Abbau heute (2005), d.h. bei einer Überschichtung mit 20cm Sediment beginnen.

Die Ergebnisse der Modellrechnung für TNT für einen Zeitraum von 60 Jahren sind in Abbildung 5 dargestellt. Prinzipiell erfolgt die Ausbreitung in alle Richtungen. In der Abbildung ist jedoch nur die Ausbreitung in vertikaler Richtung von der Munition zur Sedimentoberfläche. Bedingt durch den unterschiedlich raschen Abbau und den sequenziellen Abbauweg breiten sich TNT und die Metaboliten innerhalb von 60 Jahren unterschiedlich rasch aus, wobei DANT, wegen seines vergleichsweise langsameren Abbaus, am weitesten in Richtung der Sedimentoberfläche verlagert wird. Selbst DANT breitet sich jedoch nach diesem Modell in 60 Jahren lediglich etwa 10 cm weit aus, während im gleichen Zeitraum der erwartete Zuwachs an Sediment etwa 30 cm beträgt. Somit ist der Zuwachs an Sediment schneller als die Ausbreitung von TNT oder den zugehörigen Metaboliten, sodass kein Eintrag dieser Stoffe ins Seewasser zu erwarten ist.

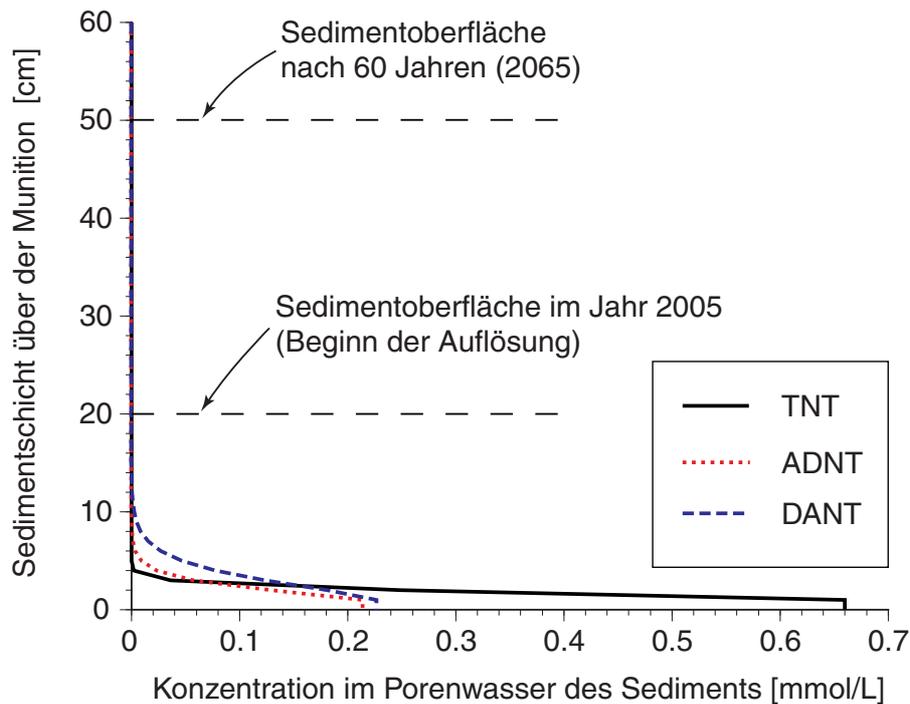


Abbildung 5: Simulation der vertikalen Ausbreitung von TNT und -Metaboliten im Sediment des Thunersees. Annahmen: Beginn der Auflösung von TNT heute, Simulationsdauer 60 Jahre. Während sich die betrachteten Stoffe in diesem Zeitraum nur etwa 10 cm ausbreiten, beträgt der Zuwachs an Sediment ca. 30 cm.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit Nitroglycerin, Nitropenta und Hexogen sind denjenigen mit TNT recht ähnlich. Hexogen, welches von den drei Verbindungen am langsamsten abgebaut wird, wird im Modell innerhalb von 60 Jahren, ähnlich wie DANT, maximal 10cm von der Munition weg verlagert. Die anderen beiden Stoffe breiten sich nur wenige cm aus. Auch bei diesen Stoffen überwiegt die Überschichtung mit Sediment bei weitem die Verlagerung der Stoffe aus der Munition in Richtung Sedimentoberfläche, sodass nicht mit einem Eintrag ins Seewasser gerechnet werden muss.

Metaboliten wurden in die Rechnung nicht einbezogen, da solche in den Inkubationsexperimenten nicht erfasst wurden und nicht genügend Daten in Literatur vorhanden sind, um sinnvolle Annahmen zu treffen. Hexogen wird jedoch gemäss Angaben aus der Literatur unter anaeroben Bedingungen mineralisiert [15], sodass im Prinzip keine Metaboliten zu erwarten sind, die bis ins Seewasser gelangen könnten. Die schrittweise Hydrolyse führt bei Nitroglycerin und Nitropenta schliesslich zu Alkoholen, von denen zumindest Glycerin harmlos und relativ rasch biologisch abbaubar ist.

4. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Abbau von Explosivstoffen in Thunerseewasser und -sediment

In Inkubationsexperimenten mit Seewasser und Seewasser-Sediment-Suspensionen, als Modellsystem für Thunerseesediment, wurde der Abbau verschiedener Explosivstoffe, welche mengenmässig in den Munitionsablagerungen relevant sind, untersucht und Abbauraten, resp. Halbwertszeiten bestimmt. In den Experimenten mit Sediment wurden alle untersuchten Verbindungen abgebaut, mit Halbwertszeiten von <1 bis 17 Tagen. In Seewasser ohne Sediment war der Abbau generell langsamer, für Hexogen wurde kein signifikanter Abbau festgestellt. Beim Abbau von TNT wurde auch die Bildung und der weitere Abbau der Aminometaboliten untersucht, welcher letztlich zur Bildung von kovalent an Seesediment gebundenen Rückständen führt.

Modellrechnungen zur Ausbreitung der Explosivstoffe im Sediment

Die in den Inkubationsexperimenten bestimmten Abbauraten wurden verwendet, um mit Hilfe eines numerischen Modells das Verhalten der Explosivstoffe im Seesediment und den möglichen Eintrag der Stoffe ins Seewasser zu simulieren. Die Modellrechnungen zeigen, dass die Ausbreitung der Explosivstoffe im Seesediment langsam ist, sodass die Überschichtung der abgelagerten Munition mit neuem Sediment die Ausbreitung deutlich überwiegt. Es ist deshalb nicht mit einem Eintrag von Explosivstoffen in die Wassersäule zu rechnen. Auch die Metaboliten von TNT werden nach diesen Modellrechnungen nicht ins Seewasser gelangen. Über mögliche Abbauprodukte von Hexogen und Nitropenta ist wenig bekannt, sodass keine Aussagen über einen möglichen Eintrag in den See gemacht werden können. Selbst unter ungünstigen Bedingungen wären die Konzentrationen dieser Metaboliten jedoch im Bereich von wenigen ng/L. Da das verwendete Modell primär ein Forschungswerkzeug und nicht ein Modell das für die Verwendung im behördlichen Vollzug validiert ist, wäre eine punktuelle Überprüfung der Ergebnisse durch entsprechende Laborexperimente sinnvoll.

Fazit bezüglich der Munitionsablagerungen auf dem Seegrund

Das Seesediment bildet eine natürliche Barriere für die auf dem Seegrund abgelagerten Explosivstoffe, die neben den meist intakten Munitionshüllen, einen Eintrag der Stoffe in den See verhindert. Es ist aufgrund der Modellrechnungen ausserdem anzunehmen, dass mit zunehmendem Alter der Ablagerungen, und damit zunehmender Überdeckung mit

Seesediment, das Potential für den Eintrag von Explosivstoffen aus der Deponie weiter abnimmt, da die Verlagerung der Stoffe im Sediment langsamer ist als die Überdeckung mit frischem Sediment. Die Munitionsablagerungen auf dem Seegrund führen deshalb voraussichtlich weder momentan noch in Zukunft zu einer messbaren Belastung des Seewassers mit Explosivstoffen.

Ergebnisse der Analyse in Abwasser der NEAT-Baustellen (siehe Ref.[2, 3])

In regelmässigen Untersuchungen des Abwassers aus den NEAT-Baustellen Mitholz und Frutigen konnten, bis auf Spuren von Nitropenta, keine Explosivstoffe in Konzentrationen über der Nachweisgrenzen aufgefunden werden. Es ist deshalb, unter Berücksichtigung der Verdünnung in der Kander und im Thunersee, wenig wahrscheinlich, dass diese Baustellen eine signifikante Quelle für Explosivstoffe im Thunersee sind. Es ist jedoch nicht auszuschliessen, dass bei einzelnen Ereignissen zwischen den Probenahmen höhere Explosivstoff-Konzentrationen aufgetreten sein könnten.

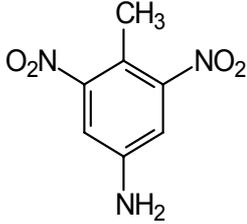
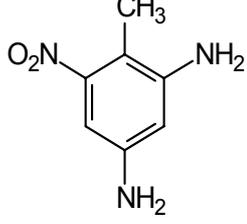
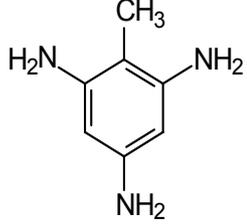
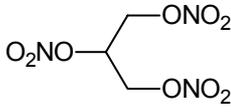
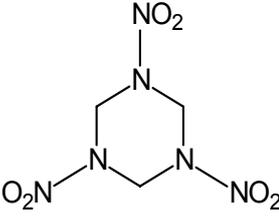
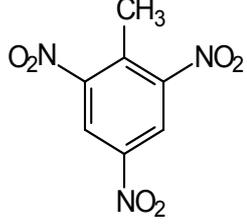
Ergebnisse der Analysen in Wasser aus dem Thunersee (siehe Ref. [2, 3])

Seewasserproben aus dem Thunersee wurden zu verschiedenen Zeitpunkten in den Jahren 2003 und 2004 aus mehreren Tiefen entnommen und auf Vorkommen verschiedener Explosivstoffe, sowie der Metaboliten von TNT, untersucht. In keiner dieser Proben konnten die Stoffe über den jeweiligen Nachweisgrenzen (1-25 ng/L, je nach Stoff) nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Belastung mit Explosivstoffen aus NEAT-Baustelle und/oder Munitionsablagerungen sehr gering sein muss.

Bedeutung der Ergebnisse in Bezug auf die Felchenproblematik

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden alle mengenmässig wichtigen Explosivstoffe aus NEAT-Baustelle, resp. den Munitionsablagerungen am Seegrund analytisch erfasst. Angesichts der sehr tiefen Konzentrationen (kein Nachweis in Seewasserproben) und der geringen Biokonzentrationsfaktoren (≤ 5 , RDX, bis 1600, TNT, siehe Ref. [4]) scheint es deshalb unwahrscheinlich, dass diese vermuteten Quellen für die Belastung des Seewassers mit Explosivstoffen in einem Zusammenhang mit den beobachteten Veränderungen der Geschlechtsorgane der Felchen im Thunersee stehen könnten. Wollte man diesen Zusammenhang dennoch herstellen, müssten dafür Effekte der in Frage kommenden Stoffe in Konzentrationen von wenigen ng/L (Milliardstel Gramm pro Liter), untersucht werden.

5. Abkürzungen und Strukturen

ADNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol	
DANT	2,4-Diamino-6-nitrotoluol	
TAT	2,4,6-Triaminotoluol	
NG	Nitroglycerin	
PETN	Nitropenta	
RDX	Hexogen	
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol	

6. Referenzen

1. Rodriguez Bares, S., Buser, H.R., Poiger, T., Müller, M.D. und Kohler, H.P., *Gewässerbelastung durch Sprengstoffe im Thunersee, 1. Zwischenbericht*. 2003, Agroscope FAW, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau und EAWAG, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Wädenswil.
2. Rodriguez Bares, S., Buser, H.R., Poiger, T., Müller, M.D. und Kohler, H.P., *Gewässerbelastung durch Sprengstoffe im Thunersee, 2. Zwischenbericht*. 2003, Agroscope FAW, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau und EAWAG, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Wädenswil.
3. Rodriguez Bares, S., Poiger, T., Buser, H.R., Müller, M.D. und Kohler, H.P., *Gewässerbelastung durch Sprengstoffe im Thunersee, 3. Zwischenbericht*. 2004, Agroscope FAW, Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau und EAWAG, Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Wädenswil.
4. Martinetz, D. und Rippen, G., *Handbuch der Rüstungsaltslasten*. 1996, Landsberg: ecomed Verlagsgesellschaft.
5. Preuss, A., Fimpel, J. und Diekert, G., *Anaerobic transformation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT)*. Archives of Microbiology, 1993. **159**(4): S. 345-353.
6. Schackmann, A. und Muller, R., *Reduction of Nitroaromatic Compounds by Different Pseudomonas Species under Aerobic Conditions*. Applied Microbiology and Biotechnology, 1991. **34**(6): S. 809-813.
7. Won, W.D., Heckly, R.J., Glover, D.J. und Hoffmann, J.C., *Metabolic Disposition of 2, 4, 6-Trinitrotoluene*. Applied Microbiology, 1974. **27**(3): S. 513-516.
8. Boopathy, R., Kulpa, C.F. und Manning, J., *Anaerobic biodegradation of explosives and related compounds by sulfate-reducing and methanogenic bacteria: A review*. Bioresource Technology, 1998. **63**(1): S. 81-89.
9. Elovitz, M.S. und Weber, E.J., *Sediment mediated reduction of 2,4,6-trinitrotoluene and fate of the resulting aromatic (poly)amines*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(15): S. 2617-2625.
10. Gurevich, P., Oren, A., Sarig, S. und Henis, Y., *Reduction of Aromatic Nitro-Compounds in Anaerobic Ecosystems*. Water Science and Technology, 1993. **27**(7-8): S. 89-96.
11. Achtnich, C., Sieglen, U., Knackmuss, H.J. und Lenke, H., *Irreversible binding of biologically reduced 2,4,6-trinitrotoluene to soil*. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999. **18**(11): S. 2416-2423.
12. Achtnich, C., Fernandes, E., Bollag, J.M., Knackmuss, H.J. und Lenke, H., *Covalent binding of reduced metabolites of N-15(3) TNT to soil organic matter during a bioremediation process analyzed by N-15 NMR spectroscopy*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(24): S. 4448-4456.

13. Li, A.Z., Marx, K.A., Walker, J. und Kaplan, D.L., *Trinitrotoluene and metabolites binding to humic acid*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(2): S. 584-589.
14. Reichert, P., *Aquasim - a Tool for Simulation and Data-Analysis of Aquatic Systems*. Water Science and Technology, 1994. **30**(2): S. 21-30.
15. Beller, H.R., *Anaerobic biotransformation of RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) by aquifer bacteria using hydrogen as the sole electron donor*. Water Research, 2002. **36**(10): S. 2533-2540.
16. Williams, R.E., Rathbone, D.A., Scrutton, N.S. und Bruce, N.C., *Biotransformation of explosives by the old yellow enzyme family of flavoproteins*. Applied and Environmental Microbiology, 2004. **70**(6): S. 3566-3574.
17. Christodoulatos, C., Bhaumik, S. und Brodman, B.W., *Anaerobic biodegradation of nitroglycerin*. Water Research, 1997. **31**(6): S. 1462-1470.
18. Bhaumik, S., Christodoulatos, C., Korfiatis, G.P. und Brodman, B.W., *Aerobic and anaerobic biodegradation of nitroglycerin in batch and packed bed bioreactors*. Water Science and Technology, 1997. **36**(2-3): S. 139-146.
19. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. und Imboden, D.M., *Environmental Organic Chemistry*. 1993, New York: Wiley.
20. Stucki, H. und Matthieu, J., *Untersuchung der Munitionsdeponien im Thunersee, Schlussbericht*. 1995, Gruppe für Rüstungsdienste, Eidg. Departement für Verteidigung, Bevölkerungsschutz und Sport (VBS): Thun.
21. Sturm, M. und Matter, A., *Sedimente und Sedimentationsvorgänge im Thunersee*. Eclogae geologicae Helveticae, 1972. **65**(3): S. 563-591.