Schadstoffe aus rostender Weltkriegsmunition im Meer – Eine Gefahr für Menschen und Meeresökosysteme?

Hazardous substances released from corroding munitions in the seas – Danger for humans and marine ecosystems?

Anita Künitzer¹, Jennifer Strehse², Tobias Bünning², Edmund Maser²

- 1 Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- 2 Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler, Universitätsklinikum Schleswig-Holstein, Kiel

Kontakt

Dr. Anita Künitzer | Umweltbundesamt | Fachgebiet || 2.3 Schutz der Meere und Polargebiete | Wörlitzer Platz 1 | 06844 Dessau-Roßlau | E-Mail: anita.kuenitzer@uba.de

Zusammenfassung

Weltweit wie auch in Nord- und Ostsee wurden während und nach den Weltkriegen große Mengen konventioneller Munition und chemischer Kampfstoffe eingetragen. Aufgrund ihrer toxischen, krebserzeugenden und/oder erbgutverändernden Eigenschaften können diese Stoffe der Meeresumwelt und dem Menschen schaden. Durch die fortschreitende Korrosion der Munitionshüllen kommt es zu einer verstärkten Freisetzung von Schadstoffen in die Umwelt, was 30-jährige Zeitreihen von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) in Miesmuscheln belegen. Fische und Sedimente aus Niedersachsen sind gering belastet. Eine Anreicherung von STV im marinen Nahrungsnetz ist unwahrscheinlich, da nur in Miesmuscheln und Plattfischen, nicht aber in Aalmuttern, Eiderenten und Meeressäugern, STV gefunden wurden. Generell sind die Belastungen von Meeresfrüchten noch so gering, dass sie verzehrt werden können, in der Nähe von freiliegendem Sprengstoff können jedoch kritische Konzentrationen erreicht werden.

Abstract

Large quantities of conventional munitions and chemical warfare agents were dumped globally as well as in the North Sea and Baltic Sea during and after the world wars. Due to their toxic, carcinogenic and/or mutagenic properties, these substances can harm the marine environment and humans. Ongoing corrosion of the munitions leads to an increased release of contaminants into the environment. This could be shown by increased residues of energetic compounds (EC) in blue mussels over the last 30 years. Fish and sediments from Lower Saxony show low contamination. Accumulation of EC in the marine food web has low probability as except for mussels and flatfish, no EC were found in the eelpouts, eider ducks, harbour porpoises and seals. Overall the contamination of seafood still seems to be such low that they can be eaten, but at chunks of EC without metal shell, critical concentrations of EC can be reached.



Nr. 1/2024

S. 3



Foto: Mine mit offener Metallhülle am Meeresboden der Ostsee und freiem Sprengstoff im Hintergrund. Quelle: Copyright GEOMAR

Einleitung

Weltweit liegen große Mengen an Munition aus den beiden Weltkriegen sowie unzählige Kriegswracks auf den Meeresböden (
Abbildung 1). Die größten Mengen sind in den Küstenmeeren zu finden.

Abbildung 1: Karte der globalen munitionsbelasteten Gebiete. Quelle: www.Amucad.org, abgerufen: 15.02.2024.

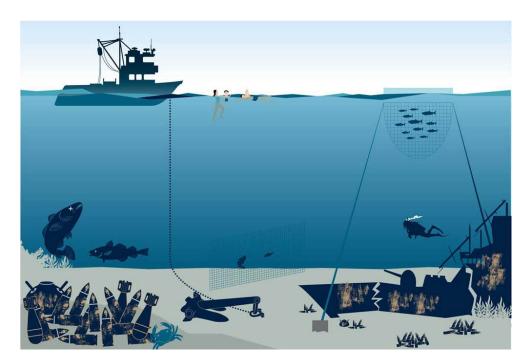




Es wird geschätzt, dass allein in den deutschen Teilen der Nord- und Ostsee circa 1,6 Millionen Tonnen konventionelle Munition, die TNT und andere Explosivstoffe enthalten, und mehr als 5.000 Tonnen chemischer Kampfstoffe (Böttcher et al., 2011) als Relikte aus den beiden Weltkriegen vorhanden sind. Der Eintrag ins Meer erfolgte auf verschiedene Weise: Während Kriegshandlungen, bei Übungen oder Manövern, aber auch in der Nachkriegszeit durch Verklappung oder bei militärischen Übungen in Friedenszeiten. Munition wurde zur Abwehr oder im Angriff verschossen, als Sperrwaffe, wie beispielsweise Seeminen, und zur U-Bootabwehr ausgebracht oder gelangte durch Schiffshavarien, Flugzeugabstürze und vor allem durch Verklappung durch die Alliierten am Ende des Zweiten Weltkrieges ins Meer. Das Verklappen erfolgte entlang der deutschen Küstenlinien in offiziellen Versenkungsgebieten der Nord- und Ostsee. Es war jedoch ebenfalls eine gängige Praxis, die Munition bereits auf dem Weg ins Versenkungsgebiet über Bord zu werfen.

Munition im Meer wird aktuell immer öfter zu einem Problem, da hierdurch Near- und Offshore-Aktivitäten, wie zum Beispiel der Bau von Windparks und das Verlegen von Kabeltrassen und Pipelines, erheblich behindert werden können. Aber auch Schifffahrt, Fischerei, Badende, Taucher und mögliche Aquakultur sind durch die Munition gefährdet (
Abbildung 2). Denn wie an Land kann auch im Wasser liegende Kriegsmunition nach wie vor zu einer Explosion führen. Die Metallhüllen der versenkten Munition korrodieren nach mehr als 75 Jahren auf dem Meeresboden, sodass ihre toxischen Inhaltsstoffe, das heißt sprengstofftypische Verbindungen, austreten und sich in der Meeresumwelt verteilen.

Abbildung 2: Gefahren für Mensch und Umwelt durch Munitionsbelastung der Meeresgewässer. Quelle: Forsvarets forskingsinstitutt – the Norwegian Defence Research Establishment (FFI).





Toxizität von Sprengstoffen

Neben der Explosionsgefahr durch den Sprengstoff ist die Toxizität von Sprengstoffen, wie beispielsweise Trinitrotoluol (TNT), eine nicht zu unterschätzende Gefahr für die Meeresumwelt und den Menschen als Konsumenten von Meeresfrüchten. TNT gehört zu den am häufigsten verwendeten Sprengstoffen weltweit. TNT und dessen Umbauprodukte wirken toxisch auf Wasserorganismen, aber auch auf den Menschen. Es wurden bereits toxikologische Auswirkungen auf einige Wasserorganismen wie beispielsweise Seeigel (Arbacia punctulata), Schwebegarnelen (Mysidopsis bahia), Miesmuscheln (Mytilus galloprovincialis) sowie verschiedene Fischarten nachgewiesen. Neben letalen Effekten, von denen in besonderem Maße juvenile Tiere betroffen sind, können sprengstofftypische Verbindungen generell die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen, bei Jungtieren Wachstum und Entwicklung stören, Tumoren verursachen, Zellfunktionen einschränken sowie zu Verschiebungen im Energiehaushalt führen, was zu einer allgemeinen Konditionsverschlechterung beitragen kann (Lotufo et al., 2013; 2017). Eine Anreicherung in der Nahrungskette durch Bioakkumulation wäre auch für den Menschen beim Verzehr von Fisch und Meeresfrüchten gefährlich, da TNT sowohl akut als auch chronisch toxisch wirkt. Akut kann TNT beim Menschen Gelbsucht, Anämie und eine Schädigung des zentralen Nervensystems bewirken, wobei es als Blutgift vor allem den Sauerstofftransport vermindert, da es Hämoglobin zu Methämoglobin umsetzt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass TNT sowohl kanzerogen als auch mutagen wirkt. Für die Bewertung des Gefahrenpotentials von TNT sind jedoch auch dessen Hauptumbauprodukte 4- und 2-Aminodinitrotoluol (4- und 2-ADNT) zu berücksichtigen. Diese sind kaum weniger giftig als TNT selbst und wirken ebenfalls mutagen und karzinogen.

Auch wenn chemische Kampfstoffe mengenmäßig einen bedeutend geringeren Teil der im Meer versenkten Munition ausmachen, so gehen von dieser Substanzgruppe nach wie vor erhebliche Gefahren aus. Sie wurden entwickelt, um Personen direkten Schaden zum Beispiel in Kampfeinsätzen zuzufügen. Diese Gefahren gehen auch noch heute von chemischer Munition aus, wenn sie in Granaten, Bomben oder Lagerbehältnissen wie Fässern in die Meere eingetragen wurde. Von chemischen Kampfstoffen und Begleitsubstanzen, aus der Produktion oder auch aus Abbauprodukten, gehen jedoch auch akute und chronische Gefahren für die marine Ökosphäre aus. So wurden beispielsweise negative Auswirkungen auf Miesmuscheln und Wasserflöhe durch Senfgas und arsenhaltige Kampfstoffe in Laborversuchen festgestellt (Czub et al., 2020; 2021).

In der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Nord- und Ostsee (BLANO) wurde eine Stoffliste der wichtigsten Schadstoffe, die in Munition der Nord- und Ostsee enthalten ist, erarbeitet (Cabelle 1). Neben den gelisteten sprengstofftypischen Verbindungen kommen auch Blei und Quecksilber als Bestandteile von Zündern, Kupfer als Bestandteil der Hüllen und Arsen als Bestandteil chemischer Kampfstoffe vor. Diese Stoffe sollen im Rahmen von zukünftigen Screening-Untersuchungen auf ihr Vorkommen in Wasser, Sediment und Organismen in Nord- und Ostsee untersucht werden.



Tabelle 1: Liste der sprengstofftypischen Verbindungen aus Munition im Meer, Quelle: BLANO, $\underline{2021}$.

Kurzname	Langname	CAS. Nr.	Kategorie	Bemerkungen
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol	118-96-7	Sprengstoff	Häufigster Sprengstoff; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON), REACH-registrierter Stoff
4-ADNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol	19406-51-0	Abbauprodukt/ Metabolit	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
2-ADNT	2-amino-4,6-dinitrotoluol	35572-78-2	Abbauprodukt/ Metabolit	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
2,4-DANT	2,4-diamino-6-nitrotoluol	6629-29-4	Abbauprodukt/ Metabolit	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
2,6-DANT	2,6-diamino-4-nitrotoluol	59229-75-3	Abbauprodukt/ Metabolit	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
TNAzoxy	2,2',6,6'-tetranitro-4,4'- azoxytoluol	Ŧ	Abbauprodukt/ Metabolit	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
TNB	1,3,5-Trinitrobenzol	99-35-4	Sprengstoff	TNT Abbauprodukt; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON)
DNT	Dinitrotoluol	121-14-2	Sprengstoff	Nachweis in der Meeresumwelt; toxisch; (Projekt UDEMM); ggf. alle Isomere zu betrachten
DNB	Dinitrobenzol	528-29-0	Sprengstoff	Nachweis in der Meeresumwelt; toxisch; (Projekt UDEMM); ggf. alle Isomere zu betrachten
RDX	Hexogen, Hexahydrodi- nitrotriazin	121-82-4	Sprengstoff	Zweithäufigster Sprengstoff; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekte UDEMM, DAIMON), REACH-registrierter Stoff
НМХ	Oktogen, Octahydro- 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7- terazocine	2691-41-0	Sprengstoff	Produktionsnebenprodukt von RDX; toxisch; Nachweis in der Meeresumwelt (Projekt UDEMM), REACH-registrierter Stoff
Hexyl	Hexanitrodiphenylamin	131-73-7	Sprengstoff	gängiger Sprengstoff; Nachweis in der Meeresumwelt nicht bekannt
PETN	Nitropenta, Pentaerythrityltetranitrat	78-11-5	Sprengstoff	gängiger Sprengstoff; Nachweis in der Meeresumwelt gemessen und publiziert (Gledhill et al., 2019), REACH-registrierter Stoff



S. 7

Aktuelle Forschungsergebnisse

In einem aktuellen Forschungsprojekt, welches das Universitätsklinikum Schleswig-Holstein (UKSH) im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) durchführte, wurde die Belastung von Sediment und Organismen mit sprengstofftypischen Verbindungen in Nord- und Ostsee untersucht. Dabei wurde die zeitliche und räumliche Entwicklung der Belastung mit sprengstofftypischen Verbindungen, die Anreicherungen entlang der marinen Nahrungskette sowie mögliche Hinweise auf chemische Kampfstoffe untersucht (Strehse et al., 2024).

Zeitliche Entwicklung der Belastung von Nord- und Ostsee mit sprengstofftypischen Verbindungen

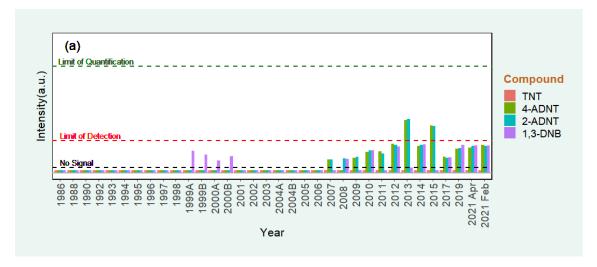
Über 30 Jahre wurden Miesmuscheln in Nord- und Ostsee von der Umweltprobenbank (UPB) des UBA als Jahresmischproben gesammelt und tiefgefroren eingelagert, um in der Zukunft auf neue Schadstoffe analysiert werden zu können. Von diesen Muschelproben wurde Material auf den Gehalt an sprengstofftypischen Verbindungen untersucht. Die Muscheln entstammen den Jahresmischproben aus zwei Regionen der Nordsee und einer Ostseeregion. Die Sammlungen in den Nordseeregionen (Eckwarderhörne und Königshafen) werden seit Mitte der 1980er Jahre durchgeführt. Muscheln aus der Ostseeregion Darßer Ort werden seit 1992 beprobt.

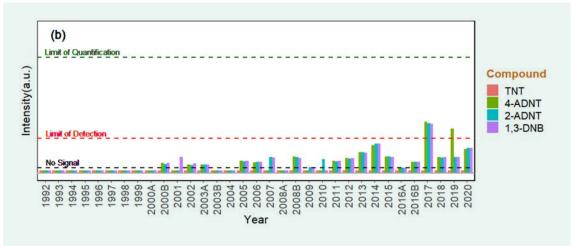
Vor Beginn der eigentlichen Zeitreihenuntersuchungen wurden umfassende Validierungen der Probenaufarbeitung sowie der analytischen Messung mittels GC-MS/MS durchgeführt. Auf Grundlage der optimierten Methoden wurden die Miesmuscheln der Zeitreihen entsprechend aufgearbeitet und vermessen. Die Muscheln wurden auf die sprengstofftypischen Verbindungen TNT, 2-ADNT, 4-ADNT, 1,3-DNB sowie 2,4-DNT untersucht. Durch das Optimieren der Probenaufarbeitung sowie einer signifikanten Verbesserung von Geräteparametern bezüglich der GC-MS/MS Analytik, konnten die Nachweisgrenzen für sprengstofftypische Verbindungen erheblich abgesenkt werden. Die gerätespezifischen Nachweisgrenzen liegen aktuell in einem Bereich von 10 bis 50 fg/ μ L.

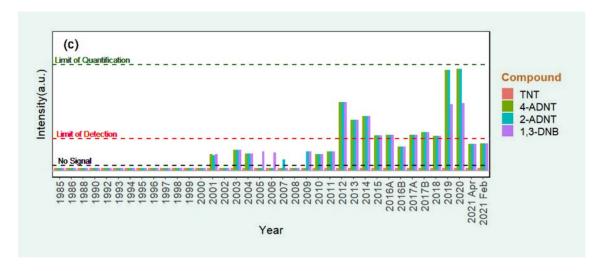
Beginnend im Jahr 1999 konnten in den Miesmuscheln der UPB aus allen drei untersuchten Regionen erste Hinweise auf das Vorhandensein von sprengstofftypischen Verbindungen erhalten werden (Abbildung 3). Ab den Jahren 2012 (Eckwarderhörne), 2013 (Königshafen) und 2017 (Darßer Ort) konnten mit hinreichender Wahrscheinlichkeit erste Messsignale sprengstofftypischer Verbindungen oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden. In den Proben der Sammlungen der Jahre 2019 und 2020 in der Region Eckwarderhörne (Niedersachsen) konnten zudem 2- und 4-ADNT geringfügig unterhalb der Quantifizierungsgrenze gemessen werden (2-ADNT 0,14 ng/g (t.w.), 4-ADNT 0,17 ng/g (t.w.)) (Strehse et al., 2023). Es zeichnet sich somit in allen drei untersuchten Regionen ab, dass sich auch in den zukünftig gesammelten Miesmuschelproben sprengstofftypische Verbindungen nachweisen lassen werden. Aufgrund voranschreitender Korrosion der Metallhüllen der im Meer liegenden Weltkriegsmunition werden die Konzentrationen von sprengstofftypischen Verbindungen in den Muscheln wahrscheinlich zunehmen.



Abbildung 3: Sprengstofftypische Verbindungen in Miesmuschelproben aus (a) Königshafen (Sylt), (b) Darßer Ort und (c) Eckwarderhörne mit den entsprechenden Signalintensitäten. Quelle: Strehse et al., 2023.









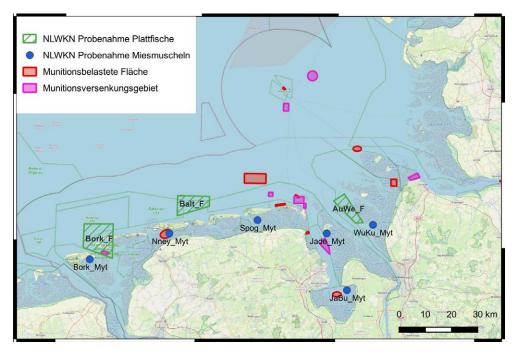
Räumliche Belastung von Nord- und Ostsee mit sprengstofftypischen Verbindungen

Zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der Belastung von Sediment, Miesmuscheln und Plattfischen mit sprengstofftypischen Verbindungen wurde die Probennahme mit den drei Bundesländern Mecklenburg-Vorpommern, Schleswig-Holstein und Niedersachsen abgestimmt und organisiert. Die Probennahme wurde als Erweiterung des Biota-Schadstoffmonitorings der Länder im Rahmen des Bund/Länder Messprogramms Nord- und Ostsee (BLMP) an den Muschelstationen des BLMP durch die Küstenländer beziehungsweise deren Auftragnehmer durchgeführt. Die Proben aus Niedersachsen und Mecklenburg-Vorpommern stammen jeweils von acht Probenahmestellen, aus Schleswig-Holstein gab es einen Probennahmeort in der Ostsee. Die Sediment-, Miesmuschel- und Fischproben wurden mit Acetonitril extrahiert, aufkonzentriert und anschließend mittels GC-MS/MS und im späteren Projektverlauf zusätzlich mittels LC-MS/MS analysiert.

In Muschel- und Sedimentproben aus Mecklenburg-Vorpommern und Schleswig-Holstein konnten keine sprengstofftypischen Verbindungen nachgewiesen werden. Dies gilt ebenfalls für die untersuchten Miesmuschelproben aus Niedersachsen. In den Sedimentproben der niedersächsischen Nordseeküste konnten dagegen eindeutig sprengstofftypische Verbindungen nachgewiesen werden. Diese lagen aber zum Teil unterhalb der Quantifizierungsgrenze. Die höchsten gemessenen Konzentrationen betrugen circa 1 ng/kg Sediment. Die Proben stammten aus der Region Jade und Jadebusen sowie der Insel Norderney. In Galle und Filet von Plattfischen, die ebenfalls in der niedersächsischen Nordsee gefangen wurden, konnten in allen Fanggebieten sprengstofftypische Verbindungen im niedrigen ng/ml- beziehungsweise ng/g-Bereich nachgewiesen werden. Diese Analysen wurden mit historischen und aktuellen Daten in entsprechenden digitalen Plattformen wie dem Munitionskataster AmuCad® verglichen, um mögliche "Hot spots" der Freisetzung von sprengstofftypischen Verbindungen zu identifizieren. In den untersuchten Regionen der niedersächsischen Nordsee (
Abbildung 4) konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen Munitionsvorkommen und dem Auftreten von sprengstofftypischen Verbindungen in Sediment und in Fischen besteht. Aufgrund der hier vorliegenden Ergebnisse kristallisieren sich im Bereich der niedersächsischen Nordsee mehrere Hot Spots bezüglich der Freisetzung von sprengstofftypischen Verbindungen heraus. Dazu zählen die Regionen im Bereich der Jade und des Jadebusens sowie die Ostfriesischen Inseln, hier vor allem Borkum und Baltrum. Vor der niedersächsischen Küste liegen vermutlich die größten Munitionsmengen.



Abbildung 4: Stationen der Sammlung von Miesmuscheln und Sedimentproben im Sommer/ Herbst 2020 und Herbst 2022 sowie die Fangregionen von Plattfischen im Juli 2019 vor der niedersächsischen Küste.



Myt = Miesmuscheln, F = Plattfisch, Bork = Borkum, Nney = Norderney, Spog = Spiekeroog, Jade = Jade/Mellum, JaBu = Jadebusen, WuKu = Wurster Nordseeküste, AuWe = Außenweser, Balt = Baltrum. Quelle: Strehse et al., 2024.

Anreicherung in der Nahrungskette

Für die Untersuchungen einer möglichen Anreicherung von sprengstofftypischen Verbindungen im marinen Nahrungsnetz wurden marine Lebewesen aus unterschiedlichen trophischen Ebenen untersucht. Ziel war es, einen ersten Nachweis zu erbringen, ob sich sprengstofftypische Verbindungen in den unterschiedlichen marinen Spezies finden lassen und mögliche Einflüsse auf das marine und humane Nahrungsnetz abzuschätzen. Dafür stellte das UBA über den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) und die Tierärztliche Hochschule Hannover (TiHo) entsprechendes Probenmaterial zur Verfügung. Neben Fischen und Eiderenten wurden auch Proben von Spitzenprädatoren wie Seehunden und Schweinswalen auf mögliche Belastungen untersucht.

Den Tieren wurden unterschiedliche Organe entnommen und diese auf eine mögliche Belastung mit sprengstofftypischen Verbindungen untersucht. Für die Analyse der unterschiedlichen Gewebetypen wurden auf die jeweilige Gewebeart optimierte Aufarbeitungsmethoden entwickelt und entsprechende Methoden zum Nachweis sprengstofftypischer Verbindungen mittels GC-MS/MS und LC-MS/MS etabliert.

In den untersuchten Eiderenten, Aalmuttern, Seehunden und Schweinswalen konnten in keinem der Organe die STV 1,3-DNB, 2,4-DNT, TNT, 4-ADNT und 2-ADNT nachgewiesen werden. In den aus der niedersächsischen Nordsee stammenden Plattfischen konnten, wie bereits erwähnt, sowohl in der Galle wie auch im Filet sprengstofftypische Verbindungen nachgewiesen werden. Die Konzentrationen liegen im niedrigen Nanogramm pro



Gramm-Bereich. In den Galleproben waren die TNT-Metabolite 2- und 4-ADNT die beiden dominierenden Schadstoffe, wohingegen im Filet mehr TNT als ADNTs detektiert wurde. Das deutet auf eine Aufnahme von TNT aus dem Umgebungswasser hin und nicht auf eine Aufnahme über die Nahrung.

Belastung mit chemischen Kampfstoffen

Im Gegensatz zu den großen Mengen an konventioneller Munition in deutschen Meeresgebieten ist die vermutete Menge an chemischer Munition mit 90 Tonnen in der Nordsee bei Helgoland und 5.000 Tonnen in der Ostsee verhältnismäßig gering (Böttcher et al., 2011). Deutlich größere Mengen wurden außerhalb der deutschen Gewässer in Schiffen im Skagerrak und bei Bornholm versenkt.

Da etliche chemische Kampfstoffe arsenhaltig sind, könnte ein erhöhtes Arsenaufkommen im Meeresboden auf das Vorhandensein von chemischen Kampfstoffen hindeuten. Das betrifft vor allem Nasen- und Rachenkampfstoffe sowie Hautkampfstoffe und den Lungenkampfstoff Arsin (Arsenwasserstoff). Um dies zu untersuchen, wurden Daten aus der Meeresumweltdatenbank MUDAB zu Arsen in Wasser, Sediment und Miesmuscheln ausgewertet.

Die Auswertungen der MUDAB-Daten bezüglich der Arsenkonzentrationen in Wasser, Sediment und Miesmuscheln aus Nord- und Ostsee lassen keinen Zusammenhang der Arsenkonzentrationen mit möglichen Munitionsvorkommen vermuten. Generell liegen die durchschnittlichen Arsenkonzentrationen nur vereinzelt über der Umweltqualitätsnorm (UQN) von 40 mg/kg Sediment. Auch bei Helgoland, wo chemische Kampfstoffe verklappt wurden, sowie in den Verdachtsgebieten in der Flensburger Förde und bei Wolgast sind keine höheren Arsenkonzentrationen gefunden worden, die Rückschlüsse auf mögliche Vorkommen chemischer Kampfstoffe zulassen würden.

Gefährdung des Menschen durch sprengstofftypische Verbindungen aus Munition

Bereits im Jahr 2005 wurden fundierte Leitwerte für Trinkwasser abgeleitet, die auch die Kanzerogenität der einzelnen sprengstofftypischen Verbindungen berücksichtigen (Wollin & Dieter, 2005). Die Trinkwasserleitwerte für TNT, 2- und 4-ADNT wurden mit 0,2 μ g/L angegeben. Für 2- und 4-ADNT lagen zum Zeitpunkt der Ableitung keine eigenen geeigneten Studien vor, sodass die Ableitung aufgrund von Struktur- und Aktivitätsbetrachtungen sowie In-vitro- und In-vivo-Kurzzeitstudien vorgenommen wurde. Auf dieser Grundlage wurde diesen Nitroaromaten ein vergleichbares Wirkungsspektrum wie TNT zugeschrieben, sodass der Trinkwasserleitwert von TNT für 2- und 4-ADNT gleichgesetzt wurde (Wollin & Dieter, 2005). Für HMX und RDX wurden Trinkwasserleitwerte von 175 μ g/L beziehungsweise 1 μ g/L ermittelt (Wollin & Dieter, 2005).

Das UBA hat bezüglich TNT vorläufige Umweltqualitätsnormen erstellt. Für den Verzehr von Fischprodukten wurde ein vorläufiger Oral Slope Factor von 3,0 * 10^{-2} [mg/kg b.w.*d] $^{-1}$ berechnet (Schudoma et al., 2022). Mit dem Oral Slope Factor wird das zusätzliche Risiko geschätzt, mit dem bei lebenslanger oraler Aufnahme einer karzinogenen Substanz mit einer (Trinkwasser-)Konzentration von 1 µg pro Liter eine Krebserkrankung eintreten kann.



S. 12

Dabei sind die Autoren von einem Fischkonsum von 115 Gramm pro Tag ausgegangen (Schudoma et al., 2022). Schudoma et al., (2022) haben des Weiteren vorläufige Umweltqualitätsnormen für die toxische beziehungsweise kanzerogene Wirkung auf den Menschen durch kontaminierte Muscheln und Fische mit 60 μ g/kg (Biota Feuchtgewicht) beziehungsweise 4,1 μ g/kg (Biota Feuchtgewicht) angegeben.

Berechnungen des Instituts für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler des Universitätsklinikums Schleswig-Holstein haben ergeben, dass sich selbst bei einem lebenslangen täglichen Konsum einer durchschnittlichen Verzehrmenge von circa 37 Gramm Fisch und Meeresfrüchten (FIZ, 2017), die sich wie im von Appel et al., (2018) beschriebenen Untersuchungsszenario in der Nähe von intakten aber korrodierenden Munitionskörpern befunden haben, momentan keine negativen gesundheitlichen Auswirkungen vermuten lassen (Maser & Strehse, 2021). Dies würde auch für die Konzentrationen im Filet der in diesem Projekt untersuchten Plattfische gelten. Meeresfrüchte und Fische, die jedoch aus einem Gebiet mit nicht von Metallhüllen umgebenen Sprengstoffen stammen, sind dagegen unter Umständen so hoch belastet, dass ein täglicher Konsum nicht empfohlen werden kann (Maser & Strehse, 2020; 2021).

Langfristig ergibt sich somit für die Fischerei wie auch für das Installieren von Aquakulturen, dass diese nur in nicht mit Kriegsaltlasten belasteten Gebieten erfolgen sollten. Eine Überwachung von Munitionsversenkungsgebieten, zum Beispiel mit einem Biomonitoring mit Muscheln (Strehse et al., 2017; Appel et al., 2018; Maser & Strehse, 2020), ist zum Schutz der Konsumenten von Fisch und Meeresfrüchten empfehlenswert. Zudem ist in den kommenden Jahren zunehmend damit zu rechnen, dass die schützenden Metallhüllen immer weiter durchrosten, ihren giftigen Inhalt vermehrt freigeben und somit ein Übergang in die Nahrung wahrscheinlicher wird.

Maßnahmen zur Verringerung der Schadstoffbelastung aus Munition im Meer

Während an Land die mit Munition belasteten Flächen in den letzten Jahrzehnten beräumt wurden und die gefundene Munition verbrannt wurde, ist dies im Meer nicht erfolgt. Über viele Jahrzehnte wurde es als die beste Lösung angesehen, die Munition im Meer zu belassen. Auch war der Umfang der versenkten Menge nicht genau und außerdem nur wenigen bekannt. Die Kampfmittelräumdienste der Länder haben die Aufgabe, gefundene Munition zu bergen und zu vernichten, um die Sicherheit des Schiffsverkehrs zu gewährleisten. Die Lage von Kriegsschiffen als Schifffahrtshindernis wird vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie überwacht.

Die Metallhüllen der Munition rosten jedoch nach mehr als 75 Jahren im Salzwasser immer weiter durch und die toxischen und krebserregenden Sprengstoffe gelangen in die Meeresumwelt. Es hat in den letzten 15 Jahren eine große Zahl von internationalen Forschungsvorhaben gegeben, die die Munitionsproblematik in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt haben. Der Ausbau der Offshore-Windenergie wird in großem Umfang durch die überall vorkommenden Munitionsobjekte behindert. Die Sprengung der Munition tötet die Meeressäuger in der Nähe der Sprengung, sodass Sprengungen bei der Vielzahl der Munitionsobjekte keine Lösung sind. Sprengung auf Sandbänken oder im tieferen Wasser

Schadstoffe aus rostender Weltkriegsmunition im Meer Hazardous substances released from corroding munitions in the seas



führt nicht zur vollständigen Vernichtung der Munition, sondern zu deren Verteilung in der Meeresumwelt (Maser et al., 2023) und sollte daher nicht mehr gängige Praxis sein. Ziel sollte es sein, die Munition in großem Maßstab aus dem Meer zu holen und zu vernichten. Für solche Mengen fehlen aber die Verbrennungsanlagen und auch der Transport solcher Mengen von Sprengstoff ist nicht praktikabel. So wurde im Expertenkreis für Munition im Meer der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Nord- und Ostsee (BLANO) die weltweit einmalige Idee für eine schwimmende mobile Anlage zur Vernichtung der Munition aus dem Meer entwickelt. Diese soll durch das jetzige Sofortprogramm der Bundesregierung verwirklicht werden.

Sofortprogramm der Bundesregierung

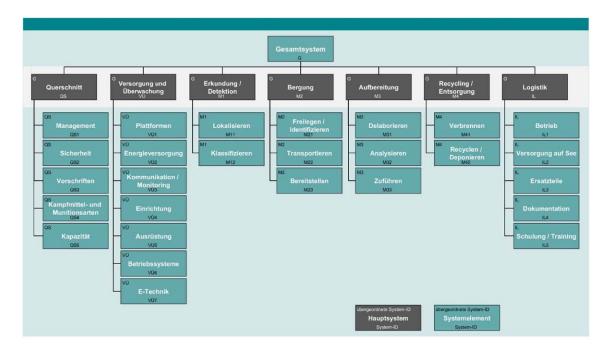
Im Koalitionsvertrag 2021–2025 der Bundesregierung heißt es "Für die Bergung und Vernichtung von Munitionsaltlasten in der Nord- und Ostsee wird ein Sofortprogramm aufgelegt sowie ein Bund-Länderfonds für die mittel- und langfristige Bergung eingerichtet und solide finanziert". Für das Sofortprogramm hat der Haushaltsausschuss 100 Millionen Euro zur Verfügung gestellt. Dieses Sofortprogramm wird vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV) umgesetzt. Dazu hat das BMUV die Firma Seascape mit der Durchführung einer Machbarkeitsstudie und einem Koordinationsvorhaben zum Sofortprogramm Munitionsaltlasten in Nord- und Ostsee beauftragt (Deutscher Bundestag, 2023). Im erstellten Detailkonzept hat die Firma Seascape unter anderem ein Vorgehensmodell vorgestellt:

Im Rahmen des Sofortprogramms soll die Machbarkeit einer sicheren, effizienten und umweltgerechten Bergung und Entsorgung von Munitionsaltlasten in einem exemplarischen Munitionsversenkungsgebiet in der Ostsee nachgewiesen werden. Hierbei kommen erprobte Technologien der Meerestechnik, der Prozess- und Verfahrenstechnik, der Kampfmittelbeseitigung sowie in den letzten Jahren entwickelte Lösungsansätze mit einem hohen technologischen Reifegrad zum Einsatz (Abbildung 5). Die gewonnenen Erkenntnisse dienen Bund und Ländern als Grundlage für den systematischen Einstieg in die industrielle Beseitigung von Munitionsaltlasten in deutschen Meeresgebieten. Dies bedeutet auch, dass eine Skalierbarkeit und eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Anwendung unter Umgebungsbedingungen in der Nordsee Berücksichtigung finden soll.

Das Sofortprogramm Munitionsaltlasten in Nord- und Ostsee sieht gegenwärtig zwei Stufen vor: Stufe 1 – Pilotierung: Erprobungen zur Munitionsbergung vom Meeresboden und Anlandung an Land mit aktuell verfügbaren Technologien in der Lübecker Bucht, Stufe 2 – Entwicklung und Bau einer schwimmenden mobilen Anlage zur Beseitigung (Zerschneidung und Verbrennung) von Munitionsaltlasten im industriellen Maßstab (Deutscher Bundestag, 2023). Beide Stufen werden in getrennten Vergabeverfahren europaweit ausgeschrieben. Die Stufe 1 wurde im Oktober 2023 ausgeschrieben. Die Bergungsarbeiten sind über 6 Monate im Frühjahr/Sommer 2024 geplant. Die Stufe 2 soll im Sommer 2024 ausgeschrieben werden.



Abbildung 5: Systemstruktur des Gesamtumfangs im Sofortprogramm Munitionsaltlasten in Nord- und Ostsee, Quelle: Deutscher Bundestag, 2023.



Bergung von Kriegsschiffwracks

In der ferneren Zukunft muss auch die Schadstoffbelastung durch Wracks von Kriegsschiffen angegangen werden. In der deutschen Nord- und Ostsee liegen Tausende von Schiffswracks, viele davon Wracks von Kriegsschiffen aus den Weltkriegen. Diese enthalten oftmals noch Munition und Treibstoff, sodass sie eine potenzielle Quelle von Schadstoffen und Ölverschmutzung darstellen. Das UBA hat daher eine Studie über Arbeitsschritte zur Bergung von gefährlicher oder wassergefährdender Ladung aus Schiffswracks aus den zwei vergangenen Weltkriegen in Auftrag gegeben, die auch über Wrackdatenbanken informiert und Beispiele für erfolgreiche Bergungen gibt (Schütt et al., 2023). Auf dieser Basis kann eine Strategie und ein Handlungs- und Leitfaden zur systematischen Vorgehensweise bei der Identifizierung und Bergung solcher gefährlicher Ladungen aus Schiffswracks für Behörden und Bergungsunternehmen aufgestellt werden.

Literatur

- [1] Appel, D., Strehse, J. S., Martin, H.-J. et al. (2018). Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its metabolites leaking from corroded munition in transplanted blue mussels (M. edulis). Mar Pollut Bull 135, 1072–1078. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.028
- [2] BLANO Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Nord- und Ostsee. (2021). KORA30_TOP_8.1_Anlage_ 2_Stoffliste. Unveröffentlicht.
- [3] Böttcher, C., Knobloch, T., Rühl, N.-P. et al. (2011). Munitionsbelastung der Deutschen Meeresgewässer Bestandsaufnahme und Empfehlungen (Stand 2011).
- [4] Czub, M., Nawała, J., Popiel, S. et al. (2021). Acute aquatic toxicity of arsenic-based chemical warfare agents to Daphnia magna. Aquat Toxicol, 230, 105693. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105693



- [5] Czub, M., Nawała, J., Popiel, S. et al. (2020). Acute aquatic toxicity of sulfur mustard and its degradation products to Daphnia magna. Mar Environ Res, 161, 105077. https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105077
- [6] Deutscher Bundestag. (2023). Bericht des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz über den Fortgang des Sofortprogramms Munitionsaltlasten BMF-V 354/2023, mit Bericht zum Stand des Verfahrens: Machbarkeitsstudie und Koordinationsvorhaben zum Sofortprogramm Munitionsaltlasten in Nord- und Ostsee. BT-Drucksache 20(8)4854. Unveröffentlicht.
- [7] FIZ Fisch-Informationszentrum e.V. Germany. (2017). Abgerufen am 22. Juni 2023 von https://www.fischinfo.de/
- [8] Gledhill, M., Beck, A. J., Stamer, B. et al. (2019). Quantification of munition compounds in the marine environment by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography with detection by electrospray ionisation-mass spectrometry. Talanta, 200, 366-372. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.050
- [9] Lotufo, G. R., Chappell, M. A., Price, C. L. et al. (2017). Review and Synthesis of Evidence Regarding Environmental Risks Posed by Munitions Constituents (MC) in Aquatic Systems.
- [10] Lotufo, G. R., Rosen, G., Wild, W. et al. (2013). Summery of review of the aquatic toxicology of munitions constituents. In: Technical Report ERDC/EL TR-13-8. Vicksburg, MS. U. S. Army Engineer Research and Development Center
- [11] Maser, E., Andresen, K. J., Bünning, T. H., et al. (2023). Ecotoxicological Risk of World War Relic Munitions in the Sea after Low- and High-Order Blast-in-Place Operations. Environ Sci Technol, 57 (48), 20169-20181. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04873
- [12] Maser, E., Strehse, J. S. (2021). Can seafood from marine sites of dumped World War relicts be eaten? Arch Toxicol, 95, 2255-2261. https://doi.org/10.1007/s00204-021-03045-9
- [13] Maser, E., Strehse, J. S. (2020). "Don't Blast": blast-in-place (BiP) operations of dumped World War munitions in the oceans significantly increase hazards to the environment and the human seafood consumer. Arch Toxicol, 95, 19411953. https://doi.org/10.1007/s00204-020-02743-0
- [14] Schudoma, D., Bauer, K., Baumgartner, L. et al. (2022). EQS Data Sheet Environmental Quality Standard 2,4,6-Trinitrotoluol, Umweltbundesamt, Entwurf 03.2022.
- [15] Strehse, J. S., Appel, D., Geist, C. et al. (2017). Biomonitoring of 2,4,6-trinitrotoluene and degradation products in the marine environment with transplanted blue mussels (M. edulis). Toxicology, 390, 117-123. https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.09.004
- [16] Strehse, J. S., Bünning, T. H., Koschorreck, J. et al. (2023). Long-Term Trends for Blue Mussels from the German Environmental Specimen Bank Show First Evidence of Munition Contaminants Uptake. Toxics, 11, 347. https://doi.org/10.3390/toxics11040347
- [17] Strehse, J., Bünning T. H. & Maser, E. (2024). Trend und Daten zur Verbreitung von Munitionsresten in der Meeresumwelt. Umweltbundesamt, UBA-TEXTE, im Druck.
- [18] Schütt, M., Meckel E.-M. & Raabe T. (2023). Vorgehen bei der Untersuchung und Bergung der gefährlichen oder wassergefährdenden Ladung von Schiffswracks aus den zwei Weltkriegen Konzeptstudie zur Entwicklung einer Bergungsstrategie. UBA-TEXTE 103, Umweltbundesamt. https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/vorgehen-bei-der-untersuchung-bergung-der
- [19] Wollin, K.-M. & Dieter, H. H. (2005). Neue Trinkwasser-Leitwerte für monocyclische Nitroverbindungen. Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz, 48, 1289-1295. https://doi.org/10.1007/s00103-005-1157-8

