



Munition im Meer: Auswirkungen auf die marine Ökosphäre – Überwachungsmöglichkeiten mittels Biomonitoring und molekularem Biomarker

Jennifer S. Strehse (strehse@toxi.uni-kiel.de), Edmund Maser (maser@toxi.uni-kiel.de)
Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler, UKSH Campus Kiel

Zusammenfassung

Munition im Meer rückt immer weiter in den Fokus von Gesellschaft, Politik und Forschung. Mit Hilfe eines Biomonitorings mit Miesmuscheln konnte nachgewiesen werden, dass TNT und seine Metabolite aus rostender Altmunition austreten und sich in der Meeresumwelt anreichern. Dies könnte zukünftig für die marine Flora und Fauna wie auch für den Menschen zum Problem werden, da TNT und seine Metabolite akut wie auch chronisch toxisch sind. Dies konnte unter anderem an Miesmuscheln gezeigt werden. Als Reaktion auf den durch TNT verursachten oxidativen Stress wird in den Muscheln das Gen des detoxifizierenden Enzyms Carbonylreduktase konzentrations-, zeit- und gewebeabhängig verstärkt exprimiert.

Das Erbe der Weltkriege als „neue“ Schadstoffquelle

Als vergleichsweise neue Schadstoffquelle ist das Thema „Munition im Meer“ erst vor kurzer Zeit in das Bewusstsein von Gesellschaft, Politik und Wirtschaft gerückt. Nach den beiden Weltkriegen wurden tausende Tonnen Altmunition in den Weltmeeren verklappt. Alleine in den deutschen Küstengewässern befinden sich nach Schätzungen noch immer rund 1,6 Millionen Tonnen konventioneller Munition (Böttcher et al., 2011). Der Grund dieser Art der Beseitigung war die Tatsache, dass es den Alliierten nicht möglich war, diese großen Mengen an konfiszierter Munition an Land unschädlich zu machen. Aber auch die Kriegshandlungen während der Weltkriege trugen erheblich dazu bei, dass sich Munition in allen Weltmeeren finden lässt. Dazu zählen Gefechte auf See wie z.B. feindlicher Beschuss oder das systematische Verminen von Wasserstraßen. Im zweiten Weltkrieg wurden zudem nicht abgeworfene Fliegerbomben auf dem Rückweg durch die Kampfflugzeuge über dem offenen Meer entladen, um eine sichere Landung im Heimatflughafen zu ermöglichen. Daneben liegen auf dem Grund der Weltmeere tausende mit Munition beladene Schiffs- und Flugzeugwracks.

Von Munition im Meer gehen zum Teil sehr unterschiedliche Gefahren aus. Hier muss zunächst zwischen chemischer Munition, zu der u.a. Senfgas und Tabun zählen, und konventioneller Munition, zu denen Explosivstoffe wie TNT gehören, unterschieden werden. Eine besonders akute Gefahr geht von konventioneller Munition aus, wenn sie noch scharf ist und eine Explosionsgefahr mit sich bringt. Hierdurch sind vor allem Fischer und Konstruktionen wie Windparks und Kabeltrassen gefährdet. Das zwingend vorgeschriebene Sondieren des Meeresbodens in Nord- und Ostsee vor der Durchführung von Near- und Offshore Aktivitäten, sowie weitere Folgekosten

durch die Beseitigung von Altlasten und die Verzögerungen der Bauvorhaben bringen erhebliche Kosten für die Industrie mit sich. Von Unfällen mit Munition wird immer wieder im Rahmen von Fischereiaktivitäten berichtet. Diese reichen von Explosionen an Bord bis hin zu Verletzungen durch Senfgas. Kommerziell gravierend ist zudem die Pflicht zum kompletten Vernichten des Fangs nach Kontakt mit chemischer Munition.

„Munition im Meer“ als schleichende Bedrohung für die marine Umwelt und den Menschen

Gerade die Beeinträchtigung von Near- und Offshore Aktivitäten haben das Problem der Munition im Meer in den Fokus der beteiligten Industriezweige gerückt. Durch die jeweiligen Interessensvertreter wurde auch die Aufmerksamkeit der Politik in diesem Bereich erhöht. Neben den zuvor beschriebenen akuten Gefahren und ökonomischen Auswirkungen, muss jedoch auch ein weiteres hochgradiges Risikopotential berücksichtigt werden: Konventionelle und auch chemische Kampfstoffe sind erwiesenermaßen akut wie auch chronisch in höchstem Maße giftig – für den Menschen wie auch für die marine Flora und Fauna. Dies ist in den letzten Jahren durch eine Vielzahl von Laborstudien belegt worden. Infolgedessen wurde befürchtet, dass durch die fortschreitende Korrosion der verschiedenartigen Munitionskörper Munitionsbestandteile durch das umgebende Wasser herausgelöst werden und in die marine Umwelt gelangen. Dass dies bei Munition aus dem 2. Weltkrieg geschieht, konnte erstmals im Jahr 2004 in Untersuchungen in der Meeresumwelt in der Nähe der Isla de Vieques (Puerto Rico) gezeigt werden (Porter et al., 2011). Allerdings gab es keine Erkenntnisse darüber, wie lange es dauert, bis sich die Schadstoffe aus den Minen, Bomben und Torpedos in der Meeresumwelt anreichern und wie man diese Problematik wissenschaftlich fundiert erforschen kann.

Muscheln als Biomonitoring-System für Munition im Meer

Um zu erkennen, ob sprengstofftypische Verbindungen wie TNT aus korrodierenden Kriegsalllasten austreten, ist es notwendig, diese im umgebenden Wasserkörper auch im Spurenbereich messen zu können. Miesmuscheln können dazu besonders gut als Bioindikatoren eingesetzt werden. Als permanente und gleichzeitig robuste Filtrierer nehmen sie aus dem umgebenden Wasser nicht nur Nähr-, sondern auch Schadstoffe auf und reichern diese in ihrem Gewebe an. Auf diese Weise dienen Muscheln bereits in vielen Monitoring-Programmen als Bioindikatoren zur Überwachung der Meeresumwelt auf mögliche Schadstoffbelastungen. Neben dem Sammeln und Analysieren von Wildpopulationen eignen sich Muscheln

auch für gezielte Expositionsstudien. Der Vorteil: Es kann auf den Tag genau nachvollzogen werden, wie lange sich die Muscheln in einem Untersuchungsgebiet befunden haben und erlaubt somit eine statistisch aussagekräftige Beurteilung des Belastungszustandes des betrachteten Gebietes. Es war deshalb naheliegend, dass sich Muscheln auch im Hinblick auf ein Monitoring von Munition im Meer sehr gut eignen (Strehse and Maser, 2020). Dazu wurden Miesmuscheln gezielt in einem Munitionsversenkungsgebiet vor den Toren der Kieler Förde, in der so genannten Kolberger Heide, exponiert. Die Kolberger Heide liegt ca. 2 Kilometer vor der Küste Schönbergs und umfasst ein Gebiet von 15 km². Es wird davon ausgegangen, dass rund 30 000 Tonnen Altmunition nach dem Zweiten Weltkrieg in diesem Gebiet verklappt, also entsorgt wurden. In einer ersten Versuchsreihe wurden an einer Ansammlung von ca. 70 Ankertauminen in Abständen von bis zu 35 m an insgesamt sechs Verankerungen Miesmuscheln direkt am Meeresgrund und in einem Meter Höhe für ca. drei Monate exponiert. Jede dieser bereits korrodierenden Ankertauminen enthält bis zu 350 kg Sprengstoff. Abbildung 1 zeigt den schematischen Versuchsaufbau, Abbildung 2 ein Netz exponierter Muscheln nach einem Austausch durch Forschungstaucher.

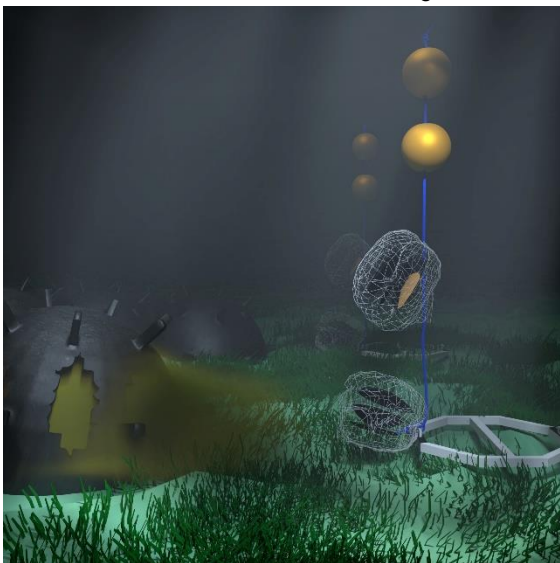


Abb.1: Schematischer Aufbau einer Mooring mit je einem Netz Miesmuscheln direkt am Meeresboden und in einem Meter Höhe. Links neben der Mooring ist eine korrodierende Anker-Taumine dargestellt. Dieser Typ Mine enthält bis zu 340 kg Sprengstoff. © Hans-Jörg Martin, UKSH

Über einen Zeitraum von einem Jahr wurden an den Ankertauminen insgesamt dreimal Muscheln ausgebracht und anschließend analysiert. Es hat sich gezeigt, dass unabhängig von der räumlichen Entfernung der Muscheln zu den Minen und ebenso Jahreszeiten-unabhängig in allen exponierten Muscheln der TNT-Metabolit 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol (4-ADNT) nachgewiesen werden konnte. Die Konzentrationen betragen dabei im Schnitt 7 ng/g Muschelgewebe (Appel et al., 2018). Hiermit konnte eindeutig und weltweit erstmalig der Beweis erbracht werden, dass aus verklappten korrodierenden Kriegsaltslasten ein als toxisch eingestuftes TNT-Umbauprodukt

innerhalb eines vergleichsweise kurzen Untersuchungszeitraumes in der marinen Umwelt nachweisbar ist.



Abb.2: Miesmuscheln nach dreimonatiger Exposition im Munitionsversenkungsgebiet Kolberger Heide. © Thorsten Schott, GEOMAR

Gezielte Sprengungen zur Absicherung von Wasserstraßen vergrößern das Umweltproblem

In einem zweiten Untersuchungsszenario wurden die Muscheln in der Kolberger Heide in einem Gebiet mit gezielt durchgeführten Sprengungen ausgebracht. Diese Sprengungen erfolgten in den vergangenen Jahren an nicht lagerungssicheren Großsprengkörpern wie Wasserbomben und Grundminen, die aus den Fahrrinnen der Wasserstraßen in dieses Gebiet verbracht wurden. Durch die Untersprengungen kommt es jedoch zu einer unvollständigen Umsetzung des Sprengstoffes. Dieser wird in kleinen, teilweise nur wenige Millimeter großen Stücken bis hin zu fußballgroßen Brocken auf dem Meeresboden verteilt. Erwartungsgemäß wurden auch in den hier exponierten Muscheln sprengstofftypische Verbindungen nachgewiesen. Im Gegensatz zu den korrodierenden Ankertauminen, wurden hier nun in den Muscheln neben dem Metaboliten 4-ADNT auch die Muttersubstanz TNT sowie zwei weitere Umbauprodukte gefunden. Noch wichtiger war aber die Tatsache, dass die gemessenen Gesamt-Konzentrationen mit durchschnittlich 350 ng/g Muschelgewebe um das bis zu 50-fache höher waren als die Konzentrationen, die im ersten Untersuchungsszenario gemessen wurden (Maser and Strehse, 2020; Strehse et al., 2017).

Eine erste toxikologische Risikobewertung für den Konsum von TNT-belasteten Meeresfrüchten

Nachdem es nun als erwiesen gilt, dass TNT und seine Metabolite in Biota wie Miesmuscheln aufgenommen werden, stellt sich nun für den Menschen als Konsument von Fisch und Meeresfrüchten die Frage, ob der mögliche Verzehr von TNT-kontaminierten Lebensmitteln eine gesundheitliche Gefahr darstellt. Besonders hervorzuheben ist hier eine chronisch-toxische Gefahr durch den Verzehr gering belasteter Meeresfrüchte. Hierbei sind insbesondere mögliche Gefahren durch die kanzerogenen und erbgutveränderten Eigenschaften der Explosivstoffe zu nennen. Erste toxikologische Berechnungen zeigen: Selbst bei einem lebenslangen täglichen Konsum einer

durchschnittlichen Verzehrmenge von ca. 37 Gramm Meeresfrüchten pro Tag, die sich wie im ersten Untersuchungsszenario in der Nähe von den teilweise korrodierenden Munitionskörpern befunden haben, lassen momentan keine negativen gesundheitlichen Auswirkungen vermuten. Meeresfrüchte, die jedoch aus einem Gebiet mit Unterwassersprengungen stammen sind dagegen so hoch belastet, dass ein täglicher Konsum nicht empfohlen werden kann (Maser and Strehse, 2021). Offensichtlich verhindern die Metallhüllen, trotz Korrosion, zurzeit noch eine übermäßige Freisetzung der giftigen Explosivstoffe. Langfristig ergibt sich aber für die Fischerei, wie auch für das Installieren von Aquakulturanlagen, dass diese nur in nicht mit Kriegsallasten belasteten Gebieten erfolgen können. Eine Überwachung von Munitionsversenkungsgebieten, zum Beispiel durch Muschelmonitoring, ist zum Schutze der Konsumenten von Fisch und Meeresfrüchten daher dringend erforderlich. Zudem ist in den kommenden Jahren vermehrt damit zu rechnen, dass die schützenden Metallhüllen immer weiter durchrosten und ihren giftigen Inhalt vermehrt freigeben.

Wird die marine Ökosphäre durch freiwerdende Explosivstoffe beeinträchtigt?

Betrachtet man in einem nächsten Schritt die Auswirkungen von Sprengstoffkontaminationen auf die marine Flora und Fauna, so muss berücksichtigt werden, dass eine gemessene Schadstoffkonzentration im Gewebe eines Lebewesens noch keine Aussage über den tatsächlichen akuten oder chronisch-toxischen Effekt dieser Substanz auf den gesamten Organismus zulässt. In Bezug auf konventionelle und chemische Kampfstoffe liegen bereits zahlreiche Labor-Studien vor, die weitgefaste negative Effekte auf Muscheln, Fische, Krebse und weitere marine Spezies belegen (Schuster et al., 2021; Koske et al., 2019; Beck et al., 2018). Zudem wurde gezeigt, dass diese Beeinträchtigungen bei TNT-Konzentrationen auftreten, die tatsächlich auch im freien Wasser gemessen werden. Die in einer Studie gemessenen Konzentrationen von 3 mg/l TNT im Munitionsversenkungsgebiet Kolberger Heide (Beck et al., 2019) können z.B. für juvenile Fische bereits tödlich sein (Liu et al. 1983).

Die Carbonylreduktase als spezifischer Biomarker und Frühwarnsystem für TNT-Kontaminationen

Die toxischen Effekte, sowie die Kanzerogenität und Mutagenität von TNT sind auf die Entstehung von oxidativem Stress im Organismus zurückzuführen. Dass oxidativer Stress eine Vielzahl von negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit wie auch auf tierische Organismen hat, ist seit langer Zeit bekannt und Schwerpunkt in vielen medizinischen und biologischen Forschungsfeldern. Reaktive Sauerstoffspezies (ROS) und andere Radikale sind in der Lage, Zellbestandteile wie Proteine, DNA oder Membranlipide zu schädigen und wichtige Funktionen von Enzymen, Zellen und Geweben zu stören. Gerade die Reaktion von ROS mit Membranlipiden führt zum sogenannten „Carbonylstress“, bei dem sich durch die Lipidperoxidation entstehenden reaktive

Aldehyd- und Keton-Verbindung anhäufen und pathologische Prozesse in Gang setzen (Ebert et al., 2018). Mittlerweile ist unumstritten, dass neurodegenerative Erkrankungen wie Morbus Alzheimer und Parkinson ebenfalls durch oxidativen Stress ausgelöst werden können. In den meisten Fällen ist der Körper allerdings in der Lage, die durch oxidativen Stress entstandenen Schäden zu reparieren. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Enzyme der Superfamilie der kurzkettigen Dehydrogenasen/Reduktasen („Short-chain dehydrogenases/reductases“ = SDR). Mitglieder dieser Enzymsuperfamilie kommen in allen Organismen vor. In einigen Modellorganismen wie Maus, Ratte und Fruchtfliege konnten für die SDR-Enzyme bereits wichtige protektive Funktionen nachgewiesen werden.

Mittlerweile ist es gelungen, das Enzym Carbonylreduktase der SDR-Superfamilie, welches auch im Menschen als Schutzenzym vor oxidativem Stress bekannt ist, in Miesmuscheln nachzuweisen. Im weiteren Verlauf der Arbeiten stellte sich heraus, dass in Wasser gelöstes TNT in der Lage ist, die genetische Expression dieses Enzyms in Miesmuscheln zu modifizieren. In Laborversuchen sowie einem Freifeldversuch im Munitionsversenkungsgebiet Kolberger Heide konnte gezeigt werden, dass die Expression der Carbonylreduktase zeit-, konzentrations- und gewebeabhängig induziert wird. Dies bedeutet, dass die Muscheln auf den Stressor TNT reagieren und zu dessen Abwehr das Enzym Carbonylreduktase vermehrt bilden. Diese Gen-Induktion war besonders im Kiemengewebe und der Mitteldarmdrüse ausgeprägt. Durch die gut durchbluteten Kiemen gelangt das aufgenommene Wasser in die Muschel, so dass in diesem Gewebe die frühzeitige Abwehrantwort besonders wichtig ist. Die Mitteldarmdrüse ist als Verdauungsorgan in besonders hohen Maßen mit Enzymen ausgestattet, die dem Fremdstoffmetabolismus dienen. Auch hier spielen Mitglieder der SDR-Superfamilie, als sogenannte Phase I Enzyme eine wichtige Rolle. Die Laborergebnisse konnten zudem auch in einem Freifeldversuch im Munitionsversenkungsgebiet Kolberger Heide bestätigt werden. Die Carbonylreduktase eignet sich somit als molekulares Frühwarnsystem in Miesmuscheln bezüglich möglicher TNT-Kontaminationen und erleichtert das Überwachen belasteter Gebiete (Strehse et al., 2020).

Fazit

Munition im Meer hat auch Jahrzehnte nach ihrer Einbringung in die Meere nichts an ihrer Brisanz verloren. Im Gegenteil, die fortschreitende Korrosion birgt für Mensch und Umwelt auch jenseits möglicher Explosionsgefahren ein immer größer werdendes Gefährdungspotential. Betroffen sind zwar vor allem die Hauptversenkungsgebiete mit ihren großen Munitionsvorkommen; da aber viele solcher Gebiete weltweit zu finden sind, kann hier durchaus von einem globalen Problem gesprochen werden.

Danksagung

Die Forschungsarbeiten, die zu den hier dargestellten Ergebnissen geführt haben, wurden zum Teil finanziell unterstützt vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt: UDEMM 03F0747B). Des Weiteren geht ein besonderer Dank an Tobias Bünning, Claus Böttcher, Jens Sternheim, Uwe Wichert, Mareike Kampmeier und das Forschungstauchzentrum der Uni Kiel.

Literatur

- Appel, D., Strehse, J.S., Martin, H.-J., Maser, E., 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>
- Beck, A.J., Gledhill, M., Schlosser, C., Stamer, B., Böttcher, C., Sternheim, J., Greinert, J., Achterberg, E.P., 2018. Spread, behavior, and ecosystem consequences of conventional munitions compounds in coastal marine waters. *Front. Mar. Sci.* 5, 141. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00141>
- Beck, A.J., van der Lee, E.M., Eggert, A., Stamer, B., Gledhill, M., Schlosser, C., Achterberg, E.P., 2019. In situ measurements of explosive compound dissolution fluxes from exposed munition material in the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* 53, 5652–5660. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b06974>
- Böttcher, C., Knobloch, T., Rühl, N.-P., Sternheim, J., Wichert, U., Wöhler, J., 2011. Munitionsbelastung der Deutschen Meeresgewässer - Bestandsaufnahme und Empfehlungen (Stand 2011).
- Ebert, B., Ebert, D., Koebsch, K., Maser, E., Kisiela, M., 2018. Carbonyl reductases from *Daphnia* are regulated by redox cycling compounds. *FEBS J.* 285(15):2869–2887. doi: 10.1111/febs.14578.
- Koske, D., Goldenstein, N.I., Kammann, U., 2019. Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Aquat. Toxicol.* 217, 105345. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.105345>
- Liu, D.H.W., Spanggord, R.J., Bailey, H.C., Javitz, H.S., Jones, D.C.L., 1983. Toxicity of TNT wastewaters to aquatic organisms. Final Report, Volume 1. Acute toxicity of LAP wastewater and 2,4,6-trinitrotoluene. Report No AD-A142 144. US Army Medical Research and Development Command Fort Detrick, Frederick, MD, pp. 21701.
- Maser, E., Strehse, J.S., 2021. Can seafood from marine sites of dumped World War relics be eaten? *Arch. Toxicol.* 95, 2255–2261. <https://doi.org/10.1007/s00204-021-03045-9>
- 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.* 94, 1941–1953. <https://doi.org/10.1007/s00204-020-02743-0>
- Porter, J.W., Barton, J.V., Torres, C., 2011. Ecological, radiological, and toxicological effects of naval bombardment on the coral reefs of Isla de Vieques, Puerto Rico, in:

Machlis, G.E., Hanson, T., Špirić, Z., McKendry, J.E. (Eds.), *Warfare Ecology*.

Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 65–122.

Schuster, R., Strehse, J.S., Ahvo, A., Turja, R., Maser, E., Bickmeyer, U., Lehtonen, K.K., Brenner, M., 2021.

Exposure to dissolved TNT causes multilevel biological effects in Baltic mussels (*Mytilus* spp.). *Mar. Environ. Res.* 105264. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2021.105264>

Strehse, J.S., Appel, D., Geist, C., Martin, H.-J., Maser, E., 2017. Biomonitoring of 2,4,6-trinitrotoluene and degradation products in the marine environment with transplanted blue mussels (*M. edulis*).

Toxicol. 390, 117–123.

<https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.09.004>

Strehse, J.S., Brenner, M., Kisiela, M., Maser, E., 2020. The explosive trinitrotoluene (TNT) induces gene expression of carbonyl reductase in the blue mussel (*Mytilus* spp.): a new promising biomarker for sea dumped war relics? *Arch. Toxicol.* 94, 4043–4054.

<https://doi.org/10.1007/s00204-020-02931-y>

Strehse, J.S., Maser, E., 2020. Marine bivalves as bioindicators for environmental pollutants with focus on dumped munitions in the sea: A review.

Mar. Environ. Res. 105006.

<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105006>

Korrespondenzadresse

Dr. Jennifer Susanne Strehse

Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler

UKSH Campus Kiel

Brunswiker Straße 10

24105 Kiel

Tel. +49 431 500 30912

E-Mail: strehse@toxi.uni-kiel.de

<https://www.toxi.uni-kiel.de>