

Abschlussbericht UDEMM

“Umweltmonitoring für die Delaboration von Munition im Meer“



Förderkennzeichen 03F0747A, B und C

GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel (Prof. Jens Greinert, Prof. Eric Achterberg) / **AkViCheMM - 03F0747A**

Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler des
Universitätsklinikums Schleswig-Holstein (Prof. Edmund Maser) / **ÖkoToxEMM - 03F0747B**

Leibniz-Institut für Ostseeforschung Warnemünde, Abt. Physikalische Ozeanographie und
Messtechnik (Dr. Ulf Gräwe) / **HyMeSiMM - 03F0747C**



Contents

I. Kurzdarstellung.....	3
I. 1 Aufgabenstellung.....	3
I.1.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen 03F0747A	3
I.1.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer 03F0747C	4
I.1.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe 03F0747A.....	4
I.1.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring 03F0747B	5
I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
I.2.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen	5
I.2.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer	6
I.2.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe.....	7
I.2.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring.....	8
I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens	9
I.3.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen	9
I.3.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer	10
I.3.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe.....	11
I.3.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring.....	12
I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	12
I.4.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen	12
I.4.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer	14
I.4.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe.....	15
I.3.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring.....	17
I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	18
II. Eingehende Darstellung	19
II.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse	19
II.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	20
II.3. Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen.....	21
II.4. Geplanten und erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse	21
IV. Kurzfassung	22

I. Kurzdarstellung

Das Verbundprojekt UDEMM hatte generell zum Ziel, die potentielle Kontamination von konventioneller Munition in der Ostsee und speziell im Munitionsversenkungsgebiet Kolberger Heide zu untersuchen. Diesbezüglich sollte erstmals ein Konzept entwickelt werden, das ein wissenschaftlich fundiertes Monitoring ermöglicht. Neue Analysemethoden, state-of-the-art- Technologien und zahlreiche Felduntersuchungen sollten dabei entwickelt und genutzt werden. Aufgrund der Komplexität des Themas wurde UDEMM in vier wissenschaftliche Arbeitspakete (AP) unterteilt, die durch das GEOMAR, das UKSH und das IOW bearbeitet wurden. Im Folgenden werden wir diese vier Arbeitspakete getrennt und übergeordnete Themen/Ergebnisse gemeinsam darstellen. Die vier Arbeitspakete sind:

- AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen von munitionsbelasteten Gebieten als Teil des **AkViCheMM**-Teilprojektes am GEOMAR (**03F0747A**).
- AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer des **HyMeSiMM**-Teilprojektes des IOW (**03F0747C**).
- AP 3 Chemische Untersuchungen von munitionsbelasteten Gebieten als Teil des **AkViCheMM**-Teilprojektes am GEOMAR (**03F0747A**).
- AP 4: Entwicklung eines ökologisch-toxikologischen Bio-Monitorings für Schadstoff-emissionen aus Munition im Meer des **ÖkoToxEMM**-Teilprojektes am UKSH (**03F0747B**).

Zudem kam die Koordination des Projektes als auch der schiffsbasierten Forschungsaktivitäten in Arbeitspaket 5 hinzu und wurde vom GEOMAR als Teil des **AkViCheMM**-Teilprojektes durchgeführt.

I. 1 Aufgabenstellung

Die Kurzdarstellung der Aufgaben erfolgt je Arbeitspaket.

I.1.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen 03F0747A

Das Arbeitspaket AP1, welches dem Teilprojekt AkViCheMM zugeordnet ist, wurde vom GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel durchgeführt. Ziel war es, die Lage bereits georteter Kampfmittel und die Sedimentbedeckung durch wiederholte hydroakustische und visuelle Messungen exakt zu bestimmen. Durch einen systematischen Vergleich dieser Wiederholungs-messungen sollten ein möglicher Transport von Kampfmitteln erkannt und deren Versatz über die Zeit quantifiziert werden. Des Weiteren sollten Wiederholungsmessungen ermöglichen, Sedimentumlagerungen zu erkennen, welche lokal oder regional zu Versandung oder Freilegung von Kampfmitteln führen können. Dadurch sollten Vorhersagen getroffen werden, in welchen Gebieten es voraussichtlich zur Verschüttung von Munition kommen kann. Die anvisierten Zwischenziele waren:

- wiederholte schiffsbasierte Fächerecholotmessungen der Arbeitsgebiete zur bathymetrischen Kartierung und exakten Lagebestimmung von Kampfmitteln auf dem Meeresboden
- Bestimmung von Sediment- und Objektumlagerungsprozessen und Quantifizierung
- geologische Charakterisierung der Versenkungsgebiete durch Verschneiden von Backscatter-, Bathymetrie- und sub-bottom-Daten zusammen mit visuellen Beobachtungen und Sedimentbeprobungen

- standardisierte Habitat-Charakterisierung mit „supervised“- und „unsupervised“-Klassifikation
- Erreichen einer maximalen Positionsgenauigkeit der bei der Bestimmung der Lage der Munition durch Anwendung von Real-Time-Kinematik (RTK) und/oder geodätischen Postprocessing-Positionierungs-Services (GPPS-SAPOS)
- Hochgenaue 3D-Visualisierung der Munition mittels photogrammetrischer Verfahren (sofern die Sichtweite dies zulässt)

I.1.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer 03F0747C

Um die potentielle Schadstoffausbreitung zu untersuchen, wurden Messung und Modellierung kombiniert. In der Kolberger Heide wurde ein Array von Meeressensoren wiederholt über längere Zeiträume (1/4 bis 1/2 Jahr) abgesetzt. Neben der Meeresströmung wurden auch Messungen von Temperatur, Salzgehalt und Trübung vorgenommen. Flankierend zu den Messungen wurde eine hochaufgelöste dreidimensionale Modellierung der Untersuchungsgebiete durchgeführt. Die Modellierung zielte darauf ab, das Strömungsfeld und seine Variabilität zu quantifizieren. Neben der rein physikalischen Modellierung wurden im Modell zusätzlich Tracer eingebaut. Diese Tracer waren als reaktive Tracer ausgelegt und stellten sprengstofftypische Verbindungen (STV) dar. Das Hauptaugenmerk wurde vor allem auf TNT gelegt. Das TNT-Modul wurde an die Labormessungen in AP3 angepasst. In einem weiteren Schritt wurde ein Muschel-Modul implementiert, um die Anreicherung von TNT großflächig zu untersuchen und zu quantifizieren. Die Kalibrierung des Muschel-Moduls erfolgte mit den Messungen aus AP4. Im letzten Jahr der Projekts wurden numerische Experimente mit Lagrangeschen Driftern unternommen. Ziel war es, strömungsorganisierende Strukturen zu finden, die entweder den Transport limitieren oder einen weitreichenden Transport ermöglichen. Die Arbeiten zielten darauf ab, entweder permanente (oder saisonale) Transportbarrieren zu finden oder den Transport von TNT in Wirbeln zu quantifizieren.

I.1.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe 03F0747A

Das Arbeitspaket AP3, welches dem Teilprojekt AkViCheMM zugeordnet ist, wurde vom GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel durchgeführt. Das Hauptziel von AP3 war es, das Austreten von toxischen STVs aus Unterwassermunition in Meerwasser und Sedimenten zu erkennen und den Transport und die Verteilung dieser Verbindungen zu charakterisieren. Um diese Aufgabe zu erfüllen, war es in AP3 notwendig, neue Analysemethoden für STV-Messungen im Meerwasser zu entwickeln, sodass Konzentrationen auf umweltrelevanten Niveaus erfasst werden konnten. Als Grundlage für das Verständnis der Quelle von STVs in der Ostseewassersäule war auch die Auflösung von festen explosiven Stoffen geplant. Darüber hinaus versuchte AP3, Laborexperimente durchzuführen, um den Umbau/Abbau Entfernung von STVs durch Degradation und Transformation in Ostseewasser zu bewerten. Folgende Aufgaben wurden definiert:

- Untersuchungen zur Freisetzung und Verteilung von TNT (und dessen Abbauprodukten), Hg, MeHg und Pb im Untersuchungsgebiet
- Durchführung von Laborinkubationsexperimenten zur Bestimmung von TNT-Abbauprozessen und der Produktion von TNT-Zerfallsprodukten unter realen Ostseebedingungen mittels eines Chemostats
- Untersuchung von bakteriologischen TNT-Abbauprozessen und der Bildung von Zerfallsprodukten unter Ostseebedingungen

- Entwicklung und Einsatz eines Probennahmegerätes für TNT, Hg, MeHg und Pb

I.1.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring 03F0747B

Das Teilprojekt ÖkoToxEMM (BMBF) wurde vom Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler des Universitätsklinikums Schleswig-Holstein, durchgeführt. Ziel war die Entwicklung eines wissenschaftlich fundierten, ökologisch-toxikologischen Langzeit-Monitoring-Programms für die Emissionen von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) aus Munition im Meer. Da die STV-Konzentrationen im Freiwasser nahe an der analytischen Bestimmungsgrenze liegen, wurden Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) als akkumulierende Biosensoren benutzt. Miesmuscheln sind aktive Wasserfiltrierer und reichern Schadstoffe in ihrem Gewebe an, so dass über größere Zeiträume selbst sehr niedrige Konzentrationen im Meerwasser erfasst werden können. Die anvisierten Zwischenziele waren:

- Exposition von Miesmuscheln in belasteten Munitionsversenkungsgebieten unter Variation von Abstand und Jahreszeit
- Aufbau einer zuverlässigen Routine-Analytik zur Detektion von Sprengstoffen und deren Abbauprodukten unter Laborbedingungen
- Analyse von Muschelproben hinsichtlich toxisch relevanter Emissionen der STV und deren Metabolite
- Abschätzung der Gefährdung von Mensch und Umwelt (Biota)

I.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

I.2.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen

Vorkommen und Lage von Kampfmitteln: In Ost- und Nordsee wurden während des Zweiten Weltkriegs und danach große Mengen chemischer Kampfstoffmunition und konventioneller Munition versenkt, sei es durch militärische Operationen oder durch Verklappung. Geschätzte 1,6 Mio Tonnen liegen heute noch in deutschen Küstengewässern. Die möglichen ökologischen Risiken chemischer Kampfstoffmunition wurden/werden im Rahmen der von der EU bzw. der NATO geförderten internationalen Projekte CHEMSEA (Chemical Munitions Search and Assessment, 2011-2014) und MODUM (Monitoring of Dumped Munitions Threat, 2013-2016) untersucht.

Das Seegebiet Kolberger Heide wurde zum einen aufgrund seiner Nähe zu Kiel und damit der guten Erreichbarkeit durch GEOMAR Forschungsschiffe, zum anderen aufgrund der bestehenden Datengrundlage ausgewählt. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde die Kolberger Heide von den Alliierten als Versenkungsgebiet für Munition aus deutschen Lagerstätten genutzt. Historische Recherchen vermuten ca. 6000t Munition im Gebiet Kolberger Heide (Böttcher et al., 2011/ 2015/ 2016). Des Weiteren wird das Gebiet aktuell vom Kampfmittelräumdienst S-H zur Lagerung von entschärfter Munition verwendet. Zudem zeugen die zu dem Zeitpunkt noch unveröffentlichten Ergebnisse der auf Daten des Marinekommandos Rostocks und der WTD-71 basierenden Untersuchungen von Kunde et al. (Kunde et al., 2018) vom Vorkommen von Kampfmitteln in dieser Region. Positionsdaten von einzelnen Funden standen vor Projektbeginn nicht zur Verfügung.

Hydroakustik, Sedimentologie und Photogrammetrie: In der Meeresbodenkartierung mittels Fächerecholoten ist das GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel seit mehr als 20 Jahren sehr aktiv (Forschungseinheiten Marine Geodynamik und Marine Geosysteme). GEOMAR betreibt mehrere dieser Anlagen auf verschiedenen Forschungsplattformen (ELAC SB3050 auf F/S POSEIDON,

ELAC Seabeam 1000 auf F/K LITTORINA, RESON 7125 auf AUV Abyss, mobile Anlage ELAC Seabeam 1000). Entsprechend besitzen die Antragsteller langjährige Erfahrung im Einsatz dieser Systeme, in der Installation und dem Betrieb von Geräten der 5. Generation und verfügen über sowie Bearbeitungsprotokolle und Fachwissen zur Auswertung und Interpretation der Daten. Das GEOMAR hat sich in der Vergangenheit besonders der Entwicklung und Anwendung innovativer akustischer Verfahren für Aufgaben im Rahmen des Umweltmonitoring gewidmet. Zu diesen Entwicklungen gehören ein Fächerecholot-Monitoringsystem zur Überwachung von marinen Gasaustritten (Greinert 2008, Greinert et al., 2010), Anpassungen der Datenauswertung zum Auffinden von Leckagen in der Nordsee (Schneider von Deimling et al., 2007) oder auch die Verwendung von tieffrequenten Fächerecholoten zur Untersuchung des Untergrunds und zum Aufspüren von Streukörpern in der Ostsee (Schneider von Deimling et al., 2013, 2015). Darüber hinaus benutzt GEOMAR AUV-basierte Systeme für die Tiefseekartierung und ist mit der Komplexität und Problematik von AUV-basierten Kartierungen und genauester Unterwassernavigation vertraut. GEOMAR ist derzeit dabei, seine Expertise in der Photogrammetrie aus Video- und Photomaterial stark auszubauen. In der Arbeitsgruppe DeepSea Monitoring sind entsprechende Stellen geschaffen worden, um sich zusammen mit weiteren Kollegen am GEOMAR des Themas 3D-Rekonstruktion über stereographische Fotografie oder ‚Structure from Motion‘ sowie des Bereichs ‚feature-detection‘ und ‚machine learning‘ anzunehmen. Die Arbeitsgruppe als auch GEOMAR als Institut sind mit verschiedenem Kamerasystemen technisch gut ausgestattet und verfügen über die notwendige Erfahrung auf diesem Gebiet. Weiter verfügt die in UDEMM beteiligte Gruppe über langjährige Erfahrungen bezüglich Habitatkartierung, wobei neben optischen Untersuchungen (Photomosaicking) Sedimentanalysen und supervised- sowie unsupervised-statistische Methoden für eine integrative Kartierung genutzt werden. Für die Flachwasserkartierung und Munitionserkennung war ein hochfrequentes Fächerecholot gefordert, das mobil auf unterschiedlichen Schiffen eingesetzt werden kann. Die Herausforderung bei diesen hochauflösenden Systemen ist die korrekte Einmessung aller Systemkomponenten an Bord. Bei einem Auflösungsbereich von 10cm horizontal und 5cm vertikal, können schon geringfügige Abweichungen des Einbauwinkels zu Datenartefakten führen, die eine automatische Klassifizierung behindern.

I.2.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer

Die Ostsee stellt ein marines System dar, in dem die vertikale und horizontale Mischung durch verschiedene komplexe Prozesse dominiert wird. Die Mischungsprozesse in der Ostsee werden im tieferen Wasser durch Randmischung und interne Wellen dominiert (Holtermann et al., 2014), im flacheren Wasser auch durch Seegang und wind- und dichtegetriebene Strömungen (Hofmeister et al., 2013). Diese verschiedenen Kontrollmechanismen der Mischungsprozesse wirken sich in komplexer Weise auf den Schwebstofftransport (auch Erosion und Deposition) aus. Durch die starken vertikalen Dichtegradienten in der Westlichen Ostsee dominieren hier vor allem die gravitationelle Zirkulation und bodennahe Dichteströmungen (Mohrholz et al., 2015). Der starke vertikale Dichtegradient kann aber durch küstenparallele Winde aufgebrochen werden. Hier kommt dem Auftrieb von bodennahem Wasser eine große Bedeutung zu (Lehmann und Myrberg, 2008). Durch die Auftriebsfilamente kann effektiv bodennahes Wasser (und somit bodennahe Schadstoffe) über weite Strecken an der Meeresoberfläche verteilt werden.

Obwohl den Gezeiten in der Ostsee eine untergeordnete Rolle zukommt, ist deren Einfluss auf den Wasseraustausch in der westlichen Ostsee noch nicht zur Gänze geklärt (Bendtsen et al., 2009). Ein weiteres Charakteristikum der Westlichen Ostsee ist, dass der Schwebstofftransport vor allem in Form von „Fluff“ (einer Kombination von anorganischem Schlamm und organischen Material) stattfindet

(Emeis et al., 2002; Pempkowiak et al., 2002). Die Erosion von Fluff wird hier vor allem durch Wind und somit lokale Windwellen initiiert. Emeis et al. (2002) und Kuhrts et al. (2004) konnten für die Ostsee zeigen, dass Fluff vor allem im küstennahen Bereich mobilisiert wird und die tiefen Becken als Sedimentationsgebiet dienen. Somit sind hohe Transportreichweiten möglich.

Durch die niedrig-energetischen Bedingungen in der Ostsee sind morphologische Veränderungen nur auf Zeitskalen von Jahren zu Jahrzehnten zu erwarten (Schwarzer et al., 2003; Meyer et al., 2008). Somit kann generell erwartet werden, dass die Lage von Munition als stabil einzuordnen ist. Es können aber großräumige Umlagerungen jederzeit durch Extremereignisse (Stürme) stattfinden.

I.2.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe

Typen von STVs in der Kolberger Heide: Auf dem Gelände der Kolberger Heide befinden sich mehrere Cluster von Munition, ein großer „Haufen“ von ca. 70 Seeminen (Frenz, 2014), aber auch weitere verstreut liegende Kampfmittel wie Grundminen, Torpedos, Wasserbomben und Granaten. Bei einer Untersuchung des ca. 25 km² großen Gebietes durch Frenz (2014) wurden rund 6600 munitionsähnliche Objekte auf dem Meeresboden identifiziert (siehe dazu auch die Arbeiten von Kampmeier et al., in review). Zwischen 2009 und 2012 wurden zahlreiche große Minen bis zu einer Größe von 550 kg von militärischen Kampfmittelexperten (EOD) kontrolliert auf dem Gelände detoniert (Pfeiffer, 2009, 2012). Im Jahr 2009 wurden dabei mehrere der Minen einer Detonation niedriger Ordnung unterzogen, was zur starken Zerstreung von nicht umgesetzten und daher jetzt exponiertem Sprengstoff führte (Pfeiffer, 2009). Wissenschaftliche Taucher am Standort haben (Meter) große Haufen exponierter Explosivstoffe sowie eine breitere Streuung kleinerer Stücke (10-30 cm Durchmesser) beobachtet. Ein Stück Explosivstoff, das an der Stelle gesammelt wurde, wurde analysiert und bestand aus TNT, Ammoniumnitrat, Aluminiumpulver und Hexyl (2,4,6-Trinitro-N-(2,4,6-trinitrophenyl)anilin) (Pfeiffer, 2014), während ein anderes eine Kombination aus TNT, RDX und Al-Pulver (wahrscheinlich der Sprengstoff Torpex) war (Szala, 2016).

Marine Biogeochemie: Die Water Column Biogeochemistry Group am GEOMAR verfügt über jahrzehntelange Erfahrung in der Probenahme, Analyse und Interpretation sowohl anorganischer als auch organischer Substanzen. Insbesondere die Probenahme zur Analyse von Metallen und organischen Verbindungen auf Spuren bis zum Ultraspureniveau im Meerwasser ist eine besondere Herausforderung und erfordert spezielle Geräte und Techniken, um eine angemessene Kontaminationskontrolle zu gewährleisten (z.B. sauberes Pumpensystem, Go-Flo-Wasserschöpfer). Auch der Nachweis von Chemikalien in Ultraspurenkonzentrationen ist eine Herausforderung, die in der Regel Anreicherungstechniken sowie eine hochempfindliche Instrumentierung erfordert. Für Spurenmetalle wie Fe und Pb hat die Water Column Biogeochemistry Group ein automatisiertes Anreicherungssystem (SeaFAST; Elemental Scientific) in Verbindung mit hochauflösender induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (HR-ICP-MS; ThermoFisher ElementXR) entwickelt und verwendet diese routinemäßig. Für die Analyse organischer Verbindungen (z.B. STVs) konzentriert sich die Gruppe auch auf die Extraktion organischer Verbindungen aus Meerwasser und die Charakterisierung durch Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC; ThermoFisher Ultimate3000) in Verbindung mit der Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS; ThermoFisher QExactive Orbitrap). Methoden für die Analyse von STVs in marinen Proben waren vor dem Start von UDEMM nicht verfügbar, die umfangreichen Erfahrungen innerhalb der Gruppe zur Messung ähnlicher Verbindungen sorgten jedoch für eine hohe Erfolgswahrscheinlichkeit.

I.2.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring

Toxizität und Kanzerogenität von STV: Sprengstofftypische Verbindungen (STV) sind von hoher toxikologischer Relevanz. Aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften reichern sie sich in der Meeresfauna und -flora an und können über den Eintrag in die Nahrungskette letztendlich die Gesundheit des Menschen gefährden. Neben den häufig als toxisch, krebserzeugend und/oder erbgutverändernd eingestuften STV-Ausgangsstoffen sind auch die teilweise persistenteren und toxikologisch relevanteren Metabolite zu berücksichtigen. Hinweise auf ökotoxikologische Wirkungen von STVs und deren Tochtersubstanzen auf marine Tier- und Pflanzengemeinschaften wurden z.T. schon sehr früh publiziert und immer wieder aktualisiert (Hollmann und Schuller 1993; Böttcher et al. 2011). Auch sehr niedrige STV-Konzentrationen können durch chronische Exposition subletale Effekte z.B. bei Fischen auslösen und sich in einem veränderten Blutbild und/oder Leberschäden manifestieren. Letztendlich ist auch der Mensch von diesen schädlichen Effekten betroffen, wenn diese Substanzen den Weg in die Nahrungskette finden. Auch im Menschen sind blutbildende Organe, die Leber und das Immunsystem die Hauptziele der toxischen Wirkungen. Zudem zeigen zahlreiche Untersuchungen, dass TNT und seine Abbauprodukte mutagenes und kanzerogenes Potential haben.

Expertise des Instituts für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler: Das Institut für Toxikologie und Pharmakologie für Naturwissenschaftler verfügt über einschlägige Erfahrungen zur Erfassung und Bewertung von Fremdstoffen im Ökosystem Wasser. Bereits in den 90er Jahren wurden Muschelproben von der Flensburger Förde bis nach Travemünde auf persistente Verbindungen analysiert, um die dortige Wasserqualität zu beurteilen (Lee, 1994; Lee et al., 1996). Mit der Miesmuschel als Bioindikator und der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie gelang es, eine Methode zum sicheren Monitoring von lipophilen Schadstoffen (PCB, DDT, HCH-Isomere u.a.) aufzubauen. Die direkte Wasseranalyse – auch von großen Wasserproben – erwies sich als ungeeignet, da die im Wasser vorkommenden Konzentrationen deutlich unter 0,5 ng/ltr lagen. Die reproduzierbaren Befunde zeigten Belastungsschwerpunkte längs der Ostseeküste, die nur mit Hilfe des Muschelmonitorings erkennbar waren. 2011 analysierte das Institut im Auftrag der Schleswig-Holsteinischen Landesregierung Muscheln aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Munitionskörper im Gebiet der Kolberger Heide (Maser, 2010). Zum Aufschluss des Muschelgewebes wurde dieses nach Gefriertrocknung einer Mikrowellen-Extraktion mit einer Methanol-Aceton-Mischung unterzogen. Die in den gereinigten und aufkonzentrierten Extrakten vorhandenen STVs wurden mit Hilfe der Kapillargaschromatographie (GC) gekoppelt an einen Elektroneneinfangdetektor oder an ein Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Als Ergebnis der Untersuchung zeigte sich, dass Übergänge von Explosivstoffen in die Muscheln stattgefunden haben. TNT wurde in den Muscheln nicht gefunden, aber geringe Mengen des ebenfalls toxischen und als Kanzerogen eingestuften 4-Amino-2,6-dinitrotoluols (4-ADNT). Die Nachweisgrenze der damaligen Methode lag bei 0,2 mg/kg pro STV. Diese Nachweisgrenze sollte innerhalb des AP4 durch eine modifizierte Vorgehensweise und vor allem durch ein neues, modernes GC-MS/MS Gerät deutlich gesenkt werden.

Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie: Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenspektrometer als Detektor (GC/MS) ist eine der wichtigsten analytischen Methoden in der Umweltanalytik. Sowohl qualitative also auch quantitative Bestimmungen sind möglich. Für ein effizientes Biomonitoring über einen längeren Zeitraum ist außerdem eine einfache, wenig zeitintensive Probenvorbereitung ausreichend. Hierfür ist ein modernes GC-MS/MS-Gerät ideal geeignet: zum einen ist die Empfindlichkeit dieser Technik in den letzten 25 Jahren dank moderner Geräteentwicklung um ca. den Faktor 1000 verbessert worden. Zum anderen ist es mittels Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) möglich, selektiv nur interessierende Komponenten im Massenspektrometer zu analysieren und interferierende Bestandteile der Probenmatrix zu verwerfen.

Weiterhin besteht mit dieser Technik die Möglichkeit der Strukturaufklärung von Umwandlungsprodukten unbekannter Struktur, wie sie in komplexen Matrices, z. B. Meerwasser, Boden, Gewebe o. ä., häufig auftreten. Umwandlungsprodukte von aromatischen Nitroverbindungen, aus denen die Explosivstoffe der in Nord- und Ostsee versenkten Munition hauptsächlich bestehen (ca. 70 % Trinitrotoluol, TNT), sind nicht zwangsläufig harmloser oder weniger toxisch, sondern u. U. sogar toxischer als die Ausgangsverbindungen, z. B. aromatische Monoamino- oder Diamino-Nitrotoluole. Insofern ist die Stoffidentifizierung ein wichtiger Punkt bei der Beurteilung des Risikos und bei der Erstellung eines Risikomanagements bei einer eventuellen Freisetzung von STVs während der Räumarbeiten. Für AP4 sollte das GC/MS-Gerät TSQ 8000 der Firma Thermo Scientific neu angeschafft und in Betrieb genommen werden. Beantragt und finanziert wurde das Gerät durch das Land Schleswig Holstein (WTSH und MELUND) und den Exzellenzcluster „The Future Ocean“.

1. Frenz, U. Autonome Unterwasserfahrzeuge mit SAS-Technologie. Lehre und Forsch. 2014, 02–2014, 11–16.
2. Pfeiffer, F. Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 18.2.2009; Ausschreibungsnummer: 4123–2009–41F; Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung, 2009.
3. Pfeiffer, F. Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 28.2. – 18.3.2012; Ausschreibungsnummer: ZB-U0–12–0027000–4121.6; Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung, 2012.
4. Pfeiffer, F. Bericht über Zusammensetzung und Eigenschaften einer Schießwolleprobe; Vergabenummer: ZB-50–14–0292000–4121.7I; Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung, 2014.
5. Szala, M. 2nd DAIMON Meeting Goslar, Germany, October 17–19, 2016.

I.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Der detaillierte Verlauf des Projektes und dessen Ergebnisse sind u.a. in den Jahresberichten mitgeteilt und wurden im Monitoring Leitfaden „UDEMM Practical Guide“¹ und in den Publikationen der Projektpartner beschrieben (siehe dazu Kapitel II.4).

I.3.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen

Hydroakustische und visuelle Kartierung: Innerhalb des Projekts wurden insgesamt 20 Multibeamausfahrten durchgeführt, bei denen es sich immer um Tagesfahrten (bis auf POS530) gehandelt hat. Zusammenhängende Tage wurden jeweils zu einer Ausfahrt zusammengefasst, wobei sich Ausfahrten mit weniger als 4 Tagen als ineffektiv herausstellten, da zu viel Zeit für den Einbau und Einmessung des Systems eingeplant werden musste. Als Plattformen standen M/S HAITHABU, F/K LITTORINA, F/B POLARFUCHS und F/S POSEIDON zur Verfügung. Zu Beginn wurde das Untersuchungsgebiet vollständig kartiert, um einen Überblick über das Gebiet zu erlangen und verschiedene Multibeamgeräte für den optimalen Einsatz zu testen. Die Multibeamdaten dienen dann als Grundlage zur Stationsplanung für weitere Beprobungen und wiederholte Kartierungen. Ergänzend zum Multibeam wurde der Meeresboden mit einem geschleppten Kamerasystem kartiert, um unterschiedliche Ökosysteme zu identifizieren (Details siehe Zwischenbericht Kapitel I und II sowie “UDEMM Practical Guide“).

Sedimentologie: Basierend auf den hydroakustischen und optischen Daten und der daraus resultierenden Meeresbodenklassifizierung wurden Sedimentproben genommen. Die eingangs eingeplanten Taucher des KMRDs mussten aus logistischen Gründen durch Forschungstaucher des Forschungstauchzentrums der CAU Kiel ersetzt werden. Die Sedimentproben wurden in GEOMAR-Laboren analysiert (Details siehe Zwischenbericht Kapitel I und II sowie UDEMM Practical Guide).

¹ <https://cloud.geomar.de/s/3BPHXps8KMwZXt>

Photogrammetrie: Durch die Taucher konnten Fotoaufnahmen von einem einzelnen Munitionskörper gemacht werden, welche am GEOMAR zu einem 3D-Fotomodell zusammengesetzt wurden. Des Weiteren konnte auf der Ausfahrt POS530 im Oktober 2018 das neue AUV Girona 500 ‚Anton‘ eingesetzt werden. So war es möglich, hochaufgelöste 2D- und 3D-Fotomosaike von Kampfmitteln zu erstellen (Details siehe Zwischenbericht Kapitel I und II sowie im UDEMM Practical Guide).

I.3.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer

Der Ablauf des Vorhabens entsprach größtenteils der ursprünglichen Planung. Die Stelle zur Modellierung konnte aber erst zum 1.6.2016 mit Dr. Anja Eggert besetzt werden. Dies hatte mit dem relativ späten Zusagebescheid als auch mit Kündigungsfristen zu tun. Die Stelle in der messenden Ozeanographie wurde mit Dr. Eefke van der Lee zum 1.7.2016 besetzt. Leider konnte die Stelle nur zu 50% besetzt werden, da die Bewerberlage nicht mehr hergab. Diese Stelle war auf insgesamt 2 Jahre befristet. In Abstimmung mit den Projektpartnern, wurde der Start der Stelle auf den 1.7. verschoben um eine bessere Abdeckung durch die messende Ozeanographie zu ermöglichen. Durch die 50% Besetzung konnten die Messungen bis zum Ende der Projektlaufzeit ausgedehnt werden.

Die Rechenzeit für die Modellsimulationen auf dem Großrechner wurden bewilligt wie beantragt. Die eingeworbene Rechenleistung auf den HLRN hatte ein Äquivalent von 50.000 Euro.

Die verspätete Stellenbesetzung mit Dr. Eggert konnte durch das Einspringen und Zuarbeiten von Dr. Gräwe ausgeglichen werden. Somit begannen die großskaligen Modellierungen termingerecht im Frühjahr 2016. Im Herbst 2016 übernahm dann Dr. Eggert vollständig die Arbeit an der hochaufgelösten Modellierung der Westlichen Ostsee und der Kolberger Heide.

Ende 2016 wurde auch der Untervertrag durch Bolding & Bruggeman ApS termingerecht erfüllt. Der Untervertrag an Bolding & Bruggeman ApS diente der Softwareentwicklung einer Schnittstelle zwischen dem Eulerschen Strömungsmodell und einem Lagrangeschen Partikeltrackingmodell. Somit war es möglich Lagrangeschen Partikeln biogeochemische Eigenschaften anzuheften. Diese Vorleistung durch Bolding & Bruggeman ApS wurde dann aktiv in 2018 genutzt.

Mit dem Fortschreiten der Arbeiten in AP3 konnte das TNT-Module immer mehr verfeinert werden. Somit war es möglich, die TNT-Messungen in der Kolberger Heide zu reproduzieren und in die Fläche zu extrapolieren. Dies ermöglichte es uns, auch die TNT-Anreicherung in Muscheln flächig zu quantifizieren.

Zum 1.2.2018 wechselte Dr. Eggert intern auf eine neue Stelle. Die Stelle in der Modellierung konnte zum 1.2.2018 mit Dr. Rahel Vortmeyer-Kley besetzt werden. Da am IOW jetzt ein validiertes hydrodynamisches Modell gekoppelt mit einem TNT-Modul existierte, konnten die Lagrangeschen Partikelstudien durchgeführt werden. Hier lag der Schwerpunkt vor allem auf der Detektion von strömungsorganisierenden Strukturen, also Wirbeln und Fronten. Diese Arbeiten konnten bis zum Projektende erfolgreich abgeschlossen werden.

Die Erhebung der Messdaten durch die messende Ozeanographie wurde hauptsächlich durch Dr. van der Lee durchgeführt. In ca. Abständen von ca. drei Monaten wurden in Abstimmung mit dem GEOMAR die Verankerungen in der Kolberger Heide geborgen, überprüft und neu verankert. Die gewonnenen Daten dienten vor allem der Modellvalidierung. Zusätzlich wurden die gewonnenen Daten den Projektpartnern als auch dem Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein zur Verfügung gestellt. Durch den Start der Mutterschutz- und Elternzeit von Dr. van der Lee Anfang 2018 musste die Messung am IOW neu organisiert werden. Die Nachfolge von Dr. van der Lee für die Datenanalyse trat Dr. Mahdi Aragheit. Die Messungen wurden durch technische Angestellte des IOW fortgeführt.

I.3.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe

Methodenentwicklung: Die erste Projektphase war der Entwicklung einer Analyseverfahren mit ausreichender Sensitivität und Selektivität gewidmet, um STVs bei sehr niedrigen Konzentrationen im Meerwasser nachzuweisen und quantifizieren zu können. Das Ergebnis war ein Verfahren (Gledhill et al., 2019), das den Nachweis von 17 STVs (sowohl primäre explosive Verbindungen als auch deren Transformations- und Abbauprodukte) mit außergewöhnlich niedrigen Nachweisgrenzen in der Größenordnung von pg/L (10^{-15} g/L) ermöglicht. Das Verfahren basiert auf der Festphasenextraktion (unter Verwendung eines Polystyrol-Divinylbenzolharzes), gefolgt von einer Compound-Trennung durch Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC; ThermoFisher Ultimate3000) und der Quantifizierung durch Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS; ThermoFisher QExactive Orbitrap). Dieses Verfahren ähnelt im Prinzip dem automatisierten Verfahren zur Munitionsmetallanalyse, das auf einer Anreicherung mit einem immobilisierten carboxymethylierten Pentaethylenhexaminharz basiert, gefolgt von einer Quantifizierung durch hochauflösende induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (HR-ICP-MS; ThermoFisher ElementXR). Durch die Ähnlichkeit und Zuverlässigkeit beider Anreicherungsverfahren ist die erarbeitete Methode zur STV-Analyse eine ideale Lösung für die Herausforderung, STVs bei der routinemäßigen Überwachung oder während der Delaboration im Meer zu bestimmen.

Wasser- und Sedimentprobenahme: Während 12 Ausfahrten wurden Wasserproben entnommen. Die Probenahme erfolgte ausschließlich auf FK Littorina mit Ausnahme der POS530-Ausfahrt MineMoni mit FS Poseidon. Zunächst wurden Proben mit einer speziellen metallfreien Pumpe entnommen, um eine Kontamination von Metall-Spurenkonzentrationen zu vermeiden. Nach den ersten Ausfahrten war klar, dass die Konzentrationen der Zielmetalle auf der Munitionsdeponie im Vergleich zu den für die Ostsee typischen Werten nicht erhöht waren. Da Die Pumpen zur Probennahme nicht ausreichend präzise auf die lokalen Munitionsfundstellen ausgerichtet werden konnten, erfolgte die Wasserprobennahme im Weiteren mit einem nichtmetallischen sauberen Kranzwasserschöpfers, der eine schnelle und hochpräzise Beprobung in mehreren, definierten Wassertiefen ermöglichte. Sedimentproben, die von Tauchern für die Korngrößenanalyse genommen wurden, wurden unterbeprobte und für die STV-Analyse aufbewahrt. In der zweiten Hälfte der Projektlaufzeit wurden durch die CAU-Forschungstaucher eine Reihe von Biota-Proben für die STV-Analyse gewonnen, darunter Makroalgenaggregate mit zugehörigen Faunengesellschaften wie Seesternen und Muscheln. Weitere Biota-Proben (Muscheln, polychätige Würmer, Krustentiere) wurden auch aus Sedimenten gewonnen, die während eines weiteren Projekts, das durch den Exzellenzcluster The Future Ocean Cluster finanziert wurde, entnommen wurden. Schließlich wurde ein tragbares Probennahmegerät zur Wasserbeprobung mit hoher räumlicher Auflösung an Munitionsflächen entwickelt und konstruiert. Proben, die von CAU-Forschungstauchern mit diesem Gerät genommen wurden, zeigten einige der höchsten STV-Konzentrationen, die während der Projektlaufzeit gemessen wurden, sowie Daten, die verwendet werden konnten, um neue Schätzungen der in-situ Auflösungsrate von Sprengstoff in Kolberger Heide vorzunehmen (Beck et al., 2019).

Laborversuche: Eine Reihe von Laborexperimenten wurden durchgeführt, um Prozesse zu bewerten, die die Freisetzung und Entfernung von STVs beeinflussen. In Zusammenarbeit mit dem ROBEMM-Partner Fraunhofer ICT (Drs. Armin Kessler und Paul Müller) wurden Laborexperimente zur Auflösungsrate von Sprengstoffen durchgeführt, die in der Kolberger Heide durch den Kampfmittelräumdienst geborgen wurden. In diesen Experimente wurden die Auswirkungen von Salzgehalt, Temperatur und gelöster organischer Substanz auf die Auflösungsrate von STVs sowie deren Löslichkeit untersucht. Die Lösungsversuche wurden mit realistischen Wassermischgeschwindigkeiten durchgeführt, nachdem in-situ-Untersuchungen ergeben hatten, dass

frühere Laborversuche zu Lösungsraten für Meeresumwelt-Fragestellungen nicht anwendbar sind. In weiteren Laborexperimenten und Experimenten auf See wurden abiotische und biotische (mikrobiell/bakterielle) Kontrollen zum Abbau von STVs in umweltrelevanten Konzentrationen gemessen. Degradationsexperimente wurden auch durchgeführt, um die Bildung von TNT-Tochterverbindungen wie Amino-Dinitrotoluol und Diamino-nitrotoluol zu verfolgen. Die Ergebnisse dieser Auflösungs- und Abbauxperimente bilden die Grundlage für Source-Sink-Parameter, die im in AP2 entwickelten ozeanographischen Modell implementiert sind. Schließlich zeigten mikrobielle Gemeinschaftsanalysen von Wasser, Sedimenten und Munitionsbiofilmen eine vielfältige mikrobielle Populationen, die sich an munitionskontaminierten und Kontrollstandorten voneinander unterscheiden.

I.3.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring

Konstruktion und Ausbringen der Moorings im Untersuchungsgebiet „Kolberger Heide“: Im März 2016 wurden durch die Firma „K.U.M. Umwelt- und Meerestechnik Kiel GmbH“ und durch Eigeninitiative (Schutzanstrich etc.) insgesamt sieben Moorings konstruiert. Im Zeitraum 4.-5. April 2016 wurden mit Hilfe der Taucher des Kampfmittelräumdienstes sechs dieser sieben Moorings im Untersuchungsgebiet „Kolberger Heide“ rund um eine Anhäufung von ca. 70 englischen Ankertauminen ausgebracht (siehe UDEMM Practical Guide). Mooring #7 wurde am 20.12.2016 an Sprengkratern ausgebracht, die sich ca. 300 m südöstlich der Ankertauminen befinden.

Ausbringung und Ernte der Miesmuscheln im Untersuchungsgebiet: Insgesamt wurden im Projekt neun Schiffsausfahrten zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt und dabei Miesmuscheln an verschiedenen Positionen geerntet und neu ausgesetzt (Details siehe Zwischenberichte Kapitel I und II sowie UDEMM Practical Guide).

Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie: Parallel zur ersten Ausbringung der Miesmuscheln im Untersuchungsgebiet wurden die vorbereitenden Arbeiten zur STV-Analyse im Labor aufgenommen. Als Analysegerät wurde zunächst die bisherige HPLC-Anlage des Institutes verwendet. Es wurde eine neue, effizientere und zugleich weniger zeitaufwändige Version der Probenvorbereitung entwickelt. Außerdem wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für TNT, 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol und 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol etabliert. Nach der verwaltungstechnischen Verzögerung der Finanzierung des neuen GC/MS Gerätes wurde dieses erst im Dezember 2016 geliefert und sofort in Betrieb genommen. Parallel gelang es, aus Mitteln eines anderen Forschungsprojektes eine neue uHPLC-Anlage anzuschaffen, welche die STV-Analytik des Instituts ideal erweitert.

Mit der neuen **GC-MS/MS-Anlage** (Trace 1310 Gas Chromatograph gekoppelt an ein TSQ 8000 EVO Triple Quadrupole Mass Spectrometer der Firma Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA) konnte die Nachweisgrenze für STVs in Muschelproben aus der Kolberger Heide um zwei Zehnerpotenzen zu verbessern. So können STVs in Muschelgeweben im einstelligen Nanogramm pro Gramm Bereich nachgewiesen werden.

I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

I.4.1 AP 1: Akustische und visuelle Untersuchungen

Munitionsdetektion und –monitoring mittels Fächerecholotkartierung: Fächerecholotsysteme sind inzwischen der aktuelle Stand der Technik, nicht nur in der Meeresforschung, sondern auch in der maritimen Industrie. Neben wissenschaftlichen Fragestellungen werden sie im Offshore-Bereich zur

Minendetektion eingesetzt. Die Internationale Hydrographische Organisation (IHO) hat ein Regelwerk herausgegeben mit Empfehlungen, abhängig von Einsatzzweck und Anforderungen für standardisierte Fächerecholotkartierung. Für die Minensuche ist die „IHO special order“ [Bereiche, in denen die Meeresbodenfreiheit von Objekten kritisch ist] anwendbar. Sie fordert die Detektion von min. 1m² großen Objekten und eine 100%ige Abdeckung (IHO, 2008) dieser Flächen. Die Möglichkeit Objekte zu detektieren ist abhängig von der räumlichen Auflösung des Fächerecholots sowie der Datendichte. Diese wird wiederum durch den *Beam Footprint* (welcher durch den Beam Öffnungswinkel, die Wassertiefe und Pulslänge beeinflusst wird), die Ping-Rate und die Schiffsgeschwindigkeit bestimmt. Hare (2001) hat eine detaillierte Evaluierung von Echoloten im Vergleich zu den IHO Spezifikationen durchgeführt und konnte zeigen, dass Akquisitionsparameter wie Beam Öffnungswinkel, Refraktionsabweichungen und Wasserlage des Schiffs vom Benutzer nicht beeinflusst werden können. Dennoch müssen diese berücksichtigt werden, wenn die Datengenauigkeit evaluiert und angegeben wird. Metadaten wie Einmessungen, Kalibrationswerte, Schallgeschwindigkeitsprofile und Navigationsdaten müssen zur Evaluierung der Daten angegeben werden. Mit dem hier verwendeten System in diesem Untersuchungsgebiet ist es möglich, Auflösungen von 20 cm Zellgröße zu erreichen und Munitionskörper entsprechender Größe zu detektieren (Abbildung 1, Tabelle 1).

Tabelle 1: Munitionstypen, die im Gebiet Kolberger Heide vorzufinden sind, mit ihren Maßen und der daraus resultierenden Wahrscheinlichkeit, sie mit einem Fächerecholot zu detektieren (Maße basierend auf dem Handbuch: Mine Identification Manual 1945, US Navy).

Munitionstyp	Durchmesser	Länge	detektierbar im Fächerecholot
Ankertaumine	0.80 - 1.30 m	-	ja
Grundmine	0.45 - 0.66 m	≤ 3.20 m	ja
Fliegerbombe	0.15 - 1.00 m	≤ 2.50 m	wahrscheinlich
Granaten und Sprengstoffkartuschen	0.02 - 0.38 m	≤ 1.50 m	unwahrscheinlich
Torpedos	0.40 - 0.53 m	≤ 7.00 m	ja
Torpedokopf	0.45 - 0.53 m	1.18 - 1.24 m	wahrscheinlich
Wasserbomben	0.33 - 1.00 m	1.00 m	ja
Handgranaten	0.05 - 0.10 m	0.08 - 0.15 m	nein

Mit dem Einsatz von RTK (real time kinematics)-Korrekturwerten können Positionsgenauigkeiten von ± 0.03 m erreicht werden. Hierdurch können Doppeldetektionen vermieden werden, die häufig bei geschleppten Systemen mit fehlerhafter Navigation auftreten. Zusätzlich ist das hier eingesetzte Fächerecholot in der Lage, sogenannte Snippet Backscatter-Intensitäten aufzunehmen (Lucieer and Lamarche, 2011; Lurton *et al.*, 2015; Lamarche and Lurton, 2018). Dass diese Zusatzinformationen über die Rückstreuung des Meeresbodens hilfreich für die Minendetektion sind, zeigt Kunde *et al.*, 2018. In den Daten weisen künstliche Objekte wie Minen deutlich stärkere Rückstreuintensitäten auf als das umliegende Sediment. Nur mit hochgenauen Daten ist es möglich, ein Munitionsgebiet präzise zu monitoren. Bei wiederholten Vermessungen muss sichergestellt sein, dass der Navigationsfehler kleiner als die beobachtete Veränderung sind. Zudem ermöglichen möglichst artefaktfreie Daten den Einsatz von automatischen Klassifizierungsmethoden. Von der Bathymetrie abgeleitete Parameter wie Hangwinkel, Krümmung oder relative Höhe (TPI) liefern weitere Informationen über die Beschaffenheit des Meeresbodens und sind zusammen mit den Rückstreuwerten die Grundlage für die Habitatklassifizierung (Brown and Blondel, 2009; Le Bas and Huvenne, 2009; McGonigle *et al.*, 2009).

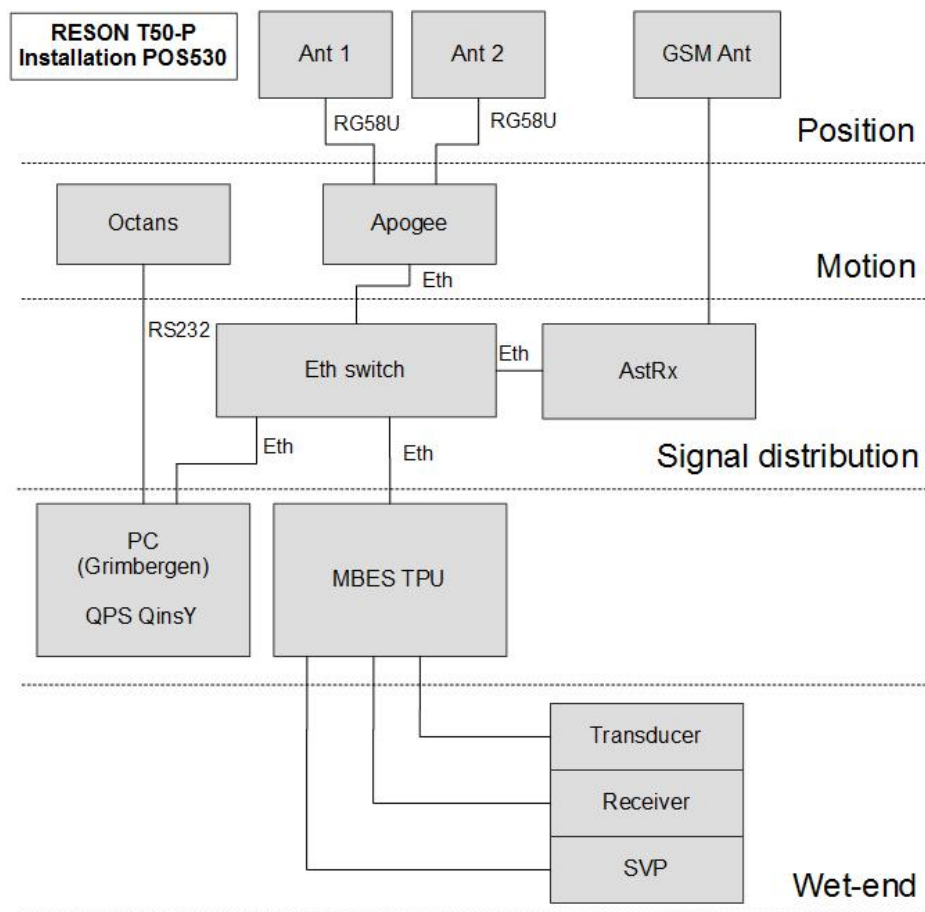


Abbildung 1: Systemübersicht über das in UDEMM verwendete Fächerecholotsystem.

6. Le Bas, T. P. and Huvenne, V. A. I. (2009) 'Acquisition and processing of backscatter data for habitat mapping - Comparison of multibeam and sidescan systems', Applied Acoustics. Elsevier Ltd, 70(10), pp. 1248–1257. doi: 10.1016/j.apacoust.2008.07.010.
7. Brown, C. J. and Blondel, P. (2009) 'Developments in the application of multibeam sonar backscatter for seafloor habitat mapping', Applied Acoustics. Elsevier Ltd, 70(10), pp. 1242–1247. doi: 10.1016/j.apacoust.2008.08.004.
8. IHO (2008) IHO Standards. 5th edn.
9. Hare, R. (2001) 'Error Budget Analysis for US Naval Oceanographic Office (NAVOCEANO) Hydrographic Survey Systems', Rep. Task 2, FY, (September), pp. 1–155. Available at: ftp://ftp.dms.usm.edu/archived/cube/4_Hare USM Task2.pdf.
10. Kunde, T. et al. (2018) 'Ammunition detection using high frequency multibeam snippet backscatter information', Marine Pollution Bulletin. Elsevier, 133(May), pp. 481–490. doi: 10.1016/j.marpolbul. 2018.05.063.
11. Lamarche, G. and Lurton, X. (2018) 'Recommendations for improved and coherent acquisition and processing of backscatter data from seafloor-mapping sonars', Marine Geophysical Research. Springer Netherlands, 39(1–2), pp. 5–22. doi: 10.1007/s11001-017-9315-6.
12. Lucieer, V. and Lamarche, G. (2011) 'Unsupervised fuzzy classification and object-based image analysis of multibeam data to map deep water substrates, Cook Strait, New Zealand', Continental Shelf Research. Elsevier, 31(11), pp. 1236–1247. doi: 10.1016/j.csr.2011.04.016.
13. Lurton, X. et al. (2015) 'Backscatter measurements by seafloor - mapping sonars Guidelines and Recommendations', Technical Report, (May), p. 200. Available at: http://geohab.org/wp-content/uploads/2013/02/BWSG-REPORT-MAY2015.pdf.
14. McGonigle, C. et al. (2009) 'Evaluation of image-based multibeam sonar backscatter classification for benthic habitat discrimination and mapping at Stanton Banks, UK', Estuarine, Coastal and Shelf Science. Elsevier Ltd, 81(3), pp. 423–437. doi: 10.1016/j.ecss.2008.11.017.

I.4.2 AP 2: Hydrodynamische Messungen und Simulationen an Munition im Meer

Der Wasseraustausch durch die dänischen Straßen (Kleiner Belt, Großer Belt und Öresund) stellt große Anforderungen an die numerische Modellierung. Vor allem das Zusammenspiel von komplexer Topographie, Temperatur/Salz-Schichtung, physikalischer und numerischer Mischung (Klingbeil et al. 2014) führt immer noch zu Abweichung bei der Rekonstruktion des Jetzt-Zustandes der Hydrographie

in der westlichen Ostsee. Durch die Entwicklung vertikal adaptiver Koordinaten in Ozeanmodellen am IOW, konnten die Effekte der Numerik verringert werden (Gräwe et al., 2015a). Somit war es möglich Einströme in die Ostsee besser wieder zugeben (Mohrholz et al., 2015, Gräwe et al., 2015b). Durch starke horizontale Fronten, hohe Strömungsgeschwindigkeiten und kleinskalige Wirbel stellt das Gebiet zwischen dem Fehmarnbelt und dem Kleinen Belt immer noch eine große Herausforderung dar. Vor allem dem Einfluss von Fronten und kleinskaligen Wirbeln ist immer noch wenig verstanden (Vortmeyer-Kley et al., 2019a, Vortmeyer-Kley et al. 2019b). Eine Möglichkeit, die Effekte von Wirbeln besser zu verstehen ist die Kombination von hydrodynamischer Modellierung und Lagrangian Partikeltracking (Gräwe et al., 2012, Shah et al., 2013, Vortmeyer-Kley et al. 2016). Vor allem die Kombination von Partikeltracking und biogeochemischer Modellierung kann als vielversprechender Ansatz betrachtet werden (Vortmeyer-Kley et al., 2019b).

Eine weitere Möglichkeit den Transport von Wassermassen, oder Stoffen, zu untersuchen, ist der Einsatz von Alterstracern in hydrodynamischen Modellen. Ein klassischer Ansatz ist hierbei die Belüftung der Wassersäule zu untersuchen. Dazu wird ein Alterstracer im Modell implementiert, mit der Randbedingung eines Alters von 0 Tagen an der Wasseroberfläche. Somit kann die Zeit berechnet werden, wie lange der Tracer benötigt am Boden anzukommen. Die Erweiterung dieser Idee ist, den Alterstracer an die TNT-Quellen zu koppeln. Damit kann nicht nur die Ausbreitung von gelöstem TNT untersucht werden, sondern auch die Frage beantwortet werden, wie lange das TNT benötigt bestimmte Punkte im Untersuchungsgebiet zu erreichen. Zusätzlich können die Zeitskalen der TNT-Verbreitung und biogeochemische Zeitskalen verglichen werden. In AP2 wurde zudem auf den Wissensstand der folgenden Literatur aufgebaut:

15. Vortmeyer-Kley, R., Holtermann, P., Feudel, U. & Gräwe, U. Comparing Eulerian and Lagrangian eddy census for a tide-less, semi-enclosed basin, the Baltic Sea. *Ocean Dyn.* (2019). doi:10.1007/s10236-019-01269-z
16. Vortmeyer-Kley, R., Lünsmann, B., Berthold, M., Gräwe, U. & Feudel, U. Eddies: Fluid Dynamical Niches or Transporters?—A Case Study in the Western Baltic Sea. *Front. Mar. Sci.* 6, (2019).
17. Mohrholz, V., Naumann, M., Nausch, G., Krüger, S. & Gräwe, U. Fresh oxygen for the Baltic Sea — An exceptional saline inflow after a decade of stagnation. *J. Mar. Syst.* 148, 152–166 (2015).
18. Vortmeyer-Kley, R., Gräwe, U. & Feudel, U. Detecting and tracking eddies in oceanic flow fields: a Lagrangian descriptor based on the modulus of vorticity. *Nonlinear Process. Geophys.* 23, 159–173 (2016).
19. Gräwe, U., Deleersnijder, É., Ali Muttaqi Shah, S. H. & Heemink, A. W. Why the Euler scheme in particle tracking is not enough: The shallow-sea pycnocline test case. *Ocean Dyn.* 62, 501–514 (2012).
20. Shah, S. H. A. M., Heemink, A. W., Gräwe, U. & Deleersnijder, É. Adaptive time stepping algorithm for Lagrangian transport models: Theory and idealised test cases. *Ocean Model.* 68, 9–21 (2013).
21. Klingbeil, K., Mohammadi-Aragh, M., Gräwe, U. & Burchard, H. Quantification of spurious dissipation and mixing – Discrete variance decay in a Finite-Volume framework. *Ocean Model.* 81, 49–64 (2014).
22. Gräwe, U., Holtermann, P., Klingbeil, K. & Burchard, H. Advantages of vertically adaptive coordinates in numerical models of stratified shelf seas. *Ocean Model.* 92, 56–68 (2015).
23. Gräwe, U., Naumann, M., Mohrholz, V. & Burchard, H. Anatomizing one of the largest saltwater inflows into the Baltic Sea in December 2014. *J. Geophys. Res. Ocean.* 120, 7676–7697 (2015).
24. Gräwe, U. Implementation of high-order particle-tracking schemes in a water column model. *Ocean Model.* 36, 80–89 (2011).

I.4.3 AP 3: Geochemische Untersuchungen zur Ausbreitung konventioneller Munitionsschadstoffe

Hintergrund der STV-Biogeochemie: Die Auflösung von Munition-Compounds (MCs) aus explosiven Feststoffen stellt den ersten Steuerungsfaktor für die Freisetzung in die Umwelt und die Belastung von ökologische Rezeptoren dar. Der generell positive Trend der TNT-Löslichkeit mit steigender Temperatur ist in allen Süßwasserstudien konsistent und steigt von ca. 50 mg L⁻¹ bei 2°C auf 100 mg L⁻¹ bei 25°C und nimmt bei höheren Temperaturen rasch zu (zusammengefasst in Beck et al., 2018). MCs sind im Meerwasser mäßig weniger löslich (~20% niedriger) als Süßwasser.

Vor unseren Studien wurden mehrere verschiedene Analysemethoden zum Nachweis von MCs in Umweltproben beschrieben (Barshick und Griest, 1998; Bromage et al., 2007; Badjagbo und Sauv e, 2012a; Xu et al., 2014; Rapp-Wright et al., 2017), die sich jedoch in ihrer Spezifität und Nachweisgrenze

unterscheiden. Die verbreitetste Methode zur gelösten MC-Analyse beruht auf Lösungsmittlextraktion, Trennung durch HPLC und UV-VIS-Detektion, um Nachweisgrenzen im Bereich von $\mu\text{g L}^{-1}$ (US EPA-Methode 8330) zu erreichen (EPA, U. S., 2007). Die UV-VIS-Detektion erlaubt jedoch keine endgültige Identifizierung von Verbindungen mit schlechten lichtabsorbierenden MCs. Darüber hinaus sind gefärbte organische Substanzen im Meerwasser reichlich vorhanden, die die Detektion bei der UV-VIS-Spektrometrie stören. In jüngerer Zeit wurden eine Reihe von massenspektrometrischen Methoden (Badjagbo und Sauv , 2012a; Xu et al., 2014; Rapp-Wright et al., 2017; Gapeev et al., 2003; Berg et al., 2007; Badjagbo und Sauv , 2012b) erfolgreich für die Analyse von MCs mit stark erhöhten Sensitivitäten und Spezifitäten eingesetzt. Diese Methoden wurden jedoch noch nicht auf Studien über die Verteilung und das Verhalten von MCs in der Meeresumwelt angewendet. In einer Reihe von weiteren Studien wurde versucht, MCs in Meerwasser, Sedimenten und Organismen zu messen, und die Ergebnisse waren von Standort zu Standort sehr unterschiedlich (Lotufo et al., 2017). Porter et al. (2011) zeigten, dass gelöstes TNT innerhalb von zerbrochener Munition gesättigt war, aber die Konzentrationen gingen um mehr als drei Gr o enordnungen innerhalb von 10 cm um die Munitionsoberfl che zurück. Der Mangel an MC-Nachweisen in früheren Studien kann daher ein methodisches Artefakt oder mangelnde Sensitivität der Analyse sein und ist nicht eindeutig auf die Abwesenheit von MCs in Sedimenten oder Biota zurückzuführen.

Es liegen mehrere umfassende Übersichtsarbeiten vor, die die ökologischen Wege des MC-Abbaus beschreiben (Spain et al., 1995; Monteil-Rivera et al., 2009; Kalderis et al., 2011; Szecsody et al., 2014). Einige der bekannten Hauptabbauwege wurden kürzlich in Beck et al. (2018) beschrieben. Hier sind die Umwandlungs- und Abbauprodukte veranschaulicht, wie sie unter Umweltbedingungen an Meeresmunitionsstandorten wahrscheinlich auftreten werden. Das geochemische Verhalten verschiedener Reaktionsprodukte bestimmt deren Persistenz und damit deren Nachweisbarkeit mit gängigen Analysemethoden in Wasser, Sedimenten und Biota.

Die begrenzte Aufteilung von MCs auf Partikel deutet auf die Möglichkeit des weiträumigen Transports hin, insbesondere auf das weniger reaktive RDX und HMX (Sheremata et al., 2001; Heerspink et al., 2017). Die Aminofornen von TNT-Transformationsprodukten weisen eine erhöhte Affinität zu Partikeloberflächen mit steigender Anzahl von Aminogruppen auf (Sheremata et al., 1999), was zu einer Fraktionierung von TNT und seinen Metaboliten auf Transportwegen führen kann. Die Polymerisation und kovalente Bindung von MCs und zugehörigen Tochterprodukten an Sedimenten und organischer Substanz stellt eine technische Herausforderung für die Extraktion aus Umweltproben dar (Caton et al., 1994; Pennington et al., 1995; Sheremata et al., 2001). Wenn MCs quantitativ gewonnen werden, liegen die MC-Gehalte in Sedimenten und Biota in der Regel in der Gr o enordnung von $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Terrestrische militärische Bereiche zeigen eine deutliche Kontamination von Metallen durch Waffenbeschuss (z.B. Stauffer et al., 2017). Die meisten Studien zur Freisetzung von Metallen aus Unterwassermunition zeigen jedoch wenig Hinweise auf eine Metallkontamination über das normale Hintergrundniveau (z.B. Decarlo et al., 2007; Garcia et al., 2009). Es ist generell unklar, ob eine Munitionsmetallbelastung groß genug ist, um Konzentrationen im Meerwasser über die generelle anthropogene Hintergrundbelastung hinaus ausreichend zu erhöhen (z.B. C. Lamborg, wie von Monahan 2016 zitiert).

25. Achtnich, C., Sieglen, U., Knackmuss, H. J. & Lenke, H. Irreversible binding of biologically reduced 2,4,6-trinitrotoluene to soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 2416–2423 (1999).
26. Badjagbo, K. & Sauv , S. High-Throughput Trace Analysis of Explosives in Water by Laser Diode Thermal Desorption/Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 84, 5731–5736 (2012).
27. Badjagbo, K. & Sauv , S. Mass Spectrometry for Trace Analysis of Explosives in Water. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 42, 257–271 (2012).

28. Barshick, S. A. & Griest, W. H. Trace analysis of explosives in seawater using solid-phase microextraction and gas chromatography ion trap mass spectrometry. *Anal. Chem.* 70, 3015–3020 (1998).
29. Beck, A. J., Gledhill, M., Schlosser, C., Stamer, B., Böttcher, C., Sternheim, J., ... Achterberg, E. P. (2018). Spread, Behavior, and Ecosystem Consequences of Conventional Munitions Compounds in Coastal Marine Waters. *Frontiers in Marine Science*, 5(April), 1–26. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00141>
30. Berg, M., Bolotin, J. & Hofstetter, T. B. Compound-Specific Nitrogen and Carbon Isotope Analysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Samples Using Solid-Phase Microextraction Coupled to GC/IRMS. *Anal. Chem.* 79, 2386–2393 (2007).
31. Bromage, E. S., Lackie, T., Unger, M. A., Ye, J. & Kaattari, S. L. The development of a real-time biosensor for the detection of trace levels of trinitrotoluene (TNT) in aquatic environments. *Biosens. Bioelectron.* 22, 2532–2538 (2007).
32. Caton, J. E., Ho, C. -h., Williams, R. T. & Griest, W. H. Characterization of insoluble fractions of TNT transformed by composting. *J. Environ. Sci. Heal. Part A Environ. Sci. Eng. Toxicol.* 29, 659–670 (1994).
33. Decarlo, E. H., Cox, E. F. & Overfield, M. L. Ordnance Reef, Wai'anae, Hawai'i: Remote sensing survey and sampling at a discarded military munitions sea disposal site. *Marine Sanctuaries Conservation Series NMSP-07-01* (2007).
34. EPA, U. S. SW-846 Test Method 8330A: Nitroaromatics and Nitramines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). (2007).
35. Gapeev, A., Sigman, M. & Yinon, J. Liquid chromatography/mass spectrometric analysis of explosives: RDX adduct ions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 943–948 (2003).
36. Garcia, S. S. et al. Discarded Military Munitions Case Study: Ordnance Reef (HI-06), Hawaii. 43, 85–99 (2009).
37. Heerspink, B. P. et al. Fate and transport of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) and its degradation products in sedimentary and volcanic rocks, Los Alamos, New Mexico. *Chemosphere* 182, 276–283 (2017).
38. Kalderis, D., Juhasz, A. L., Boopathy, R. & Comfort, S. Soils contaminated with explosives: Environmental fate and evaluation of state-of-the-art remediation processes (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 83, 1407–1484 (2011).
39. Lotufo, G. R. et al. Review and synthesis of evidence regarding environmental risks posed by munitions constituents (MC) in aquatic systems. ERDC/EL TR, (2017).
40. Monahan, P. World War II, Opium Wars recorded in ocean's corals. *Science Magazine* 5, (2016).
41. Monteil-Rivera, F. et al. Fate and Transport of Explosives in the Environment: A Chemist's View. in *Ecotoxicology of Explosives and Unexploded Ordnance* (ed. Sunahara, G., Lutofo, G., Kuperman, R., and H. J.) 5–33 (CRC Press, Taylor and Francis Group LLC, 2009). doi:doi:10.1201/9781420004342.ch2
42. Pennington, J. C. et al. Fate of 2,4,6-trinitrotoluene in a simulated compost system. *Chemosphere* 30, 429–438 (1995).
43. Porter, J. W., Barton, J. V. & Torres, C. Ecological, Radiological, and Toxicological Effects of Naval Bombardment on the Coral Reefs of Isla de Vieques, Puerto Rico. in *Warfare Ecology: A New Synthesis for Peace and Security* 65–122 (2011). doi:10.1007/978-94-007-1214-0
44. Rapp-Wright, H. et al. Suspect screening and quantification of trace organic explosives in wastewater using solid phase extraction and liquid chromatography-high resolution accurate mass spectrometry. *J. Hazard. Mater.* 329, 11–21 (2017).
45. Sheremata, T. W. et al. Fate of 2,4,6-trinitrotoluene and its metabolites in natural and model soil systems. *Environ. Sci. Technol.* 33, 4002–4008 (1999).
46. Sheremata, T. W. et al. The fate of the cyclic nitramine explosive RDX in natural soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1037–1040 (2001).
47. Spain, J. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds. *Annu. Rev. Microbiol.* 49, 523–555 (1995).
48. Stauffer, M., Pignolet, A. & Corcho Alvarado, J. A. Persistent Mercury Contamination in Shooting Range Soils: The Legacy from Former Primers. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 98, 14–21 (2017).
49. Szecsody, J. E. et al. In Situ Degradation and Remediation of Energetics TNT, RDX, HMX, and CL-20 and a Byproduct NDMA in the Sub-Surface Environment. in *Biological Remediation of Explosive Residues* (ed. Singh, S. N.) 313–370 (Springer International Publishing, 2014).
50. Xu, X., Koeberg, M., Kuijpers, C. J. & Kok, E. Development and validation of highly selective screening and confirmatory methods for the qualitative forensic analysis of organic explosive compounds with high performance liquid chromatography coupled with (photodiode array and) LTQ ion trap/Orbitrap ma. *Sci. Justice* 54, 3–21 (2014).

I.3.4 AP4: Ökologisch-toxikologisches Biomonitoring

Die Versuche zum Nachweis organischer Fremdstoffe (PCB, Organopestizide, PAK) im Ökosystem Wasser (Nord- und Ostsee) haben gezeigt, dass die direkte und herkömmliche Wasseranalyse wenig erfolgreich ist, da wegen der niedrigen Konzentrationen für die zur Verfügung stehenden Analysemethoden große Wassermengen aufgearbeitet werden müssen, was zu Kontaminationsrisiken führen kann (Ro et al. 1996). Dahingegen wurden diese Schadstoffe aber in den Geweben verschiedener benthischer Organismen gefunden, was auf einen Übergang vom freien Wasser in die „Biota“ schließen lässt.

Schließlich lieferte die Verwendung des Bioindikators Muschel erstmals reproduzierbare Ergebnisse für Organochlorverbindungen (Lee 1994; Lee et al. 1996). Weiterführende Untersuchungen im Auftrag des LLUR von Muscheln auf STV und deren Metabolite zeigten eindeutig, dass das Muschelmonitoring

auch hierfür erfolgreich eingesetzt werden kann (Maser 2010). Aufgrund dieser Erfahrung wird erwartet, dass mit Hilfe des Muschelmonitorings nicht nur TNT, sondern auch dessen (bekannte und bislang noch unbekannt) Metabolite (Bing et al. 2005; Dzengel et al. 1999; Einschlag et al. 2009) sicher und reproduzierbar identifiziert werden können (Ek et al. 2006; 2008; Rosen and Lotufo 2007). Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) bieten sich aus mehreren Gründen für ein mittel- und langfristiges Monitoring für STV an:

- sie sind standorttreu und relativ leicht zu sammeln bzw. wegen ihrer Robustheit an geeigneten Stellen aussetzbar
- sie sind aktive Wasserfiltrierer, d. h. sie reichern in ihrem Muskel- und Fettgewebe sowie ihren Kiemen und Zellmembranen Schadstoffe aus dem umgebenden Wasser an
- zudem filtrieren Miesmuscheln Schwebstoffe aus dem Wasser, so dass auch partikelgebundene STV in das Muschelgewebe gelangen
- durch ihr Bioakkumulationspotential können selbst geringste Konzentrationen im Wasser gemessen werden
- sie sind Teil des Ökosystems und daher geeignet, die Ökotoxizität und einen möglichen Eintrag in die Nahrungskette abzuschätzen.

51. Bing, C., Cuhun, Z. und Ngho Khang, G. (2005) Direct photolysis of nitroaromatic compounds in aqueous solutions. *Journal of Environmental Sciences*, 17, 598-604.
52. Dzengel, J., Theurich, J. and Bahnemann, D.W. (1999) Formation of Nitroaromatic Compounds in Advanced Oxidation Processes: Photolysis versus Photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, 33,2, 294-300.
53. Einschlag, F.S.G., Felice, J.I. und Triszcz, J.M. (2009) Kinetics of nitrobenzene and 4-nitrophenol degradation by UV irradiation in the presence of nitrate and nitrite ions. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 7, 953-960.
54. Ek, H., Dave, G., Nilsson, E., Sturve, J. und Birgersson G. (2006) Fate and effects of 2,4,6,-trinitrotoluene (TNT) from dumped ammunition in a field study with fish and invertebrates. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 51, 244-252.
55. Ek, H., Nilsson, E., und Dave, G. (2008) Effects of TNT leakage from dumped ammunition on fish and invertebrates in static brackish water systems. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 69, 104–11. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2006.12.016.
56. Lee, K.M. (1994) Die Miesmuschel (*Mytilus edulis* L.) als Bioindikator für Organochlorverbindungen (Dissertation). Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Kiel.
57. Lee, K.M., Kruse, H. und Wassermann, O. (1996) The pattern of organochlorines in mussels *Mytilus edulis* L. from the south west Baltic Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 68–76.
58. Maser, E. (2010) Methodische Untersuchungen zum Nachweis von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) im Ostseewasser mit Hilfe von Bioindikatoren im Auftrag des Landesamtes für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein (LLUR)².
59. Ro, K.S. et al. (1996) Solubility of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41, 4, 758-761.
60. Rosen, G. und Lotufo, G.R. (2007) Bioaccumulation of explosive compounds in the marine mussel, *Mytilus galloprovincialis*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 68, 237-245.

I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es bestehen enge Kontakte zum MELUND des Landes Schleswig-Holstein und hier dem Referat ‚Meeresschutz - Projekt Munition im Meer‘ und dadurch auch zum nationalen BLANO-Expertenkreis Munition im Meer (Vorsitzender J. Sternheim, Geschäftsführer C. Böttcher). Weiter bestehen Kontakte zum LLUR Schleswig-Holstein (J. Voss) und dem LKA Schleswig-Holstein. Ein Austausch findet mit der Firma EGEOS (Kiel) statt (Geschäftsführer Jann Wendt), welche ein digitales Munitionskataster der Nord- und Ostsee (AMUCAD) aufbaut. Darüber hinaus findet wissenschaftlicher Austausch und Kooperation mit dem Marinekommando Rostock (Oberregierungsrat Karsten Petter) und der WTD-71 in Kiel und Eckernförde statt. Durch das erfolgreich etablierte Biomonitoring mit Miesmuscheln ist das

²www.schleswig-holstein.de/UmweltLandwirtschaft/DE/WasserMeer/07_KuestengewMeere/08_Munition/PDF/Abschlussbericht_STV__blob=publicationFile.pdf

Institut für Pharmakologie und Toxikologie für Naturwissenschaftler assoziierter Partner des EU-Projektes DAIMON geworden. Besonders hervorzuheben ist in dem Zusammenhang die enge Kooperation mit Dr. Matthias Brenner (AWI Bremerhaven), im Zuge derer das Institut seit 2018 im Rahmen des Interreg-Projektes North Sea Wrecks (NSW) die Zusammenarbeit weiter ausbauen konnte. Weiterhin besteht eine Zusammenarbeit mit der analytisch arbeitenden Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Sönnichsen (Institut für Organische Chemie der CAU) zur Aufklärung neuer STV-Metabolite. Der Organischen Chemie stehen dafür als einzigem Institut in Schleswig-Holstein sowohl ein hochauflösendes Massenspektrometer als auch ein 600-MHz-NMR-Spektrometer zur Verfügung.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse

AkViCheMM - AP 1: Detaillierte Beschreibungen der Ergebnisse zu AP1 sind im UDEMM Practical Guide und bei Kampmeier et al. (in review und im Anhang) dargestellt und werden daher hier nicht wiederholt. Das Budget wurde für Personalkosten (Doktorandin Mareike Kampmeier und studentische Hilfskräfte), für Mietkosten für das Fächerecholotsystem, technisches Material für dessen Einbau auf verschiedenen Schiffen und die Beauftragung Dritter (Forschungstaucher) verwendet. Der Einsatz des mobilen Fächerecholots ermöglichte die vollständige und detaillierte Kartierung des Untersuchungsgebiets in Hinblick auf Munitionsvorkommen und Meeresbodenhabitate. Basierend auf diesen und sedimentologischen Daten war es möglich, Regionen zu definieren, die auch zukünftig in einem Monitoring priorisiert betrachtet werden sollten. Der Einsatz von Forschungstauchern war entscheidend für die gezielte Sedimentprobennahme und Kameraaufnahmen. Der zeitliche und finanzielle Rahmen war für das Erreichen der Ziele gerade angemessen, mit weiteren Finanzmitteln hätten größere Gebiete kartiert werden können. Dies ist für eine ganzheitliche Risikoabschätzung wissenschaftlich notwendig.

HyMeSiMM - AP2: Detaillierte Beschreibungen der Ergebnisse zu AP2 sind im UDEMM Practical Guide dargestellt und werden daher hier nicht wiederholt. Das Budget für das IOW wurde hauptsächlich für Personalkosten eingesetzt (Dr. Eggert, Dr. van der Lee und Dr. Vortmeyer-Kley). Studentische Hilfskräfte beteiligten sich an der Literaturrecherche, Datenbeschaffung und Datenanalyse. Die Arbeiten sind im Hinblick auf die bereitgestellten Mittel angemessen durchgeführt worden. Alle Personal- und Reisemittel kamen den Projektarbeiten zugute, und die Ergebnisse tragen substantiell zur Verbesserung des Verständnisses des Wasseraustausches in der Westlichen Ostsee bei.

AkViCheMM - AP 3: Das Budget wurde für Personalkosten (Dr. Aaron Beck und studentische Hilfskräfte), für Labormaterial von chemischen Analyse, für die Unterstützung von Laborexperimente bei Fraunhofer ICT, für Gerätekomponenten für Hg und methyl Hg Analyse, und die Beauftragung Dritter (Forschungstaucher) verwendet. Diese Ausgaben waren unerlässlich, um die umfangreichen biogeochemischen Daten zu erhalten, die an den Feldlokationen erhoben wurden. Darüber hinaus unterstützten sie geplante Laborexperimente und die notwendige Untervergabe von mikrobiellen Analysen.

ÖkoToxEMM - AP4: Detaillierte Beschreibungen der Ergebnisse zu AP4 sind in Strehse et al. (2017) und Appel et al. (2018) dargestellt und werden hier kurz zusammengefasst. Das Budget wurde für

Personalkosten (Doktorandin Jennifer Strehse und Doktorand Daniel Appel), für Materialkosten und Verbrauchsmittel (Schiffsausfahrten und Analytik im Labor) und die Beauftragung von Forschungstauchen verwendet. Insgesamt wurden im Projekt neun Schiffsausfahrten zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt und dabei Miesmuscheln an verschiedenen Positionen geerntet und neu ausgesetzt (Details siehe Zwischenbericht 1 und 2 sowie UDEMM Practical Guide). Es standen immer ausreichend Proben zur Verfügung, um Aussagen zur Bioakkumulation und Verteilung von austretenden Schadstoffen aus Munitionsaltlasten treffen zu können.

Etablierung der Analytik für STV: Zur Detektion der sprengstofftypischen Verbindungen 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT), 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT), 2,4-Diamino-6-nitrotoluol (2,4-DANT) und 2,6-Diamino-4-nitrotoluol (2,6-DANT) in Muschelgewebe wurden zwei GC-MS/MS-Methoden entwickelt und etabliert. Siehe hierzu die genauen Beschreibungen im UDEMM Practical Guide.

Insgesamt wurden im Zeitraum 4700 Analysen gemacht. Es liegen vollständige Ergebnisse für die Detektion der untersuchten sprengstofftypischen Verbindungen in Miesmuscheln von den Positionen in der Nähe des Minenhaufens (Moorings 1-6) für die Expositionszeiträume April - Juli 2016, Juli - Dezember 2016, Dezember 2016 - März 2017, März - 2017 sowie Januar - April 2018 vor. Weiterhin liegen vollständige Ergebnisse für den Bereich der Mooring 7 (Sprengkrater mit offen liegenden Munitionsbrocken) in den Expositionszeiträumen Dezember 2016 – März 2017, März – Juni 2017 sowie März – Oktober 2018 vor. Darüber hinaus liegen die vollständigen Ergebnisse für den horizontalen und vertikalen Gradientenversuch an Mooring 7 vor. Insgesamt wurden 3-8 Muscheln pro Expositionszeitraum, Mooring-Position sowie Netzposition aufgearbeitet und in mehreren Ansätzen vermessen. Untersucht wurde die Bioakkumulation von TNT-Derivaten in Miesmuscheln a) zu unterschiedlichen Jahreszeiten, b) nach unterschiedlicher Expositionsdauer (Tage bis Monate), c) bei unterschiedlichen Abständen der Muscheln zu versenkten Ankertauminen (horizontaler und vertikaler Gradient) und d) in unmittelbarer Gegenwart an frei liegenden STV-Brocken in Sprengkratern. Eine genaue Darstellung der Ergebnisse ist im UDEMM Practical Guide sowie in den Publikationen der Arbeitsgruppe der CAU gegeben.

II.2. Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die Arbeiten in **AP1** sind die Grundlage für die Etablierung von standardisierten Monitoringverfahren in marinen Munitionsgebieten und deren gezielte Beprobung. Speziell in der Kolberger Heide können basierend auf diesen Ergebnissen zukünftig auch detaillierte ökologische Studien durchgeführt werden. Im Rahmen des Projekts wurde ein Monitoring-Leitfaden erstellt, in den diese Arbeiten eingeflossen sind (UDEMM Practical Guide).

In **AP2** wurden Beiträge zur Grundlagenforschung erarbeitet, die hier insbesondere die Anpassung und Erweiterung eines existierenden Ozeanmodells für die Ausbreitung von Sprengstoff umfasste. Diese Anpassungen werden in zukünftigen Projekten zur Verfügung stehen, insbesondere wenn es um Ostseeweites Monitoring kommen sollte, wie es u.a. im UDEMM Practical Guide beschrieben ist.

Die in **AP3** entwickelten chemischen Methoden und Ergebnisse aus AP3 beschreiben Methoden und Richtlinien, wie sie für eine standardisierte und zuverlässige Überwachung von marinen Munitionsvorkommen notwendig sind. Dies ist eine grundlegende Voraussetzung für zukünftige politische Entscheidungen und Meeresbewirtschaftungsstrategien. Die biogeochemischen Ergebnisse des Projekts sind im UDEMM Practical Guide beschrieben.

Bei der in **AP4** erfolgten toxikologischen Bewertung muss als erster Schritt ein toxikologischer Endpunkt definiert werden. Das kann eine Organtoxizität, Immuntoxizität oder Reproduktionstoxizität sein. Für nicht-karzinogene Substanzen wird dann ein „No Observed Adverse Effect Level“ (NOAEL) definiert, von dem ausgehend dann eine mögliche Gefährdung der Umwelt oder des Menschen berechnet wird. Bei den STVs handelt es sich aber um kanzerogene Substanzen, für deren Berechnung völlig andere Grundlagen herangezogen werden, und die dann nach dem Prinzip des „Benchmark Dose Lower Confidence Limits“ (BMDL) und des „Margin of Exposure“ (MOE) kalkuliert werden.

Bewertung der Muschelkonzentrationen: Nach diesen Überlegungen können die Muscheln, die direkt an den Ankertaaminen in der Kolberger Heide exponiert wurden (Abbildung 1) vom Menschen noch gegessen werden, während die Muscheln, die an den freiliegenden STV-Brocken im Krater-Gebiet exponiert waren (**Error! Reference source not found.**), nicht mehr für den Verzehr geeignet sind.

II.3. Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Bezüglich **AP1** wurden im EU Interreg-Projekt DAIMON ebenfalls Munitionskartierungen durchgeführt. Diese basieren jedoch überwiegend auf AUV-basierten sidescan-Vermessungen und sind daher nicht mit der hier angewandten Kartierungsmethode vergleichbar. Zudem wurden in DAIMON keine Habitatkartierungen oder Beobachtungen von Munitionsmigration durchgeführt wie im Projekt UDEMM.

Auf dem Gebiet der physikalischen Ozeanographie in **AP2** sind keine vergleichbaren Fortschritte bei anderen Stellen bekannt geworden.

Im EU Interreg-Projekt DAIMON wurden in Zusammenarbeit mit **AP3** von UDEMM Sedimentproben in der Kolberger Heide für Hg-Analysen genommen. Diese Proben wurden durch DIAMON mit anderen Methoden gemessen, Ergebnisse sind uns nicht bekannt. Es waren keine STVs in Sediment oder Wasser analysiert worden.

In DAIMON sollten parallel zum Projekt UDEMM STV-Rückstände in Muscheln und Fischen gemessen werden. Zwischen **AP4** und DIAMON gab es einen intensiveren Austausch, der dazu führte, dass das Institut für Toxikologie „assoziierter Partner“ im DAIMON-Projekt wurde und die CAU Expertise zum STV-Nachweis in Muscheln zur Verfügung gestellt wurde. Allerdings konnten in den Muscheln des DAIMON-Projektes keine STV nachgewiesen werden. Es stellte sich heraus, dass die Kollegen die Muscheln in über 50 m Entfernung von nur einer einzigen versenkten Mine exponiert hatten. Allerdings wurden die DAIMON-Kollegen in Klieschen fündig, die sie in der Kolberger Heide gefangen hatten. Hier konnten Mitarbeiter des Thünen-Instituts für Seefischerei (Bremerhaven) in der Galle der Klieschen eindeutig 4-ADNT nachweisen.

II.4. Geplanten und erfolgte Veröffentlichungen der Ergebnisse

In Review

61. Eggert, A., van der Lee, Vortmeyer-Kley, R., Gräwe, U. Transport and fate of TNT in the coastal zone, Mar. Pol. Bull. (in review)
62. Greinert, J.: UDEMM Practical Guide; GEOMAR Report.
63. Kampmeier, M., van der Lee, E.M., Wichert, U., Greinert, J. Exploration of the munition dumpsite Kolberger Heide in Kiel Bay, Germany: Example for a standardized hydroacoustic and optic monitoring approach. Continental Shelf Research (in review).

Publiziert

64. Appel, Daniel; Strehse, Jennifer S.; Martin, Hans-Jörg; Maser, Edmund. Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its metabolites leaking from corroded munition in transplanted blue mussels (*M. edulis*) *Mar Pollut Bull.* 2018 Oct;135:1072-1078.
65. 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: 1–26.
66. 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. *Environmental science & technology.* 53, 5652–5660.
67. Böttcher, Claus; Sternheim, Jens; Strehse, Jennifer S.; Munition im Meer- auf dem Weg zu einer guten Lösung? *Wasser und Abfall Heft 7-8, August 2018; 36-40.*
68. Burchard, H. et al. The Knudsen theorem and the Total Exchange Flow analysis framework applied to the Baltic Sea. *Prog. Oceanogr.* 165, 268–286 (2018).
69. Gledhill, M., Beck, A. J., Stamer, B., Schlosser, C. & Achterberg, E. P., 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.
70. Gräwe, U., Klingbeil, K., Kelln, J. & Dangendorf, S. Decomposing Mean Sea Level Rise in a Semi-Enclosed Basin, the Baltic Sea. *J. Clim.* 32, 3089–3108 (2019).
71. Jurasinski, G. et al. Understanding the Coastal Ecozone: Assessing Sea–Land Interactions at Non-tidal, Low-Lying Coasts Through Interdisciplinary Research. *Front. Mar. Sci.* 5, 1–22 (2018).
72. Placke, M. et al. Long-Term Mean Circulation of the Baltic Sea as Represented by Various Ocean Circulation Models. *Front. Mar. Sci.* 5, 1–20 (2018).
73. Strehse Jennifer S.; Appel, Daniel; Geist, Catharina; Martin, Hans-Jörg; Maser, Edmund; Biomonitoring of 2,4,6trinitrotoluene and degradation products in the marine environment with transplanted blue mussels (*M. edulis*). *Toxicology.* 2017 Sep 1;390:117-123.
74. Strehse, Jennifer S.; Baas, Jennifer; Maser, Edmund; Monitoring von Giftstoffen im Meer. *BIOspektrum.* 2019 Feb; 26-28.
75. Vortmeyer-Kley, R., Holtermann, P., Feudel, U. & Gräwe, U. Comparing Eulerian and Lagrangian eddy census for a tide-less, semi-enclosed basin, the Baltic Sea. *Ocean Dyn.* (2019). doi:10.1007/s10236-019-01269-z
76. Vortmeyer-Kley, R., Lünsmann, B., Berthold, M., Gräwe, U. & Feudel, U. Eddies: Fluid Dynamical Niches or Transporters?—A Case Study in the Western Baltic Sea. *Front. Mar. Sci.* 6, (2019).

IV. Kurzfassung

Das Verbundprojekt UDEMM (1. März 2016 – 30 Juni 2019) kombinierte die Expertisen von drei Forschungseinheiten bezüglich der visuellen und hydroakustischen Kartierung von munitionsbelasteten Flächen (GEOMAR), der Ausbreitung von Sprengstoff typischen Verbindungen (STVs) mittels ozeanographischer Modelle (IWO), der Spurenanalytik von STVs im Meerwasser (GEOMAR) und der toxischen Belastung von Muscheln (UKSH). Während zahlreicher Feldmessungen im Hauptuntersuchungsgebiet der Kolberger Heide (Kieler Bucht) und auf einer dreiwöchigen Forschungsfahrt entlang der deutschen Ostseeküste wurden zahlreiche Untersuchungen gemacht, die ergaben, dass:

- hochaufgelöste optische und hydroakustische Kartierungen eine Grundvoraussetzung für eine wissenschaftlich gesicherte Evaluierung von Munitionsrisiken für die Umwelt sind
- state-of-the-art-Technologien wie AUVs und Multibeamssysteme für die Detektion und Kartierung genutzt werden können
- Ozeanmodell existieren und heranzuziehen sind, um eine wissenschaftlich gesicherte Evaluierung von Munitionsrisiken für die Umwelt durchführen zu können
- durch eine neue Beprobungs- und Analyseverfahren von nur 1 Liter einer Wasserprobe der direkte Nachweis von STVs auch im Spurenelementbereich möglich ist

- STVs in allen entnommenen Wasserproben der Ostsee in geringen Konzentrationen nachweisbar sind
- STVs in den bekannten Munitionsversenkungsgebieten am stärksten angereichert sind
- sich Muschel als Bio-Monitor eignen und freigesetzte STVs aufnehmen
- STV-Konzentrationen in Muscheln insbesondere sehr dicht an frei auf dem Boden liegendem Sprengstoff bedenkliche Konzentrationen erreichen können

Die Ergebnisse zeigen nach Überzeugung des UDEMM-Konsortiums nachdrücklich, dass unverzüglich mit einem länderübergreifenden Monitoring begonnen werden muss und „Nichtstun“ das größte Risiko für Umweltbelastung durch Munition im Meer darstellt. Die Ergebnisse des Projektes wurden in zahlreichen Veröffentlichungen publiziert und auf mehreren Veranstaltungen und Medienbeiträgen der Öffentlichkeit mitgeteilt. Als ein finales Ergebnis wurde der UDEMM Practical Guide zum Umweltmonitoring von Munition im Meer zusammengestellt und als frei zugängliches Dokument veröffentlicht.