

Fortschrittsbericht für ein FIT-Forschungsvorhaben (2021): Nr. MUNISEE 123 18 011

Kathleen Gosnell

GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Kiel, Germany

Entsprechende Email: kgosnell@geomar.de

Munition, darunter auch Flugabwehrgranaten, wurden während des Zweiten Weltkriegs in großem Umfang eingesetzt und während und nach dem Krieg in großen Mengen in der küstennahen Ostsee entsorgt. Neben der Primärladung aus Trinitrotoluol (TNT) enthielten viele Flugabwehrgranaten das hochgiftige Quecksilber(II)-fulminat (QF) als Initialzündler. Die Kolberger Heide (K) ist eine Munitionsdeponie in der Ostsee außerhalb der Kieler Bucht (KB) und liegt damit in der Nähe aktiver Schiffsrouten und dicht besiedelter Gebiete. Geophysikalische Beobachtungen haben gezeigt, dass K über 1000 Munitionsobjekte enthält, die schätzungsweise 30.000 Tonnen Munition enthalten (Kampmeier et al., 2020). Das Forschungsprojekt MUNISEE hat das primäre Ziel, das Ausmaß an Quecksilber (Hg)-Kontamination durch Munition in K, sowie in Dänisch-Nienhof (DN) außerhalb des ehemaligen dänischen Flakausbildungszentrums, zu untersuchen. Schätzungsweise sind etwa 10,5 km² um DN herum mit Munition kontaminiert (HELCOM, 2015). Zu den spezifischen Forschungsaufgaben des Projekts gehört die Messung und Bewertung des Ausmaßes von organischem und anorganischem Hg in Gewässern, Organismen und Sedimenten. Eines der Hauptziele des MUNISEE-Projekts ist es, den Beitrag der Flugabwehrgranaten, die zur Freisetzung verschiedener Quecksilberverbindungen in die südliche Ostsee führen, in KB und DN zu bestimmen. Im Rahmen des MUNISEE-Projekts soll festgestellt werden, ob das Hg aus Flugabwehrgranaten dynamisch ist und sich lokal in der Ostsee verbreitet hat. Ein weiteres Projektziel ist die Bewertung der Hg-Mobilität, die den Hg-Transfer in die Nahrungskette umfasst. Die MUNISEE-Beobachtungen umfassten Messungen von Hg im Plankton, welcher die untere Ebene der Nahrungskette umfasst und in Fischen der Ostsee (KB und DN), um höhere Ebenen der Nahrungskette zu untersuchen.

Für MUNISEE gab es vier Hauptprojektziele. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen: (1) Beprobung des Meerwassers und der Sedimente in DN und KB auf Quecksilber. (2) Bestimmung der Quecksilberflüsse durch den Abbau von QF und Sedimenten. (3) Bestimmung der Übertragungsrate von Quecksilberverbindungen in die Nahrungskette. (4) Präsentation der Daten für die wissenschaftliche Gemeinschaft und die Öffentlichkeit.

Zusammenfassung:

Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass Munitionen keine signifikante Quelle für die Quecksilberkontamination der Gewässer oder der pelagischen Nahrungskette in der Kieler Bucht

sind. Die Hg-Konzentrationen im Wasser, in den Sedimenten und in den Biota der Ostsee sind höher als in der Nordsee, aber die erreichten Konzentrationen in kommerziell genutzten Fischen sind aus humantoxikologischer Sicht nicht bedenklich. Der Gehalt in Fischen aus den Regionen, die von der Freisetzung von Hg durch Munition betroffen sind, liegt ebenfalls nicht auf einem Niveau, das im Hinblick auf den menschlichen Verzehr bedenklich ist.

In einigen Sedimenten um die Munitionsdeponie Kolberger Heide wurden auffallend hohe Hg-Konzentrationen gefunden. Auch in Sedimenten außerhalb von Dänisch-Nienhof wurden höhere Hg-Konzentrationen festgestellt, die jedoch geringer waren, als die auf der Munitionsdeponie. Es ist möglich, dass Munition eine Quelle der Hg-Verschmutzung in den Sedimenten, in denen sich Munition aus dem Zweiten Weltkrieg befindet, sein könnte. Allerdings sind auch die Hg-Konzentrationen in den Sedimenten sehr unterschiedlich. Daher ist es derzeit nicht möglich, Munition als einzige Quelle der Hg-Verschmutzung in diesen Sedimenten zu betrachten.

Arbeits- und Zeitplanung

Inwieweit ist das im Antrag beschriebene Forschungs- und Entwicklungsziel in zeitlicher und sachlicher Hinsicht noch aktuell? Sind Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

Die Forschungs- und Entwicklungsziele haben sich gegenüber dem Zeitplan des Projekts verzögert und erforderten eine Verlängerung. Der Hauptgrund für die Verzögerung war die unvorhergesehene Covid19-Pandemie und die starke Einschränkung der Forschungs- und Reisetätigkeit sowie die damit verbundenen Schließungen von Einrichtungen. An den Zielen von MUNISEE hat sich nichts geändert.

Welche Teilziele wurden bisher erreicht, gab es Abweichungen vom Arbeitsplan? Inwieweit mussten technische Lösungsalternativen gefunden werden?

Alle Ziele sind erreicht worden. Allerdings gibt es noch einige Ziele und Teilziele, die sich in einer späteren Phase der Fertigstellung befinden. Technische Alternativen zum Arbeitsprogramm waren nicht erforderlich. Die erreichten Ziele und Teilziele sind entsprechend den vermerkten Projektzielen zusammengefasst:

(1) Beprobung des Meerwassers und der Sedimente in DN und KB zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration.

Meerwasser und Sediment wurden auf der Littorina für Hg-Messungen in der Kieler Bucht gesammelt. Die Feldsammlungen fanden in den Jahren 2019 und 2020 in der Umgebung der Munitionsdeponie Kolberger Heide (K), Dänisch-Nienhof (DN) und an Kontrollstandorten außerhalb der KB (C) statt. In keinem der Sedimentkerne war eine benthische Biota vorhanden, daher gibt es keine Hg-Messungen für diese Tiere. Meerwasserproben für Hg wurden auch auf einer UDEMM-Kreuzfahrt entlang der südlichen Ostseeküste, einschließlich außerhalb von Kiel und Lübeck, gesammelt. Die Meerwasserproben wurden als Tiefenprofile mit Go-Flo-Flaschen

nach dem Verfahren der spurenmethallreinen Probenahme entnommen. Die Wasserproben wurden durch 0,2 µm-Filter gefiltert, dann in säuregereinigte Borosilikatglasflaschen für die einzelnen Hg-Spezies gefüllt und mit Salzsäure angesäuert aufbewahrt. Für die Messungen von Methylquecksilber (MeHg) wurden 500 ml gesammelt, während die Gesamt-Hg-Proben in 250 ml Flaschen gesammelt wurden. Oberflächensedimentproben wurden in den Gebieten, in denen Wasser- und Planktonproben entnommen wurden, mit einem Kastenbohrer entnommen. Einige Gebiete in der Nähe von KB haben felsigen und sandigen Boden, daher konnten wir die Sedimentproben nicht genau dort entnehmen, wo auch das Wasser entnommen wurde. Die Sedimente wurden jedoch so gut wie möglich in einem weiten Umkreis um die Munitions- und Kontrollstandorte entnommen. Nach der Entnahme wurden die Sedimente gefrieretrocknet und homogenisiert. An diesen Proben wurden analytische Hg-Messungen durchgeführt; einige Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

1.1 Messungen von Hg-Arten in der Wassersäule

Die Wassersäulen der beprobten Stationen in der Kieler Bucht sind insgesamt gut durchmischt und flach, was zu keinen ausgeprägten Schwankungen innerhalb der Tiefenprofile führt. Die damit verbundenen physikalischen und chemischen Messungen (Salzgehalt, Temperatur, Nährstoffe) bestätigten die Einheitlichkeit der Profile. Die Hg-Konzentrationen waren an den Standorten K und DN im Vergleich zu den Standorten C nicht wesentlich höher, da die meisten Wassermessungen unter 2 pM lagen (Abbildung 1.1.1). Diese Werte liegen im Bereich der, während der UDEMM-Fahrt, direkt in der Kieler Förde, sowie weiter außerhalb der Kieler Bucht gesammelten Proben (0,8 - 2,1 pM) und mit anderen berichteten Konzentrationen der nahen Ostsee (Soerensen et al., 2016).

Die MeHg-Konzentrationen waren bei den beprobten Stationen in der gesamten Kieler Bucht auch relativ einheitlich mit der Tiefe, wobei die flachsten Stationen am DN erhöhte Konzentrationen aufwiesen (Abbildung 1.1.2). Es ist bekannt, dass MeHg aus Sedimenten gebildet und freigesetzt wird. Daher sind diese erhöhten Werte wahrscheinlich auf die Freisetzung aus dem Sediment zurückzuführen. Insgesamt war die MeHg-Konzentration in der Kieler Bucht und in den Gewässern von K und DN nicht spezifisch erhöht und stimmte mit anderen MeHg-Messungen in der Ostsee überein (Soerensen et al., 2016).

Es ist möglich, dass es einen saisonalen Einfluss auf die Hg-Konzentrationen gibt, der für die verschiedenen Standorte innerhalb dieser Region unterschiedlich ist. Es gab keinen signifikanten Unterschied zwischen den Stationen an K und DN im Vergleich zu den Kontrollstandorten für Hg im Mai ($p=0,11$, $n=35$, ANOVA). Andererseits gab es signifikante Unterschiede bei den Hg-Konzentrationen, die während der anderen Jahreszeiten (Dezember, Mai und Juli) an den Standorten K ($p=0,001$, $n=32$, ANOVA) und C ($p=0,05$, $n=27$, ANOVA) gemessen wurden. Auch bei den MeHg-Konzentrationen in den Wasserproben gab es im Mai keine Unterschiede zwischen den Standorten ($p=0,22$, $n=53$, ANOVA), doch wurden sowohl für die C- ($p=0,001$, $n=27$, ANOVA) als auch für die K-Standorte ($p=0,02$, $n=30$, ANOVA) starke saisonale Unterschiede festgestellt. Bei den saisonalen Unterschieden waren die Hg- und MeHg-Gehalte an den Standorten C und K jeweils im Mai am höchsten.

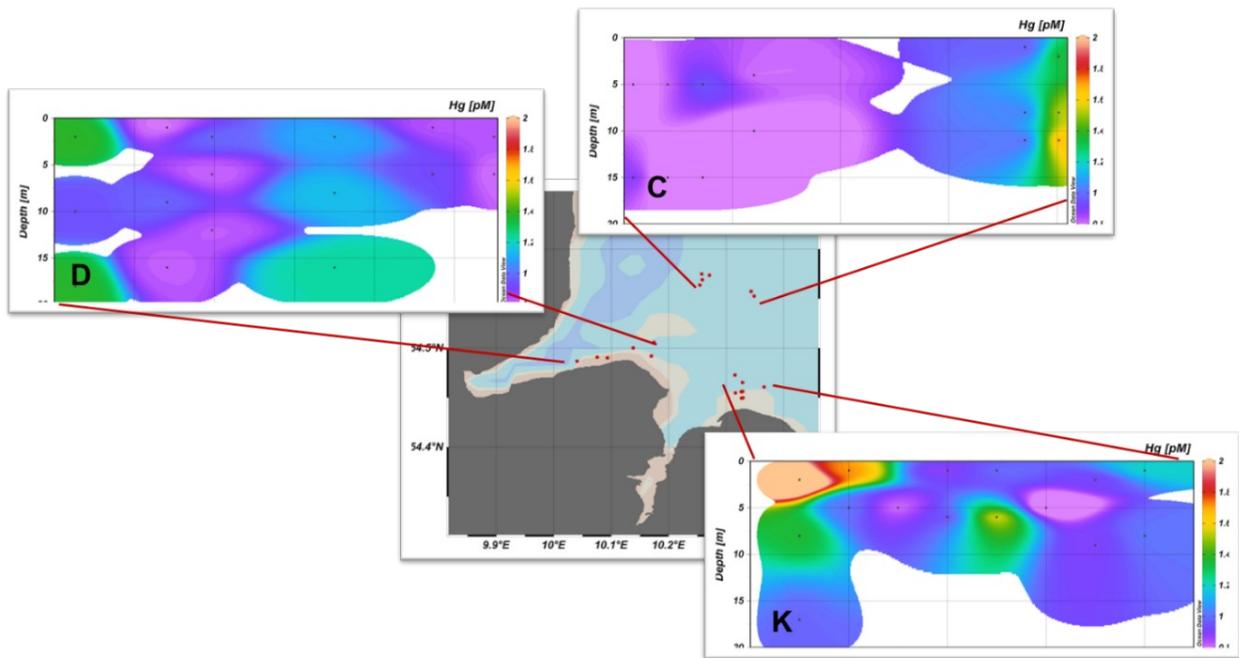


Abbildung 1.1.1. Quecksilber (Hg)-Konzentrationen (pM) in Wässern, die im Mai in Dänisch-Nienhof (D), in der Munitionsdeponie Kolberger Heide (K) und in den Gewässern der äußeren Kieler Bucht (C) gesammelt wurden.

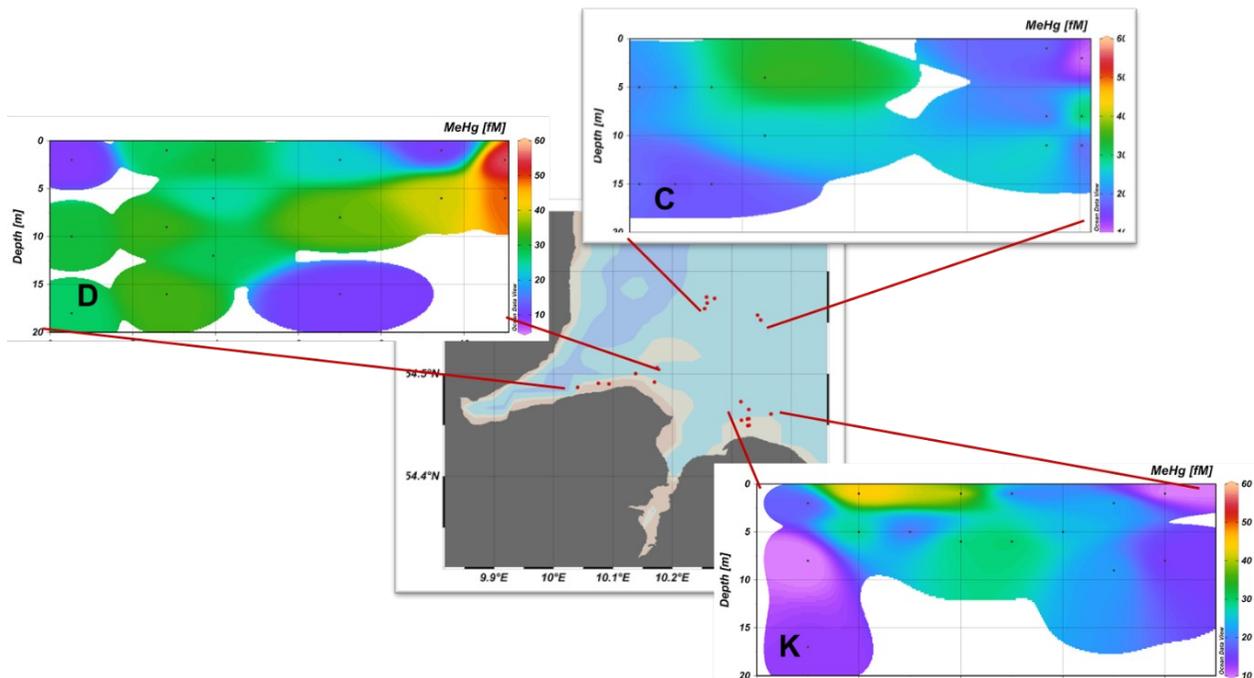


Abbildung 1.1.2. Methylquecksilber (MeHg)-Konzentrationen (fM) in Wässern, die im Mai in Dänisch-Nienhof (DN), der Munitionsdeponie Kolberger Heide (K) und in den Gewässern der äußeren Kieler Bucht (C) gesammelt wurden.

1.2 Messungen der Hg-Spezies im Sediment

Die Beobachtungen in der Wassersäule stehen denen in den Sedimenten des Untersuchungsgebiets gegenüber. Die Sedimentkonzentrationen waren an jedem Standort in der Kieler Bucht unterschiedlich (Abbildung 1.2). Insgesamt wurden in den Sedimenten um den Standort K deutlich höhere Hg- und MeHg-Konzentrationen gemessen (Abbildung 1.2), als an den Standorten C. Die Messungen von Hg und MeHg in DN ergaben höhere Werte, als an den C-Standorten, aber nicht so hohe wie in K. Alle Standorte waren statistisch unterschiedlich für Hg ($p=0,001$, $n=61$, ANOVA) und stark unterschiedlich für MeHg ($p=0,0001$, $n=33$, ANOVA). Mehrere Sedimentproben am Standort K wiesen Hg-Konzentrationen von >1000 ng/g auf, zwei Stationen lagen bei 2500 ng/g.

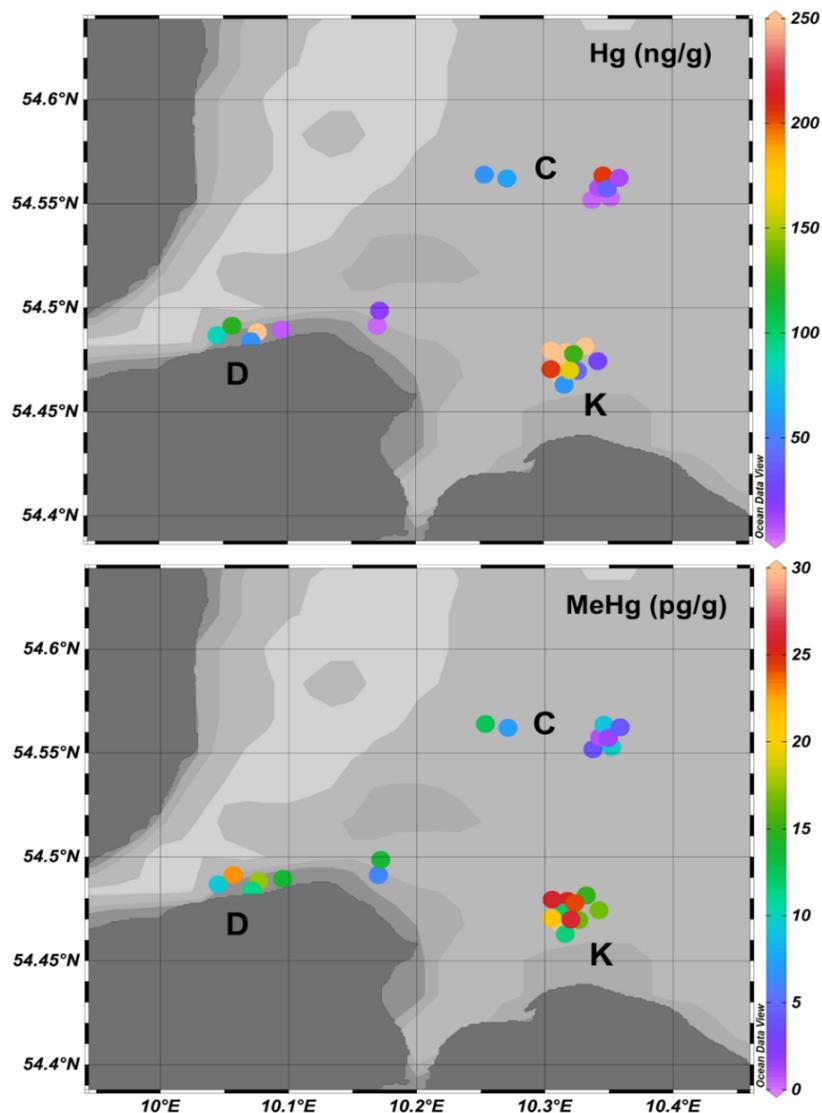


Abbildung 1.2. Quecksilber- (Hg [ng/g] Trockengewicht; oben) und Methylquecksilber- (MeHg [pg/g] Trockengewicht; unten) Konzentrationen in Sedimenten, die in Dänisch-Nienhof (DN), auf der Munitionsdeponie Kolberger Heide (K) und in den Gewässern der äußeren Kieler Bucht (C) gesammelt wurden.

Die Hg- und MeHg-Konzentrationen in den Sedimenten variieren in der Regel von Standort zu Standort und manchmal auch zwischen Bohrkernen, die nur wenige Zentimeter voneinander entfernt entnommen wurden. Die Sedimentproben wurden auf eine Vielzahl organischer Parameter untersucht (Stickstoffgehalt: N-Gew.-%, Schwefelgehalt: S %wt, organischer Kohlenstoff: C-org, molares Verhältnis: [C/N], Gesamtkohlenstoff: TC %wt), um die Einflussfaktoren auf die Hg- und MeHg-Konzentrationen und -Flüsse einzugrenzen. Insgesamt gab es keine eindeutigen Korrelationen zwischen den Hg-Konzentrationen und einem der Sedimentparameter (Tabelle 1.2.1). Allerdings gab es für MeHg bessere Korrelationen für die Gesamtmessungen und C-Standorte. Als Referenz; die Bestimmungskoeffizienten waren tatsächlich ziemlich stark zwischen S-Gewicht und C-Org innerhalb der Sedimente ($r^2 = 0,987$, $n=29$, $p=0,33$) und schwächer ($r^2 = 0,426$, $n=29$, $p<0,01$) für C-Org und [C/N].

Tabelle 1.2.1. Regressionskoeffizienten (r^2 , $n=29$) zwischen Hg und MeHg und Parametern der organischen Substanz (Stickstoffgehalt: N Gew.-%; Gesamtkohlenstoff: TC Gew.-%; Schwefelgehalt: S Gew.-%; organischer Kohlenstoff: C-org; und molares Verhältnis: [C/N]). Die Assoziationen werden für die gesamten Sedimente, die Kontrollstandorte (C; $n=8$), Dänisch-Nienhof (DN; $n=8$) und Kolberger Heide (K; $n=13$) angegeben.

	Organische n Substanz	overall	C	D	K
Hg	N %wt	0.427 $p=0.383$	0.198 $p=0.52$ 7	0.103 $p=0.96$ 3	0.391 $p=0.80$ 0
Hg	TC %wt	0.412 $p=0.447$	0.183 $p=0.43$ 7	0.083 $p=0.89$ 4	0.393 $p=0.76$ 4
Hg	S %wt	0.476 $p=0.376$	0.148 $p=0.35$ 4	0.105 $p=0.94$ 9	0.422 $p=0.74$ 4
Hg	C-org	0.437 $p=0.437$	0.165 $p=0.38$ 5	0.084 $p=0.91$ 2	0.392 $p=0.82$ 1
Hg	[C/N]	0.137 $p=0.181$	0.313 $p=0.33$ 9	0.085 $p=0.48$ 8	0.099 $p=0.46$ 4
MeHg	N %wt	0.489 $p<0.00$ 1	0.566 $p=0.05$ 9	0.266 $p=0.06$ 7	0.426 $p=0.00$ 1

MeHg	TC %wt	0.492 <i>p</i> <0.00 1	0.553 <i>p</i> =0.03 7	0.258 <i>p</i> =0.05 8	0.429 <i>p</i> =0.00 1
MeHg	S %wt	0.486 <i>p</i> <0.00 1	0.543 <i>p</i> =0.02 5	0.303 <i>p</i> =0.06 0	0.386 <i>p</i> =0.00 1
MeHg	C-org	0.487 <i>p</i> <0.00 1	0.561 <i>p</i> =0.02 8	0.243 <i>p</i> =0.06 4	0.410 <i>p</i> =0.00 1
MeHg	[C/N]	0.452 <i>p</i> =0.035	0.656 <i>p</i> =0.15 3	0.300 <i>p</i> =0.12 0	0.210 <i>p</i> =0.62 4

Wenn die Proben mit hohen Hg-Konzentrationen (>250 ng/g) aus den Korrelationen zwischen organischem Material und Hg ausgeschlossen werden, steigen die Regressionskoeffizienten an (Tabelle 1.2.2). Am auffälligsten ist dies bei den K-Standorten, da sich in dieser Region die meisten Stationen mit sehr hohen Hg-Sedimentkonzentrationen befanden. Allerdings erreichten die Regressionskoeffizienten immer noch keine statistische Signifikanz. Diese Korrelationen stimmten jedoch besser mit dem überein, was bislang für Hg-Sedimente in der Umwelt berichtet wurde. Es ist anzumerken, dass sich die Sedimente der verschiedenen Regionen (K, C, DN) auch dann noch signifikant unterschieden, wenn Messungen über 250 ng/g ausgeschlossen wurden (*p*<0,01, *n*=48, ANOVA). Es ist möglich, dass einige der sehr hohen Hg-Konzentrationen, die im Sediment gemessen wurden, Artefakte aus der Auflösung von Munitions-Hg (als QF) sind. Hg haftet leicht an Partikeln und kann sich daher leichter in den nahe gelegenen Sedimenten ablagern. Dies könnte die Hg-"Hotspots" bestimmen, die dann zu den schwächeren Zusammenhängen zwischen Hg und organischem Material beitragen, wenn diese mit einbezogen werden. Eine relativ stabile und erhöhte Hg-Versorgung könnte dann zu einem höheren MeHg-Gehalt in den Sedimenten nahe Munitionsdeponien führen, was ein Faktor für die stärkeren Korrelationen an diesen Standorten sein könnte.

Tabelle 1.2.2. Regressionskoeffizienten (r^2 , *n*=22) zwischen Hg-Proben mit Konzentrationen <250 (ng/g) und organischen Stoffparametern (Stickstoffgehalt: N %Gew.; Gesamtkohlenstoff: TC %Gew.; Schwefelgehalt: S %wt; organischer Kohlenstoff: C-org; und molares Verhältnis: [C/N]). Die Assoziationen werden für die gesamten Sedimente, die Kontrollstandorte (C; *n*=7), Dänisch-Nienhof (DN; *n*=7) und Kolberger Heide (K; *n*=8) angegeben.

	Organischen Substanz	overall	C	D	K
Hg	N %wt	0.427 <i>p</i> =0.15 2	0.373 <i>p</i> =0.26 3	0.535 <i>p</i> =0.97 6	0.621 <i>p</i> =0.18 4
Hg	TC %wt	0.621 <i>p</i> =0.22	0.371 <i>p</i> =0.20	0.615 <i>p</i> =0.92	0.657 <i>p</i> =0.21

		4	2	7	0
Hg	S %wt	0.657 <i>p</i> =0.17 5	0.394 <i>p</i> =0.16 3	0.464 <i>p</i> =0.89 0	0.708 <i>p</i> =0.17 9
Hg	C-org	0.620 <i>p</i> =0.17 9	0.379 <i>p</i> =0.17 6	0.516 <i>p</i> =0.99 0	0.653 <i>p</i> =0.17 0
Hg	[C/N]	0.268 <i>p</i> =0.16 3	0.507 <i>p</i> =0.25 0	0.013 <i>p</i> =0.74 7	0.256 <i>p</i> =0.41 1

(2) Bestimmung der Quecksilberflüsse aus dem Abbau von QF und Sedimenten.

2.1 Abbau von Quecksilberfulminat:

Experimente zur Bestimmung der Auflösung von Quecksilberfulminat (QF) in Meerwasser wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Aaron Beck (GEOMAR) sowie mit Dr. Armin Kessler und Dr. Paul Müller am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (Fraunhofer ICT, Karlsruhe) durchgeführt. Für die verschiedenen Experimente wurde am Fraunhofer ICT reines QF synthetisiert. Weiter wurden die Experimente in Laboren, die für den Umgang mit Sprengstoffen zertifiziert sind, durchgeführt. Die QF-Synthese ergab braun gefärbte Kristalle (Abbildung 2.1.1), die mit einer hochreinen Zusammensetzung (>99,5 %) übereinstimmen und typischerweise kein metallisches Hg enthalten (Matyas und Pachman, 2013). Reines QF ist eine lichtempfindliche Substanz, die sich unter UV-Licht schnell zersetzt und bei niedrigen Temperaturen ein geringes Explosionsrisiko aufweist (Matyas und Pachman, 2013). Außerdem ist reines QF in verschiedenen wässrigen Substanzen nicht stabil (Matyas und Pachman, 2013). Insbesondere beginnt die Explosion von QF bereits bei Temperaturen von 100 °C, und mit steigender Temperatur verläuft die explosive Reaktion schneller.

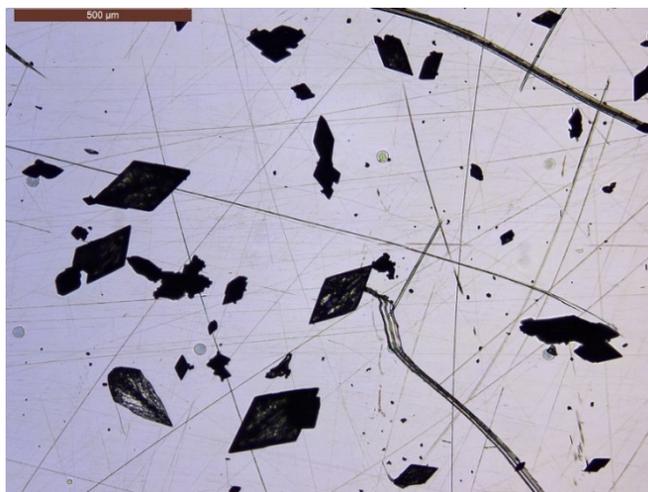


Abbildung 2.1.1. Synthetisierte Kristalle von Quecksilberfulminat (QF), die in Auflösungsexperimenten verwendet werden. Einzelne QF-Kristalle sind etwa 100-300 μm lang. Das Foto wurde im Labor des Fraunhofer-Instituts für Chemische Technologie aufgenommen und von Dr. Aaron Beck zur Verfügung gestellt.

Die QF-Auflösung wurde im Laufe der Zeit bei unterschiedlichen Salzgehalten und Temperaturen bestimmt. Die Konzentrationsinkubation umfasste 100 mL Lösung und etwa 20 mg QF (200 mg/L). Die Konzentrationen von gelöstem Hg in den Meerwasserproben wurden nach 1000- bis 10.000-facher Verdünnung mit 1 M Salpetersäure mittels ICPMS am GEOMAR gemessen. Die Versuchsergebnisse für Behandlungen bei 20 °C und verschiedenen Salzgehalten sind in Abbildung 2.1.2 dargestellt. Alle Diagramme folgten einem ähnlichen Trend: Die Konzentration des gelösten Hg stieg innerhalb kurzer Zeit relativ schnell an, und die Hg-Konzentrationen pendelten sich ein, bevor eine Sättigung erreicht werden konnte. Die vollständige Auflösung von QF wurde in der Regel nach 24 Stunden und bei einigen Behandlungen nach ~ 14 Stunden beobachtet. Die Auflösung verlief viel schneller als erwartet. Dies zeigt, dass sich QF extrem schnell auflöst, wenn es Wasser mit verschiedenen Salzgehalten ausgesetzt wird. Die Behandlungen, die zu einer schnellen Auflösung geführt hatten, wurden mit einer höheren QF-Lösung von 1 g/L wiederholt (Abbildung 2.1.3). Angesichts der verfügbaren Masse an QF konnten jedoch nicht alle Behandlungen wiederholt werden.

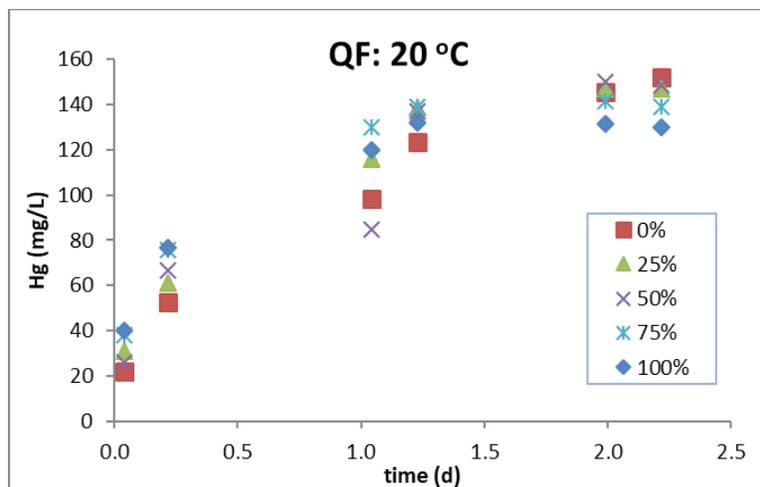


Abbildung 2.1.2. Auflösung von Quecksilberfulminat (QF; 200 mg/L) für verschiedene Salzgehalte bei 20 °C. Die Salinitätsbehandlungen wurden mit Verdünnungen von künstlichem Meerwasser durchgeführt: 0,1 psu (0%), 9 psu (25%), 18 psu (50%), 27 psu (75%) und 36 psu (100%).

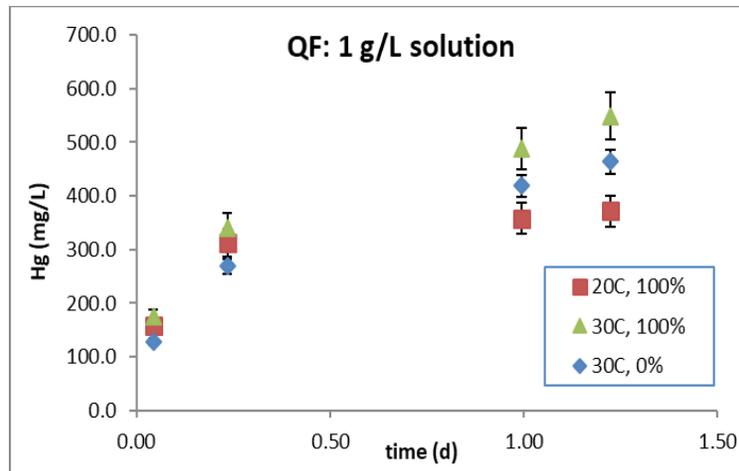


Abbildung 2.1.3. Durchschnittliche (\pm SD) Auflösung von 1 g/L Quecksilberfulminat (QF)-Lösung für ausgewählte Salzgehalte und Temperaturen.

Aus diesen Diagrammen wurde geschlossen, dass die Reaktion einem Prozess erster Ordnung folgt. Bei dieser Reaktion ist die Geschwindigkeit umgekehrt proportional zur Konzentration des Reaktanten. Das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion erster Ordnung wird in der Regel wie folgt beschrieben: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$, wobei $[A]_0$ die Anfangskonzentration bei $t=0$ und k die Geschwindigkeitskonstante ist. Korrigiert man den natürlichen Logarithmus jeder Seite dieser Gleichung, so erhält man die lineare Gleichung $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$, die wiederum in die Gleichung $y = kx + b$ umgewandelt werden kann, wobei k die Geschwindigkeitskonstante ist. Dementsprechend wurde für jede Parzelle eine lineare Best-Fit-Gleichung verwendet, um die Geschwindigkeitskonstante für jede Behandlung zu ermitteln. Tabelle 2.1 zeigt die berechneten durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Salzgehalte und Temperaturen.

Tabelle 2.1. Durchschnittliche Geschwindigkeitskonstanten (k), berechnet für die Auflösung von QF in künstlichem Meerwasser bei Salinitäten von 0,1 psu, 18 psu und 36 psu.

Temp. (°C)	Salinitäten (psu)	k (d ⁻¹)
5	0.1	0.476
5	18	0.582
5	36	0.553
20	0.1	0.707
20	18	0.781
20	36	0.777
30	0.1	1.262
30	18	1.201

Die Auflösungsraten variierten je nach Temperatur und Salzgehalt. Sowohl eine höhere Temperatur als auch ein steigender Salzgehalt hatten einen spürbaren Einfluss auf die Auflösungsrate. Der Einfluss des Salzgehalts war jedoch weniger ausgeprägt und im gesamten Datensatz nicht konsistent. Es ist möglich, dass die Tendenz von Hg, an Partikeln zu haften, ein Faktor für die Fähigkeit des Salzgehalts ist, die QF-Auflösung zu erhöhen. Die beiden niedrigeren Temperaturen ergaben Auflösungsraten, die bei Salinitäten von 18 psu und 36 psu relativ konsistent waren. Es gab einen stärkeren Temperatureffekt, da unsere Ergebnisse zeigten, dass sich QF bei steigenden Temperaturen schneller zersetzt. Die Auflösungsraten waren bei den höchsten Versuchstemperaturen und Salinitäten am schnellsten ($k = 1,374 \text{ d}^{-1}$).

Ausgehend von unseren Ergebnissen scheint es so zu sein, dass, sobald die Munition ausreichend beschädigt ist und der QF dem umgebenden Meerwasser ausgesetzt wird, sich der freigesetzte QF leicht im umgebenden Wasser auflöst. Dies würde unter den Temperatur- und Salzgehaltsbedingungen der Kieler Bucht (d.h. 20 °C und 18 psu) geschehen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei Munition, die vor 30 Jahren oder mehr abgebaut wurde, kein QF im Inneren verbleibt. Es ist jedoch möglich, dass sich das aus den korrodierten Schalen gelöste Hg in den umliegenden Sedimenten abgelagert hat. Dieser Prozess hätte zu den starken Schwankungen und extrem hohen Hg-Werten einiger in KB gemessener Sedimentproben führen können.

2.2 Quecksilberflüsse aus Sedimenten:

Sedimentkerne wurden mit einem Multicorer während einer Littorina-Ausfahrt im Juli 2020 an zwei Stationen an jedem der Standorte entnommen (Abbildung 2.2.1). Von zwei Stationen an den Standorten DN und K wurden Doppelkerne entnommen, und ein Kern wurde von zwei Kontrollstandorten (C1 und C2) entnommen. Die Kerne wurden dann mit Rührkappen verschlossen, um den Gasaustausch mit der Atmosphäre zu unterbinden, und für die Dauer des Experiments bei einer relativ konstanten Temperatur (~21-22 °C) gehalten. Aus dem darüber liegenden Wasser jedes Kerns wurden zu bestimmten Zeitpunkten Wassersäulenproben für die Analyse von Hg (Abbildung 2.2.2) und MeHg (Abbildung 2.2.3) entnommen. Jeder Kern wurde etwa alle 6-12 Stunden beprobt. Die physikalischen und chemischen Parameter (Sauerstoff, Temperatur) wurden ebenfalls bei jeder Probenahme bestimmt und verfolgt. Diese blieben relativ konstant. Allerdings nahm der Sauerstoffgehalt im Laufe des Versuchs in allen darüber liegenden Kerngewässern ab, wie es in einem geschlossenen System zu erwarten wäre. Am Ende des Experiments wurde Sediment für die Analyse von Hg und MeHg gesammelt (Tabelle 2.2).

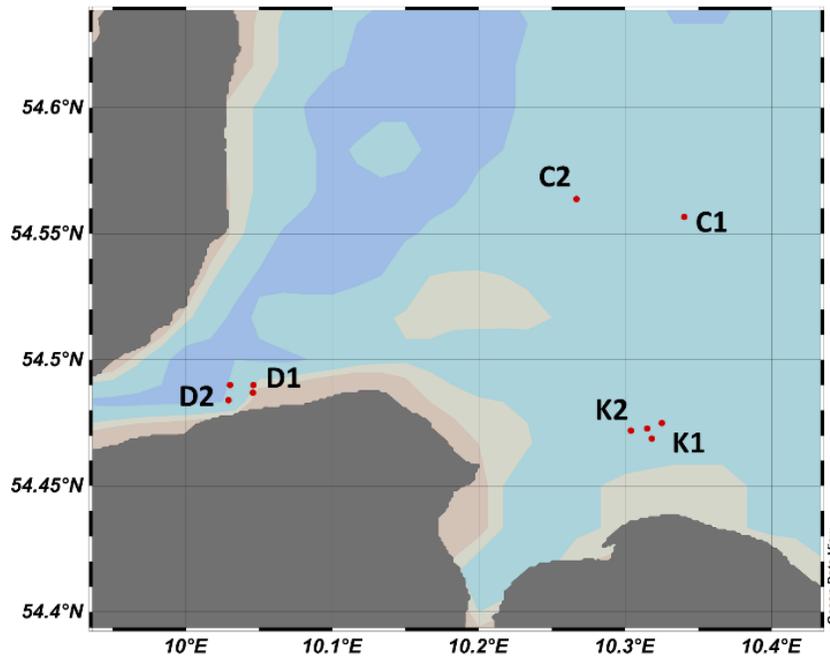


Abbildung 2.2.1. Karte mit den Standorten der gesammelten Bohrkern für die Hg-Fluss-Experimente in der Kieler Bucht für die Kontrollstationen (C1, C2), K (K1, K2) und DN (D1, D2).

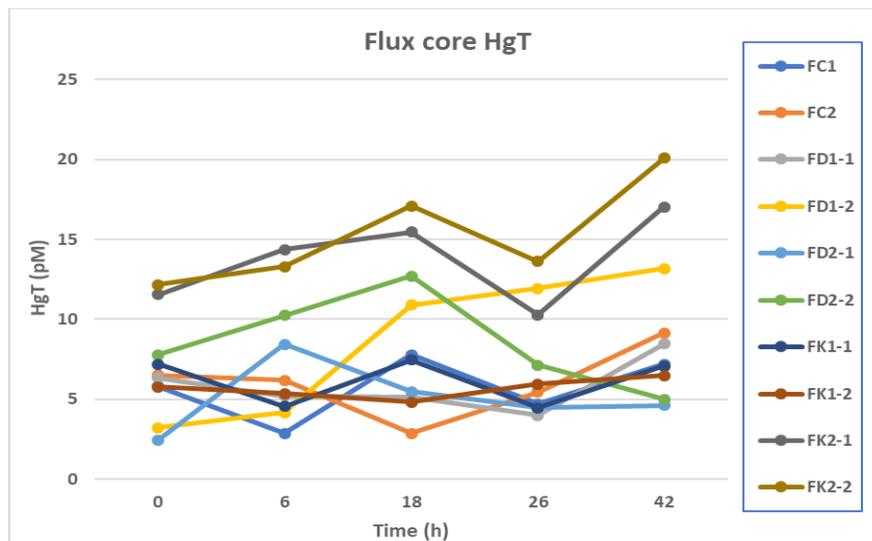


Abbildung 2.2.2. Gemessene Hg-Konzentrationen (pM) im Oberflächenwasser der Bohrkern im Zeitverlauf für die Kontrollstationen (C1, C2), K (K1, K2) und DN (D1, D2).

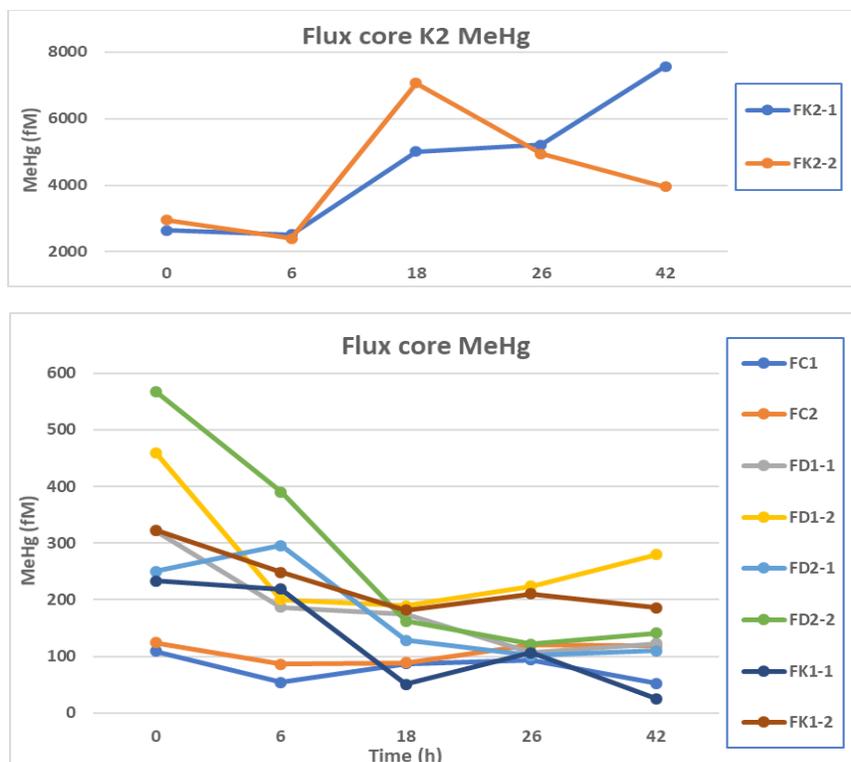


Abbildung 2.2.3. Beobachtete MeHg-Konzentrationen (fM) im Oberflächenwasser für Bohrkerne im Zeitverlauf für die Kontrollstationen (C1, C2), K1 und DN (D1, D2). Die Ergebnisse der an der Station K2 gesammelten Bohrkerne sind gesondert dargestellt, da die Konzentrationen viel höher waren als bei den anderen Stationen.

Die Hg-Freisetzungsrate aus jedem Kern wurde anhand der zeitlichen Konzentrationsänderung berechnet. Das über dem Kern liegende Wasser wurde zu jedem Zeitpunkt entnommen, und diese Menge (300 ml) wurde dann durch Wasser ersetzt, das an jedem Standort gesammelt wurde, um das Volumen konstant zu halten. Der Unterschied in den Hg- und MeHg-Konzentrationen des Ersatzwassers wurde bei der Berechnung der Raten berücksichtigt. Die Raten wurden auf das ungefähre Gesamtwasservolumen eines jeden Bohrkerns normiert.

Bei den meisten Bohrkernen kam es im Laufe der Zeit zu einer relativ geringen Hg-Freisetzung (Tabelle 2.2). Insgesamt gab es keinen ausgeprägten Unterschied zwischen den verschiedenen Standorten und Kernen. Die beiden Kerne von K2 wiesen jedoch einen höheren Gesamt-Hg-Fluss auf als die anderen Kerne und hatten auch viel höhere Hg-Konzentrationen im Sediment und im darüber liegenden Wasser als alle anderen Kerne. Kern D1-2 wies ebenfalls eine hohe Hg-Flussrate auf, wenn auch keine nennenswert höhere Hg-Konzentration im Sediment. Das darüber liegende Wasser war jedoch am Ende des Experiments höher als bei den anderen DN-Kernen. Mehrere Kerne wiesen einen negativen Fluss auf, was darauf hindeutet, dass sich Hg wahrscheinlich im Sediment ablagert, anstatt aus diesem freigesetzt zu werden. Die Variabilität der Raten deutet darauf hin, dass der Hg-Fluss in mehreren Kernen insgesamt neutral war.

Tabelle 2.2. Gemessene Konzentrationen für Hg und MeHg in Flusskernproben für die Kontrollstationen (C1, C2) KH (K1, K2) und DN (D1, D2). Die durchschnittlichen berechneten Flussraten sind ebenfalls für Hg und MeHg angegeben.

Site name	Hg [ng/g]	MeHg [pg/g]	Hg flux [pmol m ⁻² d ⁻¹]	MeHg flux [fmol m ⁻² d ⁻¹]
FC1	6.11	1.72	-0.542	-14.243
FC2	389.88	15.17	0.393	9.419
FD1-1	511.84	23.19	-0.096	-26.398
FD1-2	323.38	13.55	1.633	27.517
FD2-1	1330.67	14.94	-0.857	-10.157
FD2-2	993.90	8.28	-0.183	-13.598
FK1-1	1067.01	46.77	0.071	6.554
FK1-2	2144.74	66.61	0.302	7.185
FK2-1	3085.63	42.97	2.320	893.52
FK2-2	3973.35	28.73	2.138	434.84

Die Ergebnisse für die MeHg-Flüsse, die aus den Bohrkerninkubationen abgeleitet wurden, unterscheiden sich deutlich von denen für Hg (Abbildung 2.2.3). Die MeHg-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Bohrkernkerne waren höher als die in der Wassersäule beobachteten Werte. Dies war zu erwarten, da MeHg bekanntermaßen von Bakterien produziert wird, die in Sedimenten leben. Allerdings ist MeHg auch sehr instabil und wird durch Lichteinwirkung im Laufe der Zeit schnell demethyliert. Möglicherweise erklärt dies den steilen Rückgang der MeHg-Werte um den ersten Messzeitpunkt herum. In der Tat werden die Methylierungsraten bei Rate-Experimenten in der Regel für 2 Stunden berechnet, da die Demethylierung die Methylierung über längere Zeiträume außer Kraft setzen kann. Dies ist wahrscheinlich auch einer der Gründe, warum mehrere Bohrkernkerne einen negativen Fluss aufwiesen, was auf eine Demethylierung oder Ablagerung von MeHg (in den Sedimenten) hinweist. Aufgrund dieses Verhaltens werden die MeHg-Flussraten aus dem Sediment in die Wassersäule nur für die Zeit nach 6 bzw. 18 Stunden angegeben, da die Kerne in dieser Zeitspanne stabiler zu sein schienen.

Vor allem am Standort K2 schien es eine verstärkte MeHg-Produktion zu geben. Beide K2-Kerne ergaben MeHg-Flussraten, die um ein Vielfaches höher waren als bei anderen Kernen. Auch die MeHg-Konzentrationen im Oberflächenwasser der Kerne waren erhöht und lagen 100-mal höher als an den anderen Stationen. Es ist möglich, dass die extrem hohen Hg-Konzentrationen eine Hg-Quelle für methylierende Mikroben darstellten. Interessant ist, dass die MeHg-Konzentrationen in den Sedimenten im Vergleich zu Hg nicht proportional erhöht waren, wobei die MeHg-Konzentrationen in den K1-Sedimenten sogar höher waren. Möglicherweise war der MeHg-Gehalt in den Sedimenten nicht so hoch, weil es schnell gebildet, freigesetzt und irgendwie weniger demethyliert oder in die Sedimente zurückgelagert wurde. Insgesamt trugen die Flux-Experimente dazu bei, zu bestätigen, was in den anderen Sedimentproben beobachtet wurde: dass die Hg- und MeHg-Konzentrationen in den Sedimenten in der Untersuchungsregion stark schwanken können und dass Sedimente, die näher an der Munitionsdeponie liegen, eine

verstärkte Quelle für Hg und MeHg darstellen können. Darüber hinaus können in den untersuchten Sedimenten selbst an bestimmten Standorten zufällig extrem hohe Konzentrationen und Raten auftreten.

(3) Bestimmung der Übertragungsrate von Quecksilberverbindungen in die Nahrungskette.

Das Zooplankton wurde mit einem vertikalen Schleppnetz mit 200 µm Maschenweite an den Stationen C, K und DN während der Littorina-Ausfahrten im Dezember 2019 und Mai 2020 gesammelt. Eine Vielzahl von Fischproben wurde von lokalen deutschen Ost- und Nordseemärkten bezogen. Die lokalen Märkte wurden ausgewählt, da das Ziel darin bestand, die Hg-Konzentrationen im Fisch zu messen, der von den Bürger innen verzehrt werden soll. Die Fische wurden in Zusammenarbeit mit Forscher innen des GEOMARs auf TNT-Konzentrationen untersucht (Meyerjuergens et al., in Vorbereitung). Das gesamte anorganische Quecksilber wurde für Fische und Zooplankton mit einem Advanced Mercury Analyzer (AMA254) in Zusammenarbeit mit Dr. Lars-Eric Heimbürger-Bovida am Mediterranean Institute of Oceanography (MIO; Marseille, Frankreich) gemessen. Die MeHg-Werte sind für unsere Forschungszwecke wichtig, konnten aber aufgrund von Reisebeschränkungen am MIO in Frankreich, wo die Analyse stattfinden sollte, noch nicht ermittelt werden. Diese Arbeit wird in den kommenden Monaten abgeschlossen.

3.1. Quecksilber im Zooplankton der Kieler Bucht

Die Zooplanktonkonzentrationen und die Werte des Biokonzentrationsfaktors ($\log BCF$; $BCF = [\text{Hg partikulär (ng/g)}] / [\text{Hg gelöst (ng/ml)}]$) sind für alle Stationen in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Die durchschnittlichen Hg-Wasserkonzentrationen für KB (0,0005 ng/ml) wurden für die BCF-Berechnungen verwendet. Die BCFs werden als $\log BCF$ berechnet und angegeben, so dass alle Werte tatsächlich etwa $\times 10^3$ höher sind als angegeben. Normalerweise gelten BCFs über 1000 als bioakkumulierbar (d. h. die Konzentrationen steigen an und konzentrieren sich, wenn sie in der Nahrungskette weiter nach oben wandern; Arnot und Gobas, 2006), daher deuten die beobachteten Daten für alle berichteten Biota auf Bioakkumulation hin. Es gibt nur wenige Literaturdaten, die mit unseren Zooplanktonbeobachtungen verglichen werden können, jedoch sind unsere Zooplanktonkonzentrationen niedriger als die in den Ostseegewässern vor der polnischen Küste (~66-78 ng/g; Beldowska und Mudrak-Cegiolka, 2017) und aus früheren Messungen in der gesamten Ostsee, die für die 1980er Jahre berichtet wurden (Brügmann und Hennings, 1994), jedoch höher als in den atlantischen Küstenregionen (Gosnell et al., 2017). Die $\log BCF$ -Werte stimmen mit anderen verfügbaren Messungen aus der Ostsee überein (1,4 - 3,3; Beldowska und Mudrak-Cegiolka, 2017) und liegen auch im Bereich anderer berichteter mariner Systeme (~2 - 4,8; Gosnell et al., 2017). Es gab keinen signifikanten Unterschied zwischen den gemessenen Zooplankton-Hg-Konzentrationen an den verschiedenen Standorten ($p = 0,379$, $n = 35$, ANOVA). Es gab auch keine signifikanten Unterschiede zwischen den $\log BCF$ s-Werten für die

verschiedenen Standorte ($p = 0,627$, $n=35$, ANOVA). Demnach scheint das Zooplankton in der Nähe von Munitionsstandorten bei K keine höheren Hg-Werte als andere Populationen aufzuweisen. Die durchschnittlichen Zooplanktonkonzentrationen und logBCFs-Werte sind in Tabelle 3.1.2 dargestellt, was uns hilft, die Einheitlichkeit der Konzentrationen zwischen den Stationen und zwischen den Standorten in KB hervorzuheben. Demnach waren die Hg-Konzentrationen im Zooplankton an den Munitionsdeponien im Vergleich zu den Kontrollstandorten nicht höher.

Tabelle 3.1.1. Gemessene Hg-Konzentrationen (ng/g) für Stationen außerhalb der Kieler Bucht (Kontrolle; C), Kolberger Heide (K) und Dänisch-Nienhof (DN). Es werden Durchschnittswerte (\pm SD) angegeben, wenn mehrere Teilproben oder Wiederholungsmessungen möglich waren. Die Werte für den durchschnittlichen logBCF (\pm SD) sind für jede Station verfügbar.

site ID	Hg (ng/g)	logBCF
C1	1.095	3.44
C2	1.608 \pm 0.39	3.40 \pm 0.11
C3	1.957	3.69
C4	1.225	3.49
C5	1.16 \pm 0.46	3.44 \pm 0.18
K1	1.195 \pm 0.13	3.48 \pm 0.05
K2	2.235 \pm 1.31	3.71 \pm 0.27
K3	1.086 \pm 0.31	3.43 \pm 0.12
K4	1.702 \pm 0.54	3.62 \pm 0.13
K5	2.423 \pm 1.14	3.75 \pm 0.21
K6	0.865 \pm 0.06	3.33 \pm 0.03
K7	2.24	3.75
K8	0.81	3.31
D2	1.271 \pm 0.18	3.48 \pm 0.12
D3	1.246 \pm 0.33	3.53 \pm 0.08

D4	1.66 ± 0.13	3.45 ± 0.17
D5	1.194 ± 0.32	3.46 ± 0.12
D6	1.234	3.49

Tabelle 3.1.2. Durchschnittliche (\pm SD) gemessene Hg-Konzentrationen (ng/g) und BCF-Werte für alle Unterstationen, die an den Untersuchungsstandorten für Stationen außerhalb der Kieler Bucht (Kontrolle; C), Kolberger Heide (K) und Dänisch-Nienhof (DN) gesammelt wurden.

site ID	Hg (ng/g)	logBCF
C	1.427 ± 0.41	3.54 ± 0.13
K	1.637 ± 0.85	3.56 ± 0.20
D	1.308 ± 0.27	3.51 ± 0.09

3.2. Quecksilberübertragung innerhalb der Nahrungskette und in Fischen

Die Hg-Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) in Ostseefischen sind in Tabelle 3.2.1 dargestellt. Die Werte für den logBCF und den Biomagnifikationsfaktor (BMF; $\text{BMF} = [\text{Hg-Räuber (ng/g) (Fisch)}] / [\text{Hg-Beute (ng/g) (Zooplankton)}]$) wurden zusätzlich für alle Fischproben berechnet, um den Hg-Transfer durch die Nahrungsketten zu bewerten, und sind ebenfalls in Tabelle 3.2.1 dargestellt. Die im Durchschnitt gemessenen Wasserkonzentrationen für KB-Standorte (0,0005 ng/ml) wurden für die BCF-Berechnungen verwendet, während die durchschnittlichen Zooplanktonwerte (1,5 ng/g) für die Berechnung der BMFs herangezogen wurden.

Tabelle 3.2.1. Gemessene Hg-Werte ($\mu\text{g/g}$), Biokonzentrationsfaktoren (logBCF) und Biomagnifikationsfaktoren (BMF) für Fische aus dem lokalen deutschen Ostseegebiet. Die angegebenen Ergebnisse sind Durchschnittswerte aus Doppel- oder Dreifachmessungen.

Name	ID number	Hg ($\mu\text{g/g}$)	logBCF	BMF
Lachsforelle	4406	0.0033	3.82	2.11
Lachsforelle	4421	0.0027	3.73	1.76
Lachsforelle	4424	0.0033	3.82	2.09
Kabeljau	4434	0.0423	4.93	28.33
Kabeljau	4405	0.0273	4.74	18.35
Kabeljau	4429	0.1166	5.37	77.76
Scholle	4435	0.0355	4.85	23.66
Scholle	4430	0.0123	4.39	8.18
Scholle	4404	0.0478	4.98	31.67
Heringen	4408	0.0149	4.47	9.91
Heringen	4428	0.0036	3.86	2.40

Heringen	4411	0.0174	4.54	11.94
Heringen	4426	0.0067	4.12	4.43
		Avg	4.65	19.23
		SD	0.27	22.92

Es ist erwiesen, dass Meeresfrüchte, insbesondere Raubfische, eine bedeutende Quelle für die Hg-Toxizität für den Menschen sind (VKM et al. 2019, EPA & FDA, 2019; Dietz et al., 2021). Die akuten Toxizitätswerte von Hg für Fische werden mit 1,2-14,3 mg/L angegeben (Magos und Clarkson, 2006). Die orale Referenzdosis (RfD) für Hg in Fischen beträgt 0,0001 mg kg⁻¹ d⁻¹ (EPA & FDA, 2019). Die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat die zulässige wöchentliche Aufnahme (TWI) von Hg auf 4,0 ng/g (0,004 µg/g) Körpergewicht festgelegt.

Die Konzentrationen für Hg und die gemessenen Sprengstoffspuren (TNT und Derivate) sind in Abbildung 3.2 (Meyerjuergens et al, in prep) für Fische aus der Ost- und Nordsee dargestellt. Die Hg-Konzentrationen unterschieden sich signifikant zwischen den Fischen aus Nord- und Ostsee ($p = <0,05$, $n = 52$, T-Test mit zwei Schwänzen), wobei sie in der Ostsee insgesamt höher waren. Die Hg-Konzentrationen in Fischen stimmen mit den gemeldeten Werten für Ost- und Nordseefische (0,001-0,3 µg/g) und mit der Einschätzung überein, dass der größte Teil der regionalen Meeresfrüchte in Bezug auf Hg innerhalb "sicherer" Werte liegt (Dietz et al., 2021). Ein aktueller Bericht aus Norwegen (VKM et al., 2019) kam zu dem Schluss, dass selbst ein hoher Verzehr von regionalen Meeresfrüchten (>1000 g pro Woche) nicht zu einer Überschreitung des TWI führt, solange der Fisch niedrige Hg-Konzentrationen (<0,051 µg/g) enthält. Beim Verzehr von Fisch mit erhöhten Hg-Konzentrationen (>0,33 µg/g) könnte jedoch selbst der Verzehr von mehr als einer Portion Fisch pro Woche (bei ~150 g) zu einer leichten Exposition führen, die den TWI-Wert überschreitet. Nahezu jeder in dieser Studie gemessene Fisch enthielt nach diesem Kriterium niedrige Hg-Konzentrationen und konnte daher als gesundheitsverträglicher Verzehr angesehen werden. Die einzige Ausnahme war ein Kabeljau, der zwar mäßige Hg-Gehalte aufwies (ID: 4429; 0,12 µg/g Hg), jedoch unter typischen Verzehrsbedingungen noch als unbedenklich angesehen werden kann. Bemerkenswert ist, dass dieser Kabeljau keine entsprechend höheren TNT-Werte aufwies (Abbildung 3.2), so dass dieser Kabeljau nicht direkt mit der Munitionsart in Verbindung gebracht werden kann.

Næss et al. (2020) untersuchten kürzlich die Auswirkungen des Fischverzehrs auf die Hg-Messungen bei schwangeren Frauen in Norwegen mit einem hohen Verzehr von Meeresfrüchten (hauptsächlich aus der Nord- und Ostsee) und stellten fest, dass Mengen von 400 g Kabeljau pro Woche die Hg-Werte beim Menschen leicht erhöhen können. Da die meisten Arten von Meeresfrüchten aus der Nord- und Ostsee jedoch insgesamt relativ wenig Hg enthalten, müssen sich die Verbraucher in der Regel keine Sorgen um eine Überschreitung der RfD für Hg machen (VKM et al., 2019; EPA & FDA, 2019).

Es gibt nur sehr wenige Biota-Daten von HELCOM außerhalb der Kieler Bucht, mit denen dieser Datensatz verglichen werden kann. Die jüngsten, von Scholle (2015) gemeldeten, Daten aus der Kieler Bucht weisen jedoch auf einen rückläufigen Trend für Hg in den letzten 20 Jahren hin. Darüber hinaus kam eine kürzlich erschienene Arbeit zu dem Schluss, dass gemessene Fische keine geeigneten Indikatoren für Munition an Deponien sind (Kammann et al., 2021). Unsere Daten stützen diese Schlussfolgerung, da wir kein signifikant höheres Hg in Verbindung mit anderen Munitionsverbindungen beobachten konnten.

Insgesamt hatten Ostseefische höhere logBCF-Werte ($4,65 \pm 0,27$) als Nordseefische ($4,44 \pm 0,57$), und dieser Unterschied war statistisch signifikant ($p = <0,05$, $n = 52$, zweiseitiger T-Test). Ebenso waren die BMFs für Ostseefische höher und variabler ($19,23 \pm 22,92$) als die durchschnittlichen BMFs für Nordseefische ($10,78 \pm 6,83$). Bei drei Fischarten, die sowohl in der Nord- als auch in der Ostsee vorkommen, wurde der Hg-Gehalt gemessen, und es ist sinnvoll, die Hg-Konzentrationen und -Parameter dieser Arten miteinander zu vergleichen. Die Quecksilberwerte für Dorsch sind in Tabelle 3.2.2 aufgeführt, und es liegen auch Werte für Scholle (Tabelle 3.2.3) und Hering (Tabelle 3.2.4) vor. Die Unterschiede im Hg-Gehalt zwischen den Fischen aus der Nord- und Ostsee sind bei Dorsch und Scholle am deutlichsten, da die Hg-Konzentrationen und -Werte in der Ostsee durchweg höher sind als in der Nordsee. Am auffälligsten ist dies bei den Hg- und BMF-Werten des Dorschs, was darauf schließen lässt, dass diese Fische in der Nahrungskette weiter oben stehen und daher stärker von der Bioakkumulation von Hg in Speisefischen beeinflusst werden. Sowohl in der Nordsee- als auch in der Ostsee-Dorsch-Sammlung gibt es einen Fisch mit überdurchschnittlich hohen Hg-Konzentrationen, wobei der Fisch mit den höheren Konzentrationen aus der Nordsee einen Wert aufweist, der in etwa dem durchschnittlichen Hg-Wert der Ostseefische entspricht. Die Scholle ist eine Art mit mittleren Konzentrationen, allerdings halten sich diese Fische auch eher in der Nähe der Sedimente auf. Daher ist es möglich, dass sich die höheren Hg-Konzentrationen in den Ostsee-Sedimenten auf die Hg-Konzentrationen in diesen Fischen auswirken könnten (siehe Abschnitt 1.2 über Sedimente). Weiter waren die Heringswerte bei den Nordseefischen etwas höher, wobei der Unterschied nicht groß genug ist, um die Überschneidung der Standardabweichungen zu überwinden. Heringe stehen auch in der Nahrungskette weit unten, was die geringen Unterschiede zwischen Ost- und Nordsee erklären könnte.

Tabelle 3.2.2. Vergleich zwischen Kabeljau aus der Nordsee (N) und Fisch aus der Ostsee (B). Die Quecksilberkonzentrationen (Hg; ng/g), logBCF- und BMF-Werte sind für jeden Fisch angegeben.

Name	ID number	site	Hg (ng/g)	logBCF	BMF
Kabeljau	4416	N	8.6	4.46	5.50
Kabeljau	4402	N	31.6	5.02	21.03
Kabeljau	4425	N	7.0	4.37	4.67
		Avg:	13.9	4.58	9.29
		St dev:	11.8	0.30	7.84

Kabeljau	4429	B	116.6	5.36	76.17
Kabeljau	4434	B	42.3	4.93	28.33
Kabeljau	4405	B	27.3	4.74	18.35
		Avg:	63.5	5.02	42.34
		St dev:	42.2	0.29	28.13

Tabelle 3.2.3. Vergleich zwischen Scholle aus der Nordsee (N) und Fischen aus der Ostsee (B). Die Quecksilberkonzentrationen (Hg; ng g-1), logBCF- und BMF-Werte sind für jeden Fisch angegeben.

Name	ID numbe r	site	Hg (ng/g)	logBCF	BMF
Scholle	4421	N	8.9	4.48	5.85
Scholle	4420	N	7.7	4.41	4.94
		Avg:	8.5	4.45	5.65
		St dev:	0.8	0.04	0.56
Scholle	4435	B	35.5	4.85	23.66
Scholle	4430	B	12.3	4.39	8.18
Scholle	4404	B	47.8	4.98	31.67
		Avg:	36.5	4.82	24.31
		St dev:	14.6	0.25	9.72

Tabelle 3.2.4. Vergleich zwischen Heringen aus der Nordsee (N) und Fischen aus der Ostsee (B). Die Quecksilberkonzentrationen (Hg; ng g-1), logBCF- und BMF-Werte sind für jeden Fisch angegeben.

Name	ID numbe r	site	Hg (ng/g)	logBCF	BMF
Heringen	4401	N	14.4	4.68	9.39
Heringen	4418	N	5.4	4.24	3.83
		Avg:	9.8	4.46	6.52
		St dev:	5.3	0.26	3.54
Heringen	4408	B	14.9	4.47	9.91
Heringen	4428	B	3.6	3.86	2.40
Heringen	4411	B	17.4	4.54	11.94
Heringen	4426	B	6.7	4.12	4.43
		Avg:	9.6	4.18	6.39
		St dev:	6.6	0.33	4.42

(4) Präsentation der Daten für die wissenschaftliche Gemeinschaft und die Öffentlichkeit.

Eine Zusammenfassung der ersten Ergebnisse dieses Projekts wurde bei der Europäischen Geowissenschaftskonferenz 2020 in Wien, Österreich, eingereicht. Diese Konferenz wurde jedoch aufgrund der Covid19-Pandemie abgesagt. Es ist geplant, eine Zusammenfassung für Konferenzen im Jahr 2022 einzureichen. Es wurde eine Website zum MUNISEE-Projekt eingerichtet, um die Öffentlichkeit über unsere Ergebnisse und deren Auswirkungen zu informieren. Diese Website wird mit dem Fortschreiten der Ergebnisse aktualisiert. Schließlich sind derzeit drei Arbeiten in Vorbereitung, die auf den Ergebnissen dieser Studie basieren.

Inwieweit ist der im Antrag beschriebene Zeitplan noch aktuell? Ist das Projektziel innerhalb des Bewilligungszeitraums zu erreichen?

Es gab eine 6-monatige Projektverlängerung nach der ursprünglichen 2-jährigen Projektlaufzeit. Diese war notwendig, um sicherzustellen, dass die Projektziele erreicht wurden. Die Verlängerung war in erster Linie auf die weltweite Covid19-Pandemie zurückzuführen, die zu einer Einstellung der Reisetätigkeit und zu eingeschränkten Möglichkeiten der Feld- und Laborarbeit führte. Lediglich bei Ziel (4) kommt es aufgrund von Covid19 noch zu Verzögerungen und Unsicherheiten, welche jedoch in den kommenden Monaten abgeschlossen werden sollen.

Kosten- und Kosten und Finanzierungsplanung

Haben sich rechtliche und organisatorische Randbedingungen des Fördervorhabens geändert?

Die rechtlichen und organisatorischen Rahmenbedingungen der Finanzierung des Projekts haben sich seit Projektbeginn nicht verändert. Es gab keine rechtlichen Hindernisse bei der Einwerbung und Verwendung von Fördermitteln, um die Projektziele zu erreichen.

Wie entwickeln sich die Kosten im Vergleich zur Ausgabenplanung?

Die Kosten stimmten mit den geplanten Ausgaben überein. Es gab geringfügige Abweichungen zwischen den geplanten Kosten für externe Dienstleistungen und Verbrauchsmaterialien. Alle geplanten Ausgaben waren jedoch erforderlich und wurden vor Ende des Budgetzeitraums für dieses Projekt getätigt.

Eine wichtige Komponente, bei der die Kosten nicht konsistent waren, waren die Reisekosten. Aufgrund von Covid19 wurden viele wissenschaftliche Veranstaltungen und Konferenzen abgesagt oder verschoben. Daher konnten wir unsere gesammelten Daten noch nicht der wissenschaftlichen Gemeinschaft und der Öffentlichkeit präsentieren (Projektziel 4), und ein Teil

der damit verbundenen Reisekosten wurde dann für andere Zwecke beschlagnahmt. Wir planen, unsere Daten in der kommenden Zeit auf Workshops und wissenschaftlichen Tagungen zu präsentieren und die Ergebnisse in der wissenschaftlichen Literatur zu veröffentlichen. Diese Aktivitäten werden aus anderen Quellen finanziert.

Ist das Projektziel mit dem bewilligten Kosten- und Finanzierungsplan zu erreichen?

Die Projektziele konnten mit den genehmigten Kosten- und dem Finanzierungsplan erreicht werden. (Mit Ausnahme von Reisen und Datenpräsentation, wie bereits erwähnt). Die in den Jahren 2019-2021 zur Verfügung stehenden Material-, Ausrüstungs- und Investitionskosten waren für die Durchführung der analytischen Arbeiten am GEOMAR und in Zusammenarbeit mit anderen Labors erforderlich. Diese Kosten wurden vor allem der Einstellung der Finanzierung im November 2021 ausgegeben. Einige der geschätzten Kosten für die Nutzung von gemieteten Geräten, einschließlich des Meeresmagnetometers, der geschleppten Unterwasserkamera und des Side-Scan-Sonars, wurden gegenüber den ursprünglichen Plänen und Vorschlägen reduziert, da wir diese Kosten mit den Projektzielen unserer Mitarbeiter kombinieren konnten.

Markt- und volkswirtschaftliche Effekte

Gab es inzwischen von dritter Seite Bekanntmachungen, welche für die Durchführung des Vorhabens relevant sind (z.B. Forschungsergebnisse, Schutzrechtsanmeldungen oder politische Entscheidungen)?

Es gibt Forscher aus Deutschland und den Nachbarländern, die die Konzentration von Quecksilber, das durch Munition freigesetzt wird, in den Sedimenten der Ostsee und in Fischen untersucht haben. Ihre Beobachtungen ergänzen das MUNISEE-Projekt deutlich und liefern regionale und zeitliche Perspektiven. Ihre zusätzlichen Forschungsergebnisse ermöglichen einen Vergleich mit unseren Daten. Eine Forschergruppe aus Polen untersuchte Quecksilber und andere Toxine in Küstensedimenten der Ostsee vor Polen. Diese enthalten Flugabwehrraketen und -hülsen (Beldowski et al., 2019). Außerdem wurde kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, die sich mit dem Fisch *Limanda limanda* als Munitions-Tracer befasst (Kammann, et al., 2021). Die Ergebnisse sind für das MUNISEE-Projekt sehr relevant, und es ist von Vorteil, wenn in der Ostsee konsistente und offene wissenschaftliche Forschung betrieben wird. Darüber hinaus sind wir der Meinung, dass diese Veröffentlichungen das MUNISEE-Projekt ergänzen und ihm zugutekommen, da beide mit unseren Erkenntnissen übereinstimmen, während wir verschiedene Aspekte der Munition in der Ostsee untersuchen, und uns veranlassen werden, so bald wie möglich zu veröffentlichen.

Gibt es einen Bedürfniswandel in der regionalen Wirtschaft, welche bezüglich der Verwertung der Projektergebnisse relevant ist?

Es gibt keinen Veränderungsbedarf in der regionalen Wirtschaft, der sich auf relevante Projektergebnisse stützt. Die Relevanz der Projektergebnisse steht im Einklang mit den aktuellen Markt- und Wirtschaftseffekten.

Hat sich der Markt und/oder die wissenschaftliche Landschaft gewandelt bzw. sind die Projektergebnisse aus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Sicht noch innovativ?

Weder der Markt noch die wissenschaftliche Seite haben sich so verändert, dass die Projektergebnisse aus wissenschaftlicher und wirtschaftlicher Sicht irrelevant sind.

Es gab keine wesentlichen Verbesserungen auf dem Markt oder in der Wirtschaft, die sich auf das Projekt oder die Forschungslandschaft auswirken würden. Es ist offensichtlich, dass die Auswirkungen von Munition auf die Ostsee und die Nahrungskette in der Ostsee nur im begrenzten Umfang erforscht worden sind. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass Munitionsverklappungsgebiete nicht wesentlich zum Hg-Gehalt in Fischen beitragen. Daher war das MUNISEE-Projekt neu und innovativ. Wir sind jedoch auch der Meinung, dass Forschungsprojekte im Zusammenhang mit Munition in letzter Zeit in der Öffentlichkeit und in der Wissenschaft an Interesse gewonnen haben, und deshalb ist es wichtig, unsere Ergebnisse so schnell wie möglich bekannt zu machen.

Können Kooperationen wie vorgesehen durchgeführt werden? Haben sich neue Kooperationen entwickelt, für welche die Projektergebnisse relevant ist?

Die Zusammenarbeit im Rahmen des MUNISEE-Projekts wurde, wie im ursprünglichen Antrag vorgeschlagen, durchgeführt. Die Forscher innen des GEOMAR lieferten wesentliche Ausrüstungsgegenstände, darunter das Meeresmagnetometer, die geschleppte Unterwasserkamera, das Seitensichtsonar und die Sedimentbohrer. Außerdem wurde für die Experimente und Messungen von Quecksilberproben in Deutschland und Frankreich zusammengearbeitet. Bei allen Kollaborationen und Kooperationen kam es zu Verzögerungen bei der Durchführung der ursprünglich geplanten Maßnahmen. Die Verzögerungen waren sowohl auf covid19 als auch auf Probleme mit der Ausrüstung und der Analyse zurückzuführen.

Wir haben mit Dr. Johannes Bieser von HERON (Deutschland), der an der Modellierung und an Küstensystemen arbeitet, neue Kooperationen entwickelt, die für das MUNISEE-Projekt von Bedeutung sein werden. Weitere relevante Kooperationen bestehen mit der CONMAR-Mission der DAM, da sich dieses Projekt mit der Dokumentation mariner Munition in der Ostsee befasst. Weiter führte dies zu einer vorteilhaften Forschungszusammenarbeit bei der Messung von Hg im Meerwasser in der Umgebung der RAINBOW-Hydrothermalquelle, im Zuge der GEOTRACES-Ausfahrt M176/2.

Planen Sie die Anmeldung von Schutzrechten (Patent, Marke, Gebrauchsmuster usw.)?

Derzeit ist nicht geplant, Schutzrechte für das MUNISEE-Projekt anzumelden. Es haben sich keine Entwicklungen ergeben, die ein Patent, eine Marke, ein Gebrauchsmuster oder andere Einrichtungen oder Eigenschaften dieser Art erforderlich machen.

Zitierte Referenzen:

Arnot, J. and Gobas, F. (2006). *Environmental Review*, 14, 257-297.

Beldowska, M. and Mudrak-Cegiolka, S. (2017). *Progress in Oceanography*, 159, pp. 73-85.

Beldowski et al., (2019). *Science of the Total Environment*, 674.

Brügmann, L. and Hennings, U. (1994). *Chemistry and Ecology*, 9:2, pp. 87-103.

Dietz, R. et al., (2021). *Environmental International*, 146, 106178.

EPA & FDA, U.S.E.P.A. (2019).

Gosnell, K. et al (2017). *Limnology and Oceanography*, 62, pp. 1122-1138.

HELCOM (2015). Baltic Marine Environment Protection Commission.

Kammann, U. et al (2021). *Environmental Monit Assess*, 193:788.

Kampmeier, M. et al. (2020). *Continental Shelf Research*, 198, 104108.

Magos, L. and Clarkson, T. (2006). *Annual Clinical Biochemistry*, 43, 257-268.

Matyáš, R., and Pachman, J. (2013). *Primary explosives*. Heidelberg: Springer.

Næss, S. et al (2020). *Environmental International*, 141, 105759.

Soerensen, A. et al. (2016). *Environmental Science & Technology*, 50, pp. 11787-11796.

VKM et al., (2019). Norwegian scientific committee for food and environment (vkm). Oslo, Norway.