



Kontamination durch versenkte Munition: TNT-Metaboliten in Fischen aus Nord- und Ostsee

Ulrike K.R. Kammann (ulrike.kammann@thuener.de), Jörn Peter Scharsack (joern.scharsack@thuener.de)
Thünen Institut für Fischereiökologie, Herwigstraße 31 27572 Bremerhaven, Deutschland

Abstract

Versenkte Munition in deutschen Küstengewässern, insbesondere der Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT), kann eine erhebliche Umweltgefahr darstellen. Die TNT-Metaboliten 2-Amino-4,6-dinitrotoluol und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol reichern sich an in den Plattfischarten Kliesche (*Limanda limanda*), Scholle (*Pleuronectes platessa*) und Flunder (*Platichthys flesus*) in Nord- und Ostsee. In der Gallenflüssigkeit von Fischen aus Munitionsversenkungsgebieten in der Ostsee wurden die höchsten Konzentrationen dieser Schadstoffe nachgewiesen. Mit dem dargestellten Ansatz kann eine Überwachungsstrategie für Sprengstoffe in der Meeresumwelt entwickelt werden. Das ist von großer Aktualität, da die Räumung der Munition in deutschen Meeresgewässern in 2024 gestartet wurde.

Einleitung

Im Meer versenkte Munition ist ein globales Problem. Die westliche Ostsee gilt weltweit als ein Hotspot für Munitionskontamination, bedingt durch militärische Aktivitäten und die Entsorgung großer Munitionsmengen (ca. 300.000 t) nach den Weltkriegen. In der Nordsee werden sogar 1.300.000 t konventionelle Munition vermutet (Böttcher et al., 2011). Die Versenkungsgebiete für Munition befinden sich oft in der Nähe der deutschen Küsten von Nord- und Ostsee, zum Beispiel bei Wilhelmshaven, vor den Ostfriesischen Inseln oder in der Kieler Bucht. Der Sprengstoff 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) ist in vielen versenkten konventionellen Munitionskörpern enthalten (Beck et al., 2022) und kann die Meeresumwelt kontaminieren (den Otter et al., 2023). Es wird vermutet, dass der Klimawandel die Korrosion der Munition beschleunigt und damit die Freisetzung von Munitionsbestandteilen in die Umwelt zukünftig verstärkt (Scharsack et al., 2021).

Fische, die in der Nähe von Versenkungsgebieten leben, können mit diesem Sprengstoff in Berührung kommen (Beck et al., 2018; Appel et al., 2018; Koske et al., 2020). Aus TNT entstehen Metaboliten wie 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT) und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT). TNT und seine Metaboliten weisen eine signifikante Toxizität auf. Marine Plattfische sind den toxischen Effekten von TNT und seinen Metaboliten besonders ausgesetzt, da sie aufgrund ihrer bodennahen Lebensweise direkten Kontakt zum ggf. kontaminierten Sediment haben. Zusätzlich sind sie auch über gelöstes TNT im Wasser und über die Nahrung exponiert. Der Nitroaromat TNT ist als genotoxische Substanz bekannt (Bolt et al., 2006). Auch seine Hauptmetaboliten 2-ADNT und 4-ADNT wirken genotoxisch auf Fisch-Embryonen (Koske et al., 2019) und können beim Menschen Leberkrebs verursachen. Frühere Studien

zeigten, dass Fische Sprengstoffe in der Gallenflüssigkeit und in Geweben akkumulieren (Mariussen et al., 2018). So wurden bei Klieschen (*Limanda limanda*) aus dem Versenkungsgebiet Kolberger Heide in der westlichen Ostsee TNT-Metaboliten in der Galle gefunden (Koske et al., 2020, Kammann et al., 2025). Auch Klieschen aus der Nordsee, die in der Nähe bekannter Versenkungsgebiete entlang der deutschen Küste gefangen wurden (Kammann et al., 2024), sowie Fische aus der Umgebung kontaminierter Schiffswracks, zeigten TNT-Metaboliten in ihren Geweben (Maser et al., 2023).

Kliesche (*L. limanda*), Scholle (*Pleuronectes platessa*) und Flunder (*Platichthys flesus*) sind Schlüsselarten in den deutschen Küstengewässern und spielen eine wichtige Rolle im bestehenden Schadstoffmonitoring. Angesichts der 2024 begonnenen Bergung von versenkter Munition in der westlichen Ostsee (Greinert et al., 2024) stellt sich die Frage, ob diese Fischarten auch für Begleitmonitoring bei Munitionsbergungen geeignet sind.

Material und Methoden

Plattfische wurden während mehrerer Expeditionen der deutschen Forschungsschiffe *Clupea*, *Solea* und *Senckenberg* zwischen 2021 und 2023 gefangen. Die Probenahme wurden in der Nähe bekannter Munitionsversenkungsgebiete durchgeführt (AmuCad.org, 2024). Beim Einsatz von Fangnetzen wurde ein Sicherheitsabstand von einer Seemeile zu munitionsbelasteten Gebieten eingehalten. Insgesamt wurden 288 Fische, darunter 201 Klieschen, 27 Schollen und 60 Flundern gefangen und die Gehalte an Explosivstoffen in ihren Gallen analysiert.

Die Verarbeitung der Gallenproben ist beschrieben in Kammann et al. (2024). Kurz gesagt, wurden 25 µl Probe enzymatisch mit β-Glucuronidase behandelt und mittels Chromabond Easy Festphasenextraktionssäule gereinigt. Für die Analyse wurden 20 µl mit einem Agilent 1290 Infinity HPLC injiziert, gekoppelt mit einem AB Sciex QTrap 5500 Triple-Quadrupol/Ionenfallen-Massenspektrometer (HPLC-MS/MS). Die verwendete HPLC-Säule war eine „Acclaim Explosives E2“ (Thermo Fisher Scientific), die bei 22°C betrieben wurde. Die Eluenten bestanden aus 10 mM Essigsäure und 10 mM Ammoniumacetat und Methanol. Die Ionisation erfolgte im negativen Ionenmodus, und Sprengstoffe sowie deren Metaboliten wurden mit der Multiple Reaction Monitoring-Methode (MRM) nachgewiesen. Für die Quantifizierung wurde der interne Standard ¹³C¹⁵N-TNT verwendet, ergänzt durch eine externe Kalibrierkurve. Es wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede Verbindung berechnet.

Ergebnisse

In zahlreichen der untersuchten Fische aus Nord- und Ostsee konnten TNT-Metaboliten nachgewiesen werden. TNT konnte dagegen in keiner einzigen Probe nachgewiesen werden (Tabelle 1). In der Ostsee waren die gefundenen Mittel- und Maximalwerte der Explosivstoff-Belastungen höher als in der

Nordsee. Insgesamt unterschieden sich die drei Plattfischarten weniger voneinander, als Nord- und Ostsee. Während einige Gebiete in der Nordsee keinen einzigen positiven Befund zeigten, waren in manchen Gebieten aus der Ostsee alle Fische über der Nachweis- oder sogar über der Bestimmungsgrenze mit TNT-Metaboliten kontaminiert (Abb. 1).

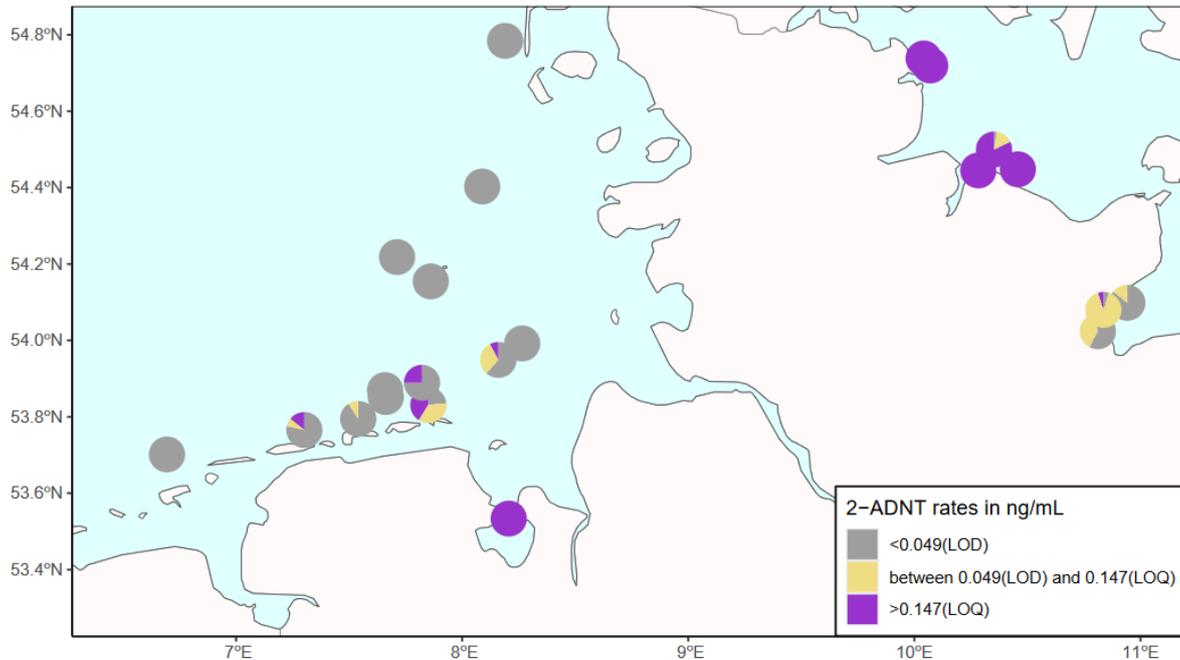


Abb.1: 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT) in Gallen der Plattfische Kliesche (*L. limanda*), Scholle (*P. platessa*) und Flunder (*P. flesus*), gefangen zwischen 2021 und 2023. Dargestellt sind die Anteile der Ergebnisse unter der Nachweisgrenze (<0,05 ng/ml, grau), über der Bestimmungsgrenze (>0,15 ng/ml, violett) und dazwischen (gelb). Die positiven Befunde entsprechen meist der Lage bekannter Munitionsversenkungsgebiete.

Tabelle 1: Anzahl der untersuchten Plattfische: Kliesche (*L. limanda*), Scholle (*P. platessa*) und Flunder (*P. flesus*); Belastung mit 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) 2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-ADNT) und 4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-ADNT). Angegeben sind Mittelwerte (Min-Max) der Konzentrationen in der Galle oder „< Nachweisgrenze“.

Seegebiet	Art	n	TNT [ng/ml]	2-ADNT [ng/ml]	4-ADNT [ng/ml]
Ostsee	Kliesche	94	< 3,25	2,75 (<0,05-26,36)	10,91 (<0,07-95,91)
	Flunder	59	< 3,25	0,53 (<0,05-7,72)	2,42 (<0,07-39,10)
	Scholle	20	< 3,25	1,53 (<0,05-10,43)	5,50 (<0,07-45,00)
	alle	173	< 3,25	1,85 (<0,05-26,36)	7,39 (<0,07-95,91)
Nordsee	Kliesche	107	< 3,25	<0,05 (<0,05-0,46)	0,10 (<0,07-1,21)
	Flunder	1	< 3,25	<0,05	<0,07
	Scholle	7	< 3,25	0,50 (<0,05-1,42)	1,29 (<0,07-3,72)
	alle	115	< 3,25	0,07 (<0,05-1,42)	0,17 (<0,07-3,72)
alle		288	< 3,25	1,14 (<0,05-26,36)	3,125 (<0,07-95,91)

Diskussion

Die gefundenen Konzentrationen in der Fischgalle (Tabelle 1) sind vergleichbar mit früheren Resultaten von Fischen aus der westlichen Ostsee (Koske et al. 2020), küstennahen Nordseegebieten (Maser et al., 2024) und Fischen, die in der Nähe von munitionsbeladenen Wracks in der Nordsee gefangen wurden (Maser et al. 2023). Die Messungen der vorliegenden Studie

stimmen mit denen von Beck et al. (2022) und Koske et al. (2020) überein, die berichteten, dass Kliesche, die in der Nähe des Versenkungsgebietes „Kolberger Heide“ in der Ostsee gefangen wurden, besonders hoch mit TNT-Metaboliten in der Galle belastet waren.

Die in Abb. 1 gezeigte regionale Verteilung der Belastung stimmt gut überein mit der Gegenwart von bekannten Versenkungsgebieten für Munition (AmuCad.org, 2024). Allerdings wurden in der Nordsee auch Fische positiv auf Explosivstoffe getestet, obwohl sie nicht in der Nähe eines bekannten Versenkungsgebietes gefangen wurden und umgekehrt. Das kann einerseits daran liegen, dass Fische mobil sind und ihre Kontamination in der Galle über Stunden oder Tage konservieren können. Andererseits ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Informationen zur Munitionsverklappung lückenhaft sind oder nicht mehr der heutigen Situation entsprechen. Ebenso hat der Zustand der Munitionskörper bzw. deren Überdeckung mit Sand in der Nordsee einen Einfluss darauf, ob Substanzen austreten und die in der Umgebung lebenden Fische kontaminieren. Umso wichtiger erscheint eine genaue Erfassung der Kontamination der Fische, insbesondere in der bisher wenig untersuchten Nordsee. Die Karte in Abb.1 macht deutlich, dass Munition eine lokal begrenzte Kontamination in Fischen verursacht, die sich kleinräumig stark unterscheiden kann.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass die verwendeten Plattfischarten Kliesche, Scholle und Flunder gut für ein Monitoring von Explosivstoffen in Meeresfischen geeignet sind. Insbesondere die Messung von Explosivstoffen in der Gallenflüssigkeit der Fische führte zu einem guten regionalen Überblick über die Belastung (Abb.1). Vergleichbare Ergebnisse erhält man bei der Untersuchung von Fischurin (Kammann, et al., 2025) oder Muskelgewebe (Maser et al., 2023). Die Messung in Fischmuskel ist im Zusammenhang mit dem Lebensmittel Fisch von besonderem Interesse. Insgesamt führen die gemessenen Konzentrationen an TNT-Metaboliten vermutlich nicht zu Beeinträchtigungen der Fische in deutschen Küstenbereichen. Das lässt sich aus aktuellen Untersuchungen des Thünen-Instituts zu Krankheiten und Kondition an diesen Fischen ableiten (Kammann et al 2024). Sollte ein Verbraucher diese höher belasteten Fische einmal essen, so stellen die enthaltenen Explosivstoffe nach aktueller Einschätzung von Toxikologen kein größeres Risiko für die menschliche Gesundheit dar (Maser & Strehse, 2021). Gleichzeitig ist der Verzehr solcher Fische unwahrscheinlich, da in den Versenkungsgebieten die Fischerei verboten ist.

Ausblick

Die Tatsache, dass in der deutschen Nord- und Ostsee-Küstenregion mit TNT-Metaboliten kontaminierte Fische gefunden wurden, ist wegweisend für den zukünftigen Umgang mit diesen Altlasten. Einerseits rosten die Metallhüllen der Munitionskörper immer mehr durch und wir erwarten daher mehr Kontamination der Meeresumwelt mit diesen Substanzen in der Zukunft. Andererseits hat die Bundesregierung in 2024 mit einem Räumungsprogramm für versenkte Munition begonnen, um deren Umweltauswirkungen zu verringern – allerdings bisher nur in der Ostsee. Nach unseren neuesten Erkenntnissen sollte der Blick zukünftig auch in die deutschen Nordseegewässer gerichtet werden. Die Munition liegt hier zwar oft unter Sand verborgen, aber die Chemikalien treten

trotzdem aus und finden sich in Fischen wieder. Wir plädieren dafür, Explosivstoffe in Fischen in das nationale Monitoring aufzunehmen und die Konzentrationen regelmäßig zu überwachen. Darüber hinaus sollte die Räumung unbedingt weiterhin durch Messungen begleitet werden.

Förderung

Die Studie wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Förderkennzeichen 03F0912F) im Rahmen des DAM-Projekts (Deutsche Allianz Meeresforschung) sustainMare, Teilprojekt CONMAR (CONcepts for conventional MARine Munition Remediation in the German North and Baltic Sea), finanziert.

Literatur

- AmuCad.org (2024) <https://legacy.amucad.org/map> Accessed December 2024.
- Appel D, Strehse JS, Martin HJ, Maser E (2018) Bioaccumulation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and its metabolites leaking from corroded munition in transplanted blue mussels (*M. edulis*). *Mar Pollut Bull* 135:1072-1078. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2018.08.028.
- Beck AJ, Gledhill M, Kampmeier M, Feng C, Schlosser C, Greinert J, Achterberg EP (2022) Explosives compounds from sea-dumped relic munitions accumulate in marine biota. *Sci Total Environ* 806:151266. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.151266.
- Beck AJ, Gledhill M, Schlosser C, Stamer B, Böttcher C, Sternheim J, Greinert J, Achterberg EP (2018) Spread, behavior, and ecosystem consequences of conventional munitions compounds in coastal marine waters. *Front Mar Sci* 5:141. doi:10.3389/fmars.2018.00141.
- Bolt HM, Degen GH, Dorn SB, Plöttner S, Harth V (2006) Genotoxicity and potential carcinogenicity of 2,4,6-trinitrotoluene: structural and toxicological considerations. *Rev Environ Health* 21:217-228. doi:10.1515/REVEH.2006.21.4.217.
- Böttcher C, Knobloch T, Rühl N-P, Sternheim J, Wichert U, Wöhler J (2011) Munitionsbelastung der Deutschen Meeresgewässer - Bestandsaufnahme und Empfehlungen, Meeresumwelt Aktuell Nord- und Ostsee. Available via https://www.blmp-online.de/PDF/Indikatorberichte/2011_03_sd.pdf.
- den Otter JH, Pröfrock D, Bünning TH, Strehse JS, van der Heijden AEDM, Maser E (2023) Release of ammunition-related compounds from a Dutch marine dump site. *Toxics* 11(3):238. doi: 10.3390/toxics11030238.
- Greinert J, Kampmeier M, Buck V, Frey T (2024) Marine dumped munition - example from Lübeck Bay where test clearance will start in 2024. *Hydrographische Nachrichten* 6:34-41. https://www.dhyg.de/images/fachbeitraege/DOI_10.23784_HN128-05.pdf
- Kammann, UKR, Topker V, Scharsack JP (2025) Tracking explosive contaminants from dumped munition in the Western Baltic Sea via urine and bile analysis of three flatfish species. *Environ Sci Eur* (submitted).

- Kammann U, Töpker V, Schmidt N, Rödiger M, Aust M-O, Gabel M, Scharsack JP (2024) Explosives leaking from dumped munition contaminate fish from German coastal waters: a reason for chronic effects? *Environ Sci Eur* 36:116. <https://doi.org/10.1186/s12302-024-00942-5>.
- Koske D, Goldenstein N, Kammann U (2019) Nitroaromatic compounds damage the DNA of zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicol* 217:105345, doi:10.1016/j.aquatox.2019.105345.
- Koske D, Straumer K, Goldenstein NI, Hanel R, Lang T, Kammann U (2020) First evidence of explosives and their degradation products in dab (*Limanda limanda* L.) from a munition dumpsite in the Baltic Sea. *Mar Pollut Bull* 155:111131. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111131.
- Mariussen E, Stornes SM, Bøifot KO, Rosseland BO, Salbu B, Heier LS (2018) Uptake and effects of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquat Toxicol* 194:176-184. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.11.016>.
- Maser E, Buenning TH, Strehse JS (2024) How contaminated is flatfish living near World Wars' munition dumping sites with energetic compounds? *Arch Toxicol* <https://doi.org/10.1007/s00204-024-03834-y>
- Maser E, Bünning TH, Brenner M, Van Haelst S, De Rijcke M, Müller P, Wichert U, Strehse JS (2023) Warship wrecks and their munition cargos as a threat to the marine environment and humans: the V 1302 "JOHN MAHN" from World War II. *Sci Total Environ* 857:159324.
- Maser E, Strehse JS (2021) Can seafood from marine sites of dumped World War relicts be eaten? *Arch Toxicol* 95:2255–2261. <https://doi.org/10.1007/s00204-021-03045-9>
- Scharsack JP, Koske D, Straumer K, Kammann U (2021) Effects of climate change on marine dumped munitions and possible consequence for inhabiting biota. *Environ Sci Eur* 33:102. doi:10.1186/s12302-021-00537-4.

Korrespondenzadresse

Dr. Ulrike K.R. Kammann
Thünen-Institut für Fischereiökologie
Herwigstr. 31
27572 Bremerhaven
E-Mail: ulrike.kammann@thuenen.de