# TNT-Toleranz von Gehölzen und Aufnahmepotenz von Nadelbäumen für TNT

B. Schönmuth, T. Scharnhorst

Humboldt-Universität zu Berlin, LGF, IGW, Fachgebiet Phytomedizin, D-14195 Berlin, berndschoenmuth@yahoo.de, tanja.scharnhorst@agrar.hu-berlin.de

Die vorzustellenden Ergebnisse wurden im Rahmen des TV5-assoziierten Projektes A1: "Dendrotoleranz gegenüber STV in Altlastböden und Langzeitschicksal von [<sup>14</sup>C]-Trinitrotoluol und [<sup>14</sup>C]-Hexogen in Nadelgehölzen" erarbeitet.



Abb. 1: Bewaldung des Altstandortes "Tanne" (Quelle: Google-Earth 2006)

#### Hintergrund

9.997 km² = 2,8 % der Fläche Deutschlands nehmen Rüstungsaltstandorte und gegenwärtig militärisch genutzte Rüstungs-Liegenschaften ein. 3240 Rüstungs-Altstandorte soll es in der Bundesrepublik geben.

Ein Teil der Rüstungs-Standorte ist mit STV belastet und viele STV-Vorkommen und STV-Verdachtsflächen sind bewaldet, vorrangig mit Nadelbäumen.

Das Luftbild von Google-Earth auf der <u>Abb. 1</u> zeigt, dass die Produktionsanlagen des Standortes durch den Nadelwaldbestand auch heute noch eine gute Feindtarnung aufweisen. Der aus der Umgangssprache kommende Name "Tanne" sagt uns, dass der Standort vorherrschend von Fichten bewachsen ist.

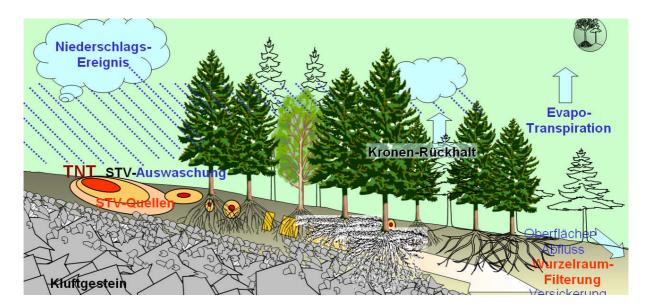


Abb. 2: Ausgangs-Situation in Clausthal-Zellerfeld

# **Ausgangs-Situation in CZ**

Die Ausgangs-Situation in CZ kann in wenigen Sätzen skizziert werden (vgl. Abb. 2).

- 1. STV kommen auf dem Tanne-Gelände oberflächennah kristallin (Brocken, Mikrokristalle) vor oder sie sind an Humusteile und Tonbestandteile des Bodens gebunden.
- 2. Die STV werden daher langsam, stetig und lange in die Bodenlösung ausgewaschen.
- 3. Das wassersperrende Untergrundgestein und die Bewaldung bedingen, dass ausgewaschene STV-Lösungen wiederholt den Wurzelraum der Bäume durchqueren können.

Es bietet sich an, das Potenzial von (Nadel-)Bäumen zur natürlichen Verringerung der Boden-Kontamination mit STV zu untersuchen.

Problem: Während es für Laubbäume Hinweise für STV-Aufnahme und Metabolisierung gibt, liegen für Nadelgehölze kaum Ergebnisse vor.

# Wiederbelebung forstlicher Nutzungsmöglichkeiten von Rü-Altstandorten

Bei der Wiederbelebung forstlicher Nutzungsmöglichkeiten bewegt uns auf dem Tanne-Areal in Clausthal vor allem die Frage nach der zukünftigen Artengestaltung der bewaldeten STV-Fläche. Für die beiden Ziele A) mögliche Schadstoffreduzierung durch Bäume und B) mögliche Holzbewirtschaftung (mit dem Nebenziel: Erwirtschaftung von Mitteln zur technischen Sanierung von "hot spots") gilt die Bedingung: Die Bäume sollen gut wachsen und gleichzeitig zur STV-Minderung beitragen.

Bei der Gehölzauswahl für das Generationenproblem der künftigen Artengestaltung des in CZ bereits etablierten Rüstungsaltlastwaldes ist die Einschätzbarkeit der Schadstofftoleranz von Bäumen ("Dendrotoleranz") ein wesentlicher Entscheidungsfaktor.

#### Zu klärende Fragen

Für die duale Nutzung des Altstandort-Waldes in "Tanne" sind beispielsweise folgende Fragen von Bedeutung:

- Welche Bäume ertragen STV-Kontaminationen am Besten?
  - Welche (einfachen!) Dendrotoleranzparameter können genutzt werden?
  - Haben Nadelbäume eine höhere Dendrotoleranz als Laubgehölze?
  - Hat der Altlastboden einen Einfluss auf die Dendrotoleranz?
- Welche Bäume können zur Gestaltung von Rüstungs-Altlastwäldern empfohlen werden?
- Welche Akkumulationsorte für STV-Inkorporationen sind möglich?
  - Wurzeln? Holz?, Streuschichtbildende Nadeln?
- Gibt es toxikologische Risiken bei der Holznutzung von Rüstungsaltlastwäldern?

#### Eine wesentliche Frage ist auch:

- Was passiert nachhaltig mit inkorporierten "STV" nach dem Absterben der Baumorgane?
  - In welche biochemischen Fraktionen werden STV inkorporiert? In die nur schwer und langsam abbaubare Ligninfraktion, in die Cellulose- oder Hemicellulose-Fraktion?
  - Gibt es langfristig Risiken bei der Verrottung von Resten der Zweige, Nadeln und vor allem der Wurzeln?

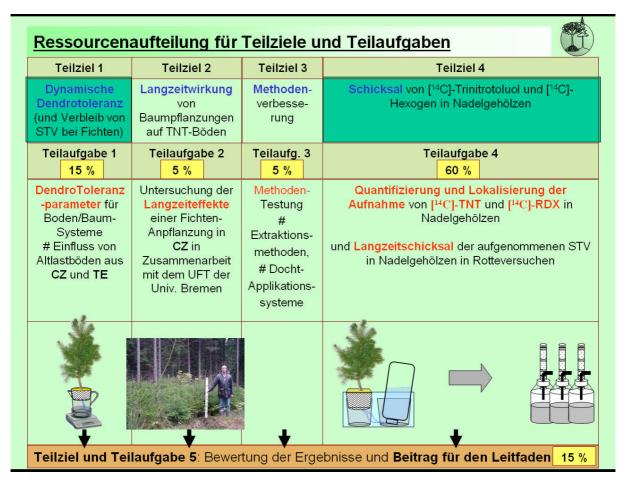


Abb. 3: Projektstruktur des KORA-5-assoziierten Teilprojektes A1

# Ressourcenaufteilung für Teilziele und Teilaufgaben

Aus der Projektstruktur unseres KORA-Teilprojektes sollen nur zwei Teilaspekte ausgewählt werden, zu denen bereits Ergebnisse vorliegen. Das sind zum einen die Toleranzexperimente der Teilaufgabe 1 und zum anderen die Aufnahme-Untersuchungen mit radioaktiv markiertem TNT (s. Abb. 3).

#### Toleranz-Test-Methodik für Gehölze

Für die Toleranzbestimmungen wurde die Transpiration der Gehölze gemessen, da sie als physiologischer Leistungsparameter – ähnlich dem Wachstum - die Gesamt-Vitalität der Gehölzpflanze widerspiegelt (Abb. 4). Transpirationsmessungen im Zeitbereich von Wochen sind nicht nur an Laubgehölzen und krautigen Pflanzen, sondern auch an Nadelgehölzen durchführbar. Im Gegensatz zum Wachstum von Nadelgehölzen lässt sich die Transpiration über das ganze Jahr hinweg messen.

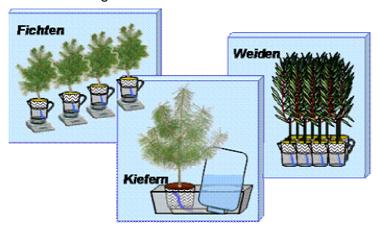


Abb. 4: Gravimetrische Evapo-Transpirationsmessungen an Gehölzpflanzen

# "Schwache" Toleranz von Laubgehölzen gegenüber TNT

Wollen wir die Toleranz von Nadelgehölzen mit der von Laubgehölzen vergleichen, brauchen natürlich erst einmal die Reaktion Laubgehölzen: wir von Hier ein Beispiel: Die Transpiration von Weiden (hier der Klon Salix EW13) wird schon nach 14 Tagen durch TNT konzentrationsabhängig gehemmt (Abb. 5). Wenn auch in schwächerem Maße, so hemmen auch RDX und andere STV, wie ADNTs; DNTs; MNTs die Transpiration von Weiden. Auch die Transpiration von anderen Laubgehölzen, wie Pappeln, Ahorn und Weißbuchen ließ sich durch STV hemmen.

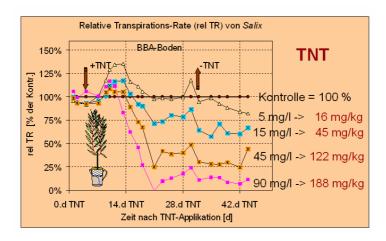


Abb. 5: Transpirationshemmung durch TNT bei Weiden

#### Toleranz von Fichten gegenüber TNT

Im Gegensatz zu Laubgehölzen hat TNT trotz hoher kumulativer TNT-Zufuhr von bis zu 480 mg je kg Substrat kaum einen Effekt auf die Transpiration von Fichten. Auch andere STV, wie DNT, DNBA und MNTs und auch RDX zeigten keine Effekte.

#### Kein TNT-Einfluss auf die Biomasse bei Kiefern

Auch auf die Biomasse-Entwicklung bei Kiefern ist kein TNT-Einfluss festzustellen:

Trotz sehr hoher TNT-Zufuhren von bis zu 1 g TNT pro kg Bodentrockenmasse (bei einer Applikationskonzentration von 90 mg/l TNT) sind Einflüsse auf die Frischmassen- und Trockenmassenverteilung auch nach fast einem halben Jahr nicht zu ermitteln. Insbesondere Wurzelwachstumseinschränkungen, wie sie bei Laubhölzern und Kräutern durch TNT-Einfluss feststellbar sind, konnten nicht von der üblichen Streuung abgegrenzt werden.

Auch bei Fichten war kein Einfluss von TNT, 2,4-DNT, 2,4-DNBS, MNTs und RDX auf die Biomasse-Entwicklung zu finden.

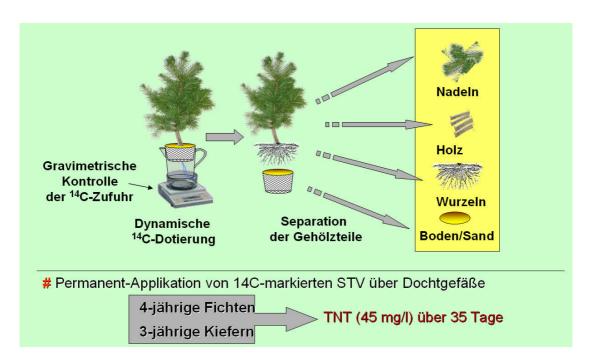


Abb. 6: <sup>14</sup>C-TNT-Aufnahme-Versuche

# Morphologische Kompartimentierung des TNT-Verbleibs

Die morphologische Kompartimentierung (Lokalisierung) des Verbleibes von TNT soll zeigen, ob Nadelgehölze überhaupt TNT aufnehmen können und – wenn ja – in welchem Gehölzteil wir TNT oder seine Umwandlungsprodukte wieder finden (Abb. 6).

Um auch nichtextrahierbare Rückstände des TNTs quantitativ erfassen zu können, werden derartige Aufnahme-Untersuchungen am sichersten mit radioaktiv markierten Verbindungen durchgeführt.

Obwohl Kiefern in Clausthal nicht vorkommen, haben wir die Versuche sowohl mit Fichten als auch mit Kiefern durchgeführt, um die Verallgemeinerungswürdigkeit der Ergebnisse sicher zu stellen. Der Nachweis der Allgemeingültigkeit ist in unserem Falle von erheblicher Bedeutung, da wir bezüglich der TNT-Aufnahme in ausdifferenzierte Nadelgehölze auf keinerlei Literaturvergleichsmöglichkeiten zurückgreifen können.

#### <sup>14</sup>C-TNT-Verbleib

Wie erhofft, zeigen die Aufnahme-Versuche mit <sup>14</sup>C-markiertem TNT nun einen recht hohen Übereinstimmungsgrad bei Fichten und Kiefern.

Wenn wir die Konzentrationen des TNT-Verbleibes betrachten, sehen wir in der Abb. 7, dass TNT-Äquivalente vorwiegend in der Wurzel akkumuliert werden. Werte bis zu 300 mg TNT-Äquivalente je kg TM sind beispielsweise in Kiefern-Wurzeln möglich.

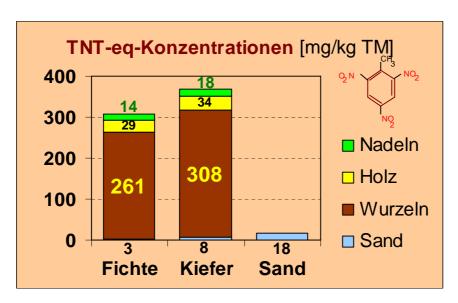


Abb. 7: Konzentrationsverteilung der <sup>14</sup>C-TNT-Äquivalente (TNTeq)

In der <u>Abb. 8</u> ist die absolute Massenverteilung in µg-Äquivalenten von TNT dargestellt. Sie beweist eindeutig das Abreicherungsvermögen von Kiefern und Fichten:

Der gehölzbepflanzte Sand (blau dargestellt) zeigt deutlich geringere Massen an TNT-Äguivalenten als der unbepflanzte Sand.

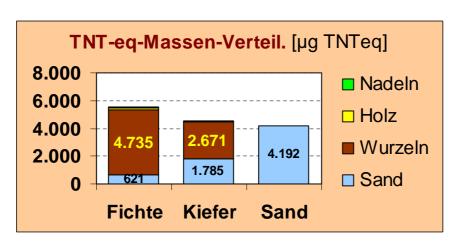


Abb. 8: Absolute Massenverteilung der <sup>14</sup>C-TNT-Äquivalente (TNTeq)

Die in Abb. 9 gezeigte relative Massenverteilung von TNT-Äquivalenten zeigt, dass 96 % der gehölzlokalisierten TNT-Radioaktivität in der Wurzel bleiben.

Anteile im Holz mit 3 % und Nadelanteile mit 2 % fallen kaum noch ins Gewicht.

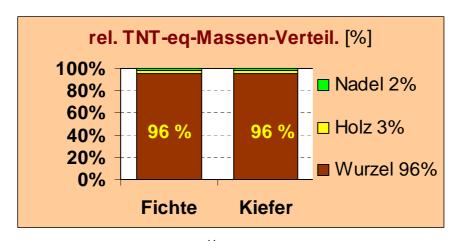


Abb. 9: Relative Massenverteilung der <sup>14</sup>C-TNT-Äquivalente (TNTeq)

# Hohe Festlegung von <sup>14</sup>C-TNT bei Fichten und Kiefern

Der Grad der Festlegung von <sup>14</sup>C-TNT wird sinnvollerweise mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln geprüft, um bei eventueller späterer kalter (d.h. nicht-radioaktiver) Analytik der Extrakte nicht ins Leere zu greifen. Bei unseren Gehölzextraktionen war 50%-ige Essigsäure (ES) am effektivsten, Methanol extrahiert schon schwächer. Das für Pflanzenextraktionen von STV literaturgepriesene Acetonitril ist wegen der sehr schwachen Extraktions-Ausbeuten nicht für Nadelgehölzextraktionen von TNT-Derivaten geeignet (s. <u>Abb. 10</u>).

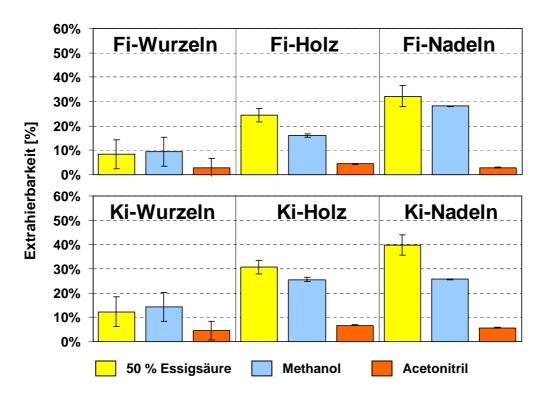


Abb. 10: Extrahierbarkeit von <sup>14</sup>C-TNT-bürtiger Radioaktivität bei verschiedenen Kompartimenten von Fichten (Fi) und Kiefern (Ki)

Der Einfachheit halber sollen im Weiteren nur die gelben Säulen der essigsauren Extrakte in Abb. 10 betrachtet werden. Hier zeigt sich, dass die TNT-Äquivalente zu ca. 90 % in der Wurzel festgelegt sind.

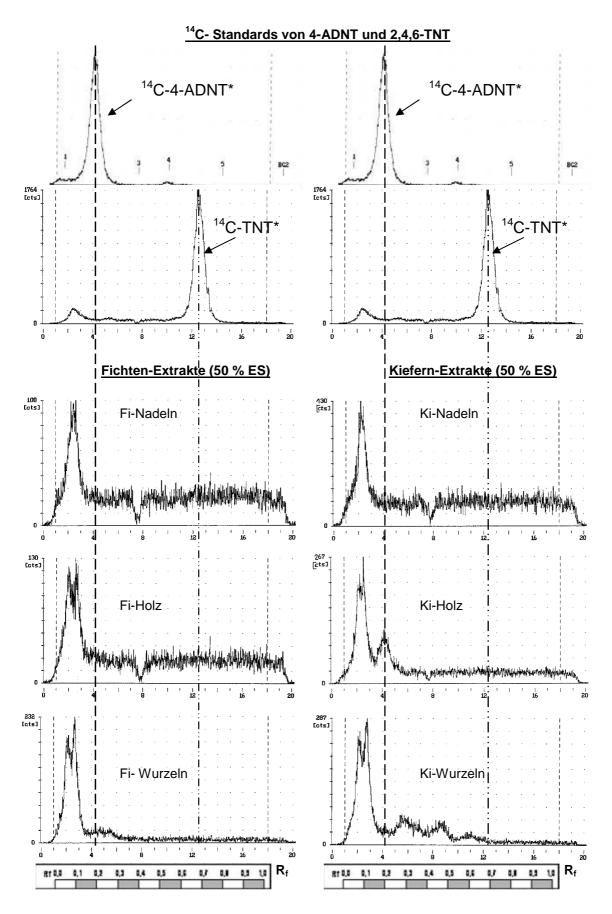


Abb. 11: Auftrennung essigsaurer Extrakte von Fichten und Kiefern mit Radio-Dünnschichtchromatographie

Die relative Extrahierbarkeit steigt zwar zu den oberirdischen Kompartimenten Holz und Nadeln an, ist aber wegen der äußerst geringen Gesamtaufnahme-Anteile dieser Gehölzteile quantitativ unbedeutend. Ein Aufwärtstransport über den Transpirationsstrom ins Holz und in die Nadeln ist somit kaum mehr effektiv.

#### Radio-Dünnschichtchromatographie der noch extrahierbaren Fraktionen

Charakterisierungen der essigsauren und methanolischen Extrakte mittels Radio-Dünnschichtchromatographie in Abb. 11 zeigen, dass die geringen noch extrahierbaren Anteile auf jeden Fall kein TNT mehr enthalten, weder in Wurzeln, noch im Holz oder in Nadeln.

Die Existenz von ADNT, wie sie hier im Holz von Kiefern noch als Spuren vermutet werden könnte ist ebenfalls nicht nachweisbar, da eine Variierung der Zusammensetzung der mobilen Phase Nachweise von ADNTs ausschließt.

Die extrahierbaren Restanteile werden weitestgehend von polaren TNT-Metaboliten dominiert. TNT wird also in sehr hohem Maße in Gehölzen metabolisiert.

# Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen:

- Im Vergleich mit Laubgehölzen und krautigen Pflanzen sind Nadelgehölze (Fichte, Kiefer) toleranter gegenüber TNT, RDX und anderen STV.
- Fichten und Kiefern können erhebliche Mengen an <sup>14</sup>C-TNT aus der Bodenlösung aufnehmen und TNT-bürtige Radioaktivität akkumulieren.
- TNT-Abkömmlinge werden hauptsächlich in der Wurzel akkumuliert und dort zu ca. 90 % nichtextrahierbar festgelegt.
- Toxikologische Risiken bei der Holznutzung in CZ werden vorläufig als gering eingeschätzt.

# Vorläufige) Empfehlungen für den KORA-Leitfaden, bezüglich CZ:

- Nadelgehölze sind grundsätzlich für die künftige Artengestaltung von Rüstungs-Altstandorten wegen ihrer STV-Toleranz und wegen ihrer "Wintertranspiration" gegenüber Laubgehölzen zu bevorzugen und auch wegen ihrer STV-Akkumulationsund STV-Metabolisierungsfähigkeit zur Bestandserhaltung geeignet.
- Die ca. 60-jährigen Fichtenbestände von "Tanne" haben bereits jahrzehntelang zur direkten und indirekten STV-Minderung beigetragen.
- Zur Erhöhung der Artenvielfalt sind Einpflanzungen von ca. 20 % Laubhölzern sinnvoll.

Dieses Projekt wird im Rahmen des Förderschwerpunktes "KORA" vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert, Förderkennzeichen: 0330704.

Ein Großteil der praktischen Arbeiten wurde und wird an der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft (BBA) durchgeführt. Mein Dank an dieser Stelle für die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten und die enge Zusammenarbeit an die Leitung des Institutes für Ökotoxikologie und Ökochemie, insbesondere an Prof. Wilfried Pestemer und dessen Nachfolger Dr. Detlef Schenke.

Die Folien zum Vortrag sind im Web als pdf abgelegt unter:

www.dendroremediation.de/KORA/schoenmuth-goslar2006.pdf (4,9 MB)