

**ARBEITSGEMEINSCHAFT FÜR LEBENSMITTEL-
VETERINÄR- UND AGRARWESEN**



„Ernährung sichern – trotz begrenzter Ressourcen“



Tagungsbericht 2012

BERICHT

ALVA – Jahrestagung 2012

„Ernährung sichern – trotz begrenzter Ressourcen“

4. - 5. Juni 2012

Tagungsort

Lehr- und Forschungszentrum für Gartenbau,

Schönbrunn

Grünbergstraße 24

1130 Wien

Tel: +43 (01) 813 59 50-0

Fax: +43 (01) 813 59 50-99

<http://www.gartenbau.at>

Mineralisierung und Auswaschbarkeit des gehölzinkorporierten Explosivstoffs RDX

Mineralization and leaching of tree-incorporated RDX

Jakob O. Mueller^{1*}, Detlef Schenke², Wilfried Pestemer¹, Carmen Büttner¹
und Bernd Schoenmuth¹

Einleitung

Mit einer Gesamtfläche von ca. 10.000 km² nehmen ehemals militärisch genutzte Liegenschaften (Sprengstoffproduktionsstätten und Truppenübungsplätze) 2,8 % der Bundesrepublik Deutschland ein (SCHRÖDER et al. 2003). Bei einem großen Teil dieser Flächen werden Kontaminationen mit sprengstofftypischen Verbindungen, wie dem Rüstungsschadstoff Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (Royal Demolition explosive = RDX) vermutet. Nadelgehölze, die die Vegetation dieser Standorte dominieren, tragen durch RDX-Aufnahme und -Akkumulation erheblich zur Schadstoffminderung kontaminierter Böden bei (SCHOENMUTH 2008). Die abgefallenen Nadeln dieser Gehölze weisen jedoch eine sehr hohe Auswaschbarkeit für RDX auf, welche über 60 % der inkorporierten RDX-Äquivalente (RD_Xeq) ausmachen kann (MUELLER et al. 2011). Dadurch ist die Gefahr einer RDX-Auswaschung aus der Streuschicht sehr hoch. Deshalb sollte in einem Mineralisationsversuch mit ¹⁴C-RDX-beladenen Fichtennadeln (*Picea abies* (L.) H. Karst.) in Rotteinkubatoren untersucht werden, ob sich Reststoffe aus landwirtschaftlicher Produktion wie Rindergülle oder Biogasgärrest als Bodenadditive eignen, um den Abbau von nadelinkorporiertem RDX zu fördern. Außerdem sollte ermittelt werden, wie sich eine suboptimale Mikroorganismen-tätigkeit auf Mineralisierung und Auswaschbarkeit von RDX auswirkt.

Material und Methoden

Für den Mineralisationsversuch wurden je Inkubator 4 g fein gemahlene, ¹⁴C-RDX-beladene Rotfichtennadeln (26,5 µg RD_Xeq g⁻¹ TM) aus einem Aufnahmeversuch in 150 g eines getrockneten, schluffigen Sandbodens (2,5 % C_{org}, pH 6,7) eingemischt. Bei den Additiven, deren Wirkung auf die Mineralisierung von gehölzinkorporiertem RDX mit einer unbehandelten Kontrolle (UK) verglichen werden sollte, handelte es sich um jeweils 2 ml Rindergülle (RG) und 2 ml Biogasgärrest (BGR). In einer weiteren Variante wurden durch Zugabe von 20 ml Ethanol (Et) (96 Vol.-%) bodenbürtige Mikroorganismen weitestgehend abgetötet, um den Abbau bei gestörtem Bodenleben zu untersuchen. Mit Ausnahme des Ethanols, das vor dem Einmischen der Nadeln in den Boden gegeben wurde, erfolgte die Applikation der Additive mit dem zur Einstellung der Bodenfeuchte auf 60-70 % der WK_{Max} zugegebenen Wasser.

Die Untersuchung wurde in Rotteinkubatoren durchgeführt. Die Inkubatoren stellen eine Modifikation des von NORR und RIEPERT (2007) beschriebenen Testsystems zur Untersuchung des bodenbürtigen Abbaus ¹⁴C-markierter Substanzen dar. Sie bestanden aus verschließbaren Rottekammern mit einem Volumen vom 375 cm³. Das bei der Mineralisierung von ¹⁴C-RDX freiwerdende ¹⁴CO₂ wurde in Natronkalk „gefangen“. Nach einer Natronkalkextraktion mit HCl und Überführung des ausgetriebenen ¹⁴CO₂ in Szintillatorlösung (Oxysolve-C-400, Zinsser Analytic GmbH, Frankfurt/M, Deutschland) wurde die ¹⁴C-Radioaktivität im Flüssigszintillationszähler (LSC, LS 6500, Beckman Instruments GmbH, München, Deutschland) gemessen, um daraus den Anteil der zu CO₂ abgebauten RDX-Rückstände berechnen zu können.

Die Lagerung der Rotteinkubatoren erfolgte in einer dunklen Klimakammer bei 20°.

Zur Ermittlung der Auswaschbarkeit gehölzinkorporierter RD_Xeq nach einer Inkubation im Boden wurden je Inkubator vier Aliquote von 4 bis 6 g Boden entnommen, in Zentrifugenröhrchen mit 20 ml de-ionisiertem Wasser gegeben und über 24 h auf einem Rotationsschüttler (180 U/min.) bei Raumtemperatur extrahiert. Die wassergelösten RD_Xeq-Anteile wurden durch Flüssigszintillationsmessung quantifiziert und zur nicht-auswaschbaren, durch Verbrennung der Bodenaliquote im Oxidizer (Biological Oxidizer OX 500, Zinsser Analytic GmbH, Frankfurt/M, Deutschland) ermittelten Restradioaktivität in prozentuale Beziehung gesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

Direkt nach Boden-Einbringung der ^{14}C -RDX-beladenen Fichtennadeln setzte ein starker RDX-Abbau ein, so dass der größte Teil des RDX-Massenumsatzes zu CO_2 in den ersten drei Wochen nach Versuchsbeginn erfolgte (Abbildung 1). Am 18. Tag wurden bereits $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzungsraten von monatlich 80,5 % (Kontrolle, UK), 78,2 % (Rindergülle, RG), 58,2 % (Biogasgärrest, BGR) und 4,6 % (Et) der ^{14}C -Anfangsradioaktivität ermittelt. Nach drei Monaten lag die monatliche $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzungsrates in allen Varianten nur noch unter 2 %. Die hohen $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzungsraten während der rapiden Anfangsphase der Mineralisation sind durch den raschen Abbau ungebundener, leicht verfügbarer RDXeq zu erklären. Da ab dem dritten Monat nach Versuchsansatz nur noch äußerst geringe Werte der $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzungsgeschwindigkeit zu beobachten waren, ist zu folgern, dass der Vorrat an bioverfügbaren RDX-Rückständen in Fichtennadeln relativ schnell erschöpft ist. Es ist anzunehmen, dass ab dem dritten Monat der Rotte nur noch der langsamere Abbau nadelgebundener (sequestrierter) ^{14}C -RDX-Rückstände in die Mineralisierungsbilanz eingeht.

Von den untersuchten Additiven wies nur die Rindergülle 342 Tage nach Versuchsansatz mit 62,4 % der eingebrachten Radioaktivität eine mit der Kontroll-Variante (64,4 %) vergleichbare kumulative $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung auf (Abbildung 1). Die Mineralisierung nach Applikation von Biogasgärrest betrug zu diesem Zeitpunkt nur 49,5 % der eingebrachten RDXeq.

Der Abbau gehölzinkorporierter RDXeq wird in sehr hohem Maß durch bodenbürtige Mikroorganismen bestimmt. Im Boden mit gestörter Mikroorganismen-tätigkeit verlief die $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung nur sehr langsam und betrug bis zum 216. Tag nach Versuchsansatz nur 5,7 % der ^{14}C -Anfangsaktivität, bevor die kumulative $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung - aufgrund allmählicher Regeneration der Bodenmikroorganismenkon-sortien - bis zum 342. Tag auf 13,5 % anstieg (Abbildung 1).

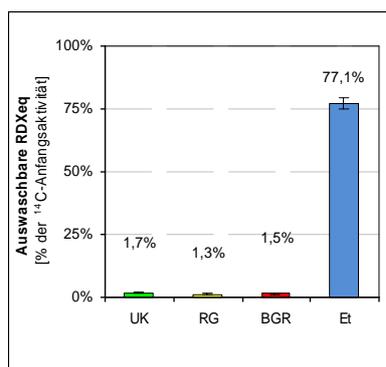


Abbildung 1: $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzungsraten und kumulative $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung aus ^{14}C -RDX-beladenen Fichtennadeln (\pm Standardabw., n = 3)

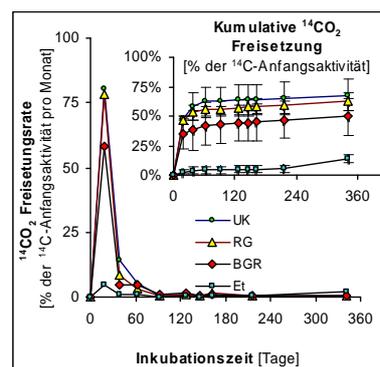


Abbildung 2: Auswaschbarkeit ^{14}C -RDX-bürtiger Radioaktivität nach Inkubation im Boden (\pm Standardabw., n = 4)

Da das Risiko einer Remobilisierung von RDX-Rückständen nach etwa einem Jahr nur noch äußerst gering war (Kontrolle 1,7 %), konnte kaum ein Einfluss des Zuschlages von Rindergülle (1,3 %) bzw. Biogasgärrest (1,5 %) auf die Auswaschbarkeit festgestellt werden (Abbildung 2). Der geringe RDX-Abbau in Boden mit gestörter biologischer Aktivität schlug sich deutlich in einer hohen Auswaschbarkeit nadelinkorporierter RDX-Rückstände nieder. So betrug die auswaschbare Radioaktivität aus dem mit Ethanol behandeltem Boden sogar 77,1 % der eingebrachten ^{14}C -Anfangsradioaktivität (Abbildung 2).

Abschließend kann gefolgert werden, dass in Böden mit gesundem Bodenleben leicht verfügbares und remobilisierbares RDX aus Fichtennadeln durch bodenbürtige Mikroorganismen relativ schnell mineralisiert oder festgelegt werden kann, wodurch die Gefahr einer Auswaschung nadelinkorporierter RDX-Rückstände nach kurzer Zeit stark absinkt. Bei suboptimaler Mineralisierung bleibt die Gefahr einer Auswaschung jedoch aufgrund eines wesentlich langsameren RDX-Abbaus lange bestehen.

Zusammenfassung

Aufgrund seiner hohen Mobilität stellt der humantoxische Explosivstoff RDX auf militärisch genutzten Flächen eine Gefährdung unserer Trinkwasserressourcen dar. Nadelgehölze, die diese Flächen dominieren, sind in der Lage den Schadstoff aufzunehmen und in ihrer Biomasse zu akkumulieren. Bemerkenswert ist die sehr hohe Auswaschbarkeit des aufgenommenen Explosivstoffs aus der Nadelfraktion mit über 60 %, was einen Austrag aus der Streuschicht des Bodens wahrscheinlich macht. In einem Mineralisierungsexperiment mit ¹⁴C-RDX-beladenen Nadeln von *Picea abies* wurde deshalb untersucht, ob sich die Mineralisierung inkorporierter RDXeq durch die Applikation von landwirtschaftlichen Restprodukten als Bodenadditive beschleunigen lässt und ob sich eine Störung des Bodenlebens auf den RDX-Abbau auswirkt.

Eine Steigerung der RDX-Mineralisierung durch eine Applikation von Rindergülle oder Biogasgärrest konnte nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde festgestellt, dass der bioverfügbare Anteil nadelinkorporierter RDXeq in gesundem Boden sehr schnell mikrobiell zu CO₂ abgebaut wird, und so die Auswaschbarkeit rasch sinkt. Bei suboptimaler Mikroorganismenaktivität vollzieht sich der RDX-Abbau sehr viel langsamer, wodurch es auch nach langer Zeit noch zu Auswaschungen kommen kann.

Abstract

Due to its toxic features for humans and the high mobility in soil, leaching of the RDX from military sites comprises a serious hazard for groundwater resources. To a greater extent these areas are covered with woodlands, mainly with conifer stands. Coniferous trees are able to take up and incorporate RDX in the plant tissue. Since the water leaching of the tissue-incorporated explosive from the spruce needles can reach up to 60%, the risk of RDX-leaching from the litter layer of forest soils is very high. Therefore in a mineralization experiment with ¹⁴C-RDX-laden needles of Norway spruce (*Picea abies*) the possible enhancement of mineralization of needle-incorporated RDX by application of waste material from agricultural production was investigated. Application of cow slurry or biogas digestate could not promote the mineralization of needle-incorporated RDX residues in soil above the control level. But it was shown that in biologically active soils bioavailable RDX residues in spruce needles can be transformed to CO₂ by microbial degradation within the first month, so almost no RDX was leachable after long term incubation of approximately one year. In soils with low biological activity the mineralization rate is much lower. Consequently, much more RDX residues can be leached by precipitation water even after long-time incubation in soil.

Literatur

MUELLER JO, SCHOENMUTH B, SCHENKE D, BÜTTNER C, PESTEMER W, 2011: Aufnahme und Rückhalt des Sprengstoffs Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX) durch Rotfichten (*Picea abies*). Tagungsbericht der 66. ALVA-Jahrestagung, 72-74.

NORR C, RIEPERT F, 2007: Bioaccumulation studies with *Eisenia fetida* using an established degradation test system. J Soil Sediments 7 (6), 393-397.

SCHOENMUTH B, 2008: Aufnahme und Verbleib von TNT und RDX in krautigen Pflanzen und Gehölzen in: JOOS A, KNACKMUSS HJ, SPYRA W, 2008: Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei sprengstofftypischen Verbindungen. BMBF-Förderschwerpunkt KORA, Themenverbund 5 Rüstungsaltslasten. IABG mbH (Hrsg.), Berlin, ISBN 978-3-00-025181-8, 54-65

SCHRÖDER P, FISCHER C, DEBUS R, WENZEL A, 2003: Reaction of detoxification mechanisms in suspension cultured spruce cells (*Picea abies* L. KARST.) to heavy metals in pure mixture and in soil eluates. ESPR-Environ. Sci. Pollut. Res. 10, 225-234.

Adressen der Autoren

¹ Humboldt-Universität zu Berlin, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, FG Phytomedizin, Lentzeallee 55/57, D-14195 Berlin

² Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Königin-Luise-Str. 19, D-14195 Berlin

* Ansprechpartner: Jakob O. MUELLER, jakob.mueller77@gmx.de