

# Aufnahme und Verbleib von <sup>14</sup>[C]-Trinitrotoluol in Weiden und Fichten

Bernd Schönmuth und Wilfried Pestemer

Institut für ökologische Chemie, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, D-14195 Berlin



## Einleitung

### Problem

Ein Großteil explosivstoffverseuchter Gebiete und Verdachtsflächen in Deutschland ist von Wäldern, besonders von Nadel- aber auch Mischwäldern bestanden. Wassergelöste, nitroaromatische Explosivstoffe, wie das 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) und seine Begleitstoffe, gelangen aus lokalen, klein-kristallinen Ablagerungen, über migrierende Schadstoffphasen oder aus temporär an die Bodenmatrix gebundenen Pools immer wieder in den Wurzelbereich der Bäume (Abb. 1). Von Interesse ist daher das potentielle Verhalten der – oft mehrere hundert Tonnen pro Hektar betragenden – Gehölzbiomasse, die durch Transpiration etwa drei Viertel des Jahresniederschlagswassers aufwärts bewegen kann.

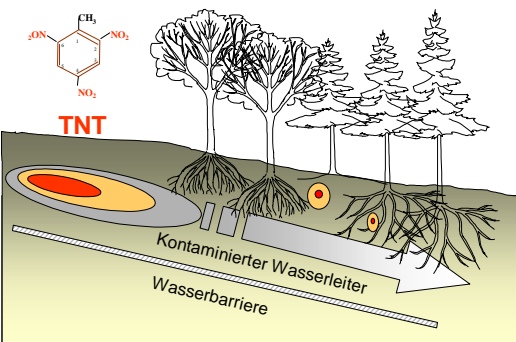


Abb. 1: Wandernde TNT-Kontamination

### Kenntnisstand

Ergebnisse über die Aufnahme von TNT liegen bei Gehölzen nur von Jungpflanzen einiger Weidenklone (*Salix spec.*) und Pappelhybriden (*Populus spec.*) vor (SCHÖNMUTH et al. 1997, THOMPSON et al. 1998). Die vorgestellten Resultate sind neuartig, da von älteren Laubgehölzen oder gar Nadelbäumen bisher keine Untersuchungen bekannt sind.

## Methoden

### Pflanzen

Verwendet wurden vierjährige Bäume verholzter Fichten (*Picea abies*) und Weiden (*Salix-Hybride* EW-20), die dem physiologisch-morphologischen Status adulter Bäume entsprachen. Die Wasser- und Nährstoffversorgung der in 600 g Quarzsand bzw. Altlastboden getopften Bäume erfolgte über gradierte Dochtgefäße, die den kapillaren Wasseranstieg aus der gesättigten Bodenzone simulierten. Die Transpirationsleistung betrug 60-90 ml Wasser pro Tag.

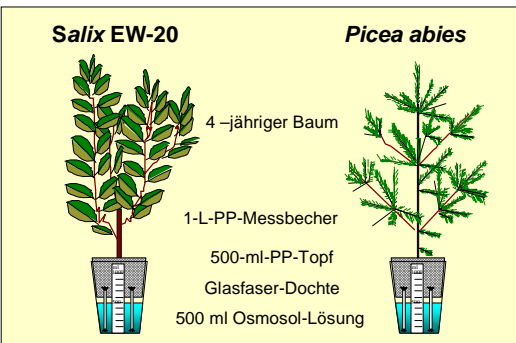


Abb. 2: Versuchsanordnung zur Inkubation mit <sup>14</sup>[C]-TNT

### Applikation

Quarzsand (Weide und Fichte), oder mit 3,4 mg/kg TNT vorkontaminierten Altlastboden (nur Fichte) wurden mit 5,2 mg/kg TNT in wässriger Lösung dotiert. Zur Markierung dienten 631 +/-12 kBq <sup>14</sup>[C]-TNT pro Gefäß (Abb. 2).

### Analyse

Nach 60-tägiger Inkubation erfolgten Radioaktivitätsbestimmungen fester Teile im „Biological Oxidizer“ und von Extrakten im Flüssigkeits-Scintillationszähler. Dünnschichtchromatogramme wurden im „Automatic Linear TLC-Analyser“ analysiert.

## Ergebnisse

### Wiederfindung

Nach 60 Tagen lag die Wiederfindung der Radioaktivität bei 82,0 +/-4,2 %, davon mehr als 98 % in Böden und Bäumen. Der Rest blieb an Gefäßen und in Spül- und Nährlösungen.

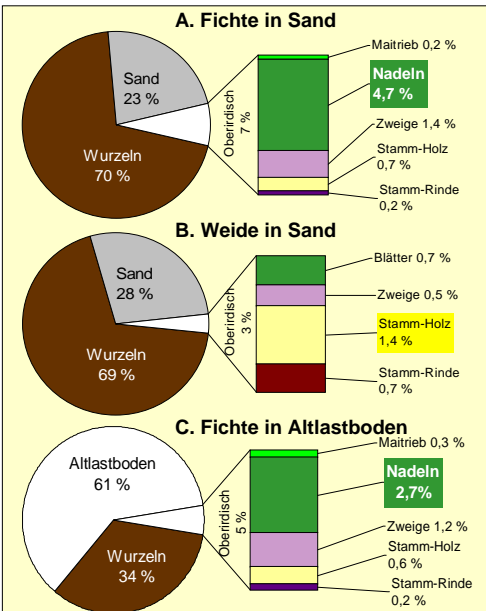


Abb. 3: Radioaktivitätsverteilung bei Fichte in Sand (A), Weide in Sand (B) und Fichte in Altlastboden (C)

### Aufnahme

#### Sandkultur (Abb. 3 A, B)

- 28 % (Weide) bzw. 23 % (Fichte) im Sandsubstrat
- Je zwei Drittel in den Wurzeln
- Oberirdische Teile: 7 % (Fichte) bzw. 3 % (Weide)

#### Altlastboden (Abb. 3 C)

- Radioaktivitätsabfall im Boden auf 61 %
- Ein Drittel der Radioaktivität in den Wurzeln
- Oberirdische Teile: 5 %

#### Unterschiede im oberirdischen Anteil (Abb. 3 A-C)

- Fichten: Hauptteil (50 %) in den älteren Nadeln
- Weiden: Holzkörper des Stammes mit 50 % dominant.

### Extrahierbarkeit

Sand und Baumkompartimente aus Quarzsandkultur wurden durch parallele Ultraschallbehandlung mit 50-%iger Essigsäure (ES), Methanol (MeOH) und Acetonitril (AcN) bezüglich ihrer noch extrahierbaren Anteile verglichen.

#### Sand

Aus dem Sandsubstrat sind selbst bei der erfolgreichsten, essigsäuren Extraktion nur ein Drittel (Fichte) bzw. die Hälfte (Weide) extrahiert worden (Abb. 4).

#### Wurzeln

Da die Wurzeln 92 % (Fichte) bzw. 95 % (Weide) der aufgenommenen TNT-Radioaktivität enthielten, repräsentieren ihre Extraktionsausbeuten nahezu quantitativ die Gesamtpflanze (vergl. Abb. 4 und Tab. 1).

Aus Fichtenwurzeln waren 76 %, bei Weidenwurzeln sogar 82 %, nicht mehr mit Essigsäure extrahierbar. Methanol und Acetonitril beließen noch höhere Rückstände (Tab. 1).

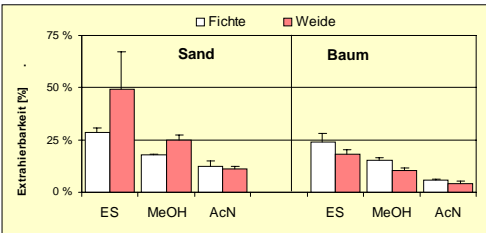


Abb. 4: Extrahierbarkeit der Radioaktivität aus Sand bzw. Bäumen von Fichte und Weide in Sandkultur

Tab. 1: Extrahierbarkeit der Radioaktivität in oberirdischen Teilen von Fichte bzw. Weide in Sand

Extraktion	Fichte (%)			Weide (%)		
	ES	MeOH	AcN	ES	MeOH	AcN
Maitrieb	34	31	10	---	---	---
Nadeln/Blätter	15	10	5	16	12	3
Zweige	10	21	6	17	17	2
Stamm, Rinde	32	56	26	37	46	19
Stamm, Holz	19	16	6	18	20	11
Wurzeln	25	15	6	18	7	3

### Oberirdischer Anteil

Bei den quantitativ weniger bedeutsamen oberirdischen Teilen waren bei Fichte/Weide aus dem Stammholz maximal 19-20 %, der Stammrinde 46-56 %, aus Zweigen 17-21 %, Weidenblättern 16 %, älteren Fichtennadeln 15 % und aus Fichtenmaitrieben 34 % maximal extrahiert worden (Tab. 1).

### Radio-Dünnschichtchromatographie

Die radio-dünnschichtchromatografische Auftrennung essigsaurer und methanolischer Wurzelextrakte erlaubte den Nachweis, dass die extrahierte TNT-Radioaktivität vollständig in „sehr polare“ und „polare“, unbekannte Metabolite bzw. Metabolitengruppen umgewandelt ist. Weder TNT noch die bekannten Metabolite Monoaminodinitrotoluol (ADNT) und Diaminodinitrotoluol (DANT) waren aus den Wurzeln zu extrahieren.

Neben zwei Peaks identischen R<sub>F</sub>-Wertes bei beiden Gehölzen, sind bei Fichten mindestens zwei Peaks und bei Weiden mindestens ein Peak gehölzspezifisch. Bei beiden Gehölzen tritt ein essigsäurespezifischer Zusatz-Peak auf, der wegen seiner stark polaren Natur an der Startlinie verweilt.

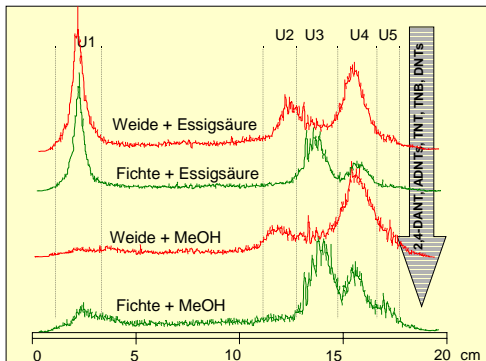


Abb. 5: Auftrennung von Wurzelextrakten mit Radio-DC

## Konsequenzen

1. Ausgereifte Laub- und auch Nadelgehölze vermögen, bioverfügbares TNT dem Boden zu entziehen und rückhaltend in ihrem Gewebe festzulegen oder vollständig zu bisher unbekanntem polaren Metaboliten umzuwandeln. Waldbestände von TNT-Altlasten haben somit ein natürliches Sanierungspotential. Hydrolyse-Versuche an extrahierten Geweben und Remobilisierungsexperimente müssen die Art und Reversibilität der Festlegungen prüfen, da auch in den nichtlebenden Zellen des wasserleitenden Holzkörpers von Bäumen Festlegungen von 80 % möglich sind.
2. Unter natürlichen Freilandbedingungen ist das TNT-Phytoextraktionsvermögen in Bäumen nur bedingt messbar, da die „erzwungene kalte Analytik“ nur dann bekannte Analyte erfasst, wenn eine permanente TNT- oder ADNT-Nachlieferung erfolgt, die die Festlegungs- und Metabolisierungsfähigkeit übersteigt. Als Kennsubstanzen sollte 4-ADNT und 2-ADNT in Wurzelgeweben gesucht werden.
3. Für die Simulation von „Natural Attenuation-Prozessen“ sollten große, weitestgehend geschlossene Schadstoffsysteme mit Radiotracer verwendet werden.

### Literatur

- Schönmuth, B., Lyr, H. und Burth, U. 1997: TNT-Dekontamination durch Gehölze. Verbundvorhaben Biologische Sanierung von Rüstungsalastten, 3. Statusseminar am 26.-27.2.97, UBA, Berlin; Vortrag M, 11 S.
- Thompson, P.L., Ramer, L.A. and Schnoor J.L. 1998: Uptake and transformation of TNT by hybrid poplar trees. Environmental Science & Technology, 32 (7), 1998, 975-980.